



نشریه علمی
(علمی)

دوره‌ی دهم شماره‌ی ۳ پاییز ۱۴۰۰

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 جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی
دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز
دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر
دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر
دکتر احسان طاهری نساچ، 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

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

- ◀ دکتر علیرضا آقایی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)
- ◀ دکتر سیروس جوادپور - دانشگاه شیراز
- ◀ دکتر محمد رضوانی - دانشگاه تبریز
- ◀ دکتر عبدالرضا 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 حمیدرضا رضایی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر حسین سرپولکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر نسترن ریاحی - پژوهشگاه نیرو
- ◀ دکتر محمد گل محمد - پژوهشگاه نیرو
- ◀ دکتر هاجر قنبری - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر جعفر جوادپور - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی
- ◀ دکتر سحر ملازاده بیدختی - دانشگاه فردوسی مشهد

فهرست مقالات

۱	بررسی تأثیر فسفات بر خواص فیزیکی و ریزساختاری سیمان آلومینات کلسیم سنتزی غزل قدسیه، رحیم نقی‌زاده، سید محمد میرکاظمی، سید مرتضی مسعودپناه، جعفر جوادپور
۱۳	مطالعه ویژگی‌های نوری ترکیب BiFeO_3 در حالت تتراگونال حمداله صالحی، الهام کردستانی، وحید مهربانی
۲۴	بررسی تأثیر افزودنی اکسید نیوبیوم بر خواص دی‌الکتریک تیتانات بیسموت فاطمه علیدوستی شهرکی، هاجر احمدی مقدم
۳۶	سنتز و بررسی خواص نانو پودر کامپوزیتی $\text{ZrC-ZrB}_2\text{-SiC}$ مصطفی کارگر، مهری مشهدی
۴۸	تأثیر کبالت بر ویژگی‌های ساختاری، ریزساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت منیزیم-روی معصومه قادری، حامد بحیرائی، خلیل‌الله قیصری
۶۲	بررسی میزان افزایش خواص مکانیکی سیمان‌های گلس آینومر با افزودن دی‌پوسید سنتز شده به روش سل ژل علی ملکی نوجه‌دهی، محمدتقی همدانی، فرینا مقدم، رضا نجفی
۷۶	بررسی نقش تخلخل در ساختار سرامیک‌های تاریخی سمیه نوغانی
۹۱	سنتز و بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت-روی به روش هم‌رسوبی بهروز شاه‌بهرامی، سید محمود ربیعی، رضا شیدپور، حامد سلیمی کناری
۱۰۵	تحلیل عددی ضربه سرعت پایین اهداف سرامیکی - فلزی - کامپوزیتی مهدی حسینی، سجاد اسمعیلی، مهدی عسکری‌سده

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.

بررسی تأثیر فسفات بر خواص فیزیکی و ریزساختاری سیمان آلومینات کلسیم سنتزی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

غزل قدسیه، رحیم نقی‌زاده*، سید محمد میرکاظمی، سید مرتضی مسعود پناه، جعفر جوادپور

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

*rnaghizadeh@iust.ac.ir

چکیده:

هدف از این پژوهش بررسی سنتز سیمان آلومینات کلسیم با و بدون افزودنی فسفات به روش سنتز احتراقی بود. پس از تهیه ژل از محلول حاوی نیترات‌های آلومینیوم و کلسیم و سوخت گلابیسین و آمونیوم دی‌هیدروژن فسفات، احتراق آن در 400°C انجام شد الگوی پراش اشعه X و آنالیز حرارتی نمونه احتراق یافته نشان داد که این نمونه حاوی فاز آمورف است و برای رسیدن به فازهای کریستالین نیاز به عملیات حرارتی دارد که در دماهای 900°C و 1100°C ، به مدت یک ساعت انجام شد. نتایج نشان داد که نمونه بدون افزودنی فسفر حاوی فاز اصلی CaAl_2O_4 بود و نمونه با افزودنی فسفر حاوی فازهای اصلی $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ بودند. زمان گیرش نهایی نمونه‌های بدون افزودنی فسفر، ۲۴۲ دقیقه و با افزودنی فسفر ۶۷۲ دقیقه بود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ بهمن ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۳ شهریور ۱۴۰۰

صفحه ۱ تا صفحه ۱۲

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

سیمان آلومینات کلسیم، روش

احتراقی، فاز CaAl_2O_4 ، فاز

CaAl_4O_7 .

20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4

:DOR کد

آلومینات کلسیم از سیمان پرتلند شد، زیرا سیمان پرتلند حاوی مقادیر کمتری از آلومینا است. سپس سیمان‌های آلومینایی بیش‌تری با درصد‌های بالاتری از آلومینا (۵۰ تا ۸۰ درصد) توسعه یافتند که به‌منظور کاربرد در صنعت دیرگداز در نظر گرفته شدند [۱]. سیمان آلومینات کلسیم جز

۱- مقدمه

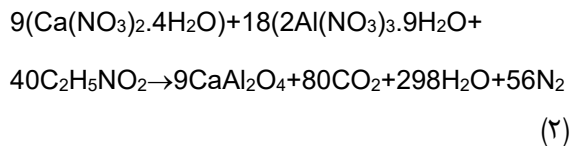
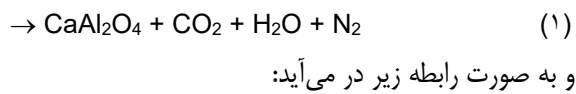
سیمان آلومینا بالا یا آلومینات کلسیم در انگلستان در طی جنگ جهانی اول معرفی شد. مقدار آلومینا در این سیمان حدود ۳۲ تا ۴۵ درصد بود. این نام‌گذاری باعث تمایز سیمان



است [۳]. بررسی سنتز احتراق محلولی فازهای مختلف سیمان آلومینات کلسیم توسط محققین مختلف گزارش شده است [۴، ۵، ۶]. یانوس [۴] از روش تک سوخت و دو سوخت استفاده کرده است. به نظر آن‌ها سوخت اوره بیش‌تر با نیترات آلومینیوم و گلاسیسین بیش‌تر با نیترات کلسیم همخوانی دارد. در بررسی تأثیر افزودنی‌های مختلف بر خواص فازهای آلومینات کلسیم دو روش کلی یعنی افزودن جداگانه آن‌ها به فازهای موجود سیمان و افزودن آن‌ها به مخلوط مواد اولیه مدنظر قرار گرفته است که روش دوم کم‌تر مورد استفاده قرار گرفته است. واپیچینگ و همکارانش [۷] به منظور افزایش استحکام خمشی و ضربه‌ای سیمان آلومینا بالا از افزودن فسفات‌های سدیم به سیمان آلومینات کلسیم دارای ۷۰٪ آلومینا استفاده کرده‌اند. در تحقیق دیگر بروی کاربردهای سیمان آلومینا بالا به جز دندان‌پزشکی، برای زیست‌فعالی کار شده است که تشکیل لایه‌های غنی از Ca-P روی سطوح ذرات سیمان مشاهده شده است و واکنش‌های التهابی رخ نداده است [۸]. لی و همکارانش [۹] روی دوپ کردن P_2O_5 و ZnO کار کرده‌اند. آن‌ها پس از افزودن مقادیر کم P_2O_5 از طریق اسید فسفریک به مواد نیترات آلومینیوم و کلسیم و از طریق روش سل-ژل و سپس پخت در $1450^\circ C$ ادعا کردند که سیمان $CaAl_2O_4$ تشکیل داده‌اند که P به جای Al جایگزین شده است.

هدف از انجام این تحقیق بررسی تأثیر افزودنی‌های حاوی فسفات در پیش‌ماده‌های سازنده ژل و سپس احتراق آن و عملیات حرارتی در دمای بالای $900^\circ C$ به منظور بررسی تأثیر فسفات بر روی آنالیز فازی و همچنین خواص آن می‌باشد. این کار به منظور جست‌وجوی راه‌حل‌های جدیدی

دسته چسب‌های هیدرولیک است که خاصیت چسبندگی آن‌ها پس از واکنش با آب (هیدراته شدن) ظاهر می‌شود و همچنین آن‌ها زیر آب، نیز به افزایش استحکام و گیرش ادامه می‌دهند. چسب‌های هیدرولیک انواع مختلفی از قبیل سیمان‌های پرتلند، سیمان‌های مخلوط (پرتلند+پوزولان)، سیمان آلومینات کلسیم، سیمان آلومینات باریوم و غیره دارند. سیمان‌های آلومینات کلسیم در سیستم $CaO-Al_2O_3$ می‌باشند که برخلاف سیمان‌های پرتلند است که در سیستم $CaO-SiO_2$ یا به‌طور دقیق‌تر در سیستم $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ می‌باشند. تاریخچه این سیمان‌ها پس از سیمان‌های پرتلند است و تولید و کاربردهای خیلی محدودتری نسبت به سیمان پرتلند دارند. فازهای هیدرولیک در این سیستم $CaO.Al_2O_3(CA)$ ، $CaO.2Al_2O_3(CA_2)$ ، $3CaO.Al_2O_3(C_3A)$ و $12CaO.7Al_2O_3(C_{12}A_7)$ می‌باشند که چنانچه فاز CA و CA_2 در سیمان سنتزی زیاد باشد، سیمان کاربرد دیرگدازی نیز پیدا می‌کند. سه فاز CA، C_3A و $C_{12}A_7$ در کاربردهای زیست‌فعالی و زیست‌سازگاری نیز در حال ارزیابی هستند [۲]. تولید سالیانه سیمان آلومینات کلسیمی در مقایسه با سیمان پرتلند بسیار کم‌تر است. همچنین سیمان‌های کلسیم آلومیناتی به طور قابل توجهی گران‌تر هستند؛ به همین علت این سیمان در کاربردهای روزمره قابلیت رقابت با سیمان پرتلند را ندارند. این در حالی است که این سیمان به دلیل خواص منحصر به فرد خود، موجب شده تا در کاربردهای خاصی مورد استفاده قرار گیرند به‌گونه‌ای که عملکرد سیمان پرتلند در این کاربردها مورد قبول نیست. امروزه بیش‌ترین میزان کاربرد سیمان آلومینات کلسیمی به‌طور وسیع در بتن‌های دیرگداز



پس از توزین مواد برای رسیدن به یک گرم CaAl_2O_4 ، آن‌ها در 30 ± 5 میلی‌لیتر آب حل گردید و روی همزن با دمای 80 ± 5 سانتی‌گراد و دور rpm 250 قرار داده شد (دمای محلول با دماسنج بررسی می‌شد). با تبخیر آب درون بشر، فرآیند ژل شدن آغاز می‌شود و محلول شروع به سفت شدن می‌کند. پس از اتمام این فرآیند، ژل درون ظرفی ریخته و روی شعله قرار داده شد. پس از رسیدن به دمای کافی، احتراق انجام می‌شود و پس از سوختن کامل ژل، توده تیره رنگی به دست می‌آید. پس از مشخص شدن نتایج XRD، نمونه‌ها در دو دمای مختلف برای کریستالیزاسیون کامل فاز مورد نظر حرارت داده شدند. پودرهای به دست آمده درون بوتله‌های سرامیکی آلومینایی ریخته شد و در کوره الکتریکی آزمایشگاهی آذر مدل (F11L 1320) با سرعت گرمایش 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به دماهای 900 و 1100 درجه

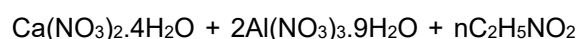
برای کاربرد این سیمان در بیومواد و حبس آب‌های آلوده حاوی یون‌های رادیواکتیو صورت گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ آمده است. برای تهیه CaAl_2O_4 با استفاده از ضرایب استوکیومتری محاسبات انجام شد. سوخت مورد استفاده در این پژوهش گلاسیسین انتخاب شد. برای تعیین نسبت سوخت به اکسیدان با احتساب ظرفیت هر یک از عناصر می‌توان ظرفیت اکسیدان و یا کاهنده بودن هر یک از مواد اولیه برای واکنش را حساب کرد که مجموع آلومینیوم‌نیترات و کلسیم‌نیترات (با احتساب ضرایب استوکیومتری) 40- و گلاسیسین 9 به دست آمد. حال با در نظر گرفتن این ظرفیت‌ها، می‌توان ضریب استوکیومتری گلاسیسین را بر حسب ϕ به دست آورد:

$$\phi = \frac{\text{سوخت}}{\text{اکسیدان}} = \frac{9n}{40} \rightarrow n = \frac{40}{9} \phi$$

چنانچه $\phi=1$ در نظر گرفته شود، ضریب استوکیومتری گلاسیسین $n = \frac{40}{9}$ می‌گردد:

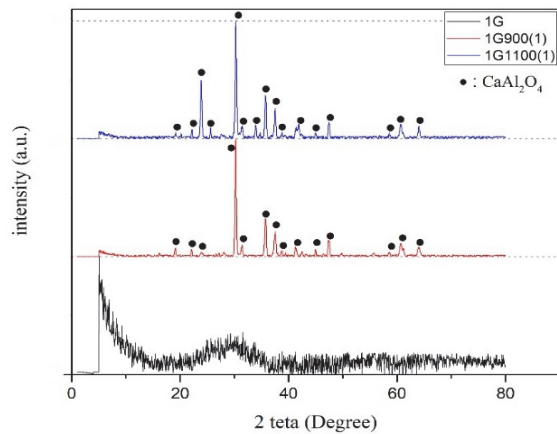


جدول ۱- مشخصات مواد اولیه

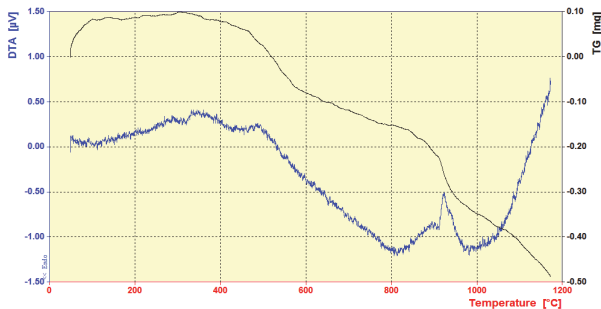
مواد اولیه	فرمول شیمیایی	دمای خروج آب مولکولی (°C)	دمای تجزیه (°C)	انحلال در آب (g/l) 20°C	خلوص (%)
نیترات کلسیم	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	42	561	1290	98 ≤
نیترات آلومینیوم	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	73	150	739	98 ≤
آمونیم دی‌هیدروژن فسفات	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	—	190	368	99 ≤
گلاسیسین	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	—	233	250	99/7 ≤



سوزد و نیترات‌ها نیز تجزیه می‌گردند و سپس در دمای حوالی 800°C تجزیه کربنات کلسیم آمورف رخ می‌دهد.



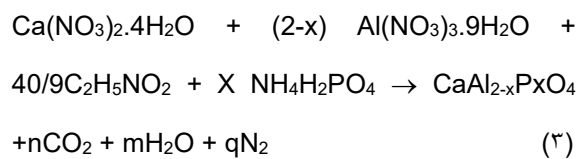
شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نمونه احتراقی و نمونه‌هایی با عملیات حرارتی به مدت یک ساعت در دماهای مختلف با $\phi=1$



شکل ۲- آنالیز حرارتی (STA) نمونه 1G با سرعت گرم کردن $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

در ادامه حرارت دادن فاز کروتیت CaAl_2O_4 یا از طریق واکنش مناطق آمورف غنی از CaO و غنی از Al_2O_3 حاصل می‌گردد یا اینکه از تبلور مستقیم فاز آمورف به دست می‌آید. یانوس [۴] نیز در روش احتراقی برای تهیه آلومینات کلسیم نیز ابتدا پودر آمورف به دست آورد. دماهای انتخابی برای کریستالیزاسیون فاز آمورف حاصل از احتراق مطابق STA می‌تواند بالای 900°C درجه سانتی‌گراد باشد که دو دمای 900°C

سانتی‌گراد رسیدند و در این دماها یک ساعت نگهداری شدند و سپس کوره خاموش شد و نمونه‌ها در درون کوره سرد شدند. برای تعیین میزان افزودنی فسفر طبق واکنش ۳ به جای X مقادیر $0/4$ ، $0/2$ ، $0/05$ قرار داده شد و مقدار هر افزودنی از روابط استوکیومتری برای یک گرم CaAl_2O_4 محاسبه شد.



۳- نتایج و بحث

در این قسمت علاوه بر تاثیر افزودنی فسفر روی آنالیز فازی، زمان گیرش و دانه‌بندی سیمان آلومینات کلسیم و بررسی ریزساختاری نمونه‌ها مورد بحث قرار می‌گیرد.

۳-۱- مطالعات فازی و ریزساختاری

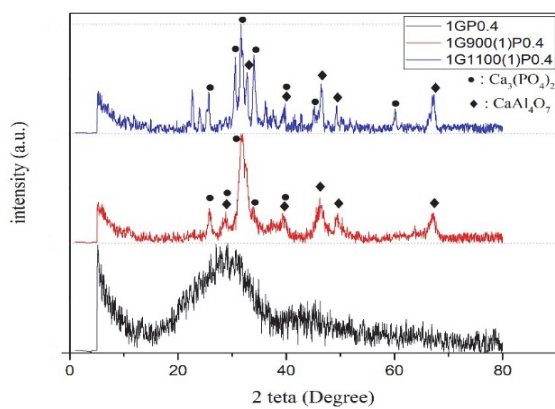
در شکل ۱، الگوی پراش اشعه X نمونه‌های بدون افزودنی پس از احتراق نمونه (1G)، و پس از عملیات حرارتی به مدت یک ساعت در 900°C (1G900(1)) و در 1100°C (1G1100(1)) آورده شده است. برای توضیح فرآیند انجام شده در حین عملیات حرارتی از نمونه احتراقی، STA گرفته شد که در شکل ۲ آورده شده است.

چنانچه شکل آنالیز حرارتی (STA) و الگوی پراش اشعه X شکل یک نشان می‌دهد ماده احتراق احتمالاً حاوی مقداری کربن باقیمانده از سوخت، و مواد آمورف حاوی CaO و Al_2O_3 به صورت هموزن یا ناهمگن می‌باشد که تمام یا بخشی از ماده آمورف کلسیا می‌تواند در اتمسفر تبدیل به کربنات کلسیم CaCO_3 آمورف شده باشد. ابتدا در محدوده دمایی مابین $400-500^{\circ}\text{C}$ درجه سانتی‌گراد کربن باقیمانده می

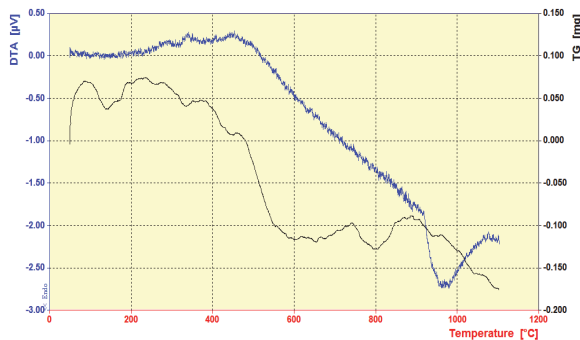


ساختمان آلومینات کلسیم خواهد شد و به جای Al^{3+} قرار خواهد گرفت بنابراین با در نظر گرفتن این موضوع محاسبات انجام گردید و به جای x در رابطه (۳)، مقادیر ۰/۰۵، ۰/۰۲ و ۰/۴ مول انتخاب گردید.

نتایج الگوی پراش اشعه x نمونه‌هایی حاوی $x = 0/4$ به همراه آنالیز حرارتی نمونه احتراقی آن در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده است.



شکل ۴- الگوی پراش اشعه x نمونه احتراقی و عملیات حرارتی شده به مدت یک ساعت در دماهای مختلف حاوی ۰/۴ مول فسفر و $\phi=1$

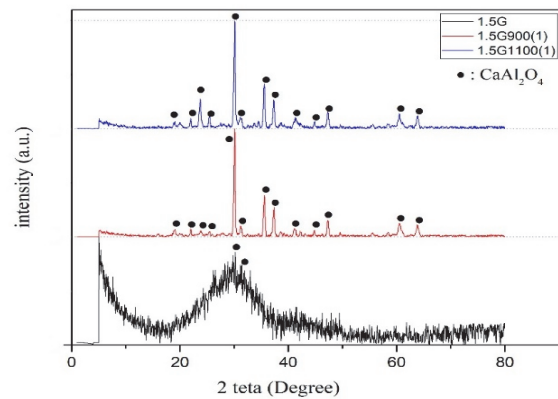


شکل ۵- آنالیز حرارتی (STA) نمونه احتراقی حاوی ۰/۴ مول فسفر

همان طور که الگوی پراش اشعه x و آنالیز حرارتی STA مطابق شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهد بعد از احتراق فاز

و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد و به دلیل زمان دادن یک ساعت کریستالزاسیون تقریباً کامل انجام شد.

برای اینکه تاثیر میزان سوخت بر روی تشکیل فاز $CaAl_2O_4$ پس از احتراق معلوم گردد، نمونه احتراقی جدیدی با نسبت $\phi=1/5$ تهیه شد. اکسیژن اضافی برای عمل احتراق در این حالت از هوای پیرامون جذب می‌گردد. نتایج افزایش میزان سوخت در شکل ۳ نشان می‌دهد که تغییر عمده‌ای در آنالیز فازی نمونه‌ها رخ نداده است و فقط کریستالزاسیون جزئی در احتراق رخ داده است.



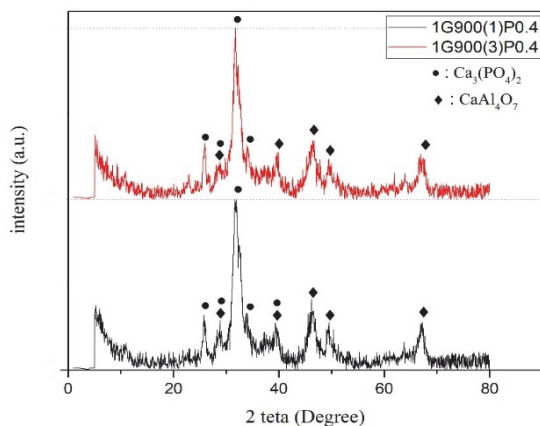
شکل ۳- الگوی پراش اشعه x نمونه احتراقی و نمونه‌های با عملیات حرارتی به مدت یک ساعت در دماهای مختلف با $\phi=1/5$

بورکس و همکارانش [۱۰] نشان دادند که دمای احتراق تا نسبت $\phi=1/5$ در سوخت اوره افزایش می‌یابد و بعد از آن به دلیل نبودن اکسیژن کافی کاهش می‌یابد. در آزمایش آن‌ها شدت کریستالیزاسیون آلومینات کلسیم تغییر مهمی نکرده بود و لیکن شکل ذرات تا حدودی تغییر کرده بود.

تاثیر افزودنی فسفر به مواد پیش‌سازنده آلومینات کلسیم بررسی شد. نسبت سوخت استوکیومتری بود و فرض گردید که فسفر از ماده اولیه $NH_4H_2PO_4$ در حین احتراق وارد



تشکیل فاز کروتیت را داشت در ادامه بررسی شده است. به منظور کریستالیزاسیون فاز باقیمانده آمورف در نمونه‌های حاوی ۰/۴ مول فسفر، نمونه‌های احتراق یافته به مدت ۳ ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز حرارت دیدند که در شکل ۶ نتایج آن آورده شده است. این شکل نیز نشان می‌دهد که تبلور کامل فازها نیاز به دماهای بالاتر از ۱۱۰۰°C دارد و افزایش زمان تأثیر چندانی بر آن ندارد. البته درست است که ما در نمودار آنالیز حرارتی پیک تشکیل فاز در زیر دمای هزار درجه سانتی‌گراد مشاهده نکردیم ولی با توجه به دیگرام $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ دماهای کریستالیزاسیون در این سیستم از ۹۰۰°C تا ۱۶۰۰°C می‌باشد [۱۱].



شکل ۶- اثر زمان عملیات حرارتی روی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با سوخت گلاسیسین و افزودنی حاوی ۰/۴ مول فسفر و $\phi=1$

به منظور کاهش و یا عدم تشکیل فاز تری کلسیم فسفات و ورود فسفر فقط به ساختار فازهای کریستالین آلومینات کلسیم تغییر در میزان فسفر مد نظر قرار گرفت و به جای X در رابطه (۳) $X = 0.05$ و $X = 0.2$ قرار گرفت و پس از

آمورف حاصل شده است و مقداری کربن باقیمانده نیز در نمونه با توجه به رگه‌های بسیار جزئی سیاه رنگ مشاهده شده با چشم وجود دارد. فاز آمورف می‌تواند مناطق ناهمگن و یا همگن باشد که کریستالیزاسیون دمای بالاتر فاز آمورف نشان می‌دهد احتمالاً مناطق غنی از فسفر و غنی از آلومینا بوده است که نفوذ یون‌ها نیاز به دماهای بیش‌تری پیدا کرده است. مطابق با آنالیز حرارتی سوختن کربن باقیمانده و تجزیه نیترات‌ها احتمالاً در محدوده ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود و پیک گرمگیر زیر هزار درجه سانتی‌گراد که با افت وزنی همراه است مربوط به کربنات کلسیم آمورف حاصل از کربناته شدن کلسیای آمورف توسط CO_2 هوا می‌باشد. مطابق آنالیز حرارتی به نظر می‌رسد که با ورود فسفر به ژل حاوی کلسیم و آلومینیوم کریستالیزاسیون آلومینات کلسیم در دماهای بالاتری نسبت به نمونه‌های بدون فسفر رخ می‌دهد.

مطابق شکل ۵ الگوی پراش اشعه X نیز نشان می‌دهد فازهای حاصله در نمونه‌های حاوی افزودنی فسفر به میزان ۰,۴ مول فازهای CaAl_4O_7 (گروسیت) و تری کلسیم فسفات بتا $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ می‌باشد. همچنین الگوی پراش ایکس آشکار می‌کند که هنوز مقدار قابل توجهی فاز آمورف وجود دارد. این موضوع نشان می‌دهد که احتمالاً فاز ژلی احتراق نیز همگن نیست و در مناطق غنی از فسفر تری کلسیم فسفات و در مناطق غنی از آلومینا به دلیل مصرف بخشی از کلسیم توسط فاز فسفاتی فاز گروسیت $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ به جای فاز کروتیت $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ تشکیل شده است. اینکه آیا فاز آمورف باقیمانده غنی از کلسیم یا غنی از فسفر است و یا با حرارت دادن بیش‌تر می‌توان انتظار



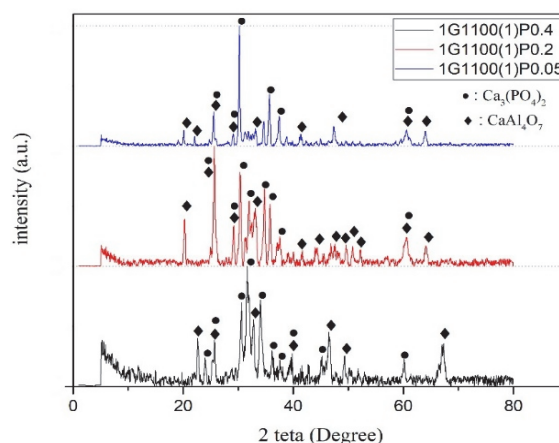
فسفات (C_3P) و گروسیت (CA_2)، هم درصد فازهای ذکر شده و هم درصد کلسیای اضافی باقیمانده مصرف نشده توسط دو فاز C_3P و CA_2 برای در صدهای مولی مختلف فسفر استفاده شده محاسبه گردید که نتایج در جدول ۲ آورده شده است. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که در نمونه‌های حاوی ۰,۴ مول فسفر امکان تبدیل فاز CA_2 به CA حتی با افزایش دما وجود ندارد ولی این احتمال در مورد نمونه‌های حاوی ۰,۰۵ مول بدلیل میزان بالای باقیمانده کلسیا وجود دارد.

در شکل ۸ و ۹ ریزساختار نمونه‌های بدون افزودنی و با افزودنی P به میزان ۰/۲ پس از عملیات حرارتی در دمای $1100^\circ C$ به مدت یک ساعت آورده شده است.

شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگ نمایی ۶۰ K را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است برخی از ذرات در 1100 درجه سانتی‌گراد بهم اتصال دارند و گردنه تشکیل داده‌اند. اندازه ذرات از ۵۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر حدس زده می‌شود و شکل‌های مختلفی از جمله شبه کره، تخت و میله‌ای کوچک دارند.

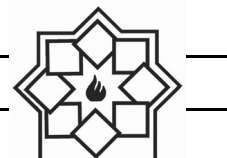
در شکل ۹ تصویر ریز ساختاری نمونه $G1100(1)P0.2$ نمایش داده شده است. شکل نشان‌دهنده این است که با افزودن فسفر به نمونه احتمالاً دمای زینتر نیز کاهش یافته است و قطعه حالت اتصال بیش‌تری دارد و یک پارچه‌تر است. به منظور بررسی بیش‌تر، از دو ناحیه مختلف با مورفولوژی صفحه‌ای و مورفولوژی میله‌ای، الگوی EDS گرفته شد که نتایج آن در شکل ۹ نمایش داده شده است. طبق این الگوها (متوسط وزن اتمی) و با توجه به الگوی پراش اشعه X احتمالاً فاز زمینه‌ای صفحه‌ای شکل $Ca_3(PO_4)_2$ و میله‌ای فاز CA_2 می‌باشد.

احتراق و عملیات حرارتی در $1100^\circ C$ به مدت یک ساعت الگوی پراش اشعه X از نمونه‌ها تهیه شد که نتایج در شکل ۷ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که باز هم فاز تری کلسیم فسفات حضور پررنگ دارد و فاز CA باز تشکیل نشده است. این موضوع نشان می‌دهد که میزان فسفر بایستی بسیار کاهش یابد. سانجز و همکارانش [۸] در روش پچینی با استفاده از نیترات‌های آلومینیوم و کلسیم و اسید سیتریک و اتیلن گلیکول و افزودنی فسفر به میزان ۰/۰۲۴ مول پس از حرارت دادن در $1300^\circ C$ به مدت ۱۰ ساعت به فاز $CaO.Al_2O_3$ رسیدند. این موضوع نشان می‌دهد که با افزودن فسفر هم‌دمای تشکیل و زمان حرارت دادن بایستی افزوده گردد.



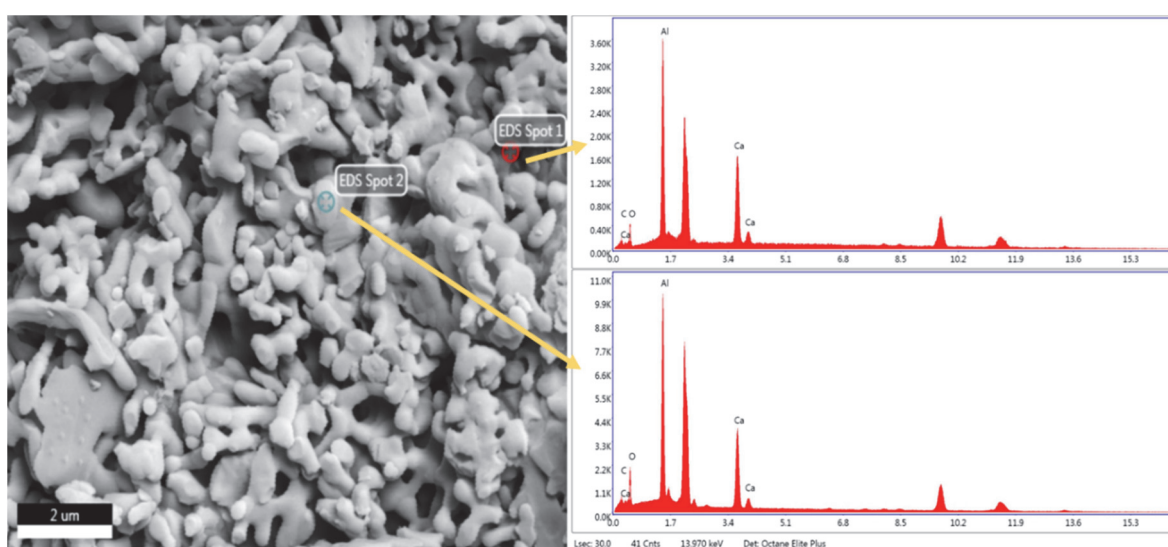
شکل ۷- اثر میزان افزودنی P روی الگوی پراش پرتو X نمونه‌های عملیات حرارتی شده به مدت یک ساعت در $1100^\circ C$ با $\phi=1$

برای اینکه برآوردی از میزان کلسیم باقیمانده در فاز آمورف و احتمال واکنش آن در دماهای بالا با فاز CA_2 و تبدیل بخشی یا تمام آن به فاز CA داشته باشیم با توجه به معادله واکنش کلسیا با آلومینا و P_2O_5 به منظور تشکیل فازهای تری کلسیم

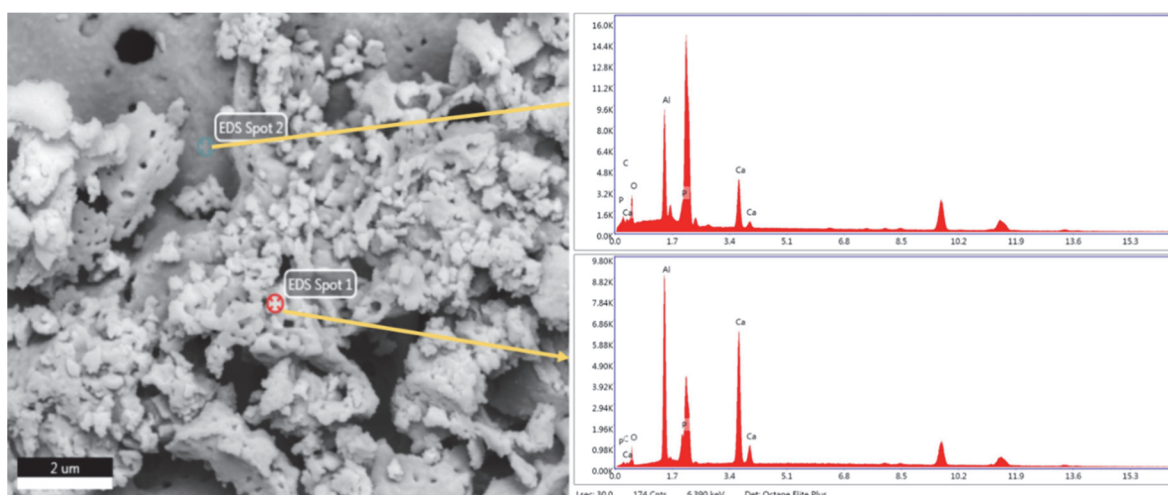


جدول ۲- میزان تئوری فازهای تشکیل شده با میزان P های مختلف

میزان باقی مانده CaO	میزان تئوری CA ₂	میزان تئوری C ₃ P	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	مول P
۰	۶۲/۶۷	۳۷/۳۳	۱۷/۱۰	۳۳/۷۵	۴۹/۱۵	۰/۴
۸/۷۱	۷۲/۲۱	۱۸/۹۳	۸/۷	۳۴/۴۶	۵۶/۶۶	۰/۲
۱۵/۳۵	۷۹/۷	۴/۹۵	۲/۲۷	۳۵/۲۲	۶۲/۵۴	۰/۰۵



شکل ۸- تصاویر FE-SEM و EDX نمونه بدون افزودنی (1) G11001



شکل ۹- تصاویر FE-SEM و EDX نمونه با افزودنی 1G1100(1)P0.2



۳-۲- طیف جذب اشعه مادون قرمز فوریه FTIR

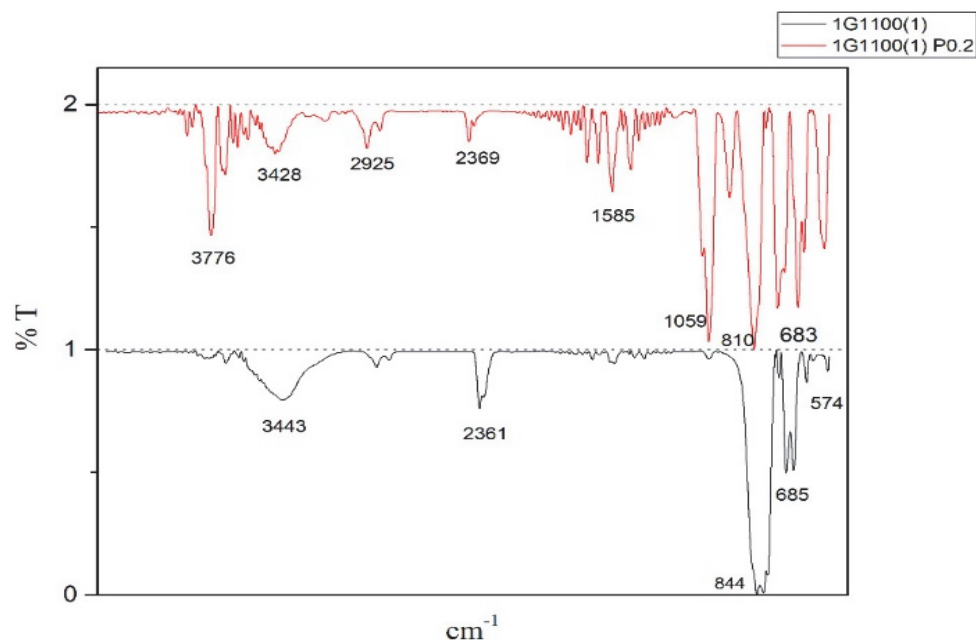
در شکل ۱۰، آنالیز FTIR نمونه‌های بدون افزودنی و با افزودن ۰/۰۲ مول فسفر پس از عملیات حرارتی در ۱۱۰۰°C به مدت یک ساعت آورده شده است. بر اساس منابع می‌توان ارتعاش‌های زیر را در دو نمونه تشخیص داد.

۳-۳- زمان گیرش

جهت بررسی زمان گیرش نمونه‌های عملیات حرارتی شده در ۱۱۰۰°C به مدت یک ساعت شامل نمونه بدون افزودنی و نمونه حاوی افزودنی ۰/۲ مول فسفر انتخاب شدند. نمونه‌ها پس از آسیاب از الک مش ۲۳۰ عبور داده شدند.

جدول ۳- باند جذب طیف‌های حاصله از آنالیز FTIR

عدد موج (cm ⁻¹)	جذب	مرجع
۷۸۰-۸۶۹	مربوط به تتراهدرال AlO ₄ که به صورت انگشت است و انحلال P ₂ O ₅ از حالت فوق درمی‌آید و کمی شیفیت پیدا می‌کند.	۱۲
۶۵۰-۷۸۰	باندهای AlO ₄ ارتعاش‌های دیگری نیز دارند. (Al-O) می‌توانند ارتعاش‌های کششی و خمشی داشته باشند.	۸ و ۱۳
۴۰۰-۷۵۰	ارتعاش‌های گروه‌های AlO ₆ که با انحلال تغییر مهمی نمی‌کند.	۸ و ۱۳
۱۰۲۲-۱۰۲۷	ارتعاش P-O	۸
۱۴۲۲-۱۴۹۱	باند C-O	۸



شکل ۱۰- طیف حاصل از انجام آنالیز FT-IR روی دو نمونه بدون افزودنی و نمونه با افزودنی حاوی ۰/۰۲ مول فسفر



درجه سانتی‌گراد به صورت تقریباً تک فاز تهیه شده که در زمان گیرش نهایی آن ۲۴۲ دقیقه بود. رفتار حرارتی پودر حاصل از احتراق، نشان داد که تبلور در حوالی ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد.

۲- افزودن P از طریق $(NH_4)H_2PO_4$ به میزان‌های ۰/۴، ۰/۲، ۰/۵، ۰/۰۵ مول با سوخت گلایسین برر سی شد که نتایج نشان‌دهنده ایجاد فاز آمورف بعد از احتراق است که پس از کلسیناسیون در ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل $Ca_3(PO_4)_2$ و $CaO \cdot 2Al_2O_3$ و احتمالاً فاز آمورف رخ می‌دهد. این نتایج به همراه زمان گیرش آن نشان می‌دهد که دمای کلسیناسیون کافی نبوده است. ۳- نتایج ساختارهای میکروسکوپی نمونه‌های عملیات حرارتی شده در $1100^\circ C$ به مدت یک ساعت نشان داد که در نمونه سیمان آلومینات کلسیم ذرات ریز نانومتری تا چند میکرون حاصل شده است ولی در نمونه‌های حاوی افزودنی P نقاط دارای حالت اتصال و ذوب شدگی بیش‌تر و نقاط آگلومره ذرات مشاهده می‌گردد.

مراجع

- [1] Hewlett, p., "Lea's Chemistry of Cement and Concrete", Elsevier Science & Technology Books, pp. 713- 775, 2004.
- [2] Mohammadi, Hossein, Mohammad Reza Nilforoushan, and Morteza Tayebi. "Effect of nanosilica addition on bioactivity and in vivo properties of calcium aluminate cement." *Ceramics International* 46.4 (2020): 4335-4343.
- [3] Karen L. Scrivenera, K. L., Cabironb, J. L., Letourneuxb, R., "High-performance concretes from calcium aluminate cements", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 1215-1223, 1999.

باقیمانده روی الک نمونه‌ها نیز تعیین شد. آنگاه از نمونه‌ها مطابق [EN 196-3:1987] [۱۴] زمان گیرش نهایی گرفته شد که نتایج در جدول ۴ آورده شده است.

زمان گیرش نهایی در منابع [۱۵، ۱۶] برای نمونه سنتز شده از روش پچینی بدون افزودنی فسفر ۲۰۱ دقیقه و حاوی افزودنی فسفر ۱۸۰ دقیقه و پودر سنتز شده از حالت جامد دارای زمان گیرش نهایی ۲۵۴ دقیقه و حاوی افزودنی فسفر ۲۰۴ دقیقه بوده است. بنابراین سیمان 1G1100(1) سیمان مناسبی از این نظر می‌باشد. اینکه در نمونه حاوی فسفر زمان گیرش بسیار زیاد به دست آمده است ناشی از فازهای موجود در آن می‌باشد. در این نمونه فازهای CA_2 و C_3P وجود دارد که فاز CA_2 در مقایسه با فاز CA (در نمونه بدون افزودنی فسفر) زمان گیرش بسیار کند دارد و فاز تری کلسیم فسفات به دلیل انحلال بسیار جزئی در آب قابلیت تأثیر گذاری در زمان گیرش یا pH آب موجود در پیرامون ذرات و تخلخل‌های موبین مابین ذرات را ندارد [۱۷].

جدول ۴- زمان گیرش نمونه‌های آزمایش

نمونه	مانده روی الک با مش ۲۳۰ (%)	زمان گیرش نهایی (Min)
1G1100(1)	۶/۳۲	۲۴۲ Min
1G1100(1)P0.2	۱۱/۷	۶۷۳ Min

۴- نتیجه‌گیری

۱- سیمان آلومینات کلسیم $CaO \cdot Al_2O_3$ با روش دو مرحله‌ای احتراق محلول از سوخت گلایسین در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و کلسیناسیون آن در ۱۱۰۰-۹۰۰



- Innovations 13.1 (2009): 35-40.
- [13] Naskar, Milan Kanti, and Minati Chatterjee. "A novel process for the synthesis of cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study." *Journal of the European Ceramic Society* 24.13 (2004): 3499-3508.
- [14] EN 196-3:1987. Methods of testing cement - Determination of setting time and soundness. 1987.
- [15] Ukrainczyk, Neven, and Tomislav Matusinović. "Thermal properties of hydrating calcium aluminate cement pastes." *Cement and Concrete Research* 40.1 (2010): 128-136.
- [16] Singh, V.K., Ali, M.M. and Mandal, U.K., 1993. Calcium aluminate cement and refractory castable. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 52(4), pp.146-149.
- [17] Tchamba, A.B., Mbessa, M., Langollo Yannick, T., Waida, S., Elimbi, A., Melo, U.C. and Bier, T.A., 2020. Reactivity of calcium dialuminate ($CaAl_4O_7$) refractory cement with lithium carbonate (Li_2CO_3) admixture. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 8(2), pp.223-233.
- [4] Ianoş, R., 2018. Key-role of the recipe formulation in the solution combustion synthesis of monocalcium aluminate, $CaAl_2O_4$. *Ceramics International*, 44(17), pp.21908-21913.
- [5] Ianoş, R., Lazău, I., Păcurariu, C., & Barvinschi, P. "Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of $Ca_3Al_2O_6$ powders." *Cement and concrete research* 39.7 (2009): 566-572.
- [6] Ianoş, R., Lazău, I., Păcurariu, C., & Barvinschi, P. "Peculiarities of CaO $6Al_2O_3$ Formation by using Low-Temperature Combustion Synthesis." *European Journal of Inorganic Chemistry* 2008.6 (2008): 925-930.
- [7] Ma, Weiping, and Paul W. Brown. "Mechanical behavior and microstructural development in phosphate modified high alumina cement." *Cement and concrete research* 22.6 (1992): 1192-1200.
- [8] Sánchez-Escobedo, B. A., Escobedo-Bocardo, J. C., Cortés-Hernández, D. A., Almanza-Robles, J. M., & García-Álvarez, G. "Effect of the phosphorous content and synthesis method on the in vitro bioactivity and mechanical properties of calcium aluminate cements." *Ceramics International* 43.16 (2017): 13592-13601.
- [9] Li, S. Q., J. H. Hu, and B. Liu. "Characterisation of modified hydraulic calcium aluminate." *Materials Research Innovations* 13.1 (2009): 35-40.
- [10] Burkes*, Douglas E., and John J. Moore. "Auto-ignition combustion synthesis of calcium aluminate ceramic powders." *Combustion science and technology* 180.1 (2007): 143-155.
- [11] Stone, Philip E., EDWARD P. EGAN JR, and James R. Lehr. "Phase Relationships in the System $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$." *Journal of the American Ceramic Society* 39.3 (1956): 89-98.
- [12] Li, S. Q., J. H. Hu, and B. Liu. "Characterisation of modified hydraulic calcium aluminate." *Materials Research*

Investigation of the Effect of Phosphate on the Physical and Microstructural Properties of Synthetic Calcium Aluminate Cement

G.Ghodsieh, R.Naghizadeh*, S.M.Mirkazemi, S.M Masoudpanah, J.Javapour

School of Metallurgy and Materials Engineering, iust

* rmaghizadeh@iust.ac.ir

Abstract: The aim of this study was to investigate the synthesis of calcium aluminate cement with and without phosphate additive by combustion synthesis. After preparing the gel from a solution containing aluminum and calcium nitrates and glycine fuel and ammonium dihydrogen Phosphate, its combustion was performed at 400°C. X-ray diffraction pattern and thermal analysis of the combustion sample showed that the sample contains an amorphous phase and requires heat treatment at temperatures to reach the crystalline phases. Calcination were performed at 900°C and 1100°C for one hour. The results showed that the sample without phosphorus additive contained the main phase CaAl_2O_4 and in the sample with phosphorus additive contained the main phases $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Final setting time of samples without phosphorus additive were 242 minutes and with phosphorus additive were 672 minutes.

Keywords: Calcium Aluminate Cement, Combustion synthesis, CaAl_2O_4 Phase, CaAl_4O_7 Phase.

مطالعه‌ی ویژگی‌های نوری ترکیب BiFeO_3 در حالت تراگونال

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حمداله صالحی^{۱*}، الهام کردستانی^۱، وحید مهربانی^۲^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران
^۲گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت اله بروجردی، بروجرد، ایران

*salehi@scu.ac.ir

چکیده:

در این مطالعه خواص نوری ترکیب BiFeO_3 با استفاده از روش امواج بهبودیافته خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه چگالی (DFT) با استفاده از کد محاسباتی Wien2k مورد بررسی قرار گرفت. ساختار نواری و انرژی گاف با تقریب‌های GGA-PBE ، GGA+U و GGA+MBJ محاسبه و نتایج حاصل از تابعی MBJ سازگاری بهتری با نتایج تجربی گزارش شده دارد. ویژگی‌های نوری مانند سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب جذب، ضریب بازتاب، ضریب شکست، ضریب خاموشی، رسانندگی و طیف اتلاف انرژی محاسبه و مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب فریت بیسموت در حالت تراگونال یک نیم رسانا با گاف اپتیکی $2/7$ الکترون ولت می‌باشد. از آن جا که ترکیب دارای خاصیت مغناطیسی می‌باشد کلیه محاسبات به صورت کاملاً قطبش اسپینی انجام شده است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۶ تیر ۱۴۰۰

پذیرش: ۲۰ شهریور ۱۴۰۰

صفحه ۱۳ تا صفحه ۲۳

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

فریت بیسموت، نظریه تابعی

چگالی، ویژگی‌های نوری،

قطبش اسپینی

20.1001.1.23222352.1400.10.0.3.6

DOR کد

این ترکیب متشکل از کاتیون‌های Fe^{3+} و Bi^{3+} بوده که در آن کاتیون‌های Fe^{3+} در فضاهای خالی هشت‌وجهی اکسیژن و فضاهای خالی بین این هشت‌وجهی‌ها توسط یون‌های Bi^{3+} پر می‌شود [۱]. منشأ اصلی خاصیت فروالکتریکی از یون Bi^{3+} نشأت می‌گیرد. در ساختار الکترونی این یون،

۱- مقدمه

فریت بیسموت یک ترکیب چندفروئی می‌باشد که دو کاتیون آهن و بیسموت در شبکه این ماده سه ظرفیتی می‌باشند، به همین دلیل ساختار این ماده را پرووسکیت ۳-۳ نیز می‌نامند.



نرم‌افزار Wien2k به کمک روش خود سازگار به حل دسته معادلات کوهن-شم به روش FP-LAPW می‌پردازد. بعد از حل کامل معادلات، مجموعه‌ای از توابع موج تک-الکترونی به دست می‌آید که با استفاده از این توابع می‌توان چگالی الکترونی جدید را محاسبه کرد. یکی از روش‌های مناسب برای انتخاب توابع موج تک‌الکترونی، تقسیم‌بندی بلور به دو ناحیه کره‌های مافین-تین و ناحیه بین جایگاهی است. در روش FP-LAPW مجموعه پایه معرفی شده در داخل کره مافین-تین با شعاع RMT، تلفیقی خطی از توابع شعاعی است و مجموعه پایه معرفی شده در ناحیه بین جایگاهی، توابع موج مربوط به امواج تخت است. بسط بردار موج K در نواحی مافین-تین تا K_{\max} و در نواحی بین جایگاهی تا G_{\max} انجام می‌گیرد [۹]. در این پژوهش، مقادیر بهینه Rk_{\max} برابر با $1/5$ ، انرژی جداسازی حالت‌های مغزه از ظرفیت برابر با $Ry7$ - و G_{\max} برای بسط پتانسیل و چگالی بار در ناحیه بین جایگاهی برابر با $12 \text{ (a.u}^{-1}\text{)}$ انتخاب شد. تعداد ۵۰۰ نقطه را به عنوان مقدار بهینه برای تعداد نقاط k انتخاب نموده‌ایم که به ازای آن یک شبکه k -mesh به صورت توزیع ایجاد شده است. برای اتم بیسموت اربیتال‌های $6p^3$ ، $6s^2$ ، برای اتم آهن اربیتال‌های $4s^2$ ، $3d^6$ و برای اتم اکسیژن اربیتال‌های $2p^4$ ، $2s^2$ را به عنوان الکترون‌های لایه ظرفیت در نظر گرفته شده است و معیار همگرایی را بر مبنای انرژی 10^{-6} قرار دادیم. مشخصات ساختاری ترکیب BiFeO_3 در جدول (۱) آورده شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار نواری

از آنجا که در محاسبات ویژگی‌های نوری پیش‌بینی ساختار

یک جفت الکترون s وجود دارد که در پیوند شیمیایی هیچ سهمی ندارد. این الکترون‌ها قطبش‌پذیری بالایی داشته و با منظم قرار گرفتن در یک جهت می‌توانند خاصیت قطبیدگی را در این ترکیب ایجاد کنند [۲]. از طرفی یون مغناطیسی Fe^{3+} ، یک نظم مغناطیسی را به وجود می‌آورد. در نتیجه به دلیل وجود این دو عنصر، به طور همزمان نظم فروالکتریکی و مغناطیسی در این ترکیب می‌تواند وجود داشته باشد [۳]. فریت بیسموت از جمله موادی است که در دمای محیط هر دو خاصیت فرومغناطیس و فروالکتریکی را دارد، لذا کاربردهای زیادی در ذخیره‌سازی داده‌ها، حافظه‌های چندگانه و اسپین ترونیک دارد [۴]. این ترکیب در امتداد $R3c$ (۱۱۱) یک ساختار هشت‌وجهی با گروه فضایی $P4mm$ که با یک اعوجاج کوچک به ساختار تتراگونال $P4mm$ انتقال می‌یابد [۵]. از کاربردهای فریت بیسموت می‌توان به استفاده در حسگرها، ارتباطات ماهواره‌ای، فیلترهای بهینه شده و وسایل هوشمند اشاره کرد [۶]. از میان مجموعه مطالعات انجام شده بر روی BiFeO_3 ، می‌توان به بررسی خواص کشسانی با کد محاسباتی VASP [۷] و ویژگی‌های نوری در حالت لایه نازک تتراگونال اشاره کرد [۵]. هم‌چنین در پژوهش دیگری، ترکیب BiFeO_3 در حالت انبوهه تتراگونال یک نیم‌رسانا با گاف ۳ الکترون‌ولت گزارش شده است [۸].

۲- روش محاسبات

محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی و به کارگیری روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) به کمک کد محاسباتی Wien2k انجام شده است [۹].

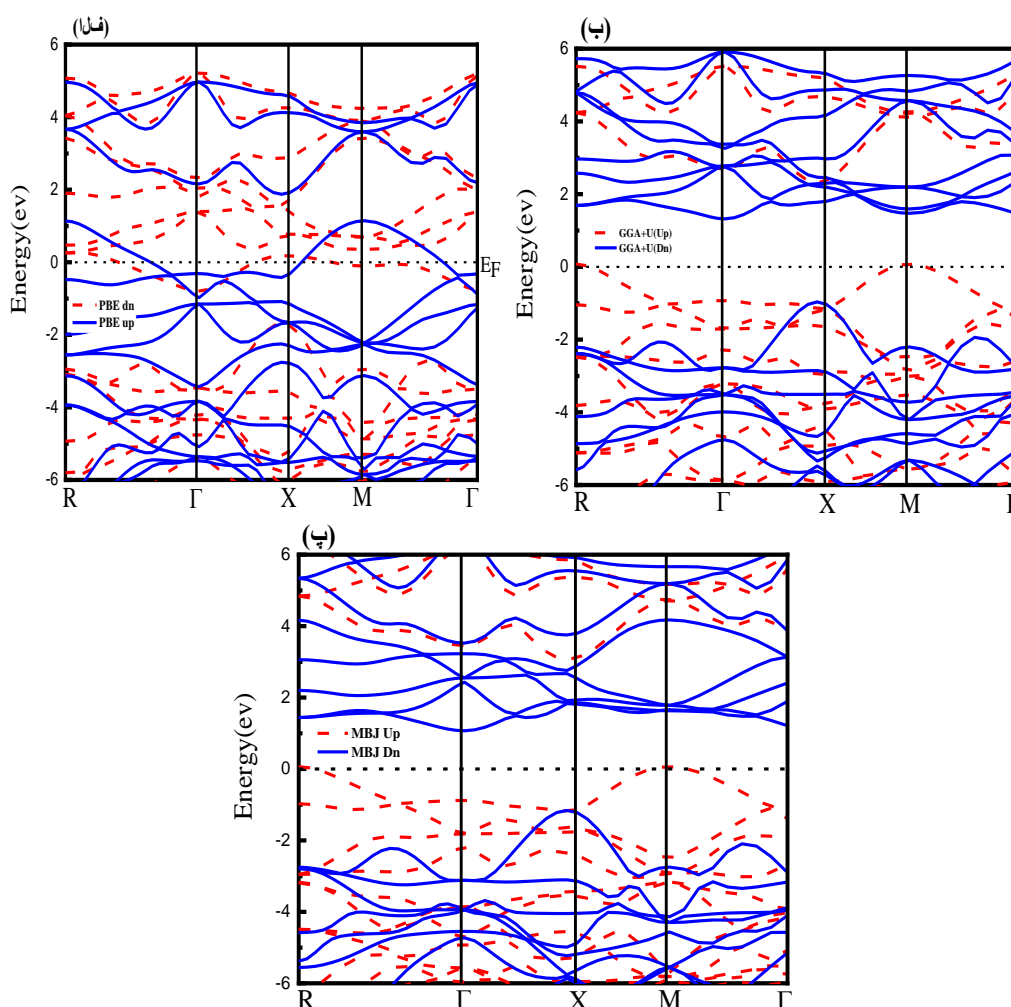


به کمک تقریب PBE به فلز بودن ترکیب حکم می کند، که این امر دور از انتظار است؛ زیرا نتایج محاسبات نظری و تجربی انجام شده بر روی این ترکیب دلالت بر نیم رسانا بودن آن در حالت تتراگونال دارد.

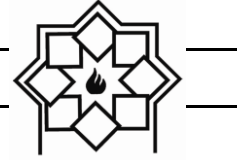
نواری از اهمیت ویژه ای برخوردار است؛ به همین علت در شکل (۱) ساختار نواری ترکیب فریت بیسموت در بازه -6 تا 6 الکترون ولت نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از مقدار گاف نواری محاسبه شده

جدول ۱- مشخصات ساختاری ترکیب BiFeO_3 در حالت تتراگونال

شعاع کره مافین - تین بر حسب a.u			گروه فضایی	ساختار	ترکیب
$R_{\text{MT}}(\text{Bi})=2.29$	$R_{\text{MT}}(\text{Fe})=1.71$	$R_{\text{MT}}(\text{O})=1.47$	P4mm	تتراگونال	BiFeO_3



شکل ۱- ساختار نواری فریت بیسموت در دو جهت اسپین بالا و پایین با تقریب (الف) MBJ، (ب) GGA+U و (ج) PBE



که با فرود فوتون‌های کم‌انرژی در محدوده کم‌تر از گاف نواری، تنها گذارهای درون نواری رخ می‌دهد و با اعمال فوتون‌هایی با انرژی بیش‌تر از انرژی گاف، گذارهای بین نواری آغاز می‌گردد. لذا تابع دی‌الکتریک از دو سهم حقیقی و موهومی تشکیل شده است که داده می‌شود با [۱۱]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1)$$

که سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک به کمک رابطه کرامرز-کرونیک به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۱]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \left\{ \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \right\} \quad (2)$$

سهم موهومی تابع دی‌الکتریک نیز ناشی از گذارهای درون نواری است. لذا در این نوع گذار با توجه به گسسته بودن انرژی بین نوارهای مختلف، باید از روابط کوانتومی تبعیت کنند. در نتیجه سهم موهومی تابع دی‌الکتریک به صورت زیر نوشته می‌شود [۱۱، ۱۲]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_j \int < i | M | j >^2 f_i (1 - f_j) \times \delta(E_f - E_i - \omega) d^3 k \quad (3)$$

که در آن M عنصر ماتریسی مؤلفه اندازه حرکت در راستای قطبش نور و i و f حالت اولیه و نهایی و انرژی الکترون در حالت نام می‌باشد. لازم به ذکر است که در محاسبات ویژگی‌های نوری در ساختار انبوهه فریت بیسموت حالت تترائگونال، به دلیل خاصیت نیم‌رسانا بودن آن، فقط سهم گذارهای بین نواری در نظر گرفته شده است. با محاسبه سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک می‌توان ویژگی‌های مهم نوری مانند ضریب شکست ($n(\omega)$)، ضریب بازتاب ($R(\omega)$)، ضریب جذب ($I(\omega)$)، ضریب خاموشی ($k(\omega)$)، و طیف اتلاف انرژی ($L(\omega)$) را می‌توان به دست آورد.

علاوه بر این، برای سامانه‌هایی که حاوی الکترون‌هایی با همبستگی قوی در اربیتال‌های d و f هستند تقریب PBE به تنهایی پاسخ‌گو نبوده و لازم است تصحیحاتی به این تقریب اعمال گردد. لذا نکات گفته شده ما را به سمت اعمال تصحیحاتی به تقریب PBE و استفاده از روش‌هایی نظیر GGA+U و MBJ سوق می‌دهد. در این پژوهش، در تقریب GGA+U با افزایش $U=3$ eV تا $U=5$ eV گاف نواری به ترتیب ۲٫۲۲ الکترون‌ولت و ۲٫۴۰ الکترون‌ولت به دست آمد. لذا با توجه به این که از میان پتانسیل‌های اعمالی، چون مقدار گاف گزارش شده در پتانسیل ۵ الکترون‌ولت همخوانی بهتری با نتایج دارد؛ پس $U=5$ eV را به عنوان پتانسیل مؤثر گزارش می‌شود. همچنین، با توجه به مقدار گاف محاسبه شده در تابعی اصلاحی بک جانسون (GGA+MBJ) که به اندازه ۲٫۵۱ الکترون‌ولت می‌باشد؛ می‌توان مشاهده کرد که تابعی اصلاحی بک جانسون مقدار گاف نزدیک‌تری را به مقادیر گزارش شده ارائه می‌دهد. لذا ویژگی‌های نوری ترکیب BiFeO_3 با تقریب MBJ بررسی می‌شود. علاوه بر این در جدول (۲) نتایج حاصل از این کار همراه با دیگر داده‌های موجود آورده شده است.

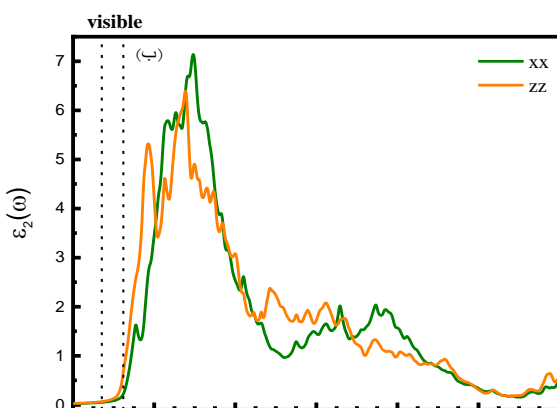
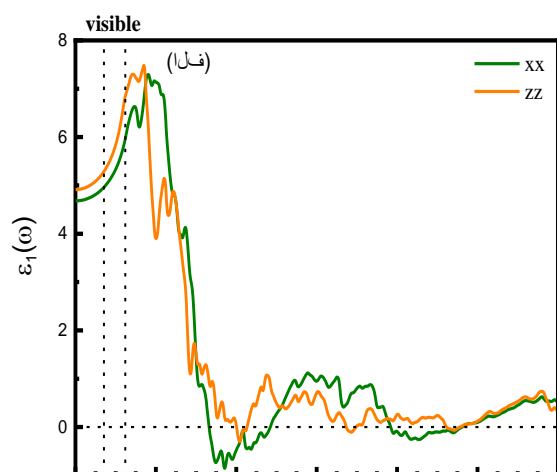
۳-۲- ویژگی‌های نوری

طیف نوری نیم‌رساناها منبع وسیعی از اطلاعات جهت مطالعه ساختار نواری، خواص الکترونی و نوسانات شبکه را در اختیار ما قرار می‌دهد. این خواص مبنای بسیاری از کاربردهای نیم‌رسانا از قبیل لیزرها، دیوهای گسیل نور و آشکار سازهای نوری هستند [۱۰]. تابع دی‌الکتریک مختلط یکی از مهم‌ترین پارامترها برای توصیف ویژگی‌های نوری است که دارای دو سهم گذار درون نواری و بین نواری است



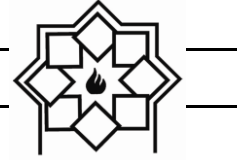
جدول ۲- مقدار گاف نواری محاسبه شده ترکیب فریت بیسموت در حالت تتراگونال بر حسب الکترون ولت

مطالعات انجام شده		کار حاضر		
نظری ^[۹]	تجربی ^[۱۴]	GGA+U(5ev)	GGA+MBJ	GGA-PBE
۳,۰۰	۳,۱	۲,۴۰	۲,۵۱	۰

شکل ۲- نمودار (الف) سهم حقیقی تابع دی الکتریک و (ب) سهم موهومی تابع دی الکتریک BiFeO_3 در فاز تتراگونال

در نمودار سهم موهومی تابع دی الکتریک نیز تا قبل از انرژی ۲/۷ الکترون ولت، تغییرات انرژی دارای روند آرامی بوده که ناشی از جذب فوتون های کم انرژی است و معرف گاف اپتیکی ۲/۷ الکترون ولت می باشد. اما بعد از انرژی ۷/۲ الکترون ولت، سهم موهومی به صورت ناگهانی افزایش می

ویژگی های نوری، شامل سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب شکست، ضریب بازتاب، ضریب خاموشی، ضریب جذب، ضریب رسانندگی و تابع اتلاف انرژی بر حسب انرژی در محدوده صفر تا ۳۰ الکترون ولت برای ساختار انبوهه فریت بیسموت مورد مطالعه و در شکل های (۲) تا (۴) آورده شده است. چون ویژگی های نوری ترکیب در دو جهت X و Z بر هم منطبق نبوده و رفتار متفاوتی دارند، لذا دارای خاصیت غیرهمسانگردی بوده و منجر به ایجاد ثابت های دی الکتریک و ضریب شکست استاتیکی متفاوت در دو جهت X و Z می گردد. در میان مجموعه ویژگی های نوری ترکیب فریت بیسموت، با بررسی سهم حقیقی تابع دی الکتریک (شکل ۲ الف) می توان مشاهده کرد در نواحی (۸/۳۵-۱۲/۲۱) و (۱۹/۲۱-۲۵/۳۲) که منفی است، امواج الکترومغناطیس منتشر نمی شوند و بلور شفافیت خود را از دست می دهد و فرآیندهای جذب و اتلاف صورت می گیرد. در این بازه های انرژی به علت وجود آمدن حفره ها و شرکت این حامل ها در رسانندگی، ما بیشترین جذب و رسانندگی را خواهیم داشت. در انرژی ۴/۲۲ الکترون ولت که سهم حقیقی تابع دی الکتریک دارای مقدار بیشینه می باشد، ساختار فریت بیسموت بیشترین شفافیت، کمترین جذب و رسانندگی را از خود نشان می دهد. طیف سهم موهومی تابع دی الکتریک (شکل ۲ ب)، طیف جذبی (شکل ۴ پ) و طیف رسانندگی (شکل ۴ ت) این گفته ها را تصدیق می کند.



محاسبه سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر می‌توان به ضریب شکست استاتیک سیستم دست یافت [۱۱]:

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (6)$$

ضریب خاموشی برای ماده، سنجشی از میزان جذب پرتو الکترومغناطیسی توسط آن ماده است. اگر موج الکترومغناطیسی به آسانی از داخل ماده عبور کند، ماده ضریب خاموشی پایینی دارد [۱۲]. همان طور که در شکل (۳ ب) نشان داده شده است تا انرژی‌هایی در بازه گاف نوری که هنوز گذار الکترون‌ها آغاز نشده است موج الکترومغناطیسی قادر به عبور آسان‌تر از درون ترکیب است اما با افزایش انرژی فوتون‌های فرودی رفته‌رفته گذار آغاز می‌شود و عبور موج به سادگی قبل از آن نخواهد بود که این با افزایش ضریب خاموشی همراه است تا در نهایت پس از انجام گذارهای اولیه تا انرژی ۸ الکترون‌ولت، ضریب خاموشی کاهش می‌یابد، و مشاهده می‌شود که براساس شکل (۲ ب) و (۳ الف)، ثابت دی‌الکتریک استاتیک و ضریب شکست استاتیک ترکیب در جهت X به ترتیب برابر با $4/68$ ، $2/16$ و در جهت Z برابر $4/91$ و $2/21$ می‌باشد که از طریق رابطه $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$ به یکدیگر ارتباط پیدا می‌کنند. با توجه به طیف ضریب خاموشی شکل (۳ ب) که معیاری جهت سنجش میزان جذب پرتو الکترومغناطیسی است می‌توان دریافت که؛ مقادیر بیشینه $7/5$ الکترون‌ولت و $19/38$ الکترون‌ولت در جهت محور X، متناظر با صفرهای حقیقی تابع دی‌الکتریک بوده و در انرژی‌های بالاتر از قله پلاسمونی ضریب خاموشی به سمت صفر می‌رود. با بررسی نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی نیز می‌توان به تشابه آن‌ها با نتایج حاصل از تابع دی‌الکتریک پی برد و در

یابد که این امر بیانگر جذبی است که به دنبال آن گذارهای میان نوری انجام می‌گیرد.

۳-۲-۱- ضریب شکست و ضریب خاموشی

ضریب شکست مختلط به صورت کلی زیر نوشته می‌شود [۱۲]:

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (4)$$

که در آن سهم حقیقی ($N(\omega)$) همان ضریب شکست متعارف ماده و سهم موهومی آن ضریب خاموشی نامیده می‌شود و به جذب ماده مربوط می‌شود و بر اساس تابع دی‌الکتریک داده می‌شود با:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \text{Re}\varepsilon(\omega)}{2}}, \quad (5)$$
$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \text{Re}\varepsilon(\omega)}{2}}$$

مقدار ضریب شکست استاتیک بر طبق شکل (۳ الف) در جهت X برابر با $2/16$ و در جهت Z برابر $2/21$ می‌باشد که در بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک نیز ذکر گردیده است. با افزایش انرژی فوتون فرودی، ضریب شکست ابتدا تا انرژی در بازه گاف دارای تغییرات بسیار محدود است اما بعد از محدوده گاف با توجه به این که گذار الکترون‌ها به نوار رسانش آغاز می‌گردد سرعت نور در ترکیب کاهش می‌یابد و به دنبال آن ضریب شکست ترکیب افزایش می‌یابد. با انجام گذارهای اولیه که انرژی آن‌ها هم در ساختار نوری و هم در سهم موهومی تابع دی‌الکتریک نشان داده شد الکترون‌هایی که در لبه بالایی نوار ظرفیت قرار دارند گذار انجام می‌دهند و الکترون‌های بعدی که جای‌گزیدگی بیش‌تری در اتم دارند به انرژی‌های بالاتری برای گذار احتمالی خود نیاز دارند لذا میزان گذار الکترون‌ها کاهش یافته و سرعت نور در ترکیب افزایش می‌یابد و به دنبال آن ضریب شکست روند نزولی در پیش می‌گیرد. ریشه‌های مفهوم فیزیکی دارند؛ به عبارتی، با



بازه‌های (۸/۳۵-۱۲/۲۱) و (۱۹/۲۱-۲۵/۳۲) امواج الکترومغناطیس منتشر نمی‌شوند و در این مناطق سهم موهومی تابع دی‌الکتریک دارای بیشینه مقدار است. در این مناطق از انرژی بلور شفافیت خود را از دست می‌دهد و بیشترین جذب و رسانندگی را به علت به وجود آمدن حفره‌ها و شرکت آن‌ها در رسانندگی را خواهیم داشت.

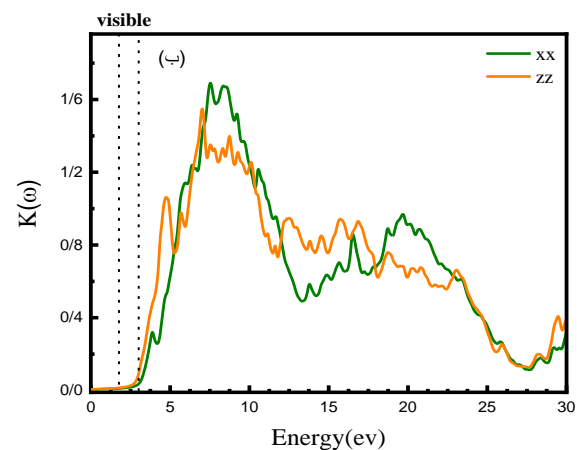
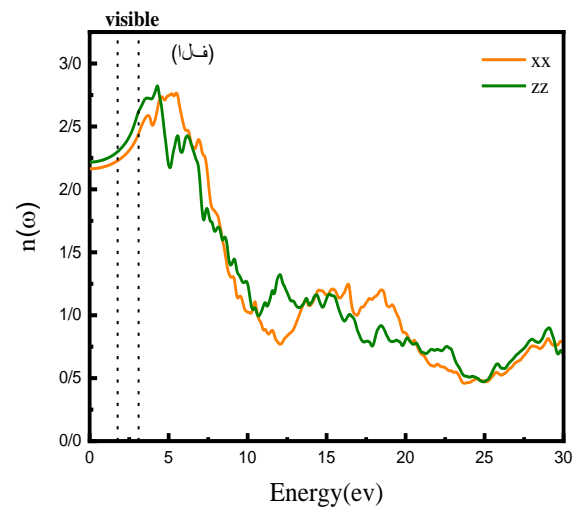
۳-۲-۲- ضریب بازتاب

یکی دیگر از پارامترهای مهم نوری ضریب انعکاس R است که انرژی انعکاس یافته از قسمت فصل مشترک جامد را توصیف می‌کند. ضریب بازتاب مشخص‌کننده شدت موج بازتابیده نسبت به موج فرودی می‌باشد که با استفاده از رابطه (۷) می‌توان این ضریب را تعیین کرد:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (7)$$

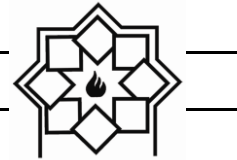
ضریب انعکاس وابسته به انرژی فوتون فرودی است. کمینه نمودار بازتابندگی بیانگر بیشترین مقدار جذب است. در نتیجه، مقایسه ضریب بازتاب در دو جهت X و Z (شکل ۴ پ) نشان می‌دهد که ترکیب BiFeO_3 در ناحیه فرابنفش در جهت Z بازتابندگی بهتری نسبت به محور X داشته و در انرژی ۸/۴۵ الکترون‌ولت در جهت X دارای بیشترین مقدار بازتابندگی است. از طرفی، چون کمینه نمودار بازتابندگی بیشینه مقدار جذب است؛ با مقایسه شکل (۴ پ و ت) مشاهده می‌شود که در حوالی قله با انرژی ۱۹/۴۴ الکترون‌ولت بیشترین مقدار جذب را داریم که با کمینه نمودار بازتابندگی مطابقت دارد. همچنین، در بازه صفر تا ۲/۷ الکترون‌ولت که انرژی فوتون فرودی از انرژی گاف نواری بیشتر است موج الکترومغناطیسی کاملاً جذب نیم‌رسانا شده است و در محدوده انرژی‌های بالاتر از ۲/۷ الکترون

حالت کلی می‌توان گفت که ضریب شکست رفتاری مشابه با سهم حقیقی و ضریب خاموشی رفتاری مانند سهم موهومی تابع دی‌الکتریک دارد. در محدوده انرژی ۷/۵ الکترون‌ولت در جهت محور X ، ضریب خاموشی دارای یک مقدار بیشینه است که با شکل (۲ الف) مطابقت دارد.



شکل ۳- نمودار (الف) ضریب شکست و (ب) ضریب خاموشی فریت بیسموت در فاز تتراگونال.

نتایج نشان می‌دهد که در نواحی غیر مجاز تابع دی‌الکتریک (نواحی از انرژی که در آن $\epsilon_1(\omega)$ منفی می‌باشد) یعنی



درصد) می‌تواند به عنوان حفاظ موج الکترومغناطیس فرابنفش مورد استفاده قرار گیرد. لازم به ذکر است که ترکیب به علت پایین بودن ضریب جذب، با وجود داشتن ضریب بازتاب کم در محدوده نور مرئی کاندیدای مناسبی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی به عنوان لایه جذب نمی‌باشد. همچنین طیف اتلاف انرژی می‌تواند ناشی از تحرک الکترون‌های تک انرژی در جامد و یا از تحریک دسته‌جمعی الکترون‌های ظرفیت می‌باشد. تابع اتلاف انرژی از کمیت‌های مهم دیگر برای بررسی خواص میکروسکوپی و ماکروسکوپی جامدات بوده و متناسب با احتمال اتلاف انرژی E در واحد طول برای الکترون در حال عبور از محیط است و رابطه آن به شکل زیر است [۱۳]:

$$EELS(\omega) = \text{Im}\left[-\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right] = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (9)$$

در تابع اتلاف انرژی نیز، بیش‌ترین شدت نوار ناشی از برانگیختگی پلاسمون‌های حجمی است و مابقی قله‌ها ناشی از گذارهای میان نواری است. قله اصلی در نمودار افت، همان قله پلاسمونی است و ترکیب در بسامدهای بالاتر از آن به صورت شفاف رفتار می‌کند. ممکن است چندین قله برای یک ماده وجود داشته باشد. با بررسی طیف اتلاف انرژی نمایش داده شده در شکل (۴ الف) می‌توان دریافت که در انرژی $24/6$ الکترون‌ولت در جهت Z و 25 الکترون‌ولت در جهت X بیش‌ترین اتلاف را خواهیم داشت که در واقع متناظر با پلاسمون‌های حجمی بوده و در انرژی‌هایی که تابع اتلاف انرژی بیشینه است؛ شدت انتقال بین نواری کمینه می‌باشد و ترکیب در برابر تابش موج الکترومغناطیس با انرژی بیش‌تر از $24/6$ در جهت Z و 25 الکترون‌ولت در جهت X به صورت شفاف رفتار می‌کند. در قله

ولت، چون انرژی فوتون‌ها به انرژی گاف نواری نزدیک است جذب با شیب تندی شروع به افزایش می‌کند. پارامتر مهم دیگر در بررسی ویژگی‌های نوری ضریب جذب است که رابطه آن به شکل زیر است:

$$\alpha(\omega) = 2k(\omega) = \frac{\omega}{cn(\omega)} \varepsilon_2(\omega) \quad (8)$$

ضریب جذب معیاری از فاصله‌ای است که شدت باریکه وارد شده در درون نمونه به مقدار اولیه خود می‌رسد [۱۲]. شکل (۴ ب) نحوه تغییرات رسانش نوری در دو راستای X و Z نسبت به انرژی فوتون فرودی را نشان می‌دهد. با بررسی محور انرژی این نمودار، می‌توان دریافت که رسانش نوری از انرژی $2/7$ الکترون‌ولت آغاز شده و با افزایش انرژی فوتون نیز افزایش می‌یابد و در انرژی $7/13$ الکترون‌ولت به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد. دلیل شروع رسانش نوری از انرژی حدود $2/7$ الکترون‌ولت، گاف اپتیکی می‌باشد؛ زیرا در گستره انرژی‌های پایین‌تر از $2/7$ الکترون‌ولت، انرژی فوتون‌های فرودی کوچک‌تر از انرژی گاف می‌باشد. لذا الکترون‌های برانگیخته شده انرژی کافی جهت عبور از گاف انرژی را نداشته و نمی‌توانند به نوار رسانش منتقل شوند؛ در نتیجه رسانش نوری به صفر می‌رسد.

از بررسی طیف‌های ضریب بازتاب (شکل ۴ پ) و ضریب جذب (شکل ۴ ت) می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب در هر دو راستای X و Z در ناحیه نور مرئی به علت پایین بودن ضریب جذب و ضریب بازتاب (حدود ۱۵ تا ۲۰ درصد) می‌تواند به عنوان لایه شفاف ضد بازتاب در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گیرد؛ در حالی که در ناحیه فرابنفش به علت بالا بودن ضریب جذب ($10^4 \times 10^0 - 50 \text{ cm}^{-1}$) و ضریب بازتاب بالا (بین ۲۰ تا ۳۰

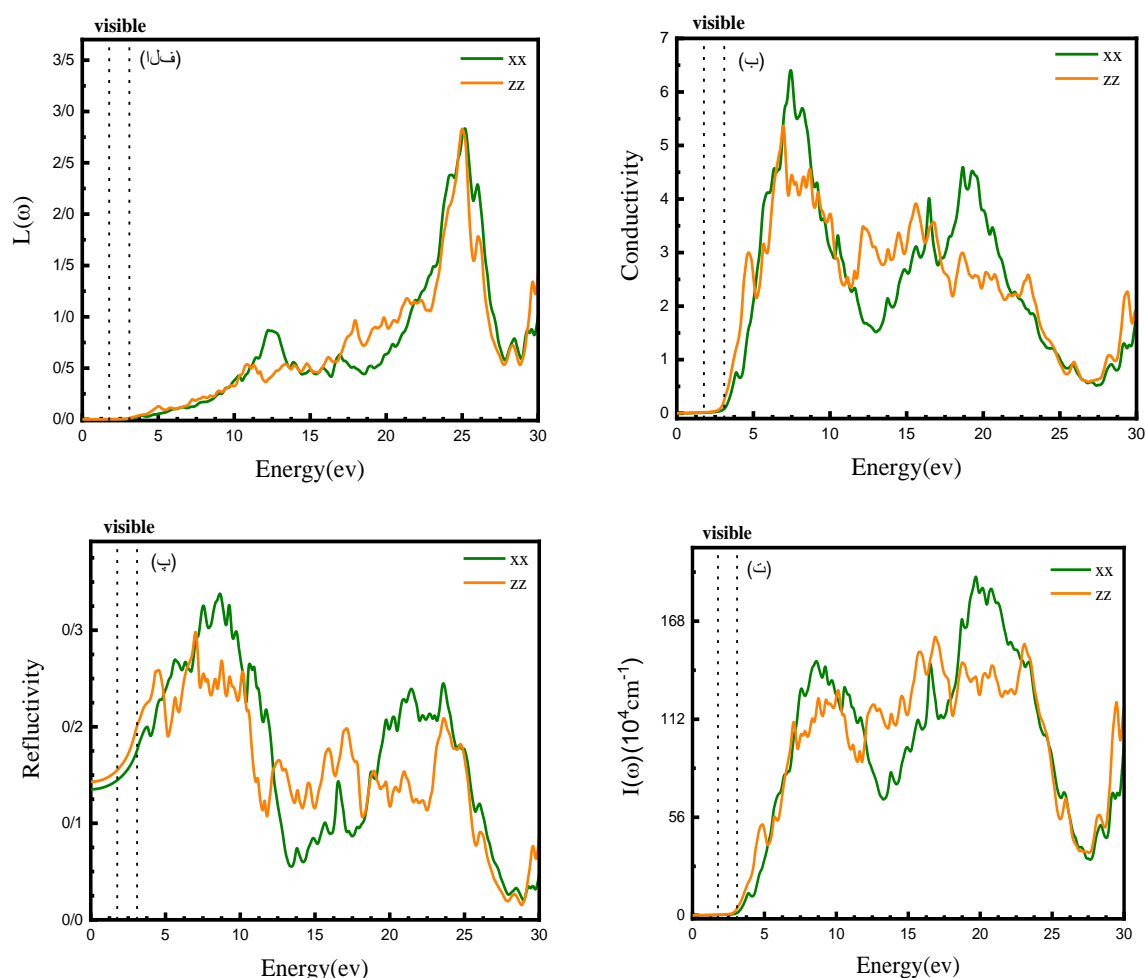


محاسبه شده ساختار فریت بیسموت با تقریب‌های GGA+U، GGA-PBE و GGA+MBJ، نتایج حاصل از تابعی اصلاحی یک جانسون (MBJ) با مقدار $2/51$ الکترون ولت سازگاری بهتری با نتایج گزارش شده دارد. کلیه طیف‌های نوری مانند سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، ضریب جذب، ضریب بازتاب، ضریب شکست، ضریب خاموشی، رسانندگی و تابع اتلاف انرژی محاسبه و گزارش شده است.

پلاسمونی یعنی در انرژی‌های فوق، شدت انتقال بین نواری کم‌ترین مقدار خود را دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این کار ویژگی‌های نوری ترکیب انبوهه BiFeO_3 با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه چگالی با استفاده از کد محاسباتی Wien2k مورد بررسی قرار گرفت. از میان مقدار گاف انرژی



شکل ۴- نمودار (الف) تابع اتلاف انرژی، (ب) رسانندگی، (پ) بازتابندگی و (ت) ضریب جذب ترکیب فریت بیسموت در فاز تتراگونال.



- Ahmad, "First-principles study of BiFeO_3 and BaTiO_3 in tetragonal structure," *International Journal of Modern Physics B* 33(21), 1-19(2019).
- [9] S. Cotteniers, Agust 6, "Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction", (2004).
- [10] A. Shaukat, Y. Saeed, S. Nazir, N. Ikram, M. Tanveer, "Ab initio of structural, electronic and optical property of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$ compounds," *physica B*, 405, 3964(2009).
- [11] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, "Linear optical properties of solids within the full potential linearized augmented plane wave method," *Computer Physics Communications* 175 (1), 1-14, (2006).
- [12] H. Wang, Y. Zheng, M.Q. Cai, H. Huang, H. L. W. Chan, "First-principles study on the electronic and optical properties of BiFeO_3 ," *Solid State Communications* 149 (15-16), pp. 641-644, (2009).
- [13] M. Dresselhaus, M. Dresselhaus, "Optical property of solids", *Proceeding of the International School of "Enrico Fermi"*, J. Tauc, Editor, Academic Press. NY, (1966).
- [14] P. Chen, N. J. Podraza, X. S. Xu, A. Melville, E. Vlahos, V. Gopalan, R. Ramesh, D. G. Scholm and G. L. Musfeldt, "Optical properties of quasi-tetragonal BiFeO_3 thin films," *Applied physics letters* 96, 131907(2010).

شروع ر سانش نوری از انرژی $2/7$ الکترون‌ولت، دلیل وجود گاف اپتیکی و نیم‌رسانا بودن ترکیب فریت بیسموت می باشد. نتایج حاکی از آن است؛ ویژگی‌های نوری این ترکیب ناهمسانگرد بوده و ساختار در راستاهای x و y رفتاری یکسان و متفاوت با راستای z از خود نشان می‌دهد. به همین علت کلیه طیف‌های نوری در هر دو راستای x و z محاسبه و آنالیز شده‌اند.

مراجع

- [1] J. B. Goodenough, "Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites," *Reports on progress in physics*, 67, p. 1915. (2004).
- [2] D. Khomskii, "Classifying multiferroics: Mechanism and effects," *physic* 2, 20(2009).
- [3] R. Ramesh, "Emerging routes to multiferroics," *Materials science, Nature*, 461, pp.1218-1219, (2009).
- [4] M. Cebela, D. Zagorac, K. Batalovic, J. Radakovic, B. Stojadinovic, V. Spasojevic, R. Hercigoja, "BiFeO₃ Perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics," *Ceramics International*, 43. Issue, Part B, 1256-12642(2017).
- [5] P. Chen, N. J. Podraza, X. S. Xu, A. Melville, E. Vlahos, V. Gopalan, R. Ramesh, D. G. Scholm, and J. L. Musfeldt, "Optical properties of quasi-tetragonal BiFeO_3 thin films," *Applied physics letters* 96, 131907(2010).
- [6] C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che, Z. Meng, "Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites," *Journal of Crystal Growth*, 291, Issue 1, 135-139(2006).
- [7] H. Dong, Ch. Chen, Sh. Wang, W. Duan, and j. Li, "Elastic property of tetragonal BiFeO_3 from first-principle calculations," *Applied physics letters* 102, 1829905(2013).
- [8] A. Ali, I. Khan, Z. Ali, F. Khan and I.

Investigation of Optical Property of Tetragonal BiFeO₃

Hamdollah Salehi¹, Elham Kordestani¹, Vahid Mehrabi²

¹**Department of Physics, Faculty of Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran**

²**Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, Ayatollah Boroujerdi University of Boroujerd, Boroujerd, Iran.**

*salehi@scu.ac.ir

Abstract: In this paper, investigated the optical properties of bulk BiFeO₃ by using the full potential linearized augmented plan wave in framework density functional theory (DFT) with wien2k code. The band structure and energy gap of the bulk structures are calculated with GGA-PBE, GGA+U and GGA+MBJ approximations, and results obtained from the MBJ function are more consistent with the reported experimental results. The optical properties such as real and imaginary parts of dielectric function, absorption coefficient, reflection coefficient, refractive index, extinction coefficient, conductivity and electron energy loss spectrum have been calculated and studied. The results show that the bulk of tetragonal ferrite bismuth is a semiconductor with a optical gap of 2.7 electron volt. Since compound has magnetic properties, all calculations of compound is performed in full spin polarization.

Keywords: ferrite bismuth, Density Functional Theory, Optical Property, Spin-Polarized.

بررسی تأثیر افزودنی اکسید نیوبیوم بر خواص دی‌الکتریک تیتانات بیسموت

نوع مقاله: علمی پژوهشی

فاطمه علیدوستی شهرکی^۱، هاجر احمدی مقدم^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهرکرد

^۲ استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهرکرد

*hajar.ahmadi@sku.ac.ir

چکیده:

سرامیک تیتانات بیسموت به عنوان یک فروالکتریک عاری از سرب به دلیل دمای کوری بالا در کاربردهای دما بالا و همچنین کاربردهای فرکانس‌های بالا مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه، تأثیر اکسید نیوبیوم به عنوان افزودنی بر ریز ساختار و خواص دی‌الکتریکی سرامیک تیتانات بیسموت مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور به تیتانات بیسموت سنتز شده با روش حالت جامد، اکسید نیوبیوم در مقادیر ۰/۳، ۰/۶ و ۱/۲ درصد مولی اضافه گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که اکسید نیوبیوم تأثیر چشم‌گیری بر ریزساختار و خواص دی‌الکتریک سرامیک تیتانات بیسموت خواهد گذاشت. افزودنی اکسید نیوبیوم منجر به بهبود چگالش و افزایش چگالی سرامیک تیتانات بیسموت گردید به گونه‌ای که برای نمونه حاوی ۰/۶ درصد مولی اکسید نیوبیوم، بیش‌ترین چگالی به مقدار ۹۸ درصد چگالی تئوری حاصل شد. مقدار ۰/۶ درصد مولی اکسید نیوبیوم به عنوان مقدار بهینه گزارش می‌شود که در این نمونه بیش‌ترین مقدار ثابت دی‌الکتریک به مقدار ۴۲۰ و کم‌ترین مقدار اتلاف دی‌الکتریک به مقدار ۰/۰۴ حاصل گردید و همچنین وابستگی خواص دی‌الکتریک این نمونه به فرکانس نسبت به تیتانات بیسموت کمتر بود. بهبود در خواص دی‌الکتریک تیتانات بیسموت را می‌توان به رشد دانه و افزایش چگالی در حضور افزودنی اکسید نیوبیوم نسبت داد. نتایج این تحقیق نشان داد اندازه دانه سرامیک تیتانات بیسموت تأثیر قابل توجهی بر ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک خواهد داشت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ فروردین ۱۴۰۰

پذیرش: ۸ خرداد ۱۴۰۰

صفحه ۲۴ تا صفحه ۳۵

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

تیتانات بیسموت، اکسید نیوبیوم، ریزساختار، ثابت دی‌الکتریک، اتلاف دی‌الکتریک

20.1001.1.23222352.1400.10.0.4.7

کد DOR:

سرب به دلیل سازگاری زیست‌محیطی مناسب آن‌ها متمرکز شده است. تیتانات بیسموت ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BIT) معروف‌ترین ترکیب فروالکتریک‌های ساختار لایه‌ای بیسموت بدون

در سال‌های اخیر، تحقیقات در مورد مواد فروالکتریک بدون

۱- مقدمه



های BLSFs معرفی شده است و با استفاده از این روش‌ها افزایش قابل توجهی در خواص فروالکتریک‌های BLSFs حاصل گردید. از جمله این روش‌ها می‌توان به تفجوشی پلاسما، پرس گرم، روش فورچینگ گرم، رشد دانه جهت‌دار و استفاده از دوپنت‌ها اشاره نمود. در میان این روش‌ها، استفاده از دوپنت‌ها ساده‌تر و نیاز به امکانات کم‌تری دارد که در تولید صنعتی هم قابل کاربرد خواهد بود. استفاده از دوپنت‌ها می‌تواند به صورت قابل توجهی رفتار تفجوشی، ریزساختار و خواص الکتریکی سرامیک‌ها را تغییر دهد. گزارش شده است جانشینی کاتیون‌های در مکان A می‌تواند خواص سرامیک‌های BLSFs را بهبود دهد. لوادو و استاچیوتی به بررسی استفاده همزمان از دوپنت‌های Fe^{3+} و Nb^{5+} بر خواص سرامیک BIT با فرمول $Bi_4Ti_{3-x}(Nb_{0.5}Fe_{0.5})_xO_{12}$ پرداختند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که با استفاده از این افزودنی‌ها وابستگی خواص دی‌الکتریک به فرکانس در دمای اتاق برای سرامیک BIT کاهش می‌یابد و هم‌چنین مقدار ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک به شدت وابسته به مقدار دوپنت‌ها خواهد بود [۹]. استفاده همزمان از دوپنت‌های کاتیون گروه لانتانوم (مانند Er^{3+} ، Nd^{3+} ، Ho^{3+}) و کاتیون فلز قلیایی (مانند Na^+ ، K^+ ، Li^+) اثر بیش‌تری در بهبود خواص BLSFs نشان می‌دهد [۱۰، ۱۱]. گزارش شده است جانشینی کاتیون‌های (Ce، Nd) به جای Bi در ساختار BLSFs از طریق جلوگیری از تبخیر Bi و ایجاد عیوب ساختاری منجر به افزایش خواص پیزوالکتریک می‌شود [۱۰]. خواص سرامیک‌های BIT می‌تواند با جانشینی دوپنت‌ها در مکان A و مکان B بهبود یابد [۱۲، ۱۳]. دوپنت‌ها می‌توانند به

سرب (BLSFs) با دمای کوری بالا ($675^\circ C$) است [۱]. فرمول شیمیایی گروه BLSFs به فرم $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{n-1}BnO_{3n+1})^{2-}$ است و ساختار آن‌ها متشکل از واحدهای شبه پروسکایت $(A_{n-1}BnO_{3n+1})^{2-}$ و لایه‌های $(Bi_2O_2)^{2+}$ در امتداد محور C هستند. در اینجا A یون فلزی تک، دو یا سه ظرفیتی با عدد همسایگی ۱۲ و B یون فلزی چهار، پنج یا شش ظرفیتی با عدد همسایگی ۶ است و n یک عدد صحیح که بیانگر تعداد ساختارهای هشت‌وجهی (اکتاهدردال) BO_6 در $(A_{n-1}BnO_{3n+1})^{2-}$ که بین لایه‌های $(Bi_2O_2)^{2+}$ قرار می‌گیرند [۲، ۳].

اکسیدهای BLSF، ثابت دی‌الکتریک کم، استحکام شکست دی‌الکتریک بالا، دمای کوری بالا، ضریب دمایی پاسخ فرکانس کم، ناهمسانگردی شدید و نرخ پیرشوندگی کم از خود نشان می‌دهند. این ویژگی‌ها کاربرد اکسیدهای BLSF را به عنوان مواد پیزوالکتریک در دماهای بالا و فرکانس‌های بالا فراهم می‌کند [۲، ۴]. اکسیدهای BLSF به سختی قطبی می‌شوند بنابراین خواص پیزوالکتریک ضعیفی دارند [۵، ۶]. مواد BLSFs به دلیل قابلیت استفاده آن‌ها در حافظه‌های پذیرش تصادفی فروالکتریک (NvRAMs) به شدت مورد توجه قرار گرفتند [۷]. BIT یکی از ساده‌ترین ترکیبات خانواده BLSF با پتانسیل بالا برای کاربرد در صنعت الکترونیک است [۸]. هم‌چنین این ماده در گسترش آنتن‌ها و NvRAMs کاربرد زیادی دارد. BIT در مقایسه با مواد فروالکتریک دیگر مانند $BaTiO_3$ و $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ ، دمای کوری بالایی دارد که این ویژگی کاربرد آن را برای رنج دمایی وسیع فراهم خواهد کرد [۹]. در سال‌های اخیر، روش‌هایی برای بهبود خواص سرامیک



BIT مقایسه گردید. هم‌چنین مقدار بهینه افزودنی Nb_2O_5 نیز تعیین شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

پودر BIT با روش واکنش حالت جامد سنتز گردید. Bi_2O_3 (با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد)، TiO_2 (با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد) و Nb_2O_5 (با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد) به‌عنوان مواد اولیه در این پژوهش استفاده شدند. بر اساس فرمول شیمیایی $BIT (Bi_4Ti_3O_{12})$ ، اکسید تیتانیوم و اکسید بیسموت مورد نیاز توزین و در محیط اتانول با استفاده از گلوله‌های آلومینایی در آسیاب سیاره‌ای به مدت ۶ ساعت مخلوط شدند. بعد از خشک‌کردن دوغاب در آون، پودر حاصل برای دستیابی به فاز BIT در دمای $850^\circ C$ به مدت ۳ ساعت کلسینه گردید. به پودر سنتز شده مقادیر ۰/۳، ۰/۶ و ۱/۲ درصد مولی Nb_2O_5 اضافه گردید (نمونه‌ها به صورت BIT-Nb0.3، BIT-Nb0.6 و BIT-Nb1.2 نامگذاری می‌شوند). به این منظور از آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۴ ساعت محیط اتانول و گلوله‌های آلومینایی با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به ۱ استفاده گردید. پودر حاصل بعد از گرانوله‌کردن، به صورت دیسک‌هایی با قطر ۱۰ mm و ضخامت ۲ mm با دستگاه پرس هیدرولیک تک محوره با فشار ۲۰۰ MPa پرس گردید. بر روی نمونه‌ها در دمای $1075^\circ C$ به مدت ۲ ساعت با سرعت حرارت‌دهی $5^\circ C/min$ عملیات تفجوشی انجام گرفت [۱۹].

چگالی نمونه‌های تفجوشی شده با استفاده از روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. ترکیب فازی و ساختار کریستالی نمونه‌ها با دستگاه پراش ایکس مدل

صورت مؤثر نشت جریان را کاهش و خواص فروالکتریک را بهبود دهند. تأثیر دوپنت‌هایی از قبیل La_2O_3 ، GeO_2 ، V_2O_5 و Sm_2O_3 بر خواص سرامیک‌های BIT مورد بررسی قرار گرفتند [۱۴]. جایگزینی V^{5+} به جای Ti^{4+} ، خواص دی الکتریک، فروالکتریک و پلاریزاسیون باقی مانده سرامیک‌های BIT را بهبود داد [۱۵]. دوپنت‌های دهنده ظرفیت بالا از قبیل W^{6+} و Ta^{5+} برای کاهش هدایت الکتریکی سرامیک‌های BIT از طریق کاهش غلظت جاهای خالی اکسیژن استفاده می‌شوند [۱۶، ۱۷].

سی و همکارانش تأثیر استفاده همزمان از دوپنت‌های Mn^{3+} و Nb^{5+} بر خواص BIT با فرمول $Bi_4Ti_{3-x}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xO_{12}$ بررسی نمودند و گزارش کردند استفاده از این افزودنی‌ها منجر به افزایش دمای کوری و هم‌چنین بهبود خواص پیزوالکتریک سرامیک‌های BIT می‌گردد که به کاهش غلظت جاهای خالی اکسیژن و کاهش هدایت الکتریکی نسبت داده شد [۱۸].

در تحقیقات انجام شده تأثیر دوپنت‌ها در حین سنتز پودر مورد بررسی گسترده‌ای قرار گرفته است و در مورد استفاده از افزودنی بعد از سنتز پودر برای بهبود خواص سرامیک BIT مطالعات خیلی کمی وجود دارد. در این تحقیق تأثیر اکسید نیوبیوم (Nb_2O_5) با نقش افزودنی بر خواص سرامیک BIT بررسی می‌شود. به این منظور پودر BIT با روش حالت جامد سنتز و سپس مقادیر ۰/۳، ۱/۶ و ۱/۲ درصد مولی Nb_2O_5 به پودر سنتز شده اضافه گردید. خواص سرامیک BIT شامل چگالی، فازها، ریز ساختار و خواص دی الکتریک در حضور افزودنی Nb_2O_5 بررسی و با خواص اندازه‌گیری شده سرامیک



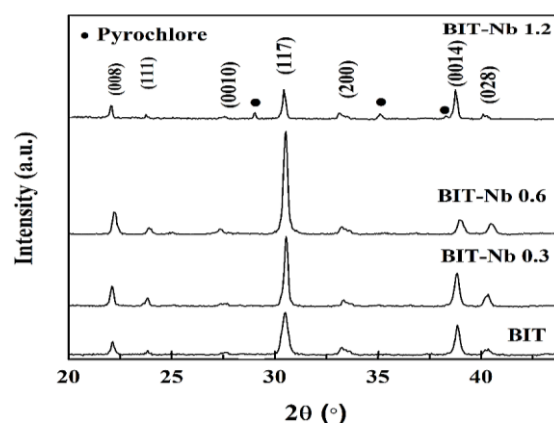
در الگو پراش مربوط به نمونه Nb1.2 - BIT پیک‌های فاز ثانویه مشاهده می‌شود که این پیک‌ها مربوط به فاز $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ هستند، فاز $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ پیروکلرو مکعبی است که در ترکیبات BIT گزارش می‌گردد [۹، ۱۹]. پیک مربوط به صفحات (۱۱۷) بیش‌ترین شدت را نشان می‌دهد که بیانگر ساختار لایه‌ای ترکیبات BIT است. این پیک شارپ هم چنین بیانگر تک فاز اورتورمییک با بلورینگی بالا است [۱۱، ۱۵]. در نمونه Nb0.6 - BIT پیک (۱۱۷) بیش‌ترین شدت را نسبت به نمونه‌های دیگر دارد و شدت این پیک در نمونه Nb1.2 - BIT کاهش چشمگیری یافته است. گزارش شده است که در سرامیک‌های BIT، یون Ti^{4+} (با شعاع یونی 0.605 \AA) در مکان B شبه پروسکایت می‌تواند با یون‌های فلزی با شعاع یونی بین 0.58 \AA تا 0.65 \AA جایگزین گردد. با توجه به شعاع یونی Nb^{5+} (0.645 \AA) امکان جایگزینی این یون به جای Ti^{4+} در ساختار BIT خواهد بود. بنابراین امکان ورود Nb^{5+} در شبکه کریستالی BIT و تشکیل محلول جامد وجود دارد [۱۸]. وجود فاز $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ در سرامیک BIT وقتی درصد افزودنی‌ها افزایش می‌یابد، توسط دیگر محققان نیز گزارش شده است. یکی از دلایل تشکیل این فاز، جایگزینی یون Ti^{4+} با یون‌های افزودنی و خروج یون Ti^{4+} از شبکه کریستالی و در نتیجه تشکیل فاز $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ عنوان شده است [۹، ۱۶].

در شکل ۲ تغییرات چگالی نسبی نمونه‌های تفجوشی شده برحسب درصد مولی Nb_2O_5 آورده شده است. نمونه BIT چگالی پایین حدود ۹۴ درصد را نشان می‌دهد. به طور کلی دستیابی به چگالی مناسب در طی تفجوشی سرامیک‌های BIT دشوار است. در این سرامیک‌ها، به دلیل فشار بخار

Asenware AW-XDM 300 با اشعه ($\lambda = 1/542 \text{ \AA}$) Cu-ka بررسی گردید. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مدل (FEG, FEI QUANTA ۴۵۰) برای مطالعه ریزساختار نمونه‌ها استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریک، ابتدا نمونه‌ها برای دستیابی به سطحی صاف پولیش و سپس با چسب نقره پوشش داده شدند. ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها با دستگاه (LCR-meter (Model OCT1010) تعیین گردید. چگالی و خواص دی‌الکتریک برای سه نمونه اندازه‌گیری و نتیجه به صورت میانگین گزارش گردید.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های تفجوشی شده را نشان می‌دهد. پیک‌های اصلی تفرق در نمونه‌ها مطابق با الگوی مرجع با کد JCPDS No 35-0795 هستند. در نمونه‌های BIT، BIT - Nb0.3 و BIT - Nb0.6 هیچ‌گونه فاز ثانویه و ناخالصی مشاهده نمی‌شود. بنابراین در این نمونه‌ها تک‌فاز $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ با ساختار اورتورمییک شناسایی گردید [۱، ۱۵].



شکل ۱- الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های تفجوشی شده با درصد متفاوت Nb_2O_5

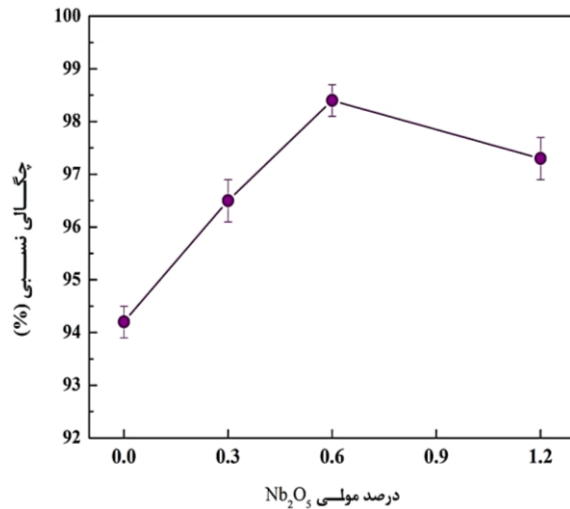


BIT در حضور افزودنی‌های مخصوصا افزودنی‌های دهنده اشاره شده است کاهش تبخیر اکسید بیسموت در طی تف جوشی و افزایش نیروی محرکه چگالش و در نتیجه دست یابی به چگالی بالاتر ذکر شده است [۱۰]. در شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌های مختلف نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزودنی Nb_2O_5 تأثیر چشمگیری بر ریزساختار سرامیک BIT دارد. ریزساختار بشقابی شکل مشخصه سرامیک‌های BLSFs لایه‌ای است [۹، ۱۴].

شکل ۴ تغییرات اندازه متوسط دانه نمونه‌ها بر حسب درصد مولی Nb_2O_5 را نشان می‌دهد. با افزودن مقدار کم Nb_2O_5 اندازه دانه سرامیک BIT افزایش یافت و رشد دانه قابل توجهی در نمونه $Nb_0.6$ - BIT ملاحظه گردید. با افزایش مقدار Nb_2O_5 به $1/2$ درصد مولی، اندازه دانه در نمونه $Nb_1.2$ - BIT کاهش چشمگیری یافت و همچنین در این نمونه شکل دانه‌ها نیز از حالت بشقابی خارج و به حالت مکعبی و پنج ضلعی تبدیل شده است. با افزایش مقدار افزودنی این امکان وجود دارد که افزودنی با قرارگیری در مرزهای دانه یا ایجاد فاز ثانویه در مرزهای دانه منجر به کاهش قابلیت تحرک مرزدانه و در نتیجه جلوگیری از رشد دانه و تغییر شکل دانه‌ها نیز گردد [۱۰، ۱۷، ۲۲].

همان‌گونه که در مقدمه اشاره شد، ساختار سرامیک‌های BIT به صورت لایه‌ای است که این ساختار لایه‌ای در نتایج XRD با ایجاد پیک شارپ (۱۱۷) و در تصاویر SEM با ساختار بشقابی شکل مشخص می‌گردد که نشان‌دهنده سرعت رشد متفاوت دانه‌ها در جهات کریستالی مختلف است.

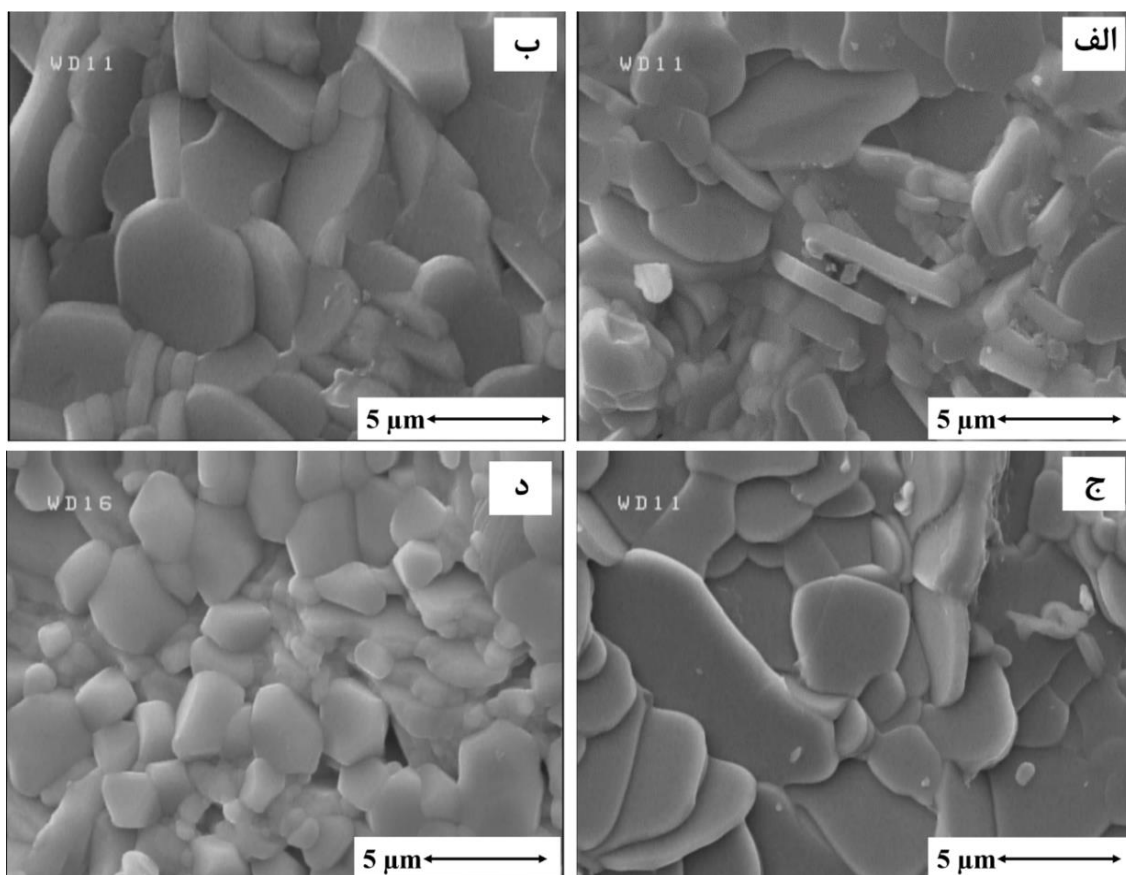
بالای اکسید بیسموت، در طی تف جوشی این اکسید تبخیر و منجر به چگالش ضعیف خواهد شد [۲۰، ۲۱].



شکل ۲- تغییرات چگالی نسبی نمونه‌های تف جوشی شده بر حسب درصد مولی Nb_2O_5 .

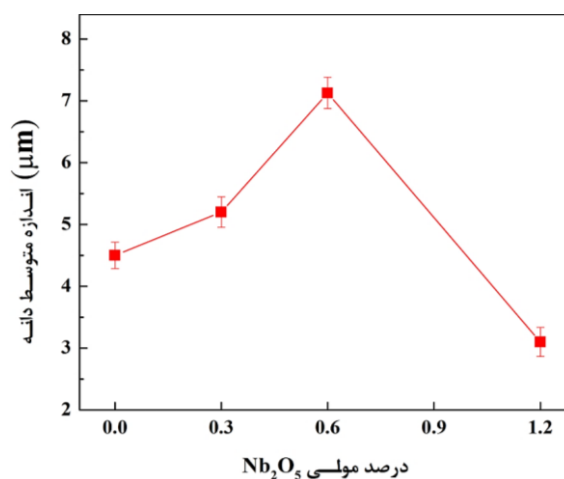
طبق نتایج شکل ۲، استفاده از افزودنی Nb_2O_5 منجر به بهبود قابل توجهی در چگالی سرامیک BIT گردیده است. بیشترین مقدار چگالی برای نمونه $Nb_0.6$ - BIT به مقدار ۹۸/۴ درصد حاصل شد. به طور کلی افزودنی‌ها از طریق مکانیسم‌های مختلفی از جمله تف جوشی فاز مایع، ایجاد عیوب ساختاری و افزایش نیروی محرکه چگالش می‌توانند منجر به بهبود رفتار چگالش سرامیک‌ها در طی تف جوشی و در نتیجه افزایش چگالی گردند [۲۲].

در مورد برخی از افزودنی‌ها با ظرفیت بالا در سرامیک BIT اشاره شده است که می‌توانند از طریق کاهش تبخیر اکسید بیسموت در طی تف جوشی منجر به بهبود چگالش شوند [۱۰]. با توجه به نقطه ذوب بالای Nb_2O_5 (حدود $1510^{\circ}C$)، امکان تشکیل فاز مذاب در طی تف جوشی نخواهد بود. مکانیسمی که برای بهبود چگالش در سرامیک



شکل ۳- تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌های مختلف الف) BIT، ب) BIT - Nb0.3، ج) BIT - Nb0.6 و د) BIT - Nb1.2

بشقابی به مکعبی تغییر کرده است که این تغییر در ریزساختار در شدت پیک (۱۱۷) نیز تاثیر داشته است و مطابق شکل ۱ منجر به کاهش شدید در شدت پیک (۱۱۷) شده است. همچنین حضور فاز پیروکلرو مکعبی $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ در سرامیک‌های BIT علاوه بر مشخص شدن در نتایج XRD، در تصاویر SEM نیز به دلیل شکل دانه‌های مکعبی، باعث تغییر از ساختار بشقابی به مکعبی می‌گردد [۵، ۹]. ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها اندازه‌گیری شده در فرکانس ۱۰۰ Hz بر حسب درصد مولی Nb_2O_5 در شکل ۵ نشان داده شده است. طبق نتایج استفاده از کمک زینتر Nb_2O_5 تا مقدار ۰/۶ درصد مولی منجر به بهبود قابل



شکل ۴- تغییرات اندازه متوسط دانه نمونه‌ها بر حسب درصد مولی Nb_2O_5 .

در نمونه BIT - Nb 1.2 ریزساختار از حالت لایه‌ای و

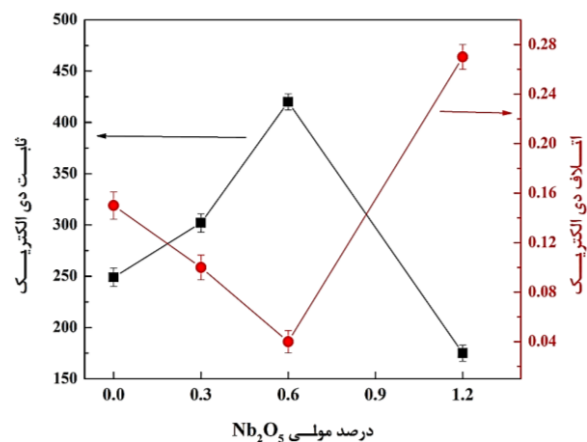


سرامیک دی الکتریک می تواند منجر به حرکت راحت تر دومین ها به دلیل مقاومت کم تر دیواره دومین ها و همچنین کاهش هدایت الکتریکی دانه و مرز دانه و در نتیجه بهبود در خواص دی الکتریک گردد [۲۴، ۲۵]. کاهش شدید در مقدار ثابت دی الکتریک و افزایش شدید در مقدار اتلاف دی الکتریک نمونه BIT - Nb1.2 را می توان به اندازه دانه ریز و وجود فاز پیروکلرو مکعبی در آن نسبت داد.

شکل ۶ وابستگی ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک سرامیک BIT به اندازه دانه را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود یک رابطه خطی با ضریب تطابق بالا بین ثابت دی الکتریک با اندازه دانه می تواند وجود داشته باشد. طبق شکل ۶ ب، ارتباط به دست آمده بین اتلاف دی الکتریک و اندازه دانه به صورت تابع نمایی است که می تواند بیانگر وابستگی شدیدتر اتلاف دی الکتریک به اندازه دانه در نظر گرفت. وابستگی شدید اتلاف دی الکتریک به اندازه دانه با نتایج محققان دیگر مطابقت دارد، این که مقدار اتلاف دی الکتریک در سرامیک دی الکتریک با ریزساختار ریزدانه به شدت افزایش می یابد [۲۵]. گزارش شده است با کاهش اندازه دانه ها و افزایش کسر حجمی مرزهای دانه، ضخامت لایه تهی^۱ مرزهای دانه افزایش می یابد که با افزایش ضخامت این لایه ها اتلاف دی الکتریک افزایش خواهد یافت [۲۵].

در شکل ۷ تغییرات ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک نمونه های BIT - Nb0.6 و BIT اندازه گیری شده در محدوده فرکانس ۱۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز در دمای اتاق را

توجه خواص دی الکتریک سرامیک BIT شده است. نمونه BIT - Nb0.6 بیش ترین مقدار ثابت دی الکتریک و کم ترین مقدار اتلاف دی الکتریک را دارد. بهبود در خواص دی الکتریک را می توان به چگالی بالاتر و اندازه دانه بزرگ تر نمونه ها نسبت داد.



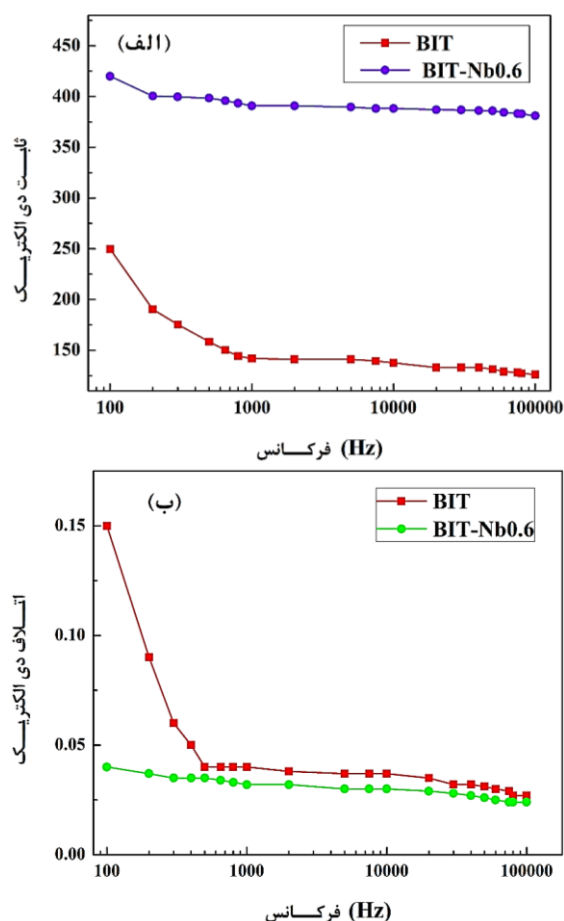
شکل ۵- تغییرات ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک نمونه ها بر حسب درصد مولی Nb₂O₅.

گزارش شده است که سرامیک BIT هدایت مخلوط از نوع هدایت یونی اکسیژن و هدایت الکتریکی حفره نشان می دهد [۱۸، ۲۱]. با جایگزینی کاتیون پنج ظرفیتی Nb⁵⁺ به جای کاتیون چهار ظرفیتی Ti⁴⁺، برای حفظ خنثایی الکتریکی مقدار عیوب جای خالی اکسیژن و حفره های الکترونی کاهش می یابد. با کاهش مقدار عوامل الکتریکی، هدایت الکتریکی سرامیک BIT کاهش و در نتیجه ثابت دی الکتریک افزایش و اتلاف دی الکتریک کاهش خواهد یافت [۹، ۱۷، ۲۰]. همچنین گزارش شده است جایگزینی یون های با ظرفیت بالاتر در مکان Ti⁴⁺ ساختار BIT منجر به کاهش جریان نشتی و در نتیجه بهبود خواص دی الکتریک خواهد شد [۸، ۱۷، ۲۳]. افزایش اندازه دانه

^۱ depletion layer thickness



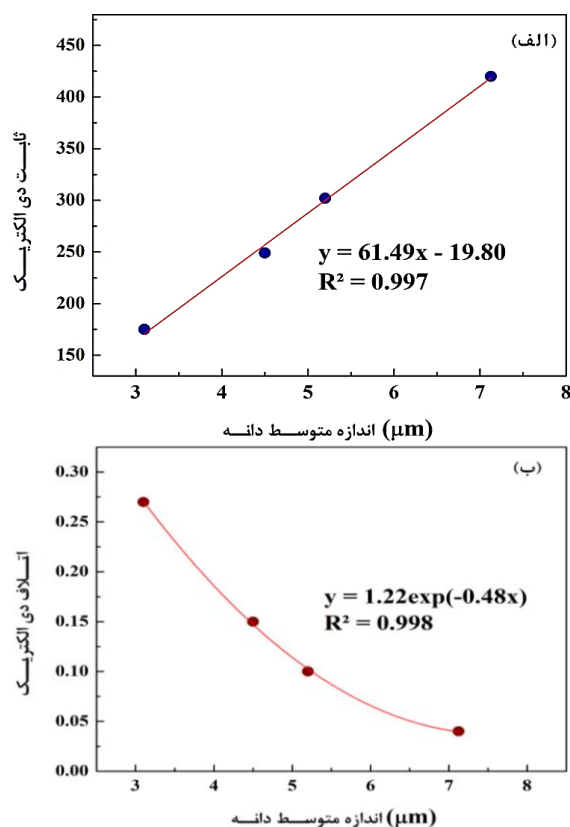
اتلاف دی‌الکتريک با فرکانس به صورت یک خط تقریباً افقی است.



شکل ۷- تغییرات ثابت دی‌الکتريک و اتلاف دی‌الکتريک با فرکانس نمونه‌های BIT و BIT - Nb0.6.

تشکیل دوقطبی‌ها در مواد دی‌الکتريک از طریق مکانیسم‌های پلاریزاسیون صورت می‌گیرد. یکی از این مکانیسم‌ها، پلاریزاسیون بار فضایی است که در مرزهای بین‌دانه‌ای رخ می‌دهد. این نوع پلاریزاسیون در اکثر دی‌الکتريک‌ها در فرکانس‌های پایین ایجاد می‌گردد. در مکانیسم‌های مختلف پلاریزاسیون، اندازه دوقطبی‌ها تشکیل شده در آن‌ها با هم متفاوت است. وقتی سرعت چرخش

نشان می‌دهد. یک پراکندگی در خواص دی‌الکتريک در نمونه BIT در فرکانس‌های پایین مشاهده می‌شود که بیانگر وابستگی خواص دی‌الکتريک به فرکانس سرامیک BIT در فرکانس‌های پایین است. به گونه‌ای که برای نمونه BIT با افزایش فرکانس از ۱۰۰ به ۱۰۰۰ هرتز، مقدار ثابت دی‌الکتريک از ۲۴۹ به ۱۴۰ کاهش یافت. این پراکندگی و وابستگی خواص دی‌الکتريک به فرکانس در نمونه BIT - Nb0.6 به صورت چشمگیری کاهش یافته است.



شکل ۶- وابستگی ثابت دی‌الکتريک (الف) و اتلاف دی‌الکتريک (ب) سرامیک BIT به اندازه دانه.

برای نمونه BIT - Nb0.6 با افزایش فرکانس از ۱۰۰ به ۱۰۰۰ هرتز، مقدار ثابت دی‌الکتريک از ۴۲۰ به ۳۹۴ کاهش یافت. در نمونه BIT - Nb0.6 تغییرات ثابت دی‌الکتريک و



- ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) ceramic prepared by sol-gel synthesis and solid state reaction method with varying sintering temperature", *Solid State Ionics*, Vol. 334, pp.21-28, 2019.
- [2] Q. Wang, C.M. Wang, J.F. Wang, and S. Zhang, "High performance Aurivillius-type bismuth titanate niobate ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$) piezoelectric ceramics for high temperature applications", *Ceramics International*, Vol. 42, pp.6993-7000, 2016.
- [3] D. Thomazini, M.W. Gelfuso, and J.A. Eiras, "Microwave assisted hydrothermal synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanopowders from oxide as raw materials", *Powder technology*, Vol. 222, pp.139-142, 2012.
- [4] Z.P. Cao, C.M. Wang, T.L. Zhao, S.L. Yu, H.Z. Wu, Y.M. Wang, Q. Wang, Y. Liang, Y.N. Wei, Y. Zhang, and Y. Liu, "Piezoelectric properties and thermal stabilities of strontium bismuth titanate ($\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)", *Ceramics International*, Vol. 41, pp.13974-13982, 2015 .
- [5] D. Jiang, Z. Zhou, R. Liang, and X. Dong, "Highly orientated $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ piezoceramics prepared by pressureless sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 41, pp.1244-1250, 2021.
- [6] Z.L. Guo, C.M. Wang, T.L. Zhao, S.L. Yu, and Z.P. Cao, "Piezoelectric properties and thermal stabilities of cobalt-modified potassium bismuth titanate", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 140, pp.260-265, 2013 .
- [7] S.K. Badge, and A.V. Deshpande, "Effect of pressure of pelletization on dielectric properties of Bismuth Titanate prepared by sol-gel synthesis", *Advanced Powder Technology*, Vol. 29, pp.555-562, 2018.
- [8] S. Xie, J. Xu, Y. Chen, L. Jiang, Z. Tan, R. Nie, Q. Xu, Q. Wang, and J. Zhu, "Poling effect and sintering temperature dependence on fracture strength and fatigue properties of bismuth titanate based piezoceramics", *Ceramics*

میدان بیش‌تر از سرعت حرکت دوقطبی گردد (در فرکانس‌های بالا)، آن مکانیسم پلاریزاسیون غیرفعال می‌گردد. پس با افزایش فرکانس، مکانیسم‌های پلاریزاسیون کاهش و مقدار ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه اندازه دوقطبی‌ها در پلاریزاسیون بار فضایی نسبت به موارد دیگر بزرگ‌تر است و در فرکانس‌های پایین فعال هستند، بنابراین در فرکانس‌های پایین، وابستگی خواص دی‌الکتریک به فرکانس‌ها می‌تواند به پلاریزاسیون بار فضایی نسبت داده شود. گزارش شده است در سرامیک BIT حضور افزودنی‌ها از طریق کاهش عوامل هدایت الکتریکی مانند جاهای خالی اکسیژن باعث وابستگی کم‌تر خواص دی‌الکتریکی به فرکانس خواهد شد [۱۰، ۱۱].

۴- نتیجه‌گیری

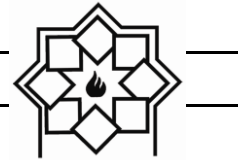
نتایج این تحقیق نشان داد که Nb_2O_5 به عنوان یک افزودنی تأثیر زیادی بر ریزساختار و خواص سرامیک تیتانات بیسموت دارد و تأثیر آن به مقدار Nb_2O_5 بستگی خواهد داشت. استفاده از Nb_2O_5 به مقدار ۰/۶ درصد مولی باعث بهبود قابل توجهی در خواص دی‌الکتریک سرامیک تیتانات بیسموت گردید به گونه‌ای که اتلاف دی‌الکتریک از مقدار ۰/۱۵ به ۰/۰۴ کاهش یافت. با افزایش مقدار Nb_2O_5 به ۱/۲ درصد مولی افت شدید در خواص دی‌الکتریک BIT ایجاد شد که می‌توان به اندازه دانه کوچک‌تر ریزساختار آن و وجود فاز ثانویه پیروکلرو مکعبی نسبت داده شود.

مراجع

- [1] S.K. Badge, and A.V. Deshpande, "Study of dielectric and ferroelectric properties of Bismuth Titanate



- abnormality and ferroelectric asymmetry in W/Cr co-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics based on the effect of defect dipoles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 696, pp.746-753, 2017.
- [17] J. Hou, R.V. Kumar, Y. Qu, and D. Krsmanovic, "B-site doping effect on electrical properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ceramics", *Scripta Materialia*, Vol. 61(6), pp.664-667, 2009.
- [18] X. Xie, Z. Zhou, R. Liang, and X. Dong, "Significantly enhanced piezoelectric performance in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based high-temperature piezoceramics via oxygen vacancy defects tailoring", *Journal of Materiomics*, Vol. 7(1), pp.59-68, 2021.
- [19] H. Ahmadimoghadam, and M. Maleki Shahraki, "The effect of sintering parameters on the microstructure and dielectric properties of bismuth titanate", *Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering*. Vol. 9 (2), pp. 9-20, 2020.
- [20] D.P. Shih, A. Aguadero, and S.J. Skinner, "Improvement of ionic conductivity in A-site lithium doped sodium bismuth titanate", *Solid State Ionics*, Vol. 317, pp.32-38, 2018.
- [21] Y. Chen, Z. Pen, Q. Wang, and J. Zhu, "Crystalline structure, ferroelectric properties, and electrical conduction characteristics of W/Cr co-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 612, pp.120-125, 2014.
- [22] M. Barsoum and M.W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, CRC press, 2002 .
- [23] M. Villegas, T. Jardiel, A.C. Caballero, and J.F. Fernandez, "Electrical properties of bismuth titanate based ceramics with secondary phases", *Journal of electroceramics*, Vol. 13, pp.543-548, 2004.
- [24] J.W. Lee, and J.H. Koh, "Grain size effects on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics for supercapacitor applications", *Ceramics International*, Vol. 41(9), pp.10442-10447, 2015.
- International, Vol. 44(16), pp.20432-20440, 2018.
- [9] C. Lavado, and M.G. Stachiotti, " $\text{Fe}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ co-doping effects on the properties of Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 731, pp.914-919, 2018.
- [10] L. Sheng, X. Du, Q. Chao, P. Zheng, W. Bai, L. Li, F. Wen, W. Wu, and L. Zheng, "Enhanced electrical properties in Nd and Ce co-doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ high temperature piezoceramics", *Ceramics International*, Vol. 44, pp.18316-18321, 2018.
- [11] R. Bokolia, O.P. Thakur, V.K. Rai, S.K. Sharma, and K.J.C.I. Sreenivas, "Dielectric, ferroelectric and photoluminescence properties of Er^{3+} doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics", *Ceramics International*, Vol. 41(4), pp.6055-6066, 2015 .
- [12] R. Bhattacharyya, and S. Omar, S., "Electrical conductivity study of B-site Ga doped non-stoichiometric sodium bismuth titanate ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 746, pp.54-61, 2018 .
- [13] F. Yang, P. Wu, and D.C. Sinclair, "Enhanced bulk conductivity of A-site divalent acceptor-doped non-stoichiometric sodium bismuth titanate", *Solid State Ionics*, Vol. 299, pp.38-45, 2017 .
- [14] O. Subohi, C.R. Bowen, M.M. Malik, and R. Kurchania, "Dielectric spectroscopy and ferroelectric properties of magnesium modified bismuth titanate ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 688, pp.27-36, 2016 .
- [15] S.K. Badge, and A.V. Deshpande, "Effect of vanadium doping on structural, dielectric and ferroelectric properties of bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) ceramics", *Ceramics International*, Vol. 45, pp.15307-15313, 2019.
- [16] Y. Chen, S. Xie, H. Wang, Q. Chen, Q. Wang, J. Zhu, and Z. Guan, "Dielectric



- [25] Q. Zhang, J. Zhai, B. Shen, H. Zhang, and X. Yao, "Grain size effects on dielectric properties of barium strontium titanate composite ceramics," *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, pp. 973–977, 2013.

Investigation the Effect of Niobium Oxide Additive on the Dielectric Properties of Bismuth Titanate

Fatemeh Alidoosti Shahraki, Hajar Ahmadi Moghadam*

**Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University,
Shahrekord, Iran.**

*hajar.ahmadi@sku.ac.ir

Abstract: In the present project, the use of scarp electronic components in the synthesis of Bismuth titanate ceramic has been attracted as a lead-free ferroelectric due to its high Curie temperature in high temperature applications as well as high frequency applications. In this study, the effect of niobium oxide as an additive on the microstructure and dielectric properties of bismuth titanate ceramic was investigated. For this purpose, niobium oxide was added to bismuth titanate, synthesized by the solid state method, in the amounts of 0.3, 0.6 and 1.2 mole %. The results showed that niobium oxide has a significant effect on the microstructure and dielectric properties of bismuth titanate ceramic. The addition of niobium oxide improved the density and the densification of bismuth titanate ceramics. For a sample containing mole % of niobium oxide, the highest density was obtained at 98% of the theoretical density. The amount of 0.6 mole % of niobium oxide is reported as the optimal value. In this sample, the highest dielectric constant (420) and the least amount of dielectric loss (0.04) were obtained. Also, the dependence of the dielectric properties of this sample on the frequency was less than bismuth titanate. Improvements in the dielectric properties of bismuth titanate can be attributed to grain growth and higher density by the addition of niobium oxide additive. The results of this study show that the grain size of bismuth titanate ceramic will have a significant effect on dielectric constant and dielectric loss.

Keywords: Bismuth titanate, Niobium Oxide, Microstructure, Dielectric constant, Dielectric loss.

سنتز و بررسی خواص نانو پودر کامپوزیتی ZrC-ZrB₂-SiC

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مصطفی کارگر^۱، مه‌ری مشهدی^{۲*}

^۱ فارغ‌التحصیل مقطع کارشناسی ارشد رشته مواد مرکب، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

^۲ دانشیار، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

*me_mashadi@yahoo.com

چکیده:

در این تحقیق پودر نانو کامپوزیتی ZrC-ZrB₂-SiC به روش احیای کربوترمال و بوروکربوترمال سنتز شد. ابتدا سیلیکات زیرکونیوم به مدت چهار ساعت آسیاب شد. سپس هشت ترکیب از اختلاط مواد اولیه تهیه شد. در نهایت نمونه‌ها در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت تحت پیرولیز و سپس در ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه تحت اتمسفر آرگون مورد عملیات حرارتی قرار گرفتند. برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. بررسی نتایج آزمون XRD نشان‌دهنده حضور دوفاز ZrC و SiC و عدم حضور فاز ZrB₂ به دلیل بخار شدن بور بود. مشخص شد، با افزایش نسبت مولی تا سه برابر مقدار مول اکسید بور هم باعث تشکیل فاز ZrB₂ نمی‌شود. در نمونه حاوی چهار برابر مقدار مول اکسید بور، فاز ZrB₂ به وجود آمد که علاوه بر آن، حضور فاز نامطلوب ZrO₂ هم مشاهده شد. با افزایش نسبت مولی اکسید بور تا هشت برابر مول، میزان فاز ZrB₂ و ZrO₂ هردو افزایش می‌یابند. در نهایت مشخص شد که بهینه پودر با توجه به میزان فاز نامطلوب ZrO₂ نمونه پودر حاوی چهار مول اکسید بور می‌باشد. با استفاده از نرم‌افزار Anix مشخص شد که اندازه بلورک پودر بهینه برای ZrC-ZrB₂-SiC به ترتیب ۵۱، ۶۰ و ۳۰ نانومتر می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ آبان ۱۳۹۹

پذیرش: ۰۷ بهمن ۱۳۹۹

صفحه ۳۶ تا صفحه ۴۷

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

سنتز پودر، نانو کامپوزیت، دی‌بورید

زیرکونیوم، کاربید زیرکونیوم

20.1001.1.23222352.1400.10.0.5.8

کد DOR:

۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، مقاومت الکتریکی خوب در دمای

بالاتر از ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد همراه با پایداری شیمیایی

بیش از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تعریف شده است [۱-۳].

دی‌بورید زیرکونیوم یکی از پایدارترین سرامیک‌های فوق

دمابالا است که در آن پیوندهای Zr-B و B-B مسئول دمای

ذوب بالا و سختی بسیار زیاد آن است [۴-۶]. این سرامیک

بالاترین نقطه ذوب را در بین بوریدهای فلزی گروه چهارم

جدول تناوبی دارد و در میان سرامیک‌های فوق دما بالا

۱- مقدمه:

در چند سال گذشته، تلاش برای توسعه وسایل نقلیه

هوافضایی، هایپرسونیک و ورود مجدد به اتمسفر منجر به

افزایش قابل توجهی به سرامیک‌های فوق دما بالا

(UHTCs^۱) شده است. این نوع مواد با دمای ذوب بالاتر از

^۱ Ultra High Temperature Ceramic



یک کمک تفجوشی و تقویت کننده نیز به سرامیک‌های بر پایه ZrB_2 اضافه شود [۲۱].

نایی و همکاران [۲۲] کامپوزیت متراکم ZrB_2-ZrC را با روش SPS و با استفاده از پودرهای دی‌بورید زیرکونیوم، زیرکونیوم و گرافیت سینتر کردند. به این صورت که همزمان با سینتر، سنتز ZrC نیز انجام می‌شود و منجر به تشکیل کامپوزیت ZrB_2-ZrC با دانسیته بالا می‌شود.

لی و همکاران [۲۳] کامپوزیت $SiCw-ZrC-ZrB_2$ را با واکنش شیمیایی فنول، پارافورمالدهید، اکسی کلرید زیرکونیوم، اسید بوریک و تتراتیل اورتوسیلیکات سنتز کردند.

ژانگ و همکاران [۲۴] نیز مکانیسم سنتز درجای کامپوزیت های $ZrC-ZrB_2/Cu$ تهیه شده به روش ریخته‌گری SHS را مورد مطالعه قرار دادند.

در سرامیک‌های چندفازی، یک فاز معمولاً با فازهای دیگر احاطه شده است. بنابراین دانه‌های فازهای مختلف با نرخ مناسب با هم رشد می‌کنند. به عبارت دیگر دانه‌های ZrC یا SiC توسط دوفاز دیگر محدود شده بودند که با آنچه در سرامیک‌های دوفازی رخ می‌دهد متفاوت است. این اولین دلیل بود که ZrC و SiC رشد دانه یکدیگر را مهار می‌کنند. مسیرهای مربوط به نفوذ و مرزهای بین فاز در سرامیک های سه فازی پیچیده‌تر از سرامیک‌های دوفازی بودند. بنابراین رشد دانه در سرامیک‌های سه‌فازی دشوار خواهد بود. این نشان می‌دهد که افزودن همزمان ZrC و SiC برای به‌دست آوردن یک ساختار همگن و ریز از سرامیک بر پایه ZrB_2 سودمند است [۲۵].

باتوجه به دلایل گفته شده کامپوزیت سه‌جزئی

دارای کم‌ترین چگالی تئوری و مقاومت به اکسیداسیون مناسب که منجر به جلب توجه خاصی به سرامیک‌های بر پایه ZrB_2 در بسیاری از کاربردها به خصوص در مناطقی که نیاز به مقاومت در برابر خوردی، سایش و اکسیداسیون است، مانند الکترودهای دمابالا، بوته‌های مذاب فلزی، سیستم‌های حفاظت حرارتی برای پروازهای ماورای صوت و ... است [۷-۹].

با این حال تفجوشی ZrB_2 نه تنها دشوار است بلکه به خودی خود تمام نیازهای مورد نیاز در مهندسی هوافضا را نمی‌تواند برآورده کند. ZrB_2 در شکل تک‌جزئی خود به دلیل مقاومت ضعیف اکسیداسیون، شکنندگی ذاتی در شرایط شوک حرارتی و محدودیت در قابلیت تفجوشی، برای کاربردهای فوق دمابالا مناسب نیست. در نتیجه معمولاً در ترکیب با سایر سرامیک‌های نسوز استفاده می‌شود [۹-۱۳].

محققان راه‌های زیادی را برای بهبود رفتار تفجوشی سرامیک‌های بر پایه ZrB_2 انجام داده‌اند که می‌توان به استفاده از افزودنی‌هایی مانند ZrN و Si_3N_4, AlN برای سرامیک‌های بر پایه ZrB_2 پرس گرم شده جهت جلوگیری از رشد دانه در دمای بالای تفجوشی اشاره کرد [۱۳-۱۵].

یک روش برای غلبه بر کمبودهای ذکر شده، بهبود میکروساختار و کامپوزیت‌سازی از آن به منظور تولید ترکیبات دی‌بورید زیرکونیوم - سیلیکون کاربید است که نه تنها برای افزایش مقاومت اکسیداسیون مفید است بلکه همچنین می‌تواند باعث بهبود چگالی برای استفاده در کاربردهای دمابالا شود [۱۵-۲۰].

ZrC یکی دیگر از مواد مناسبی است که می‌تواند به عنوان

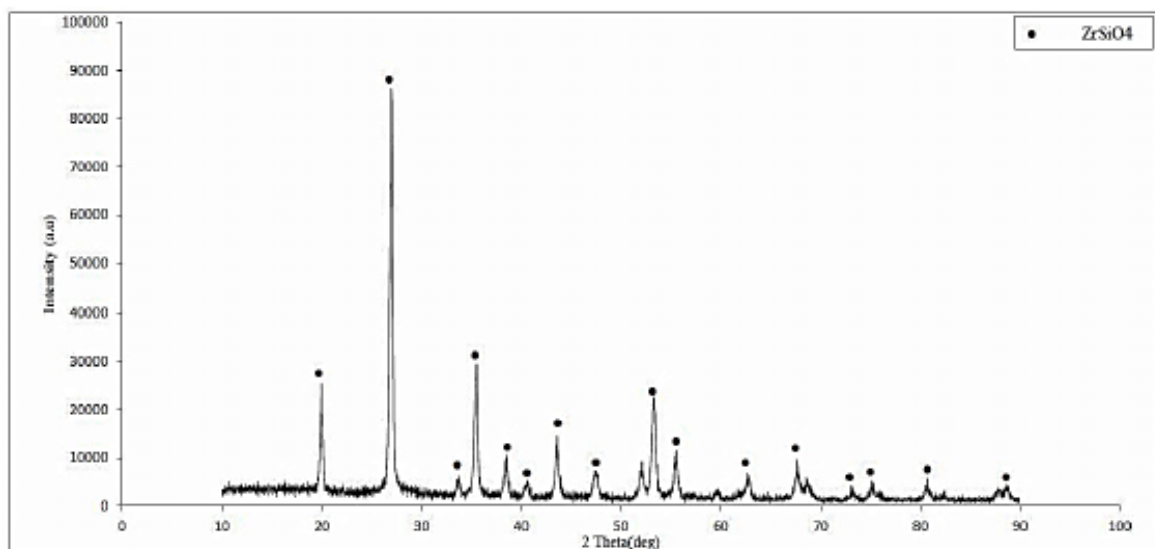


هدف از این تحقیق سنتز و بررسی خواص نانو پودر ZrC-ZrB₂-SiC به روش کربوترمی و بوروکربوترمی برای اولین بار در دنیا است. با سنتز این پودر کامپوزیتی به روش کربوترمال، خطرات ناشی از استفاده از منیزیوم از بین خواهد رفت. همچنین این پودر می تواند در صنایع هوافضا، صنایع دفاعی و به طور کلی در مواردی که نیاز به دما، مقاومت به اکسیداسیون و استحکام بالا باشد، مورد استفاده قرار گیرد.

۲- فعالیت های تجربی

در این تحقیق از پودر سیلیکات زیرکونیوم با ابعاد کم تر از ۳۵ میکرون و با خلوص ۹۷٪ استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) پودر سیلیکات زیرکونیوم در شکل ۱ مشاهده می شود.

ZrB₂-ZrC-SiC نسبت به کامپوزیت های دوجزئی ZrB₂-ZrC و ZrB₂-SiC بهتر می باشد. همچنین روش های متفاوتی مانند احیای کربوترمال، احیای کربوبوروترمال و احیای منیزیوترمی برای سنتز این نوع پودر کامپوزیتی وجود دارد. امامی و همکاران [۲۶] به بررسی اثر روش قوس پلاسما بر سنتز پودر کامپوزیت سه جزیی ZrB₂-ZrC-SiC در مکانیزم سنتز خودپیش رونده دما بالا پرداختند. لی و همکاران [۲۷] سرامیک ZrB₂-ZrC-SiC را از طریق پیش ماده های مایع تهیه شده از پلی زیرکونوکسانسال، اسید بوریک و پلی اتیلین، با استفاده از روش درجا سنتز کردند. در تحقیقات قبلی معمولاً از منیزیوم استفاده شده است که این روش علاوه بر اینکه از لحاظ اقتصادی قابل توجیه نیست، در حین کار خطراتی را نیز به دنبال دارد.



شکل ۱- الگوی XRD پودر سیلیکات زیرکونیوم



آمده در بوته‌های گرافیتی درون کوره جهت انجام فرایند سنتز در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه مورد عملیات حرارتی قرار گرفتند. سپس پودر بهینه سنتز شده در میان ترکیب پودرها توسط آنالیزهای XRD و SEM مشخص شد.

جدول ۱- مقدار اکسید بور اولیه جهت سنتز پودر

کامپوزیتی ZrB₂-ZrC-SiC

کد نمونه	B ₂ O ₃ (mol)
ZBC	۰
ZB1.5C	۱/۵
ZB2C	۲
ZB2.5C	۲/۵
ZB3C	۳
ZB4C	۴
ZB5C	۵
ZB6C	۶
ZB7C	۷
ZB8C	۸

۳- نتایج و بحث

بر اساس جداول و داده‌های ترمودینامیکی، فازی و ریز ساختاری پودر نانو کامپوزیت ZrB₂-ZrC-SiC طبق واکنش استوکیومتری (۱) همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، در دمای حدود ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با تغییرات آنتالپی ۷۷۷/۵۱۸ kcal+ سنتز می‌شود.



برخلاف نتایج ترمودینامیکی، نتایج آنالیز XRD (شکل ۳)

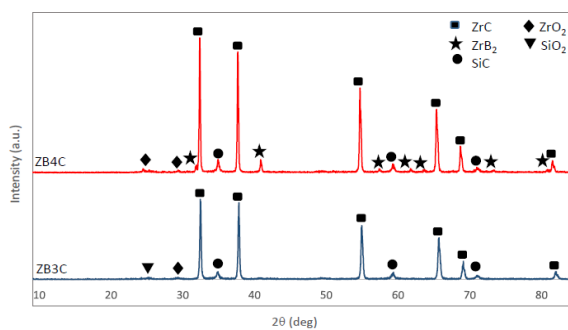
پودر اکسید بور با خلوص ۹۹/۹۹ درصد در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از پودر رزین فنولیک با کربن ۵۰٪ استفاده شد. در این تحقیق برای کاهش اندازه ذرات و ایجاد یک ترکیب همگن از مواد اولیه، آسیابکاری با استفاده از آسیاب ماهواره‌ای امین فناوری پارس استفاده شد. به منظور تهیه یک سوسپانسیون همگن از ذرات از دستگاه همزن مغناطیسی و برای خشک کردن محصول خروجی از خشک کن شیمز استفاده شد. فرایند پیرولیز و سنتز در یک کوره باکسی کنترل اتمسفر مدل XINKYO صورت گرفت. به منظور شناسایی، بررسی و مطالعه فازهای تشکیل شده حین سنتز از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips PW3710 با طول موج Cu K α استفاده شد.

روش کار به این صورت بود که ابتدا به وسیله نرم‌افزار ترمودینامیکی HSC دمای سنتز پودر کامپوزیتی مورد نظر با توجه به مواد اولیه از نظر ترمودینامیکی تخمین زده شد. نحوه استفاده از نرم افزار HSC در تعیین دمای سنتز پودر به این صورت بود که با نوشتن بخش مربوط به واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها، دمایی که در آن انرژی آزاد گیبس واکنش شروع به منفی شدن کرد، به دست آمد. همچنین به این طریق دمای زیر واکنش‌های محتمل نیز به دست آمد و در نهایت دمایی که پودر در آن سنتز خواهد شد، تخمین زده شد.

سپس سیلیکات زیرکونیوم به مدت ۴ ساعت با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه آسیاب شد. سپس یک سوسپانسیون حاوی دو مول سیلیکات زیرکونیوم، رزین و اکسید بور در حلال الکل به صورت مکانیکی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد و درون خشک‌کن قرار گرفت. در نهایت پودرهای به دست



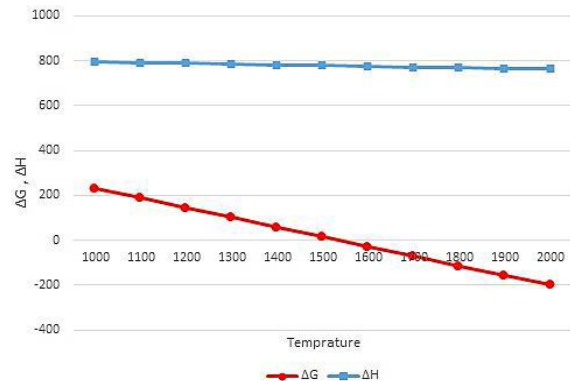
در نهایت مشخص شد که که طبق الگو پراش اشعه ایکس نمونه ZB4C که مقدار ۴ برابر مول B₂O₃ نسبت به مقدار استوکیومتری دارد برای تشکیل فاز ZrB₂ مناسب است. جلالی و همکاران [۲۱] نیز گزارش داده‌اند که هنگامی که مقدار اکسید بور افزایش می‌یابد، آنتالپی واکنش برای سنتز خود احتراقی منفی تر شده و شرایط ترمودینامیکی مناسب‌تر برای واکنش ایجاد می‌شود.



شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاوی ۳ و ۴ مول اکسید بور

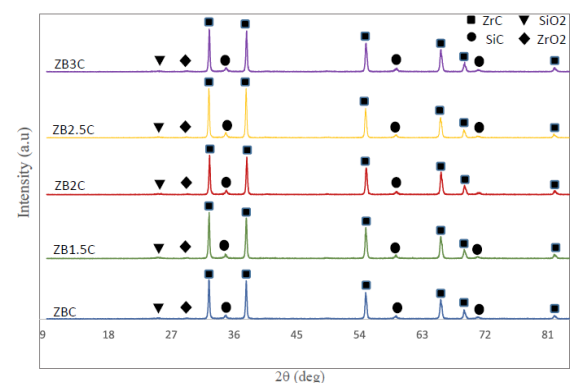
شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاوی ۴ مول اکسید بور و بیش تر را نشان می‌دهد که با افزایش مقدار اکسید بور، پیک‌های مربوط به فاز ZrB₂ از نظر تعداد و شدت افزایش می‌یابد و احتمال تشکیل فاز ZrB₂ قوت می‌گیرد. همچنین با افزایش میزان اکسید بور، تعداد پیک‌های مربوط به فاز ZrO₂ نیز بیش‌تر می‌شود.

نتایج آنالیز XRD از مقادیر بیش‌تر از ۴ برابر مول، وجود مقادیر بیش‌تری از ZrO₂ را نشان می‌دهد که فاز مطلوبی نیست. نتایج حاصل از تحلیل نرم افزار Maud از الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها (جدول ۲) حاکی از آن است که نمونه حاوی ۴ مول اکسید بور دارای کم‌ترین میزان فاز نامطلوب ZrO₂ است.

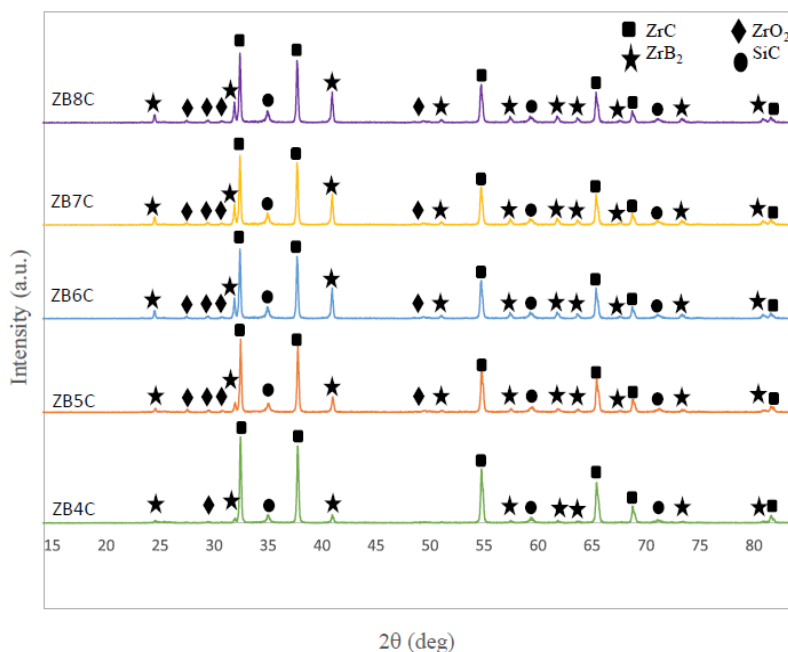


شکل ۲- دیاگرام انرژی آزاد تشکیل ZrB₂+ZrC+SiC بر حسب دما (C°)

تشکیل فاز ZrB₂ را نشان نمی‌دهد. علت عدم تشکیل این فاز، رفتار تبخیری B₂O₃ در دمای بالا می‌باشد که مانع از رسیدن بور به ZrC و ZrO₂ شده است. آرای و همکاران [۲۸] گزارش داده‌اند که B₂O₃ در دمای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تبخیر می‌شود. برای حل این مشکل از مقدار مول اضافی B₂O₃ نسبت به مقدار استوکیومتری استفاده شد. با توجه به نتایج آنالیز XRD مشاهده می‌شود که حتی تا مقدار ۳ برابر مول B₂O₃ هم برای تشکیل فاز ZrB₂ کافی نبوده و به مقدار اضافی بیش‌تری نیاز است.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده با نسبت استوکیومتری تا ۳ برابر مول B₂O₃



شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاوی ۴ تا ۸ مول اکسید بور

جدول ۲- نتایج حاصل از تحلیل نرم‌افزار Maud از الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها

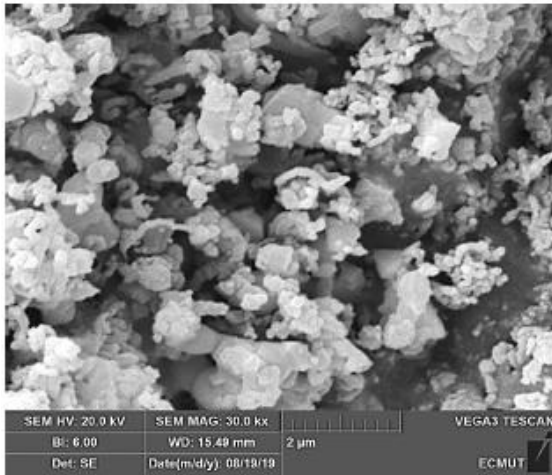
SiO ₂ wt%	ZrO ₂ wt%	SiC wt%	ZrB ₂ wt%	ZrC wt%	نمونه
۲	۱	۳۱	-	۶۶	ZBC
۲	۱	۳۲	-	۶۵	ZB2C
۲	۲	۳۲	-	۶۴	ZB3C
-	۲	۳۱	۵	۶۲	ZB4C
-	۳	۳۲	۸	۵۷	ZB5C
-	۴	۳۲	۱۱	۵۳	ZB6C
-	۴	۳۳	۱۴	۴۹	ZB7C
-	۵	۳۵	۱۷	۴۳	ZB8C

دهنده فعال‌تر شدن مواد اولیه و مناسب شدن آن‌ها جهت سنتز می‌باشد [۲۹]. میانگین اندازه ذرات محاسبه شده پودر سیلیکات زیرکونیوم بعد از آسیاب ۱/۵ میکرومتر می‌باشد. شکل ۷ تصویر میکروسکوب الکترونی نمونه ZB₄C سنتز شده می‌باشد. با توجه به تصاویر SEM مشاهده می‌شود که پدیده آگلومراسیون رخ داده است.

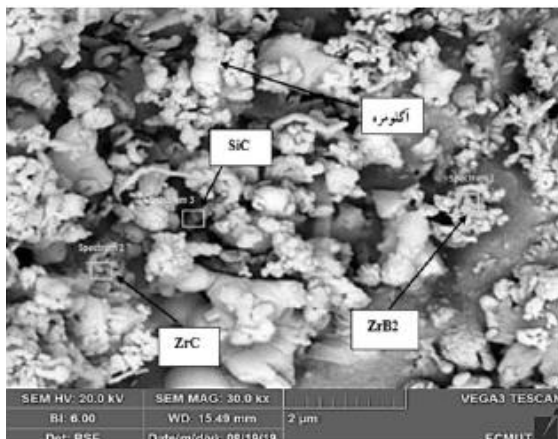
طبق تصاویر میکروسکوب الکترونی روبشی قبل و بعد از آسیاب پودر اولیه سیلیکات زیرکونیوم، مشاهده شد که حین آسیاب سیلیکات زیرکونیوم در آسیاب ماهواره‌ای روند خرد شدن ذرات به خوبی انجام شده و میزان واکنش‌پذیری نیز بالا رفته و فعال‌سازی مکانیکی صورت گرفته است. گزارش شده است که کاهش اندازه بلورک و افزایش کرنش نشان



واکنش دهنده‌ها به ZrC ، ZrB_2 ، SiC و ZrO_2 تبدیل شده‌اند.



شکل ۷- تصویر SEM از نمونه پودر ZB_4C سنتز شده

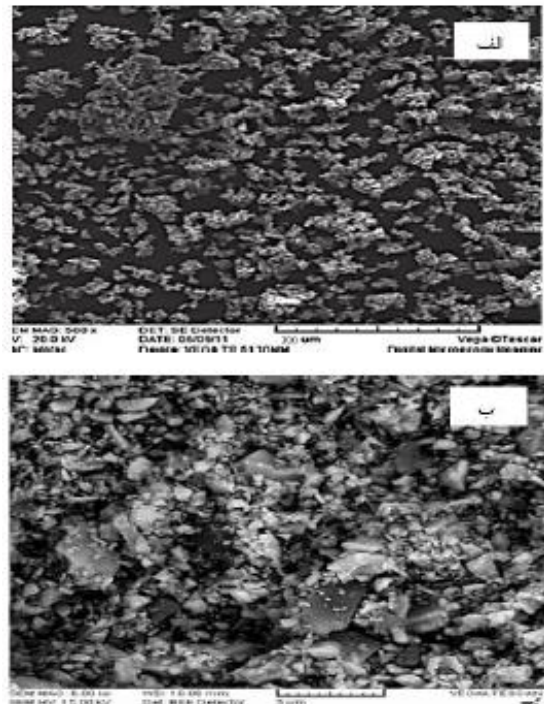


شکل ۸- تصویر BSE-SEM از پودر ZB_4C سنتز شده

با استفاده از نرم‌افزار Anix به بررسی اندازه ذرات سنتز شده پرداخته شد. میانگین اندازه ذرات پودر ZB_4C سنتز شده در جدول ۳ لیست شده است.

جدول ۳- میانگین اندازه ذرات پودر ZB_4C سنتز شده

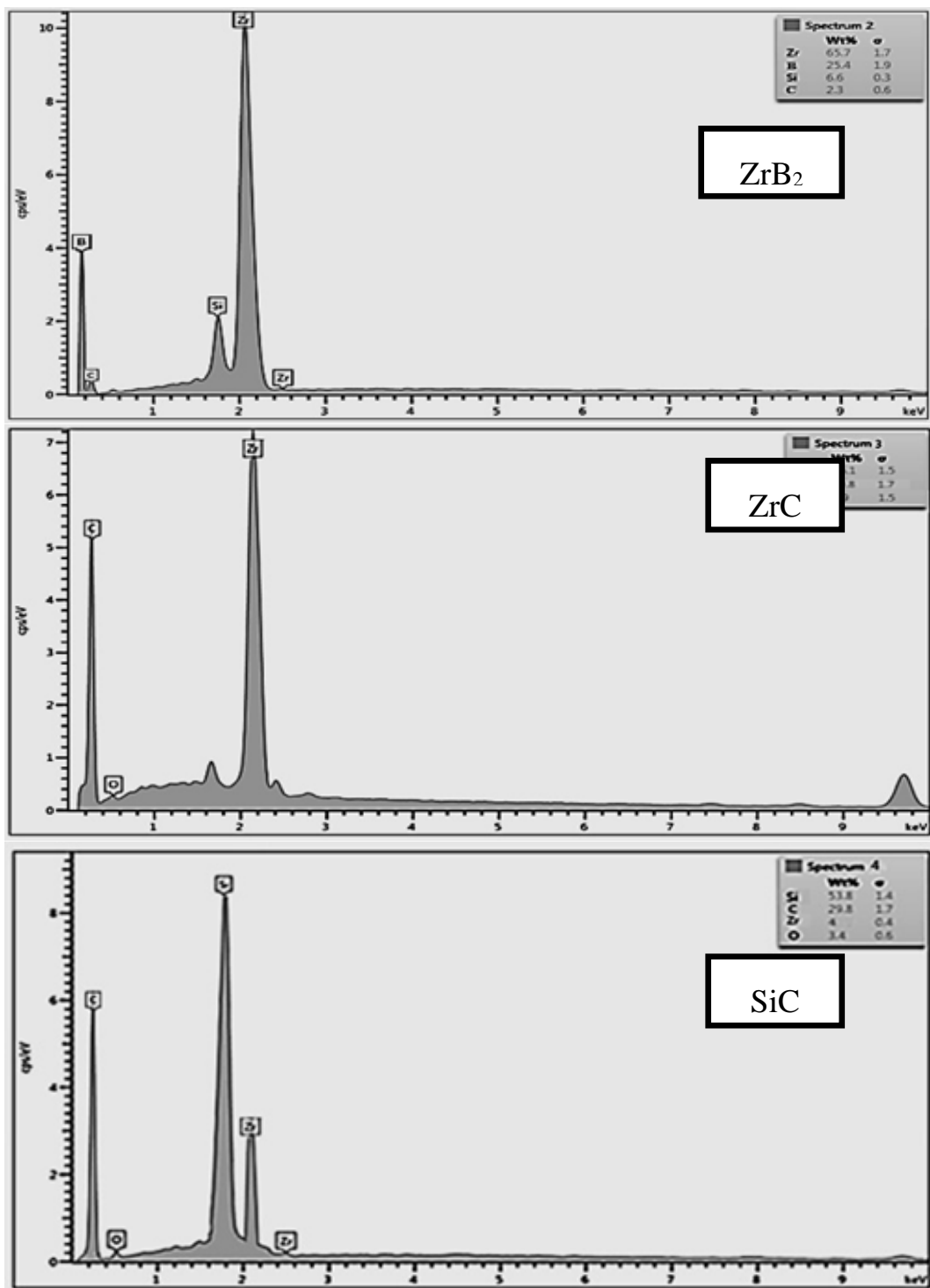
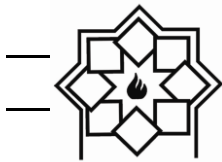
ذره	اندازه ذره (nm)
ZrC	۱۶۰
ZrB ₂	۱۳۸
SiC	۱۵۲



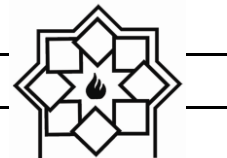
شکل ۶- تصویر SEM از پودر سیلیکات زیرکونیوم (الف) قبل از آسیاب و (ب) بعد از آسیاب

علت این امر را می‌توان به نانوسایز شدن ذرات حین سنتز نسبت داد. توزیع ذرات پودر به صورت نامنظم و آگلومراسیون به صورت جزیره‌ای رخ نداد که این امر به دلیل گرایش ذرات بسیار ریز برای به هم پیوستن در نتیجه انرژی سطحی است [۳۰].

برای آنالیز عنصری از SEM-EDS استفاده شد. شکل ۸ آنالیز عنصری پودر سنتز شده ZB_4C را نشان می‌دهد. از مورفولوژی پودر سنتز شده می‌توان دریافت که اندازه ذرات پودر با توزیع ذرات بسیار کوچک (زیر ۲۰۰ نانومتر)، ذرات بزرگ (کمتر از ۲ میکرومتر) و بسیاری از آگلومرها ناهموار و نامنظم است. نمونه آگلومره و اجزای پودر سنتز شده توسط فلش در شکل ۸ نشان داده شده است. همچنین آنالیز EDS هر کدام از اجزای نشان داده شده در شکل ۸ نیز در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که آنالیز عنصری نشان می‌دهد،



شکل ۹- آنالیز عنصری از تصویر SEM از شکل ۸



- pp. 415-421, 2008.
- [4] B. Akgün, "Formation of zirconium diboride and other metal borides by volume combustion synthesis and mechanochemical process," MS Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2008.
- [5] M. A. Avilés, J. M. Córdoba, M. J. Sayagués, M. D. Alcalá, and F. J. Gotor, "Mechanosynthesis of Hf_{1-x}Zr_xB₂ solid solution and Hf_{1-x}Zr_xB₂/SiC composite powders," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 3, pp. 696-702, 2010.
- [6] A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, and D. T. Ellerby, "High-strength zirconium diboride-based ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 6, pp. 1170-1172, 2004.
- [7] M. Brochu, B. Gauntt, L. Boyer, and R. Loehman, "Pressureless reactive sintering of ZrB₂ ceramic," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 8, pp. 1493-1499, 2009.
- [8] J. Meléndez-Martinez, A. Dominguez-Rodriguez, F. Monteverde, C. Melandri, and G. De Portu, "Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, no. 14-15, pp. 2543-2549, 2002.
- [9] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, and J. A. Zaykoski, "Refractory diborides of zirconium and hafnium," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 5, pp. 1347-1364, 2007.
- [10] T. Parthasarathy, R. A. Rapp, M. Opeka, and R. J. Kerans, "A model for transitions in oxidation regimes of ZrB₂," in *Materials Science Forum*, 2008, vol. 595: Trans Tech Publ, pp. 823-832.
- [11] W.-M. Guo and G.-J. Zhang, "Oxidation resistance and strength retention of ZrB₂-SiC ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no.

۴- نتیجه‌گیری

پودر نانو کامپوزیت ZrC-ZrB₂-SiC با استفاده از مواد اولیه سیلیکات زیرکونیوم با میانگین اندازه ذرات در مقیاس میکرون (۱/۵ میکرومتر) به‌عنوان منبع زیرکونیوم و سیلیسیوم، اکسید بور به عنوان منبع بور و رزین فنولیک به عنوان منبع کربن تحت فرایندهای احیای کربوترمال و بوروکربوترمال با موفقیت سنتز شد.

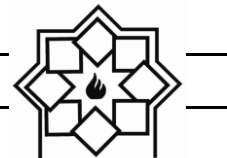
برای دستیابی به فاز ZrB₂ در پودر سنتز شده نهایی، به مقدار اکسید بور اضافی به دلیل رفتار تبخیری بور در دمای بالا، نیاز است که مقادیر اکسید بور تا حدود ۴ مول و بیش‌تر منجر به تشکیل فاز مورد نظر می‌شود. با این حال با افزایش میزان اکسید بور اضافه، فاز نامطلوب ZrO₂ نیز افزایش می‌یابد که با توجه به این امر، ترکیب دارای ۴ مول اکسید بور، ترکیب بهینه می‌باشد. میانگین اندازه ذرات برای اجزای پودر با بهینه ترکیب، ZrC، ZrB₂، SiC به ترتیب ۱۳۸، ۱۶۰ و ۱۵۲ نانومتر بود.

مراجع

- [1] K. Upadhyaya, J. Yang, and W. Hoffman, "Advanced materials for ultrahigh temperature structural applications above 2000°C," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 76, no. 12, pp. 51-56, 1997.
- [2] F. Monteverde and A. Bellosi, "The resistance to oxidation of an HfB₂-SiC composite," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 7, pp. 1025-1031, 2005.
- [3] F. Monteverde, A. Bellosi, and L. Scatteia, "Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 485, no. 1-2,



- 2011.
- [20] E. Padovano, C. Badini, S. Biamino, M. Pavese, W. Yang, and P. Fino, "Pressureless sintering of ZrB_2 -SiC composite laminates using boron and carbon as sintering aids," *Advances in Applied Ceramics*, vol. 112, no. 8, pp. 478-486, 2013.
- [21] M. Jalaly, M. Tamizifar, M. S. Bafghi, and F. Gotor, "Mechanochemical synthesis of ZrB_2 -SiC-ZrC nanocomposite powder by metallothermic reduction of zircon," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 581, pp. 782-787, 2013.
- [22] B. Nayebi, N. Parvin, M. S. Asl, A. Motallebzadeh, and M. Shokouhimehr, "Nanostructural and nanoindentation characterization of ZrB_2 ceramics toughened with in-situ synthesized ZrC." *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 94, p. 105391, 2021.
- [23] C. Liu, L. Zhang, X. Li, X. Chang, Y. Wu, X. and Wang, "Synthesis, characterization, and ceramization of a carbon-rich SiCw-ZrC-ZrB₂ preceramic polymer precursor." *Ceramics International*, 45(13), pp. 16097-16104, 2019.
- [24] M. Zhang, X. Zhao, H. Yao, H. Wang, S. Li, C. Yang, Q. Chen, X. and Bai, "In situ synthesis mechanism of ZrC-ZrB₂/Cu composites prepared by SHS-casting method." *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16(6), pp. 2229-2235, 2019.
- [25] J. Bull, M. J. White, and L. Kaufman, "Ablation resistant zirconium and hafnium ceramics," ed: Google Patents, 1998.
- [26] S. Emami, E. Salahi, M. Zakeri, and S. Tayebifard, "Synthesis of ZrB_2 -SiC-ZrC nanocomposite by spark plasma in $ZrSiO_4/B_2O_3/C/Mg$ system," *Ceramics International*, vol. 42, no. 6, pp. 6581-6586, 2016.
- [27] Y. Li, W. Han, H. Li, J. Zhao, and T. 11, pp. 2387-2395, 2010.
- [12] S.-Q. Guo, "Densification of ZrB_2 -based composites and their mechanical and physical properties: a review," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 6, pp. 995-1011, 2009.
- [13] F. Monteverde and A. Bellosi, "Effect of the addition of silicon nitride on sintering behaviour and microstructure of zirconium diboride," *Scripta Materialia*, vol. 46, no. 3, pp. 223-228, 2002.
- [14] F. Monteverde and A. Bellosi, "Beneficial effects of AlN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB_2 ," *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, no. 7, pp. 508-512, 2003.
- [15] F. Monteverde and A. Bellosi, "Development and characterization of metal-diboride-based composites toughened with ultra-fine SiC particulates," *Solid state sciences*, vol. 7, no. 5, pp. 622-630, 2005.
- [16] M. Mallik, S. Roy, K. Ray, and R. Mitra, "Effect of SiC content, additives and process parameters on densification and structure-property relations of pressureless sintered ZrB_2 -SiC composites," *Ceramics International*, vol. 39, no. 3, pp. 2915-2932, 2013.
- [17] J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng, and W. Han, "Oxidation-resistant ZrB_2 -SiC composites at 2200°C," *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 3-4, pp. 799-806, 2008.
- [18] S. Meng, H. Chen, J. Hu, and Z. Wang, "Radiative properties characterization of ZrB_2 -SiC-based ultrahigh temperature ceramic at high temperature," *Materials & Design*, vol. 32, no. 1, pp. 377-381, 2011.
- [19] X. Wang, J. Liu, and L. Peng, " ZrB_2 -SiC composite parts in oxyacetylenic torch tests: Experimental and computational assessment of chemical, thermal and mechanical behavior," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 22-23, pp. 6896-6906,



- Zhao, "Synthesis of nano-crystalline ZrB₂/ZrC/SiC ceramics by liquid precursors," *Materials Letters*, vol. 68, pp. 101-103, 2012.
- [28] Y. Arai, R. Inoue, H. Tanaka, Y. Kogo, and K. Goto, "In-situ observation of oxidation behavior in ZrB₂-SiC-ZrC ternary composites up to 1500°C using high-temperature observation system," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 124, no. 9, pp. 890-897, 2016.
- [29] E. M. Sharifi, F. Karimzadeh, and M. Enayati, "Mechanochemical assisted synthesis of B₄C nanoparticles," *Advanced Powder Technology*, vol. 22, no. 3, pp. 354-358, 2011.
- [30] N. Setoudeh and N. Welham, "Carbonitridation of mechanically activated mixtures of zircon and carbon," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 586, pp. 730-735, 2014.

Synthesis and Characterization of ZrC-ZrB₂-SiC Composite Nano Powder

Mostafa Kargar¹, Mehri Mashhadi^{*2}

^{1,2} Faculty of Materials and Manufacturing Engineering, Malek Ashtar University of
Technology

* me_mashadi@yahoo.com

Abstract: In this research, ZrC-ZrB₂-SiC nanocomposite powder was synthesized by carbothermal and borocarbotermal reduction methods. Zirconium silicate was first milled for four hours. Then eight mixtures of raw materials were prepared. Finally, the samples were pyrolyzed at 800°C for two hours and then heat-treated at 1500°C for 30 minutes under an argon atmosphere. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) tests were used to examine the microstructure of the samples. Examination of XRD test results showed the presence of two-phase ZrC and SiC and the absence of ZrB₂ phase due to boron evaporation. It was found that by increasing the molar ratio to three times the molar value of boron oxide does not cause the formation of ZrB₂ phase. In a sample containing four times the molar amount of boron oxide, a ZrB₂ phase was formed, in addition to which the presence of an undesirable ZrO₂ phase was also observed. As the molar ratio of boron oxide increases to eight times the molar, the amount of both of the ZrB₂ and ZrO₂ phases increased. Finally, it was found that the optimal powder due to the undesirable phase of ZrO₂, the powder sample containing four moles of boron oxide. Using Anix software, it was found that the optimal powder crystal size for ZrC, ZrB₂ and SiC was 51, 60 and 30 nm, respectively.

Keywords: Powder Synthesis, Nanocomposite, Zirconium Dioxide, Zirconium Carbide.

تأثیر کبالت بر ویژگی‌های ساختاری، ریزساختاری و مغناطیسی نانوذرات

فریت منیزیم-روی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

معصومه قادری^۱، حامد بحیرائی^{*}، خلیل‌الله قیصری^۲^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر^۲ گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

* hamedbahiraei@gmail.com

چکیده:

نانوساختارهای ترکیب فریتی $Mg_{0.5-x}Co_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ با مقادیر آلاش ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰/۰۰ و با استفاده از روش سل-ژل خود اختراقی تهیه شدند. پودرهای تهیه شده به صورت حلقه پرس شدند و تحت عملیات حرارتی در دمای $900^\circ C$ به مدت ۴ ساعت قرار گرفتند. ویژگی‌های ساختاری، ریزساختاری و مغناطیسی پودرهای تهیه شده توسط پراش پرتو X (XRD)، بیناب‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX) و مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) مورد بررسی قرار گرفت. نفوذپذیری مغناطیسی حلقه‌های تف‌جوشی شده با استفاده از دستگاه LCR meter بررسی شد. الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها نشان داد که همه‌ی پودرهای تهیه شده دارای ساختار بلوری اسپینلی هستند و هیچ‌گونه فاز ناخالصی در آن‌ها وجود ندارد. اندازه ریزبلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی شرر بین ۳۶-۶۷ nm به دست آمد. با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی میانگین اندازه‌ی ذرات پودرها بین ۴۳-۹۶ nm به دست آمد. آنالیز مغناطواستاتیکی مشخص کرد که حضور یون‌های کبالت بر مغناطش اشباع (Ms) و میدان وادارنده (Hc) تأثیرگذار بوده است و مقادیر Ms با افزایش میزان آلاش ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته‌اند. کم‌ترین میزان Ms مربوط به نمونه‌ی $x=0/10$ برابر با $16/5 \text{ emu/g}$ و بیشترین مقدار مربوط به $x=0/15$ برابر با $39/6 \text{ emu/g}$ است. محاسبه کج‌شدگی گشتاور مغناطیسی (زاویه یافت-کیتل) نمونه‌ها نشان داد که بیش‌ترین میزان کج‌شدگی اسپینی مربوط به نمونه با $x=0/10$ می‌باشد. مقایسه میدان وادارنده نمونه‌ها نشان داد که به دلیل ناهمسانگردی بلوری کبالت، با افزایش میزان آلاش X مقدار Hc به صورت پیوسته افزایش می‌یابد. نتایج نفوذپذیری مغناطیسی حلقه‌های تف‌جوشی شده نشان داد که نمونه با $x=0/15$ دارای بیش‌ترین نفوذپذیری است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۱ مهر ۱۳۹۹

پذیرش: ۲۲ فروردین ۱۴۰۰

صفحه ۴۸ تا صفحه ۶۱

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

نانوساختار، سل-ژل، فریت، مغناطش اشباع، وادارندگی، مدل یافت-کیتل.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9

کد DOR:

بیوتکنولوژی، مهندسی مواد و محیط‌زیست به خود اختصاص

داده‌اند که تولید قطعات مغناطیسی با کیفیت‌تر و بسیار

کوچک‌تر از جمله دستاوردهای آن‌ها است [۲-۱].

امروزه، نانوذرات مغناطیسی کاربردهای مهمی در زمینه‌های

۱- مقدمه

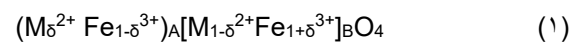


انرژی منفی این برهم کنش یک نظم پادفرمغناطیسی بین گشتاورهای مغناطیسی ایجاد می‌کند؛ به طوری که گشتاور مغناطیسی کل (μ_B) از برابند گشتاور مغناطیسی مکان‌های هشت‌وجهی (M_B) و چهاروجهی (M_A) به صورت زیر به دست می‌آید [۸]:

$$\mu_B (\mu_B) = M_B - M_A \quad (2)$$

از آن‌جا که مدل ساده نیل در توجیه رفتار مغناطیسی برخی فریت‌ها ناتوان بود، مدل پیشرفته‌تر یافت و کیتل^۵ ارائه شد که به طور نظری پایداری حالت پایه‌ی نظم مغناطیسی در فریت‌ها را بررسی می‌کرد. در این مدل علاوه بر برهم بین زیر شبکه‌ای J_{AB} سهم انرژی دو برهمکنش ضعیف درون زیر شبکه‌ای J_{AA} و J_{BB} نیز در محاسبات در نظر گرفته می‌شود. میزان قدرت این برهم-کنش‌ها به صورت $|J_{AA}| > |J_{BB}| > |J_{AB}|$ می‌باشد. نتایج محاسبات مدل یافت-کیتل نشان داد که به ازای مقدار خاصی از J_{BB}/J_{AB} ، پیکربندی مثلی غیرخطی گشتاورهای مغناطیسی، پایدارتر از ساختار خطی مدل نیل است. در این پیکربندی غیرخطی، گشتاور مغناطیسی جایگاه B نسبت به گشتاور جایگاه A به صورت مخالف دارای کج‌شدگی هستند و با زیاد شدن نسبت J_{BB}/J_{AB} این کج‌شدگی اسپینی^۶ بیشتر می‌شود [۹]. زاویه α انحراف هر دو گشتاور جایگاه B از راستای گشتاور جایگاه A، زاویه‌ی یافت-کیتل $(\alpha \gamma - K)$ نامیده می‌شود. شکل ۱ چگونگی جهت‌گیری گشتاورهای مغناطیسی را در مدل نیل و مدل یافت-کیتل نشان می‌دهد.

فریت‌های اسپینلی دسته‌ای از مواد فری مغناطیس هستند که با دارا بودن مقاومت الکتریکی بالا و اتلاف جریان گردابی^۱ پایین، گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربردهای میکروویو می‌باشند [۳]. ساختار بلوری یک فریت اسپینلی با فرمول کلی $M^{2+}O \cdot Fe_2^{3+}O_3^{2-}$ ، آرایه‌ای تنگ پکیده و مرکز وجهی از ۳۲ یون اکسیژن است که تعداد زیادی جایگاه‌های بین‌نشین چهاروجهی^۲ (A) و هشت‌وجهی^۳ [B] را ایجاد می‌کنند [۴-۶]. با توجه به جایگاه‌های بین‌نشین فرمول کلی یک فریت اسپینلی را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:



که در آن M کاتیون دو ظرفیتی، Fe کاتیون سه ظرفیتی آهن و δ پارامتر معکوس می‌باشد. پارامتر معکوس به روش تهیه و نوع عناصر تشکیل دهنده‌ی فریت بستگی دارد. در اسپینل عادی $\delta = 1$ ، در اسپینل معکوس $\delta = 0$ و در اسپینل مخلوط δ مقداری بین ۰ تا ۱ دارد. همچنین، نمادهای () و [] به ترتیب جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی را مشخص می‌کنند.

مطابق با مدل نظم خطی نیل^۴، گشتاورهای مغناطیسی اسپینلی جایگاه‌های (A) و [B] یک فریت با وجود راستای تقریباً یکسان در جهت مخالف یکدیگر منظم شده‌اند که عدم توازن در قدرت گشتاورهای مغناطیسی زیر شبکه‌های (A) و [B] سبب ایجاد خاصیت مغناطیسی می‌شود. مطابق با مدل نیل، ویژگی‌های مغناطیسی یک فریت وابسته به نوع و چگونگی توزیع یون‌ها در مکان‌های (A) و [B] و قدرت نسبی برهم‌کنش ابرتبادلی بین زیر شبکه‌ای (J_{AB}) است [۷].

^۴ Tetrahedral

^۵ Yafet and Kittle

^۶ Spin canting

^۱ Eddy current

^۲ Neel's model

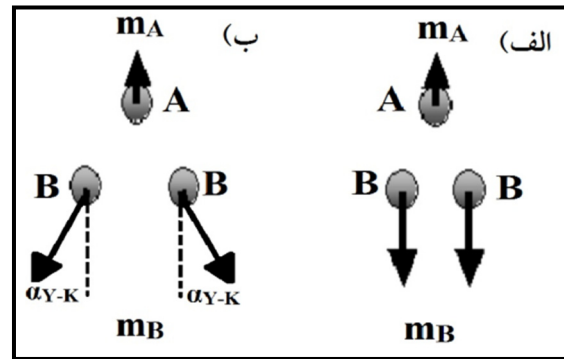
^۳ Octahedral



دلیل دارا بودن سه الکترون جفت نشده و جفت‌شدگی اسپین-مدار (L-S) قوی، می‌توانند قدرت برهمکنش تبادلی A-B و ناهمسانگردی مگنتوبلوری را افزایش دهند [۱۴]. از طرف دیگر فریت‌های آلایش یافته با کبالت تلفات دی‌الکتریک کمی دارند و برای کاربردهای با فرکانس بالا مناسب هستند؛ زیرا کبالت به دلیل وادارندگی زیاد، مغناطش اشباع بالا، سختی مکانیکی خوب و پایداری شیمیایی مناسب است [۱۵].

تارچوک و همکاران نشان دادند که افزایش میزان آلایش کبالت در ترکیب $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ افزایش ناگهانی مغناطش پسماند و وادارندگی را در پی دارد. همچنین گاف انرژی با افزایش میزان کبالت کاهش می‌یابد [۱۶]. فاجر و همکاران نشان دادند که در فریت $NiZn$ آلایش کبالت بیش تر از ۰/۰۲ مول، سبب کاهش دو برابری فاکتور اتلاف شده است [۱۴]. بررسی ترکیب فریت $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ نشان داد که آرایش کاتیون‌ها به صورت $(Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ می‌باشد. همچنین همه‌ی نمونه‌ها نظم مغناطیسی غیرخطی را نشان دادند که در آن‌ها زاویه‌ی بین گشتاورهای مغناطیسی جایگاه B (زاویه‌ی یافت کیتل) با افزایش Zn^{2+} افزایش می‌یابد [۱۷]. ژیاوی و همکاران در یک تحقیق نشان دادند که در ترکیب $Ni_{0.7-x}Zn_{0.3}Co_xFe_2O_4$ آلایش کبالت به میزان $x=0/15$ سبب افزایش مغناطش اشباع می‌شود [۱۵].

در این پژوهش، اثر آلایش یون مغناطیسی Co^{2+} و جایگزینی آن با یون غیرمغناطیسی Mg^{2+} در ترکیب فریت $MgZn$ بررسی می‌شود. یون‌های Mg^{2+} و Zn^{2+} بدون گشتاور مغناطیسی هستند؛ این واقعیت بر برهمکنش غالب



شکل ۱- الف) جهت‌گیری اسپین‌ها در مدل نیل (حالت خطی) ب) جهت‌گیری اسپین‌ها در مدل یافت-کیتل (حالت غیر خطی).

با وجود این که آلیاژهای مغناطیسی بیش‌ترین ضریب نفوذپذیری مغناطیسی را دارند؛ اما به دلیل مقاومت الکتریکی پایین، استفاده از آن‌ها در میدان‌های الکترومغناطیسی با فرکانس‌های بالا امکان‌پذیر نیست. در چنین شرایطی، فریت‌ها تنها گزینه‌ی موجود در زمینه‌ی کاربردهای الکتروسرامیکی در فرکانس بالا می‌باشند. فریت $MgZn$ با مقاومت الکتریکی بالا، تلفات دی‌الکتریک کم و اتلاف ناچیز جریان‌های گردابی ناشی از انتشار امواج الکترومغناطیسی فرکانس بالا به‌طور گسترده در دستگاه‌های میکروویو به کار می‌رود [۱۰]. همچنین استفاده از آن در زمینه‌های حسگرهای گازی، فوتوکاتالیستی و بیوپزشکی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۱-۱۳].

از آنجایی که فریت‌های روی ($ZnFe_2O_4$) و منیزیم ($MgFe_2O_4$) به ترتیب دارای ساختارهای اسپینلی عادی ($\delta = 1$) و معکوس ($\delta = 0$) هستند، هر دو ماده غیر مغناطیسی می‌باشند. تحقیقات متعدد اثبات کرده است که آلایش یون‌های فلزی می‌تواند خواص فریت‌ها را بهبود بخشد. در این میان استفاده از یون‌های کبالت (Co^{2+}) به



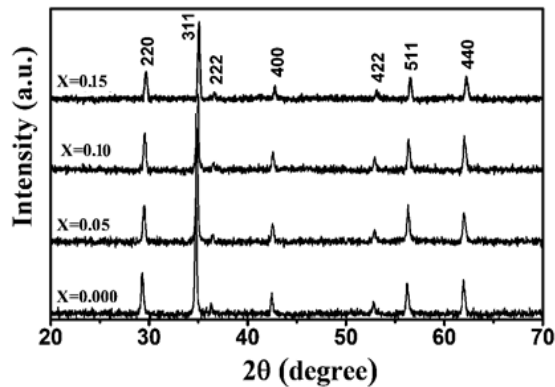
تهیه شده در دمای 700°C تکلیس شدند. به منظور برر سی رفتار مغناطودینامیکی، پودرها به کمک روش متالورژی پودر به صورت حلقه‌هایی با شعاع داخلی 7 mm و شعاع خارجی 14 mm پرس شدند و به مدت ۴ ساعت در دمای 900°C مورد تفجوشی قرار گرفتند. برای اندازه‌گیری نفوذپذیری مغناطیسی حلقه‌های تفجوشی شده ۲۰ دور سیم مسی نازک به دور حلقه‌ها پیچانده و دو سر سیم به دستگاه LCR meter متصل شد. در این حالت القابیدگی مغناطیسی حلقه‌های فریتی (L) توسط دستگاه اندازه‌گیری و ثبت می شدند. همچنین القابیدگی سیم‌پیچ بدون حلقه فریتی (L_0) از رابطه $L_0 = 4.6N^2h \log(b/a) * 10^{-9}$ محاسبه شد که در آن N تعداد دور سیم‌ها، h ضخامت، b قطر خارجی و a قطر داخلی سیم‌لوله است. در نهایت نفوذپذیری (μ) نمونه‌ها با استفاده از رابطه $\mu = L/L_0$ به دست آمد.

مشخصه‌یابی‌های ساختاری بر روی پودرهای تولید شده به کمک دستگاه‌های پراش سنج پرتو ایکس (PHILIPS-PW1730) با طول موج لامپ پرتو X برابر با 1.54056 \AA آنگسترم در گستره زاویه‌ای $2\theta = 20-70$ درجه و طیف سنجی مادون قرمز FT-IR (Perkin Elmer-Spect 400) صورت گرفت. ویژگی‌های ریزساختاری نظیر مورفولوژی و اندازه ذرات به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (TESCAN-MIRA III) FE-SEM مجهز به میکروآنالیز شیمیایی (EDAX) مورد بررسی قرار گرفت. رفتار مغناطواستاتیکی پودرهای تولیدی نیز به کمک دستگاه مغناطش‌سنج نمونه مرتعش VSM (شرکت مغناطیس دقیق) در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. نفوذپذیری مغناطیسی حلقه‌های تفجوشی شده توسط دستگاه مقاومت-

JAB که نقش مهم‌تری در ساختار فریت بازی می‌کند تأثیر می‌گذارد و در نتیجه سیستم دارای انرژی ناهمسانگردی مغناطو بلوری کم‌تری خواهد بود. هنگامی که یک عنصر نظیر کبالت که دارای گشتاور مغناطیسی $3\mu_B$ است به سیستم وارد می‌شود انتظار می‌رود قدرت برهمکنش JAB و در نتیجه ناهمسانگردی مغناطو بلوری سیستم را افزایش دهد. زیرا یون Co^{2+} درای سه الکترون جفت‌نشده و همچنین جفت‌شدگی اسپین-مدار قوی‌تر می‌باشد [۱۸]. نمونه‌ها با استفاده از روش سل-ژل احتراقی تهیه شدند که به دلیل دارا بودن مزیت‌هایی نظیر تولید نانوساختارها با توزیع یکسان، کوتاه‌بودن زمان انجام واکنش، داشتن بازده بالا و ارزان بودن، یکی از روش‌های مناسب برای تولید نانومواد مغناطیسی است.

۲- فعالیت‌های تجربی

برای تهیه نانوپودرهای $\text{Mg}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، ابتدا نسبت‌های $(x=0, 0.05, 0.1, 0.15)$ استوکیومتری مناسب از نیترات‌های فلزی به کمک هم‌زن مغناطیسی درون مقدار کمی آب مقطر حل شدند. به محلول تهیه شده، سیتریک‌اسید به عنوان سوخت اضافه شد. نسبت مولی سیتریک‌اسید به نیترات‌های فلزی ۱:۱ انتخاب شد. محلول جدید به آرامی حرارت داده شد و به صورت هم‌زمان با افزودن آمونیاک به صورت قطره قطره pH آن برابر ۷ قرار داده شد. پس از تبخیر آب، محلول تهیه‌شده به ژل تبدیل شد. ژل غلیظ به دست‌آمده در دمای مشخصی شروع به سوختن کرد. این مرحله که با آزاد سازی مقدار زیادی گاز و گرما همراه بود، تا جایی ادامه یافت که تمام ژل به پودری بسیار متخلخل و نرم به رنگ قهوه‌ای تبدیل شد. پودرهای



شکل ۲- الگوی پراش پرتو X نمونه‌های تهیه شده با مقادیر مختلف آلایش کبالت.

متوسط اندازه‌ی ریزبلورک‌ها مطابق با رابطه (۱) محاسبه شد.

$$D = k\lambda / \beta \cos(\theta) \quad (1)$$

که k عددی ثابت (در حدود ۰/۸۹)، β پهنای نصف ارتفاع قله پراش، λ طول موج پرتو X تابیده شده و θ زاویه پراش است.

ظرفیت و القا سنج (LCR meter)، موجود در گروه مواد دانشگاه شهید چمران اهواز مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ الگوی پراش پرتو X نمونه‌های فریت MgZn آلایش یافته با مقادیر متفاوت کبالت را نشان می‌دهد. در شکل دیده می‌شود که نانوپودرهای تهیه شده دارای خطوط پراش کاملاً مشخص با صفحات پراش (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۴۰)، (۴۲۲) و (۵۱۱) هستند که با الگوی کارت استاندارد (#JCPDS-۰۲۳۴-۰۸) مطابقت کامل دارند. هیچ قله پراش اضافی مبنی بر حضور فاز ناخالصی در آن‌ها دیده نمی‌شود. بر این اساس نمونه‌ها دارای ساختار بلوری مکعبی مرکز سطحی اسپینلی هستند.

جدول ۱- اندازه‌ی ریزبلورک‌ها (D)، متوسط اندازه ذرات (d)، ارتعاش کششی مکان (ν_1) A، ارتعاش کششی مکان (ν_2) B،

مغناطش اشباع (M_s)، وزن مولکولی (M_w)، گشتاور مغناطیسی زیر شبکه (M_A)، گشتاور مغناطیسی زیر شبکه (M_B)،

گشتاور مغناطیسی کل (n_B)، زاویه یافت-کیتل (α_{Y-K}) و وادارندگی (H_c) نانوپودرهای تهیه شده.

X	۰/۰۰	۰/۰۵	۰/۱۰	۰/۱۵
D(nm)	۵۲	۳۹	۶۷	۳۶
d(nm)	۷۴	۴۷	۴۳	۹۶
ν_1 (cm ⁻¹)	۵۵۵/۹	۵۵۴/۳	۵۵۵/۱	۵۵۶/۶
ν_2 (cm ⁻¹)	۴۰۹/۸	۴۰۷/۲	۴۰۷/۰	۴۰۶/۱
M_s (emu/g)	۲۴/۹	۱۹/۹	۱۶/۵	۳۹/۶
M_w (g)	۲۲۰/۵۳	۲۲۱/۵۵	۲۲۳/۳۰	۲۲۴/۰۵
M_A (μ_B)	۲/۵۰	۲/۵۰	۲/۵۰	۲/۵۰
M_B (μ_B)	۷/۵۰	۷/۶۵	۷/۸۰	۷/۹۵
n_B (μ_B)	۰/۹۸۳	۰/۷۸۹	۰/۶۶	۱/۵۹
α_{Y-K} (°)	۶۲/۳۴	۶۴/۵۱	۶۶/۰۹	۵۸/۹۶
H_c (Oe)	۲۵	۲۷	۳۲	۶۱



مقادیر U_2 است. در جدول ۱ مقادیر U_1 و U_2 ثبت شده اند. دیده می‌شود که باند U_2 کاهش کمی با مقدار x نشان می‌دهد که ناشی از اختلاط شعاع یونی Co^{2+} (۸۹ nm) و Mg^{2+} (۸۶ nm) می‌باشد. با توجه به شکل ۳ وجود دره‌های U_1 و U_2 نشان‌دهنده‌ی ساختار اسپینلی نمونه‌های تهیه شده است.

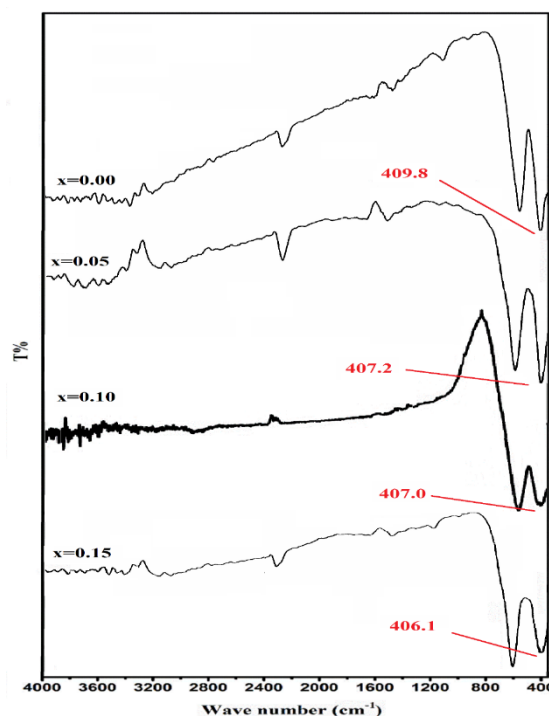
شکل ۴ تصاویر FE-SEM مربوط به نانو پودرهای $Mg_{0.5-x}Co_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ برای مقادیر متفاوت آرایش کبالت ۱۵ را نشان می‌دهد.

دیده می‌شود که مورفولوژی ذرات به‌دست آمده برای همه نمونه‌ها به جز نمونه‌ی با مقدار $x=0/15$ ، تقریباً یک‌سان است. میانگین اندازه‌ی ذرات پودرها، با استفاده از نرم‌افزار Measurement بین ۴۳ تا ۹۶ نانومتر به‌دست آمد (جدول ۱). مقایسه اندازه‌ی ریزبلورک‌ها و اندازه‌ی ذرات به‌دست آمده نشان می‌دهد که در مجموع ذرات پودرهای به‌دست آمده تک‌بلور نیستند. همچنین ذرات مقداری به‌هم پیوستگی دارند که ممکن است ناشی از برهمکنش مغناطوستاتیکی آن‌ها باشد.

با توجه به میزان کم آرایش کبالت از نمونه‌ها آنالیز EDAX گرفته شد. نتایج شکل ۵ نشان می‌دهد که در نمونه‌ها اثری از مواد اولیه وجود ندارد. همچنین در شکل ۵ الف (نمونه بدون آرایش)، هیچ‌گونه ردی از عنصر کبالت دیده نمی‌شود. در سایر نمونه‌ها، میزان عنصر کبالت با افزایش آرایش بیشتر شده و در نمونه با $x=0/15$ به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد.

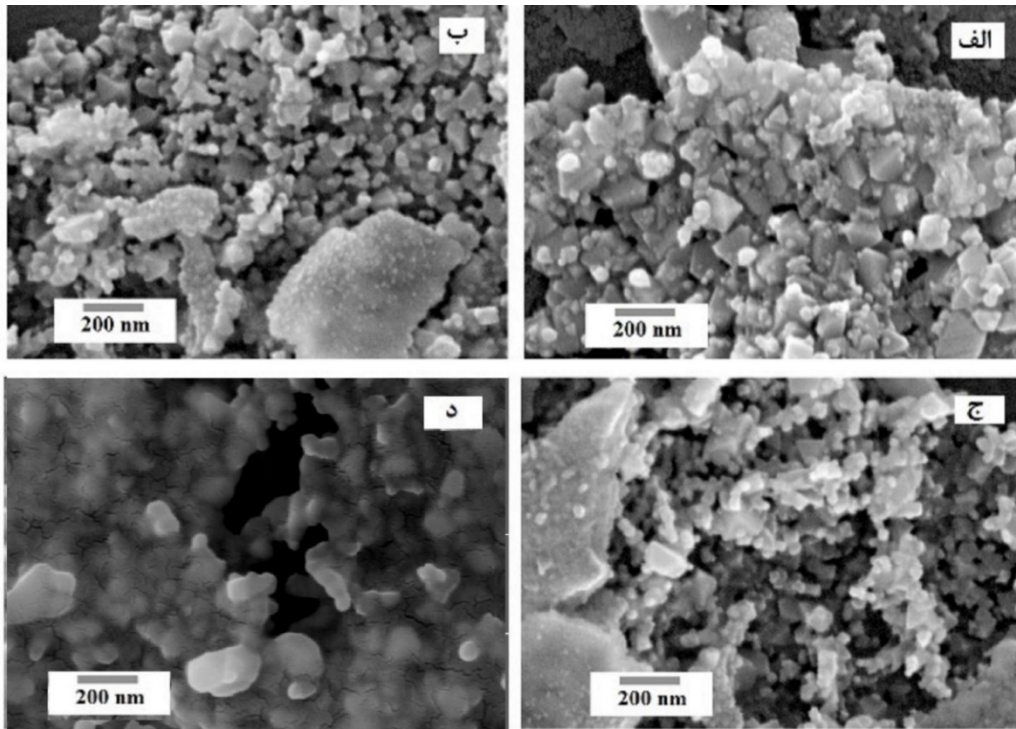
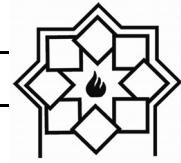
شکل ۶ منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. از شکل مشخص است که همه‌ی نمونه‌ها دارای ماهیت مغناطیسی نرم هستند. مقادیر مغناطش اشباع (M_s) در جدول ۱ ثبت شده است.

نتایج رابطه‌ی شرر، ثبت شده در جدول ۱ نشان داد که اندازه ریزبلورک نمونه‌ها بین ۳۶ تا ۶۷ نانومتر می‌باشد. شکل ۳ طیف‌سنجی مادون قرمز FT-IR نمونه‌های تهیه شده را در گستره‌ی $400-4000\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. به طور کلی طیف FT-IR فریت‌های اسپینلی دارای دو باند ارتعاش کششی اکسیژن- کاتیون فلزی است.

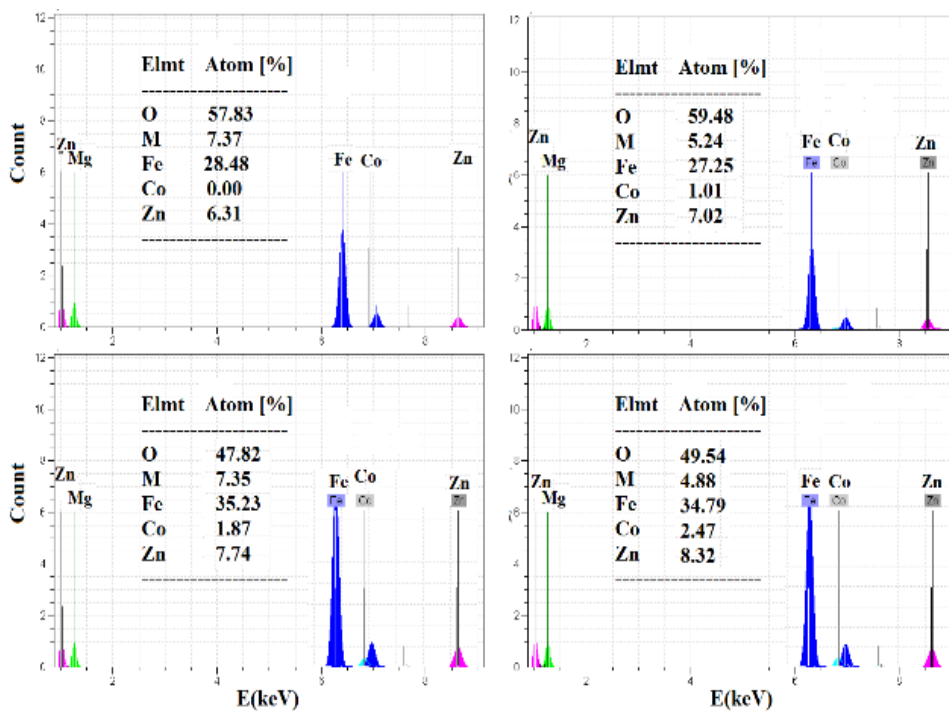


شکل ۳- طیف FT-IR برای نمونه‌های تهیه شده با مقادیر متفاوت آرایش کبالت x

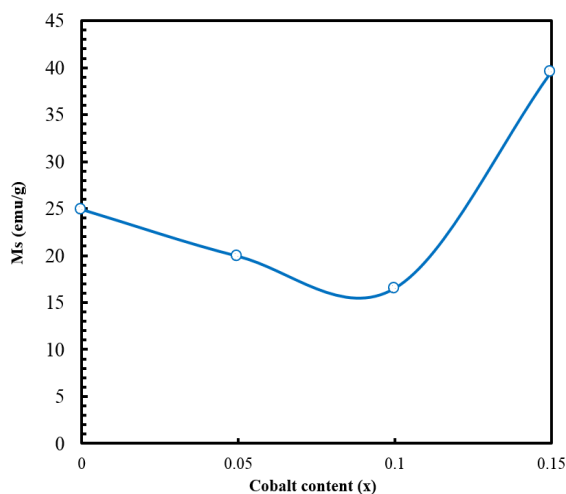
باند U_1 که در حدود 600 cm^{-1} رخ می‌دهد ارتعاش کششی پیوندی $Fe^{3+} - O^{2-}$ در جایگاه‌های چهاروجهی A و باند U_2 که در حدود 400 cm^{-1} اتفاق می‌افتد ارتعاش کششی پیوندی $Fe^{3+} - O^{2-}$ در جایگاه‌های هشت‌وجهی را نشان می‌دهد. همانطور که انتظار می‌رود، به دلیل طول پیوند کوتاه تر مکان‌های A نسبت به مکان‌های B مقادیر U_1 بزرگ‌تر از



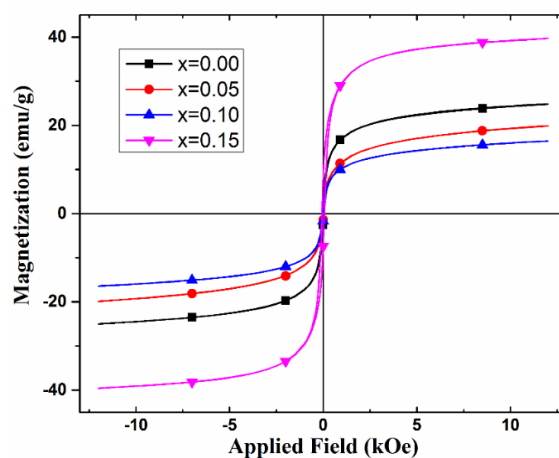
شکل ۴- تصاویر SEM-FE نمونه‌های آلیش‌یافته با مقادیر الف) $x=0.0$ ب) $x=0.05$ ج) $x=0.1$ د) $x=0.15$.



شکل ۵- آنالیز EDAX نمونه‌ی آلیش‌یافته با مقدار الف) $x=0.0$ ب) $x=0.05$ ج) $x=0.1$ د) $x=0.15$.



شکل ۷- نمودار مغناطش اشباع نمونه‌های تهیه شده بر حسب میزان آرایش x.



شکل ۶- منحنی مغناطش نمونه‌ی آرایش یافته با مقادیر (الف) $x=0/00$ (ب) $x=0/05$ (ج) $x=0/10$ (د) $x=0/15$.

جدول ۲- توزیع کاتیونی پیشنهادی برای $(Zn_{0.5}Fe_{0.5})[Mg_{0.5-x}Co_xFe_{1.5}]O_4$ ($x=0/00, 0/05, 0/10, 0/15$)

X	A site	B site
0.00	$Zn_{0.5}Fe_{0.5}$	$Mg_{0.5}Fe_{1.5}$
0.05	$Zn_{0.5}Fe_{0.5}$	$Mg_{0.45}Co_{0.05}Fe_{1.5}$
0.10	$Zn_{0.5}Fe_{0.5}$	$Mg_{0.40}Co_{0.10}Fe_{1.5}$
0.15	$Zn_{0.5}Fe_{0.5}$	$Mg_{0.35}Co_{0.15}Fe_{1.5}$

بر مبنای مدل یافت-کیتل، کج شدگی اسپینی مطابق با رابطه ۳ منجر به کاهش گشتاور مغناطیسی کل می‌گردد [۹ و ۲۱]:

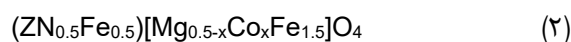
$$n_B(\mu_B) = M_B \cos(\alpha_{Y-K}) - M_A \quad (3)$$

از طرف دیگر گشتاور مغناطیسی کل (n_B) به ازای یک واحد ترکیب شیمیایی فریت برابر است با [۲۳]:

$$n_B(\mu_B) = M_W * M_S / 5585 \quad (4)$$

منحنی‌های پسماند نشان می‌دهد که مغناطش اشباع نمونه‌ها نسبت به میزان آرایش x رفتار خطی نشان نمی‌دهد. با افزایش مقدار آرایش x تا ۰/۱۰ مغناطش اشباع (M_s) کاهش می‌یابد اما با افزایش x تا ۰/۱۵ M_s افزایش یافته و به مقدار ۳۹/۶ emu/g می‌رسد. تغییرات مغناطش نمونه‌ها بر حسب میزان آرایش در شکل ۷ رسم شده است.

در فریت $Mg_{0.5-x}Co_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ یون‌های بدون گشتاور مغناطیسی Mg^{2+} و Zn^{2+} ترجیح می‌دهند که به ترتیب در جایگاه‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی قرار گیرند [۱۹-۲۱]. یون‌های Fe^{3+} می‌توانند هر دو جایگاه A و B قرار گیرند و یون‌های مغناطیسی Co^{2+} (با گشتاور مغناطیسی $3\mu_B$) تمایل زیادی دارند که در جایگاه‌های هشت‌وجهی قرار گیرند [۷ و ۲۲]. بر اساس اولویت یون‌های فلزی برای جایگاه‌های بلوری محتمل‌ترین توزیع کاتیونی پیشنهادی به صورت زیر خواهد بود (جدول ۲).





مقادیر وادارندگی (H_c) نمونه‌ها در جدول ۱ ثبت شده است. مقایسه آن‌ها نشان می‌دهد که H_c نمونه‌ها با افزایش میزان کبالت در ترکیب روندی صعودی دارد. نتایج پژوهش‌های متعدد نشان داده است که فریت کبالت به دلیل جفت‌شدگی قوی اسپین-مدار دارای ثابت ناهمسانگردی بلوری بالایی است [۲۴ و ۲۵]. از طرف دیگر مطابق با رابطه ۵ وادارندگی H_c نسبت مستقیمی با ثابت ناهمسانگردی دارد [۲۶]:

$$H_c = P_c K / M_s \quad (5)$$

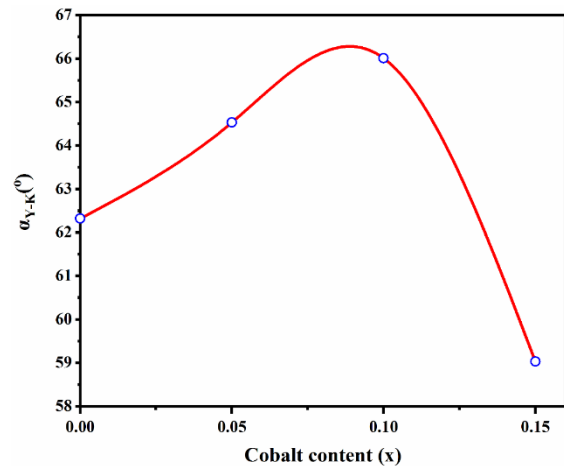
در رابطه‌ی بالا، K ثابت ناهمسانگردی، M_s مغناطش اشباع و P_c عددی ثابت در محدوده $0.64-0.13$ است. افزایش میزان کبالت در ترکیب ثابت ناهمسانگردی افزایش و در نتیجه وادارندگی مغناطیسی با افزایش مواجه می‌شود.

شکل ۹ تصاویر SEM نمونه‌های تفجوشی شده را نشان می‌دهد. در تصویر "الف" (نمونه بدون آلیاژ) حفره‌های زیادی بین دانه‌ها وجود دارد و نمونه دارای تخلخل بالایی می‌باشد. تصاویرهای "ب" و "ج" نشان می‌دهند که دانه‌ها تا حدودی به هم چسبیده‌اند که همین امر سبب کاهش تعداد حفره‌ها شده است. در تصویر "د" دیده می‌شود که نمونه دارای مورفولوژی همگن‌تری است و در آن تعداد حفره‌ها کمتر شده است. با توجه به رشد کم دانه‌ها، وجود حفره‌ها و عدم وجود مرز دانه‌های مشخص در تصاویر SEM می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌ها در مراحل آغازین فرآیند تفجوشی قرار دارند؛ که این امر می‌تواند ناشی از دمای پایین تفجوشی نمونه‌ها (900°C) باشد.

شکل ۱۰ تغییرات نفوذپذیری حلقه‌های تفجوشی شده را بر حسب بسامد میدان الکترومغناطیسی اعمالی در بازه‌ی ۱۰ MHz - ۱ kHz را نشان می‌دهد.

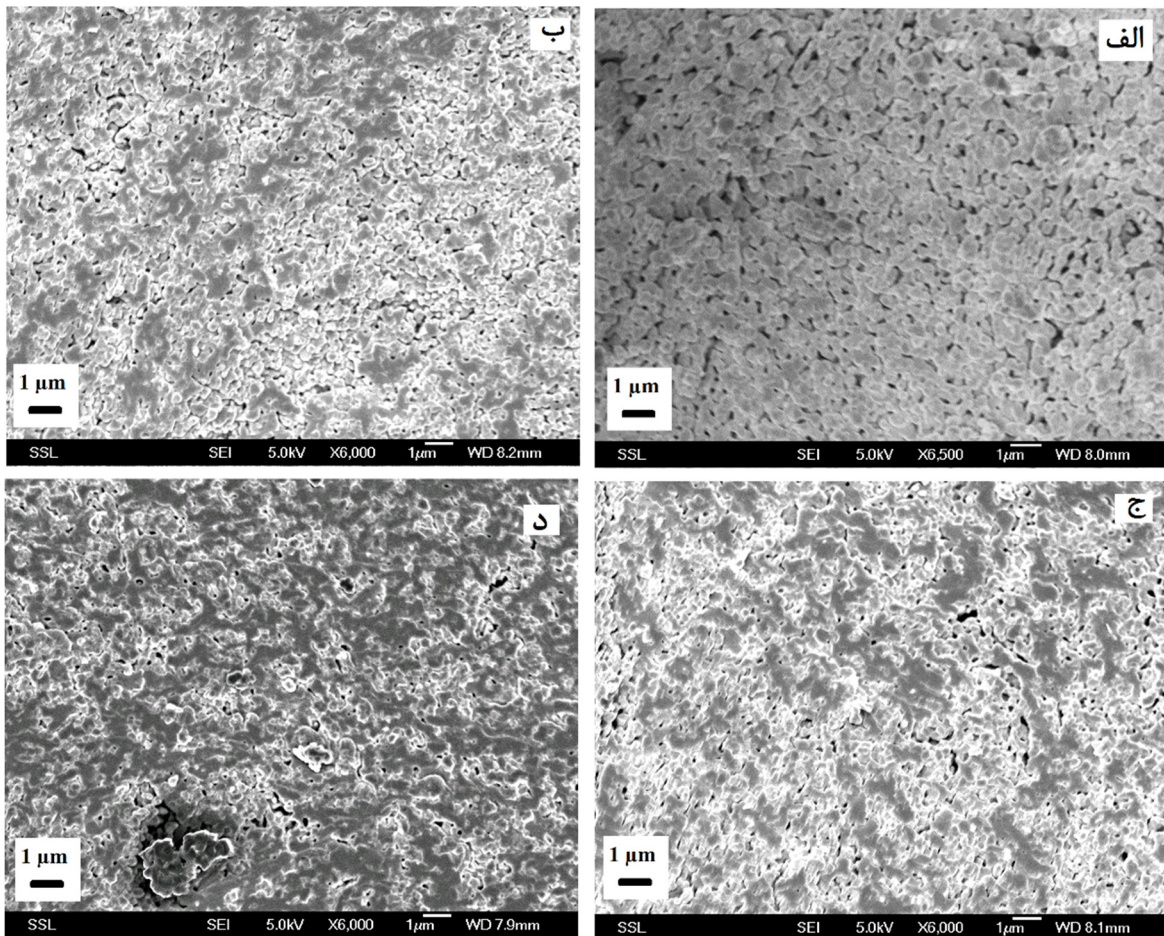
در روابط بالا، n_B تعداد گشتاورهای مغناطیسی فریت، M_A و M_B گشتاورهای زیر شبکه‌های (A) و (B)، زاویه α_{Y-K} میزان کج‌شدگی اسپینی، M_s مغناطش اشباع و M_w وزن مولکولی یک واحد ترکیب است (جدول ۱).

مقادیر محاسبه شده n_B و α_{Y-K} با جایگذاری مقادیر گشتاور مغناطیسی یون‌های $Mg^{2+}(0 \mu_B)$ ، $Zn^{2+}(0 \mu_B)$ ، $Fe^{3+}(5 \mu_B)$ و $Co^{2+}(3 \mu_B)$ در جدول ۱ ثبت شده است. همچنین نمودار تغییرات زاویه‌ی α_{Y-K} در شکل ۸ ترسیم شده است.

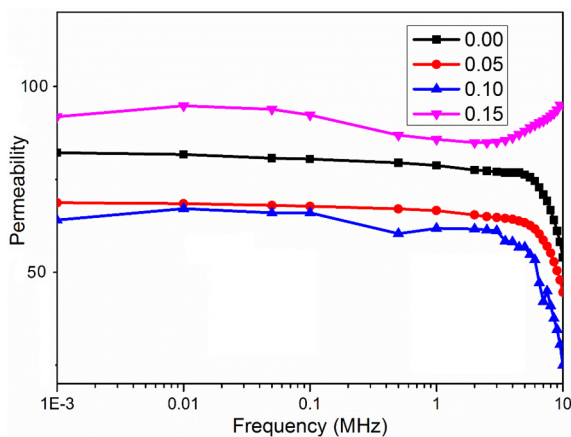


شکل ۸- نمودار زاویه یافت-کیتل نمونه‌های تهیه شده بر حسب آلیاژ x .

نتایج نشان می‌دهند که زاویه α_{Y-K} با افزایش مقدار آلیاژ از $x=0/00$ تا $x=0/10$ از $62/34$ تا $66/09$ افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش میزان آلیاژ به $x=0/15$ به $58/96$ کاهش می‌یابد. این نشان می‌دهد که کم‌ترین مقدار زاویه‌ی α_{Y-K} برابر با $58/96^\circ$ و در عین حال بیش‌ترین مقدار مغناطش اشباع برابر با $39/6 \text{ emu/g}$ مربوط به نمونه‌ی با $x=0/15$ است.



شکل ۹- تصویر SEM نمونه‌های تف‌جوشی شده با مقادیر آلیاژ یافته (الف) $x = 0/00$ (ب) $x = 0/05$ (ج) $x = 0/10$ (د) $x = 0/15$.



شکل ۱۰- تغییرات نفوذپذیری نمونه‌ها بر حسب فرکانس با مقادیر متغیر آلیاژ

با توجه به اینکه نفوذپذیری با مربع مغناطش اشباع رابطه

از شکل مشخص است که همه‌ی نمونه‌ها، تا بسامد در حدود ۴ MHz دارای نفوذپذیری مغناطیسی تقریباً ثابت و پایدار هستند.

در این محدوده نفوذپذیری مغناطیسی با افزایش مقدار کبالت ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. بر مبنای مدل گلوبس (Globus) نفوذپذیری (اولیه) مغناطیسی در فریت‌ها از رابطه زیر تبعیت می‌کند [۲۶]:

$$\mu_1 \approx \frac{3M_s^2 D}{16\gamma_w} \quad (۶)$$

که در رابطه بالا، D اندازه متوسط دانه، M_s مغناطش اشباع و γ_w انرژی دیواره حوزه‌های مغناطیسی است.



مغناطوا ستاتیکی نانوپودرها مورد برر سی قرار گرفت. الگوی پراش پرتو X نشان داد که نمونه‌ها کاملاً خالص هستند و هیچ‌گونه فاز اضافی در آن‌ها وجود ندارد. تصاویر FE-SEM نشان دادند که میانگین اندازه‌ی ذرات در حدود ۴۳-۹۶ nm است. با توجه به منحنی مغناطش نمونه‌ها مشاهده شد که جانشینی منیزیم توسط کاتیون‌های کبالت سبب تغییر مغناطش اشباع و وادارندگی مغناطیسی می‌شوند. مغناطش اشباع در نمونه‌ی $x=0/10$ به مقدار کمینه می‌رسد و پس از آن با افزایش مقدار کبالت به $x=0/15$ افزایش می‌یابد. همچنین زاویه‌ی انحراف یافت — کیتل در نمونه‌ی $x=0/15$ کم‌ترین مقدار است. برخلاف مغناطش اشباع، وادارندگی مغناطیسی با افزایش میزان کبالت در ترکیب به صورت پیوسته افزایش می‌یابد. همچنین نفوذپذیری نمونه‌های تفجوشی شده نشان داد که در زیر ۴ MHz نمونه‌ی با $x=0/15$ دارای بیش‌ترین مقدار نفوذپذیری است.

مراجع

- [1] M. Faraji, Y. Yamini and M. Rezaee, "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Characterization, Functionalization and Applications", Journal of Iranian Chemistry Society, Vol. 7, No. 1, 2010, pp. 1-37.
- [2] R. Y. Hong, S. Z. Zhang, G. Q. Di, H. Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, D. G. Wei, "Preparation, characterization and application of Fe₃O₄/ZnO core/shell magnetic nanoparticles", Materials Research Bulletin Vol 43, 2008, pp 2457-2468.
- [3] U. R. Ghodake, R. C. Kambale, S. S. Suryavanshi, Effect of Mn²⁺ substitution on structural, electrical transport and dielectric properties of Mg-Zn ferrites, Ceramics International. Vol 43, 2017, pp 119-1134.

مستقیم دارد، تغییرات آن به شدت متأثر از تغییر در مغناطش اشباع است. با توجه به شکل‌های ۷ و ۱۰، روند مشابهی در تغییرات مغناطش اشباع با غلظت یون‌های کبالت مشاهده می‌شود.

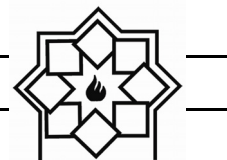
در بسامدهای بالاتر از ۴ MHz، برای همه نمونه‌ها نفوذپذیری مغناطیسی از حالت پایدار خود خارج شده است و به دلیل پدیده‌ی تشدید نفوذپذیری به سرعت کاهش می‌یابد. کاهش در نفوذپذیری مغناطیسی معرف فعال‌شدن سازوکارهای تلفات الکترومغناطیس است؛ زیرا با افزایش بسامد، برخی سازوکارهای مغناطش قادر به دنبال نمودن میدان اعمالی نیستند، به همین دلیل حالت تشدید یک کاهش ناگهانی در طیف نفوذپذیری مغناطیسی ایجاد می‌گردد که در بسامدهای پایین (در محدوده مگاهرتز) به سازوکارهای مغناطش مرتبط با تحرک دیواره حوزه‌های مغناطیسی مربوط می‌شود [۲۷]. معمولاً قبل از اینکه نفوذپذیری سریعاً کاهش یابد ابتدا به یک مقدار بیشینه می‌رسد و سپس روند کاهشی آن آغاز می‌شود. افزایش نفوذپذیری مغناطیسی در نمونه‌های آلائیده شده با x کم‌تر از $x=0/15$ محسوس نیست، اما این امر در نمونه با $x=0/15$ دیده می‌شود. این نشان می‌دهد که پدیده تشدید مغناطیسی و کاهش نفوذپذیری در این نمونه در بسامدهایی بیش از ۱۰ MHz به وقوع خواهد رسید که خارج از بازه‌ی بسامدی دستگاه مورد استفاده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از روش سل - ژل احتراقی، نانوپودرهای فریت MgZn آلائیسی یافته با مقادیر مختلف کبالت تهیه شدند. ویژگی‌های ساختاری، ریزساختاری،



- Suryavanshi, Effect of Mn^{2+} substitution on structural, electrical transport and dielectric properties of Mg-Zn ferrites, *Ceramics International*, Vol 43, 2017, pp 119–1134.
- [11] X.F. Chu, X.Q. Liu, G.Y. Meng, "Photocatalytic properties and optical absorption of zinc ferrite nanometer films", *Sensor and Actuators B*, Vol. 55, 1999, pp. 19.
- [12] J. Qiu, C. Wang, M. Gu, "Photocatalytic properties and optical absorption of zinc ferrite nanometer films", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 112, 2004, pp. 1-4 .
- [13] J. Wan, X. Jiang, H. Li, K. Chen, "Facile Synthesis of Zinc Ferrite nanoparticles as non-lanthanide T1 MRI contrast agents", *Journal of Material Chemistry*, Vol. 22, 2012, pp. 13500-13505.
- [14] G.Frajer, O.Isnard, H.Chazal, G.Delette, Effect of cobalt addition on the magneto-crystalline anisotropy parameter of sintered NiZn ferrites evaluated from magnetization curves, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 473, 2019, pp 92-98.
- [15] Xiao-Hui Wu, Zheng-Xiong Tao, Le-Zhong Li, Chong-Sheng Wu, Xiao-Xi Zhong, Rui Wang, Peng-Cheng Xiang, Ke-Lin Li, Nan Lin, Crystal structure and enhanced magneto-electric properties of cobalt-substituted nickel-zinc ferrite, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* vol 31, 2020, pp 20277–20284.
- [16] T.R.Tatarchuk, N.D.Paliychuk, M.Bououdin, B.Al-Najar, M.Pacia, W.Macyk, A.Shyichuk, "Effect of cobalt substitution on structural, elastic, magnetic and optical properties of zinc ferrite nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds* Vol 731, pp 1256-1266, 2018.
- [17] N. S. Satya Murthy, M. G. Natera, S. I. Youssef, R. J. Begum, C. M. Srivastava; "Yafet-Kittel Angles in Zinc-Nickel Ferrites"; *Physical Review Letters*, Vol [4] A. Lopez-Ortega, E. Lottini, C. de Julian Fernandez, C. Sangregorio, Exploring the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles for the development of a rare earth free permanent magnet, *Chemistry of Materials*, Vol 27, 2015, pp 4048–4056.
- [5] A.L. Tiano, G.C. Papaefthymiou, C.S. Lewis, J. Han, C. Zhang, Q. Li, C. Shi, A.M.M. Abeykoon, S.J.L. Billinge, E. Stach, J. Thomas, K. Guerrero, P. Munacyo, R.B. Scorzelli, P. Burnham, A.J. Viescas, S.S. Wong, Correlating size and composition dependent effects with magnetic, mossbauer, and pair distribution function measurements in a family of catalytically active ferrite nanoparticles, *Chemistry of Materials* Vol 27, 2015), pp 72–3592.
- [6] K.K. Bharathi, G. Markandeyulu, C.V. Ramana, Structural, magnetic, electrical and magnetoelectric properties of Sm and Ho-substituted nickel ferrites, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol 115, 2011, pp 554–560.
- [7] Priya Jadoun, Jyoti Sharma, Sudhish Kumar, S.N. Dolia, Deepak Bhatnagar, V.K. Saxena Structural and magnetic behavior of nanocrystalline Cr doped Co-Mg ferrite, *Ceramics International*, Vol 44, 2018, pp 6747–6753.
- [8] Sonal Singhal, Sheenu Jauhar, Jagdish Singh, Kailash Chandra, Sandeep Bansal, Investigation of structural, magnetic, electrical and optical properties of chromium substituted cobalt ferrites ($CoCr_xFe_{2-x}O_4$, $0 \leq x \leq 1$) synthesized using sol gel auto combustion method *Journal of Molecular Structure*, Vol, 1012, 2012, pp 182–188.
- [9] D.S. Nikam, S.V. Jadhav, V.M. Khot, R.A. Bohara, C.K. Hong, S.S. Mali, S.H. Pawar, Cation distribution, structural, morphological and magnetic properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0-1$) nanoparticles, *RSC Advances*. Vol 5, 2015, pp 2338–2345.
- [10] U.R. Ghodake, R.C. Kambale, S.S.



- C. K. Ong, The effect of non-magnetic Al^{3+} ions on the structure and electromagnetic properties of MgCuZn ferrite, *Journal of Magnetism and magnetic materials*, Vol. 371, 2014, pp. 29-33.
- [25] L. Kumar, M. Kar, Effect of Ho^{3+} substitution on the cation distribution, crystal structure and magneto crystalline anisotropy of nanocrystalline cobalt ferrite, *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol 9, 2014, pp. 362-366.
- [26] T.D. Shen, R.B. Schwarz, J.D. Thompson, "Soft magnetism in mechanically alloyed nanocrystalline materials", *Physical Review B*. Vol. 72, pp. 014431-014438, 2005.
- [27] R. Valenzuela, "Magnetic Ceramics", Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- 81, 1969, pp 969.
- [18] Muhammad Amir Rafiq, Muhammad Azhar Khan, M. Asghar, S. Z. Ilyasb Imran, Shakir, Muhammad Shahid, Muhammad Farooq Warsi, Influence of Co^{2+} on structural and electromagnetic properties of Mg-Zn nanocrystals synthesized via co-precipitation route *Ceramics International* Vol 41, 2015, pp 10501-10505.
- [19] G. Kumar, J. Shah, R.K. Kotnala, P. Dhiman, R. Rani, V.P. Singh, G. Garg, S.E. Shirsath, K.M. Batoo, M. Singh, Self-ignited synthesis of Mg-Gd-Mn nanoferrites and impact of cation distribution on the dielectric properties, *Ceramics International*, Vol 40 2014, pp 14509-14516.
- [20] M. M. Hessien, M.M. Rashad, K. El-Barawy, I.A. Ibrahim, Influence of manganese substitution and annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 320, 2008, 1615-1621.
- [21] Rohit Sharma, Prashant Thakur, Manoj Kumar, P.B. Barman, Pankaj Sharma, Vineet Sharma, Enhancement in A-B super-exchange interaction with Mn^{2+} substitution in Mg-Zn ferrites as a heating source in hyperthermia applications, *Ceramics International*, Vol 43, 2017, Pp 13661-13669.
- [22] Erum Pervaiz, I.H. Gul, Enhancement of electrical properties due to Cr^{3+} substitution in Co-ferrite nanoparticles synthesized by two chemical techniques, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 324, 2012, 3695-3703.
- [23] G. Kumar, R.K. Kotnala, J. Shah, V. Kumar, A. Kumar, P. Dhiman, M. Singh, Cation distribution: a key to ascertain the magnetic interactions in a cobalt substituted MgMn nanoferrite matrix, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol 19, 2017, pp 16669-16680.
- [24] H. Bahiraei, M. Shoushtari, K. Gheisari,

Effect of Cobalt on Structural, Microstructural and Magnetic Properties of Magnesium-Zinc Ferrite Nanoparticles

Masoumeh Ghaderi¹, Hamed Bahiraei^{1*}, Khalil Gheisari²

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran

² Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

* hamedbahiraei@gmail.com

Abstract: $Mg_{0.5-x}Co_xZnFe_2O_4$ ferrite nanostructures with various amounts of Co^{2+} substitution ($x= 0, 0.05, 0.10, 0.15$) were prepared using a simple and inexpensive sol-gel method sol-gel route. Structural, microstructural and magnetic properties of the prepared powders were investigated by x-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR), field emission- scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray energy diffraction spectroscopy (EDAX) and vibrating sample magnetometer (VSM). The x-ray diffraction patterns showed that the prepared nanopowders have pure spinel structure without any other impurity phases. The average particle size of the powders was between 96-43 nm, using electron microscope images. Magneto-static analysis showed that the presence of cobalt ions has affected the saturation magnetization (M_s) and the coercivity (H_c). The M_s values decrease and then increase with increasing dopant (x). The lowest and highest values of M_s are related to $x= 0.10$ (16.5 emu/g) and 0.15 (39.6 emu/g), respectively. Based on this, the calculated Yafet-Kittel angle ($Y-K\alpha$) showed that the highest spin canting belongs to the sample with $x= 0.10$. Also, the value of H_c increases with x due to the high crystalline anisotropy of cobalt.

Keywords: Nanostructure, Sol-gel, ferrite, Saturation magnetism, Coercivity, Yafet-Kittel Model.

بررسی میزان افزایش خواص مکانیکی سیمان‌های گلس آینومر با افزودن دیوپسید سنتز شده به روش سل ژل

نوع مقاله: علمی پژوهشی

علی ملکی نوجه‌دهی^{۱*}، محمدتقی همدانی^۲، فرینا مقدم^۳، رضا نجفی^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد (دانشگاه تبریز)

^۲ استادیار مهندسی مواد (دانشگاه تبریز)

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد (دانشگاه تبریز)

^۴ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد (دانشگاه تبریز)

*ali.maleki7372@yahoo.com

چکیده:

هدف از اجرای پژوهش حاضر، ساخت نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر دیوپسید و بررسی اثر افزودن نانوذرات بیوسرامیک دیوپسید به جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر، به منظور ارتقاء خواص مکانیکی و زیست‌فعالی ساخته شد. به منظور شناسایی ساختار فازی، تعیین اندازه دانه و مورفولوژی نانوذرات دیوپسید، به ترتیب از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. به منظور تأیید حضور گروه‌های (SO₃H) بر روی سطح نانوذرات سیلیس از آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) استفاده گردید. در ادامه، نانوذرات دیوپسید با درصد وزنی به ترتیب ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی به جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر تجاری (Fuji II GIC) افزوده شدند و نانوکامپوزیت‌های سیمان گلاس آینومر ساخته شد. به منظور بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تولیدی، نمونه‌ها تحت آزمون‌های استحکام فشاری، میکروسختی قرار گرفتند. به منظور بررسی خاصیت رهائش فلوراید، نانو کامپوزیت‌های تولیدی از آزمون رهائش فلوراید در بزاق مصنوعی استفاده شد. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس، ترکیب دیوپسید خالص نانوکریستالی را تأیید نمود. نتایج آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، حضور گروه‌های (SO₃H) را بر روی سطح نانوذرات سیلیس تأیید نمود. بیش‌ترین میزان افزایش همزمان استحکام فشاری، میکروسختی و چقرمگی شکست در نانوکامپوزیت (GIC-4wt.%DIO) مشاهده شد. نتایج آزمون رهائش فلوراید (ICP) نشان داد، میزان فلوراید آزاد شده از نانوکامپوزیت‌های تولیدی اندکی کم‌تر از سیمان گلاس آینومر است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، زیست‌فعالی نانوکامپوزیت‌های تولیدی را تأیید نمودند. نانوکامپوزیت تولیدی به دلیل بهبود خواص مکانیکی، رهائش فلوراید مطلوب و افزایش زیست‌فعالی، می‌تواند گزینه‌ی مناسبی برای ترمیم‌های دندان‌ی و کاشت‌نی‌های ارتوپدی تحت بار باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۵ فروردین ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۷ شهریور ۱۴۰۰

صفحه ۶۲ تا صفحه ۷۵

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

سیمان گلاس آینومر، نانوذرات دیوپسید، سیلیکا سولفوریک/سید، خواص مکانیکی، رهائش فلوراید، زیست‌فعالی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.7.0

کد DOR:



۱- مقدمه

سیمان گلاس آینومر در سال ۱۹۶۳ میلادی توسط ویلسون [۹] و کنت [۲] در کشور انگلستان در یک آزمایشگاه شیمی ابداع شد [۱]. این سیمان از زمان ابداع، تاکنون به عنوان یک بیوسرامیک ترمیمی، در دندانپزشکی کلینیکی کاربرد های زیادی را به خود اختصاص داده است. سیمان های گلاس آینومر، موادی پایه آلی هستند و به عنوان سیمان های پلی آلکونوات شناخته شده اند. اساس کار این مواد، بر پایه واکنش اسید باز بین پودر شیشه ای فلوئوروالومینوسیلیکات کلسیم و یک محلول آبی پلی اکریلیک اسید است [۲، ۹]. طرح اولیه سیمان های گلاس آینومر، فرمولی از سیمان های سیلیکات و پلی کربوکسیلات بود. سیمان های گلاس آینومر، پودر آلومینوسیلیکات را از سیمان های سیلیکات و مایع پلی اکریلیک اسید را از سیمان های پلی کربوکسیلات مورد استفاده قرار دادند تا خواص هر دو سیمان را تماماً دارا باشند. سخت شدن سیمان گلاس آینومر در طی سه مرحله انحلال، ژل شدن و سخت شدن صورت می گیرد. بنابراین مکانیزم سخت شدن سیمان گلاس آینومر شامل حل شدن سطح ذرات شیشه در مایع پلیمری، سپس آزاد شدن یون های آلومینیوم و کلسیم و نهایتاً تشکیل زنجیره های پلی آکریلات کلسیم و آلومینیوم در زمینه سیمان سخت شده، می باشد [۳]. سیمان گلاس آینومر به علت برخی ویژگی های فیزیکی، شیمیایی و زیستی مطلوبی که دارد در بین مواد ترمیمی، کاربردهایی را به خود اختصاص داده است. زیست سازگاری مناسب در دهان، انطباق رنگ با عاج و مینای دندان، مقاومت در برابر اسید، ضریب انبساط حرارتی

مشابه ساختار دندان، عدم انقباض ناشی از خودگیری و عدم سمیت، از ویژگی های دیگر این سیمان ها به شمار می آید [۴، ۹]. گلاس آینومر ها عموماً برای ترمیم ساختار های دندانی در دندانپزشکی به طور گسترده استفاده می شوند. به غیر از دندانپزشکی، سیمان گلاس آینومر به عنوان ماده های برای استفاده در جراحی های ترمیم استخوان نیز پیشنهاد شده است [۵]. در کنار مزایای سیمان گلاس آینومر، مهم ترین محدودیت طی کاربرد این سیمان ها خواص مکانیکی ضعیف آن ها می باشد که استفاده از آن ها را در کاربردهای تحت تنش بالا محدود می سازد. دیوپسید با ترکیب شیمیایی $CaMgSi_2O_6$ یکی از بیوسرامیک های مهم است که به گروه پیروکسین ها ۹ تعلق دارد. نونامی ۲ و همکارانش در سال ۱۹۷۷ میلادی، دیوپسید را به عنوان یک بیو سرامیک معرفی کردند. آن ها پیشنهاد کردند که سرامیک دیوپسید با توجه به زیست سازگاری و خواص مکانیکی خوب می تواند گزینه مناسبی برای کاربردهای دندانپزشکی، ارتوپدی و به خصوص کاشتنی های تحت بار باشد. دیوپسید به طور گسترده از طریق فرایندهای حالت جامد، سل-ژل و رسوب دهی ساخته شده است. روش سل-ژل به دلایلی همچون یکنواختی شیمیایی بالا، دماهای عملیاتی پایین، کنترل ترکیب و اندازه کوچک کریستال های ساخته شده، به عنوان روش مناسبی برای تهیه نانوذرات دیوپسید در نظر گرفته شده است.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- سنتز و مشخصه یابی نانوذرات دیوپسید

مواد اولیه جهت سنتز دیوپسید (DIO) با فرمول شیمیایی



با انجام آنالیز FT-IR، میزان و نوع پیوندهای ماده‌ی مورد نظر را بررسی می‌کنیم تا از حصول نتیجه مطلوب سنتز اطمینان خاطر کسب کنیم.

۲-۲- ساخت نمونه‌های نانو کامپوزیتی

سیمان گلاس آینومر تجاری Fuji II GC (محصول شرکت Corporation GC ژاپن) خریداری شد. جهت آماده سازی نانو کامپوزیت‌ها، نانوذرات دی‌یوسید با مقادیر ۲، ۴ و ۶ در صد وزنی، به پودر سیمان گلاس آینومر اضافه شد و سپس با مایع پلیمری مخلوط شدند. ابتدا پودر سیمان گلاس آینومر با در صد‌های وزنی مختلف از نانوذرات دی‌یوسید به مدت ۳۰ ثانیه در آمالگاماتور مخلوط شد. سپس پودر و مایع (اکریلیک اسید) به نسبت ۱:۲ مخلوط شدند و پس از هم‌زدن و حصول سیمان، در قالب‌هایی استوانه‌ای به قطر ۶ mm و ارتفاع ۱۲ mm ریخته شده در دمای اتاق در معرض هوا خشک شدند. پس از خشک شدن، کامپوزیت‌ها را از قالب‌ها خارج کرده و برای به‌دست آوردن سطوحی صاف‌تر سنباده‌زنی کردیم. (سنباده ۶۰۰ تا ۲۰۰۰)

۲-۳- آزمون‌های مکانیکی

جهت بررسی خواص مکانیکی (استحکام فشاری، میکرو سختی) سیمان گلاس آینومر و مقایسه آن با ۳ کامپوزیت با در صد‌های وزنی ۲، ۴ و ۶ در صد وزنی دی‌یوسید آماده سازی شده و سپس تحت آزمون فشاری با مشخصات دستگاهی (Hounsfield, H5KS)، و میکروسختی با مشخصات دستگاهی-Micro Vickers Hardness Tester (HV-1000Z) و چقرمگی شکست توسط دستگاه و توسط میکروسکوپ نوری قرار گرفتند.

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ به روش سل-ژل عبارتند از نیترات منیزیم شش آب $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، نیترات کلسیم چهار آب $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، تترا اتیل اورتوسیلیکات $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ (TEOS) و اتانول می‌باشد.

برای تهیه DIO، نیترات کلسیم و نیترات منیزیم را در با نسبت های استوکیومتری مشخص در اتانول ریخته و در هم‌زن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم می‌زنیم. پس از ۳۰ دقیقه هم‌زدن و حل شدن نمک‌های مذکور در اتانول، TEOS به محلول اضافه می‌کنیم. پس از افزودن TEOS به محلول، مجدداً در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد ولی این بار با سرعت کم‌تری به مدت ۳۰ دقیقه در هم‌زن مغناطیسی هم‌زده می‌شود. محصول به‌دست آمده از این مرحله سل می‌باشد که آن را در خشک‌کن تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت قرار می‌دهیم. پودر بسیار آگلومره به‌دست آمده از خشک‌کن را به صورت دستی آسیاب می‌کنیم. سپس از آن آنالیز XRD و همچنین جهت تعیین دمای واکنش‌های گرماگیر و گرما ده در دماهای مختلف، آنالیز DTA می‌گیریم. طبق نتایج به‌دست آمده از DTA و تشخیص دمای کلاسیناسیون، در کوره قابل برنامه ریزی با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت می‌دهیم و ۲ ساعت در آن دما نگه می‌داریم تا پودر مورد نظر کلاسینه شود. سپس پودر حاصله را مجدداً به صورت دستی به مدت طولانی آسیاب می‌کنیم و از مش با اندازه ۱۰۰ نانومتر عبور می‌دهیم. سپس جهت تشخیص فازهای موجود آنالیز XRD می‌گیریم. همچنین جهت تعیین اندازه دانه و مورفولوژی پودر حاصله، تصاویر FESEM با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر تهیه می‌کنیم. همچنین



سیمان گلاس آینومر (به عنوان نمونه شاهد) سه نمونه نانوکامپوزیت GIC-4wt.%DIO مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج به صورت میانگین و انحراف معیار گزارش شد. نمونه ها به صورت استوانه‌هایی به قطر 6 mm و ارتفاع 12 mm مطابق بخش‌های قبل ساخته شدند. این آزمون در یک دوره 14 روزه انجام شد، بدین ترتیب که ابتدا هر نمونه به صورت مجزا در یک لوله آزمایش حاوی 15 میلی‌لیتر بزاق مصنوعی قرار داده شد. در این آزمایش از لوله‌های پلاستیکی در بسته یک شکل و با حجم 15 میلی‌لیتر استفاده شد چرا که ظروف شیشه‌ای باعث جذب و نشر فلوراید می‌شوند [14]. ترکیب بزاق مصنوعی در جدول 1 آورده شده است.

جدول 1- ترکیب بزاق مصنوعی مورد استفاده در آزمون رهایش فلوراید [15]

نوع ماده	مقدار (میلی‌گرم بر لیتر)
NaCl	125/6
KCl	963/9
KSCN	189/2
KH2PO4	654/5
CaCl2.2H2O	227/8
NaHCO3	630/8
Na2SO4.10H2O	763/2
NH4Cl	178
Urea	200
pH	6/8

میزان فلوراید آزاد شده پس از روزهای اول، سوم، هفتم و چهاردهم غوطه‌وری اندازه‌گیری و ثبت شد. در پایان هر کدام از این دوره‌ها، هر نمونه پس از خروج از لوله آزمایش، ابتدا با آب دو بار یونیزه شده، شستشو داده شد و این آب به

جهت انجام آزمون استحکام فشاری، نمونه‌های استوانه‌ای شکل با قطر 6 mm و ارتفاع 12 mm مطابق استاندارد ISO 9917-1 تهیه و با اعمال بار 25 N با سرعت 1 میلی‌متر در دقیقه انجام شد سپس با استفاده از رابطه 1 استحکام فشاری برحسب مگاپاسکال تعیین گردید:

$$C = 4P/\pi d^2 \quad (1)$$

که در این رابطه C استحکام فشاری، P حداکثر نیروی شکست برحسب نیوتن، d قطر نمونه برحسب میلی‌متر می‌باشد. جهت انجام آزمون میکروسختی نیز نمونه‌هایی استوانه‌ای به قطر 6 mm و ارتفاع 12 mm ساخته شده و نمونه‌ها با پلی‌استرمانت کردیم. سپس توسط دستگاه راکول C با اعمال بار 20 N میکروسختی کامپوزیت‌ها به دست آمد. همچنین جهت تعیین چقرمگی شکست، نمونه‌هایی استوانه‌ای شکل به قطر 12 mm و ارتفاع 6 mm ساخته شدند و توسط پلی‌استرمانت کردیم و توسط دستگاه ماکروسختی KOOA مدل UV1، با ایجاد اثر سختی در سطح و ایجاد ترک‌هایی در رئوس اثر سختی، توسط رابطه طول ترک و مقدار نیروی اعمالی (رابطه 2)، چقرمگی شکست را محاسبه می‌کنیم.

$$K_{IC} = 0.0889 [H_v \cdot P / \sum C_i]^{1/2} \quad (2)$$

در رابطه فوق، K_{IC} چقرمگی شکست، H_v میکروسختی، P نیروی اعمالی، C طول ترک به اضافه نصف قطر اثر سختی می‌باشد.

۲-۴- آزمون ارزیابی رهایش فلوراید (ICP)

به منظور بررسی تأثیر نانوذرات دیوپسید بر خاصیت رهایش فلوراید نانوکامپوزیت‌های سیمان گلاس آینومر دیوپسید، از آزمون رهایش فلوراید استفاده شد. به این منظور، سه نمونه



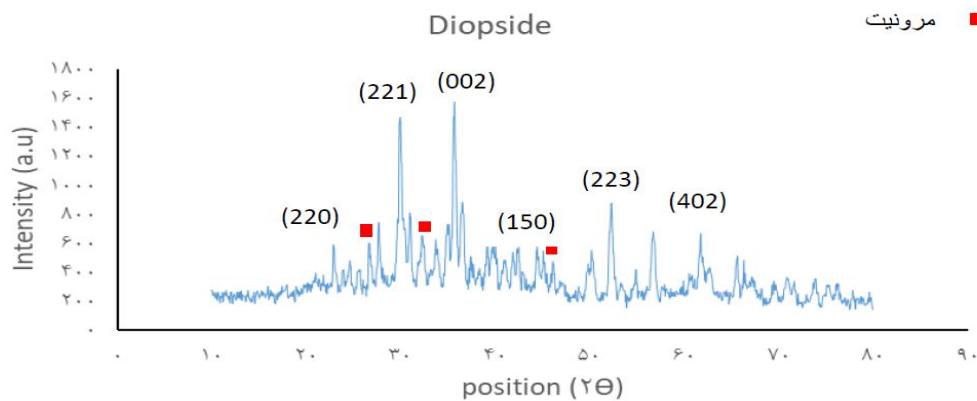
روش سل-ژل، پس از عملیات کلسینه کردن در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، در شکل ۱ ارائه شده است. تشکیل فاز خالص و کاملاً کریستالی ذرات دیوپسید از طریق مقایسه زاویه و شدت پیک‌های پراش با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد JCDPS18 با شماره کارت ۴۵۶۰-۰۰۱۱-۰۰ تایید شد و مشابه نتایج سایر پژوهشگران می‌باشد. همچنین در شکل ۲ آنالیز XRD از محصول به دست آمده از خشک‌کن که ماده‌ای آمورف می‌باشد و هنوز به مرحله‌ی کلسیناسیون نرفته را مشاهده می‌کنیم.

محلول قبلی اضافه گردید. سپس نمونه پس از خشک شدن در محلول تازه بزاق مصنوعی (به منظور جلوگیری از اشباع محلول توسط یون فلوراید) قرار گرفت. در طول دوره آزمایش، نمونه‌ها در حمام بن‌ماری با دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند.

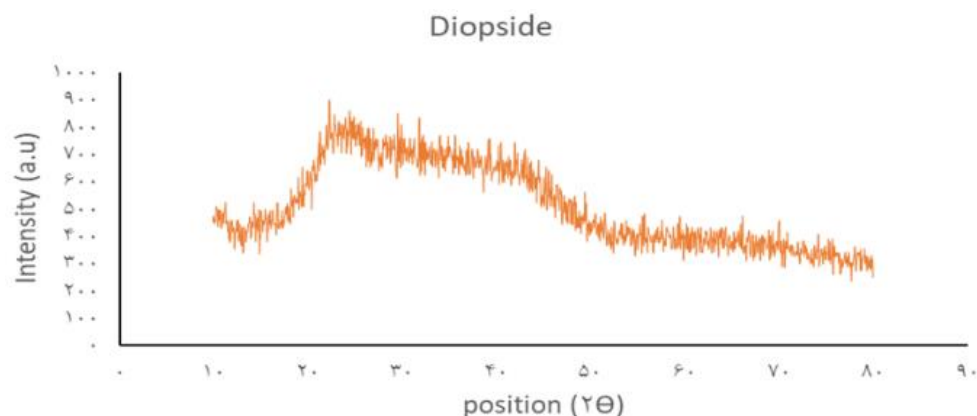
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی نانوذرات دیوپسید

الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات دیوپسید تهیه شده به



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات دیوپسید پس از عملیات کلسینه کردن در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد (کلیه پیک‌ها مربوط به دیوپسید می‌باشد).



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس پودر دیوپسید خشک‌شده تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت



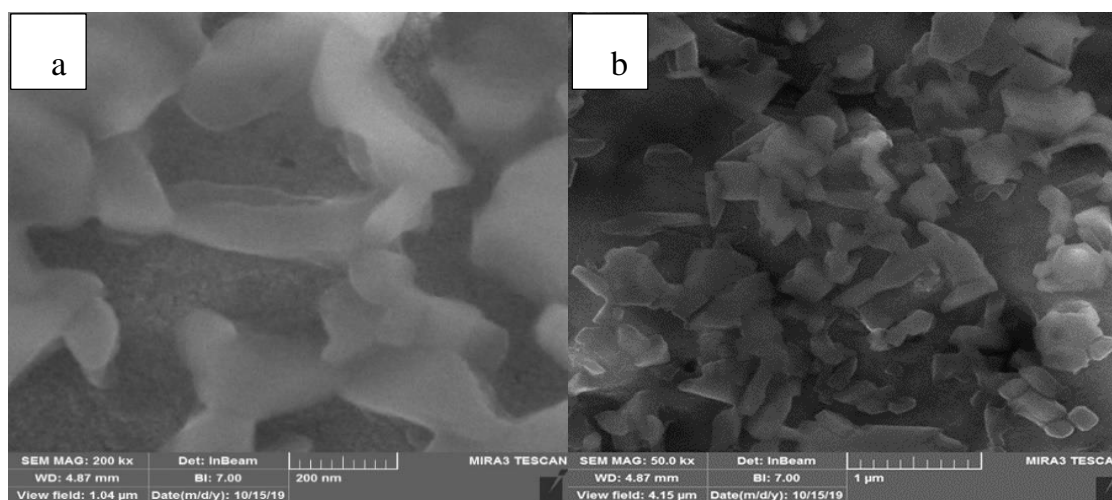
دست آوردیم و برای تعیین دمای تبلور، آنالیز DTA انجام دادیم که تحولات اندوترمیک و اگزوترمیک در دماهای مختلف را مشخص کند. با توجه به شکل ۳-۱ در دماهای ۱۴۳ و ۱۸۷ درجه سانتی‌گراد دو پیک اندوترمیک مشاهده می‌شود که با توجه به قسمت ۳-۲-۱ که جلوتر به آن خواهیم رسید، مربوط به واکنش خروج رطوبت می‌باشد. همچنین در دمای ۴۰۸ درجه سانتی‌گراد یک پیک اندوترمیک دیگر نیز دیده می‌شود که احتمالاً مربوط به خروج مواد آلی می‌باشد [۹۰]. در دماهای حدود ۵۶۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، دو پیک اگزوترمیک دیده می‌شود که برای حصول اطمینان با دیفرانسیل‌گیری از آگوی DTA متوجه دو پیک اگزوترمیک در دماهای مذکور شدیم. همان‌طور که می‌دانیم فرایند تبلور، یک فرایند گرماده می‌باشد؛ یعنی سیستم می‌خواهد انرژی خود را کاهش دهد و پایدار شود. در نتیجه درمیابیم که پودر دیوپسید در دمای حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد متبلور می‌شود.

۳-۲-۳ تصاویر FESEM نانوذرات دیوپسید در بزرگنمایی‌های مختلف

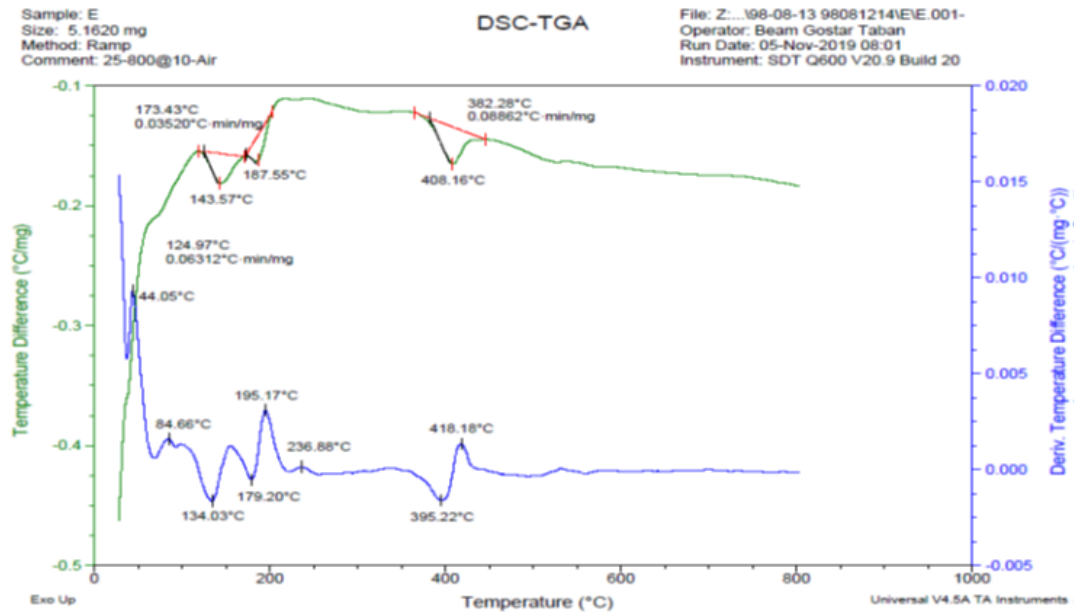
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) ذرات دیوپسید در شکل ۳ نشان می‌دهد اندازه‌ی ذرات بسیار ریز (در حد نانو) با آگلومره‌های درشت می‌باشد. حصول این شکل و اندازه برای ذرات دیوپسید به دلیل روش ساخت (روش سل-ژل) و انرژی سطحی بسیار بالای آن می‌باشد. مورفولوژی ذرات به صورت کروی و الیافی می‌باشد. یعنی به صورتی که ابتدا مورفولوژی کروی بوده و تمایل به الیافی شدن نشان داده است که نتیجه مطلوبی برای ما می‌باشد. زیرا مورفولوژی الیافی باعث بهبود خواص مکانیکی مورد نظر ما می‌شود.

۳-۳-۳ آنالیز DTA

پس از اینکه محلول به دست آمده از سنتز دیوپسید را در خشک‌کن تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار دادیم، با گذشت ۲۴ ساعت پودر نسبتاً خشک به



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده اندازه ذرات دیوپسید (a) بزرگنمایی ۱ میکرومتر و (b) بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر



شکل ۴- آنالیز DTA از ذرات دی‌پوسید خشک شده تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد.

مربوط به ارتعاشات کششی متقارن (Si-O-Si) نزدیک به طول موج 800 cm^{-1} می‌باشد. پیک‌های مشاهده شده در محدوده $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ و 1630 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های عاملی (OH) پیوندی است که با اتم Si پیوندهای (Si-OH) را تشکیل داده‌اند [۱۸ و ۱۹]. پیوندهای فلزی معمولاً در طول موج‌های کوتاه جذب می‌شوند (زیر 1200 cm^{-1}). همچنین در توجیه حضور گروه عاملی (OH) در محدوده 3500 cm^{-1} می‌توان به جذب رطوبت از هوا [۲۰] ربط داد.

۳-۵- ارزیابی رهایش فلوراید

نتایج حاصل از آزمون رهایش فلوراید به روش ICP پس از ۱۴ روز غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول بزاق مصنوعی برای سیمان گلاس آینومر و همچنین نانوکامپوزیت (GIC-4wt.%DIO) در جدول ۲ و شکل ۶ آورده شده است.

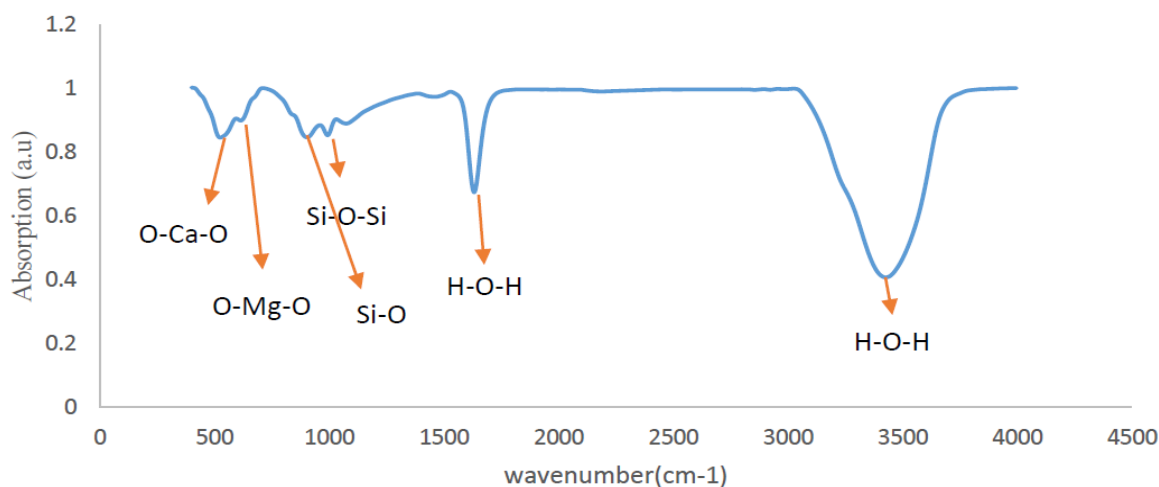
جهت اطمینان از انجام کامل واکنش‌ها، دمای تبلور 800 درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. چون نرخ افزایش دما 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه است، لذا امکان نگره‌داری در دمای 650 درجه سانتی‌گراد وجود ندارد، بنابراین دمای تبلور را بیش‌تر انتخاب کردیم. از طرفی بعد از 600 درجه سانتی‌گراد تا دمای 800 درجه سانتی‌گراد، تحول دیگری نداریم و همین امر این فرصت را ایجاد کرد که دما را افزایش دهیم.

۳-۴- آنالیز FT-IR از نانوذرات دی‌پوسید

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، پیک‌های مشاهده شده در طول موج‌های $480\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند O-Ca-O می‌باشد. پیک واقع در $520\text{--}530\text{ cm}^{-1}$ مربوط به باند O-Mg-O می‌باشد. پیک‌های واقع در $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ و 800 cm^{-1} و 600 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن گروه‌های (Si-O-Si) و ارتعاشات خمشی گروه‌های (Si-O) است. همچنین پیک



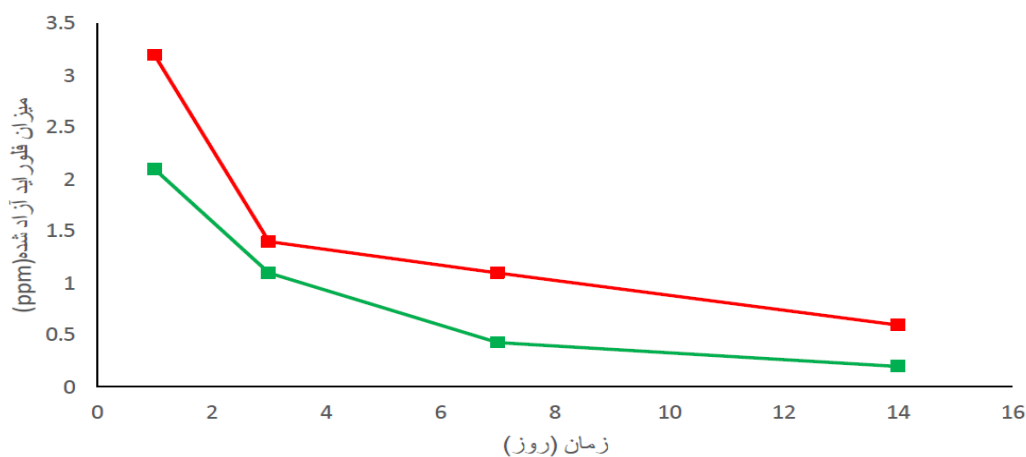
FT-IR(Diopside)



شکل ۵- طیف تبدیل فوریه فروسرخ نانوذرات دیوپسید

جدول ۲- میزان فلوراید آزاد شده از سیمان گلاس آینومر و نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر- دیوپسید بر حسب ppm در طی ۱۴ روز غوطه‌وری در بزاق مصنوعی.

روزهای اندازه‌گیری				درصد وزنی نانوذرات دیوپسید
۱۴	۷	۳	۱	
0/6	1/1	1/4	3/2	۰
0/2	0/43	1/1	2/1	۴



نانو کامپوزیت گلاس آینومر-دیوپسید (سبز) سیمان گلاس آینومر (قرمز)

شکل ۶- میزان فلوراید آزاد شده از سیمان گلاس آینومر و نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر- دیوپسید بر حسب ppm در طی ۱۴ روز غوطه‌وری در بزاق مصنوعی.



مطالعات آماری انجام شده با استفاده از تحلیل واریانس یک سو به، اختلاف مقادیر نتایج بین تمامی گروه‌های آماری معنادار بود.

جدول ۳- استحکام فشاری نانوکامپوزیت گلاس آینومر دیوپسید با درصدهای وزنی مختلف دیوپسید

درصد وزنی دیوپسید	استحکام فشاری (MPa)
0	349/5
2	641/3
4	1155/7
6	826/8

جدول ۴- میکروسختی نانوکامپوزیت گلاس آینومر دیوپسید با درصدهای وزنی مختلف دیوپسید

درصد وزنی دیوپسید	میکرو سختی (HV)
0	113/7
2	115/4
4	148
6	94/07

جدول ۵- چقرمگی شکست نانوکامپوزیت گلاس آینومر دیوپسید با درصدهای وزنی مختلف دیوپسید

درصد وزنی دیوپسید	چقرمگی شکست (MPa.m ^{1/2})
0	2/743
2	3/5
4	5/189
6	2/76

نتایج آزمون استحکام فشاری با افزایش درصد وزنی نانوذرات دیوپسید تا ۴ درصد وزنی، از ۴۱/۷ تا ۱۱۲/۵ مگاپاسکال افزایش یافته است، یعنی به میزان حدود ۲۳۰٪ افزایش رخ می‌دهد که در مقایسه با ۲ درصد و ۶ درصد دیوپسید، بیش‌ترین افزایش می‌باشد. همچنین میکروسختی

نتایج به صورت میانگین و انحراف معیار گزارش شده است. روش انجام تحلیل آماری با استفاده از تحلیل واریانس یک سو به بین گروه‌های آماری، در پیوست ارائه شده است و در ادامه به خلاصه‌ای از این نتایج اشاره می‌شود. بر اساس مطالعات آماری انجام شده با استفاده از تحلیل واریانس یک سو به، اثر روز بر میانگین غلظت فلوراید نمونه شاهد معنادار بود. ($P=0.0001 < 0.05$) با مقایسه دو به دو گروه‌های آماری، بین مقادیر میانگین غلظت فلوراید در تمامی روزها اختلاف معناداری وجود داشت. همچنین بر اساس مطالعات آماری انجام شده با استفاده از تحلیل واریانس یک سو به، اثر روز بر میانگین غلظت فلوراید نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر دیوپسید نیز معنادار بود.

($P=0.001 < 0.05$) با مقایسه دو به دو گروه‌های آماری، بین مقادیر میانگین غلظت فلوراید در تمامی روزها اختلاف معناداری وجود داشت به جز بین روز سوم و هفتم و همچنین بین روز هفتم و چهاردهم که اختلاف معناداری مشاهده نشد.

با توجه به شکل ۶ و جدول ۲، نانوکامپوزیت گلاس آینومر- دیوپسید خواص مکانیکی مطلوب‌تر، ولی میزان رهاش فلوراید کم‌تری نسبت به سیمان گلاس آینومر دارد. ولی کاهش میزان رهاش فلوراید، ناچیز بوده و مشکلی در استفاده از دیوپسید به وجود نمی‌آورد.

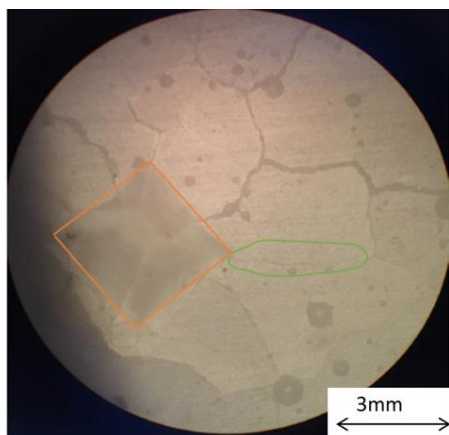
۳-۶- ارزیابی خواص مکانیکی

نتایج حاصل از آزمون‌های استحکام فشاری و میکروسختی و چقرمگی شکست سیمان گلاس آینومر و همچنین نانوکامپوزیت حاوی درصدهای وزنی مختلف نانوذرات دیوپسید را به دست آوردیم (جدول‌های ۳ و ۴ و ۵). بر اساس

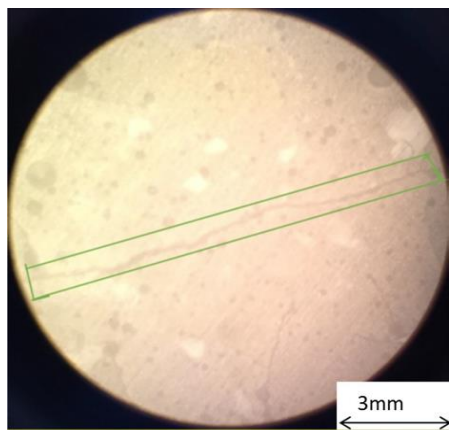


سختی سیمان گلاس آینومر به ترتیب حدود ۱۷۰ درصد و ۷۵ درصد می‌باشد که این افزایش در مقایسه با دیگر پژوهشگران چشمگیر است.

۵- نانو کامپوزیت‌های ساخته شده، به دلیل خواص مکانیکی و رهايش فلورايد مطلوب، به عنوان گزینه مناسبی برای ترمیم‌های دندانی و کاشت‌های ارتوپدی تحت بار پیشنهاد می‌شوند.



الف



ب

شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نوری از اثر سختی تحت نیروی 200 N و ترک‌های ایجاد شده در رئوس اثر سختی. الف: نانو کامپوزیت گلاس آینومر فاقد فورستريت. ب: نانو کامپوزیت گلاس آینومر فورستريت با ۲ درصد وزنی فورستريت.

در ۴ درصد وزنی دیوپسید، از ۱۱۳/۷ HV به ۱۴۸ HV افزایش یافته است که میزان افزایش ۳۰٪ را نشان می‌دهد که در مقایسه با سایر افزودنی‌های دیوپسید، بیش‌ترین مقدار می‌باشد و همچنین بیش‌ترین مقدار چقرمگی شکست، در کاکپوزیت GIC-4%Wt بود که مقداری برابر $15/189 \text{ MPa.m}^{1/2}$ است و در مقایسه با گلس آینونر بدون افزودنی که چقرمگی شکستی برابر $2/743 \text{ MPa.m}^{1/2}$ دارد، رشد ۸۹٪ دارد.

در مقادیر بیش‌تر از ۴ درصد وزنی دیوپسید، استحکام فشاری و میکرو سختی و چقرمگی شکست هر سه سیر نزولی پیدا می‌کنند که می‌تواند به دلیل کاهش نیروهای پیوندی و اتصال‌دهنده میان جزء سرامیکی و پلیمری سیمان گلاس آینومر باشد. در اینجا ذرات خارجی دیوپسید همانند یک مانع عمل کرده و از اتصال کامل اجزای سیمان گلاس آینومر ممانعت می‌کنند [۱۸، ۲۶، ۳۰].

۴- نتیجه‌گیری

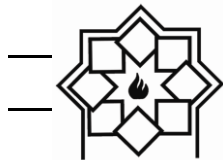
مهم‌ترین نتایج حاصل از این پژوهش عبارتند از:

- ۱- نانوذرات دیوپسید به روش سل ژل ساخته شد و نتایج آنالیز فازی (پراش پرتو ایکس)، تشکیل فاز خالص و کریستالی این بیوسرامیک را تأیید نمود.
- ۲- نانو کامپوزیت سیمان گلاس آینومر دیوپسید ساخته شد و تأثیر افزودن نانوذرات دیوپسید بر خواص مکانیکی، رهايش فلورايد آن بررسی شد.
- ۳- افزودن نانوذرات دیوپسید به جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر، باعث کاهش اندک در میزان رهايش فلورايد می‌شود.
- ۴- درصد بهینه نانوذرات دیوپسید جهت افزایش همزمان استحکام فشاری، میکرو سختی سیمان گلاس آینومر، چهار درصد وزنی می‌باشد، به گونه‌ای که استحکام فشاری، میکرو



مراجع

- forming ability by sol-gel process using metal alkoxide and metal salts", *Colloids Surface B*, vol. 33, pp. 1-6, 2004.
- [10] Zhang, M., Liu, C., Zhang, X., Pan, S. and Xu, Y., "Al₂O₃/diopside ceramic composites and their behavior in simulated body fluid", *Ceramic International*, vol. 36, pp. 2505-2509, 2010.
- [11] Zhang, M., Liu, C., Sun, J. and Zhang, X., "Hydroxyapatite/diopside ceramic composites and their behaviour in simulated body fluid", *Ceramic International*, vol. 37, pp. 2025-2029, 2011.
- [12] Xihua, Z., Changxia, L., Musen, L., Yunqiang, B. and Junlong, S., "Fabrication of hydroxyapatite/diopside/ alumina composites by hot-press sintering process", *Ceramic International*, vol. 35, pp. 1969-1973, 2009.
- [13] Liu, C., Sun, J., and Xie, Z., "Microstructures and sintering kinetics of pressureless sintered alumina doped with diopside and AlTiB", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 546, pp. 102-106, 2013.
- [14] Luhres A.K., Geurtsen, "The application of silicones and silicates in dentistry: A review", *Biosilica in evolution, morphogenesis and nanobiotechnology, progress in molecular and subcellular biotechnology*, Muller W.E.G. and Grachev M.A. (eds), Vol. 47, 2009, pp. 359-380.
- [15] Dastjerdi, R. and Montazer, M., "A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on antimicrobial properties", *Colloids and Surfaces*, vol. 79, pp. 5-18, 2010.
- [16] Hobekast, L.V., Camacho, G.B. and Demarco, F.F., "Tensile bond strength and flexural modulus of resin cements – influence of the fracture resistance of
- [1] Khan, A.S., Khan, M. and R., I.U., "Nanoparticles, Properties, and Applications in Glass Ionomer Cements", *Nanobiomaterials Clinical Dentistry*, vol. 5, pp. 94-97, 2013.
- [2] Moshaverinia, A., Ansari, S., Moshaverinia, M., Roohpour, N., Darr, J.A. and Rehman, I., "Effects of incorporation of hydroxyapatite and fluoroapatite nanobioceramics into conventional glass ionomer cements (GIC)", *Acta Biomaterials*, vol. 4, pp. 432-440, 2008.
- [3] Wilson, A.D. and Kent, B.E., "A new translucent cement for density the glass ionomer cement", *British Dental Journal*, vol. 132, pp. 133-135, 1972.
- [4] Schmitt, W., Purman, R., Jochum, P. and Gasser, O., "Mixing component for dental glass ionomer cements", *US Patent*, No. 4360605, 1982.
- [5] Urpo, H.Y., Narhi, M. and Narhi, T., "Compound changes and tooth mineralization effects of glass ionomer cements containing bioactive glass (S53P4), an in vivo study", *Biomaterials*, vol. 26, pp. 5934-5941, 2005.
- [6] Xie, D., Brantley, W.A., Culbertson, B.M. and Wang, G., "Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements", *Dental Materials*, vol. 16, pp. 129-138, 2000.
- [7] Nonami, T. and Tsutsumi, S., "Study of diopside ceramics for biomaterials", *Journal of Materials. Science.: Materials in Medicine*, vol. 10, pp. 475-479, 1999.
- [8] Wu, C. and Chang, J., "A review of bioactive silicate ceramics", *Biomedical Materials*, vol. 8, pp. 1-12, 2013.
- [9] Iwata, N.Y., Lee, G.H., Tsunakawa, S., Tokuoka, Y. and Kawashima, N., "Preparation of diopside with apatite-



- 144, pp.623-632, 2014.
- [25] Moshaverinia, A., Ansari, S., Movasaghi, Z., Billington, R.W., Darr, J.A. and Rehman, I.U., "Modification of conventional glass-ionomer cements with N-vinylpyrrolidone containing polyacids, nanohydroxy and fluoroapatite to improve mechanical properties ", *Dental Materials*, vol. 24, pp. 1381-1390, 2008.
- [26] Sumit, G., Rajkamal, B. and Sampath, T.S., "Effects of nanocrystalline calcium deficient hydroxyapatite incorporation in glass ionomer cements ", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 7, pp. 69-76, 2012.
- [27] Rajabzadeh, G., Salehi, S., Nemati, A., Tavakoli, R. and Hashjin, M.S., "Enhancing glass ionomer cement features by using the HA/YSZ nanocomposite: A feed forward neural network modeling", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 29, pp. 317-327, 2014.
- [28] Khademolhosseini, M.R., Barounian, M.H., Eskandari, A., Aminzare, M., Zahedi, A.M. and Ghahremani, D., "Development of New Al_2O_3/TiO_2 Reinforced Glass-Ionomer Cements (GICs) Nano- Composites", *Journal of Basic Applcation of Science and Research*, vol. 8, pp. 7526-7529, 2012.
- [29] Gu, Y.W., Yap, A.U.J., Cheang, P. and Kumar, R., "Spheroidization of glass powders for glass ionomer cements", *Biomaterials*, vol. 25 pp. 4029– 4035, 2004.
- [30] Lucas, M.E., Arita, K. and Nishino, M., "Toughness, bonding and fluoride release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement", *Biomaterials*, vol. 24, pp. 3787–3794, 2003.
- [31] Upadhyya, P.N. and Kishore, G., "GlassIonomer Cement –The Different Generations", *Trends in Biomaterials ArtificialOrgans*, vol. 18, pp. 158-165, teeth restored with ceramic inlays", *Journal of Operative Dentistry*, vol. 32, pp. 488-495, 2007.
- [17] Elsaka, S.E., Hamouda, I.M. and Swain, M.V., "Titanium dioxide nanoparticles addition to a conventionalglass-ionomer restorative: Influence onphysical andantibacterial properties", *Journal of Dentistry*, vol. 39, pp. 589 – 598, 2011.
- [18] Gu, Y.W., Yap, A.U.J., Cheang, P. and Khor, K.A., "Effects of incorporation of HA/ZrO₂ into glass ionomer cement (GIC) ", *Biomaterials*, vol. 26, pp. 713–720, 2005.
- [19] Sayyedani, F.S., Fathi, M.H., Edris, H., Doostmohammadi, A. and Hanifi, A., "Effect of forsterite nanoparticles on mechanical properties of glass ionomer cements", *Ceramic International*, vol. 40, pp. 10743–10748, 2014.
- [20] Torkian, L., Salehi, P., Dabiri, M. and Kharrazi, S., "Synthesis and Catalytic Applicationsof Sulfonic Acid Group–Functionalized-Nano and Microsilica Structures", *Synthetic Communications*, vol. 41, pp. 2115-2122, 2012.
- [21] Razavi, Fathi M.H., Savabi O., Vashae D., and Tayebi, L., "In vitro study of nanostructured diopside coating on Mg alloy orthopedic Implants", *Materials Science and Engineering C*, vol.41, pp.168- 177. 2014.
- [22] Rahman, I.A. and Padavettan, V., "Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, SurfaceModification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites-A Review", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, pp. 1-15, 2012.
- [23] Patel, B.H., and Patel, P.N., "Synthesis and Characterization of Silica Nano-Particles by Acid Leachin Technique", *Research Journal of Chemical Science*, vol. 4, pp. 52-55, 2014.
- [24] Siddiqui, Z.N., Khan, K. and Ahmed, N., "Nano Fibrous Silica Sulphuric Acid as an Efficient Catalyst for the Synthesis of β - Enaminone", *CatalysisLetters*, vol.



- 2005.
- [32] Culberston, B.M., "Glass-ionomer dental restoratives", *Progress in Polymer Science*, vol. 26, pp. 577- 604, 2001.
- [33] Bertolini, M.J., Zaghete, M.A., Gimenes, R., Padovani, G.C. and Cruz, C.A.S., "Preparation and evaluation of an experimental luting glass ionomer cement to be used in dentistry", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 20, pp. 1781-1785, 2009.
- [34] Ansari, S., M., Moshaverinia, Roohpour, N., Chee, W.W.L., Schricker, S.R. and Moshaverinia, A., "Properties of a proline-containing glass ionomer dental cement", *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 110, pp. 409-413, 2013.
- [35] Ana, I.D., Matsuya, S., Ohta, M., and Ishikawa, K., " Effects of added bioactive glass on the setting and mechanical properties of resin-modified glass ionomer cement", *Biomaterials*, vol. 24, pp. 3061–3067, 2003.
- [36] Xie, D., Brantley, W.A., Culbertsonb, B.M. and Wang, G., "Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements", *Dental Materials*, vol. 16, pp. 129–138, 2000.

Evaluation of the increase in mechanical properties of ionomer glass cements by adding diopside synthesized by sol-gel method

Ali Maleki^{1,*}, Mohammad Taghi Hamedani², Farina Moghaddam³, Reza Najafi⁴

¹ Phd student of Materials Engineering (University of Tabriz)

² Assistant Professor of Materials Engineering (University of Tabriz)

³ Master student of Materials Engineering (University of Tabriz)

⁴ Master student of Materials Engineering (University of Tabriz)

* ali.maleki7372@yahoo.com

Abstract: The aim of the present study was to fabricate a nanocomposite of diopside glass ionomer cement and to investigate the effect of adding diopside bioceramic nanosheets to the ceramic component of glass ionomer cement, in order to improve its mechanical and bioactive properties. For this purpose, diopside nanoparticles (DIO) with chemical composition ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) were made by sol-gel method. In order to identify the fuzzy structure, grain size and morphology of diopside nanoparticles, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) tests were used, respectively. Infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR) was used to confirm the presence of groups (SO_3H) on the surface of silica nanoparticles. Then, 2, 4 and 6% by weight diopside nanoparticles were added to the ceramic component of commercial glass ionomer cement (Fuji II GIC) and glass ionomer cement nanocomposites were made. In order to investigate the mechanical properties of the manufactured nanocomposites, the samples were subjected to compressive strength and micro-hardness tests. In order to evaluate the fluoride release properties of the manufactured nanocomposites, the fluoride release test in artificial saliva was used. The results of X-ray diffraction test confirmed the composition of pure nanocrystalline diopside. The results of infrared Fourier transform spectroscopy test confirmed the presence of groups (SO_3H) on the surface of silica nanoparticles. The highest simultaneous increase in compressive strength, microhardness and fracture toughness was observed in nanocomposite (GIC-4wt.% DIO). The results of fluoride release test (ICP) showed that the amount of fluoride released from the produced nanocomposites is slightly less than glass ionomer cement. Scanning electron microscopy and infrared Fourier transform spectroscopy confirmed the bioactivity of the manufactured nanocomposites. Manufactured nanocomposites can be a good choice for dental restorations and orthopedic implants under load due to improved mechanical properties, desirable fluoride release and increased bioactivity.

Keywords: Glass ionomer cement, Diopside nanoparticles, Silica sulfuric acid, Mechanical properties, Fluoride release, Bioactive.

بررسی نقش تخلخل در ساختار سرامیک‌های تاریخی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سمیه نوغانی

استادیار گروه مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر، تهران، ایران

*s.noghani@art.ac.ir & somayeh.noghani@yahoo.com

چکیده:

شناخت ساختار مواد تاریخی، به ویژه ترکیبات بر پایه رس، علاوه بر جنبه‌های فنی و باستان‌شناختی، از منظر بررسی فرایندهای آسیب‌رسان نیز قابل توجه است. یکی از عوامل ساختاری حائز اهمیت در موادی مانند سرامیک‌ها اعم از سفال، آجر، و بدنه کاشی، پدیده تخلخل است که مجموعه‌ای از حفرات و فضاهای خالی را شامل می‌شود و بر حسب ارتباط با محیط پیرامونی خود، به صورت باز یا بسته طبقه‌بندی شده و بر اساس زمان شکل‌گیری، به دو صورت اولیه و یا ثانویه تشکیل می‌شوند. مهم‌ترین نقش تخلخل‌های باز، عملکرد آن‌ها به عنوان کانال‌های انتقال رطوبت و یا هرگونه محلولی است که می‌توانند عامل شروع و یا ادامه یافتن بسیاری از واکنش‌های شیمیایی باشند. وجود رطوبت پدیده‌های انتقال یون‌ها، انحلال، هیدراسیون و تبلور نمک‌های محلول را به همراه خواهد داشت. در این مقاله با رویکرد تحلیلی و بر اساس نتایج حاصل از مطالعه آزمایشگاهی با روش‌های تخلخل‌سنجی جیوه (MIP) و تخلخل‌سنجی به شیوه غوطه‌وری (بر اساس استاندارد ASTM G20-92)، مهم‌ترین پیامدهای ناشی از وجود تخلخل در بافت یک قطعه سرامیکی ارزیابی شده است. این پیامدها عبارت‌اند از: الف) رابطه دمای پخت، درصد تخلخل، حجم و شعاع حفرات، ب) ارتباط اندازه تخلخل با فرایندهای انتقال رطوبت درون ساختار، و ج) رابطه تخلخل و شعاع حفرات با فشار تبلور نمک‌ها. نتایج بررسی‌هایی از این دست در آسیب‌شناسی و فرایند مرمت اشیاء تاریخی حائز اهمیت است. ایجاد شوک رطوبت بلافاصله پس از حفاری ناشی از شستشوی قطعه به منظور تمیزکاری، نم‌زدایی و ... بدون توجه به شرایط اثر از منظر نوع حفرات موجود، ماهیت و میزان تخلخل، علاوه بر افزایش تراوایی و امکان نفوذ رطوبت و به دنبال آن ایجاد تنش‌های فشاری ناشی از تبلور مجدد نمک‌ها، می‌تواند به حبس رطوبت و فراهم آمدن فضایی برای واکنش‌های آتی از بستری پایا (ایستا) به روندی پویا (دینامیک) منجر شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ مهر ۱۳۹۹

پذیرش: ۰۵ اردیبهشت ۱۴۰۰

صفحه ۷۶ تا صفحه ۹۰

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

سرامیک‌های باستانی، ساختارشناسی،

فرسایش داخلی، تخلخل، انتقال

جرم

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.2.5

تراوایی (Permeability) و تخلخل (Porosity) است. تراوایی

یا نفوذپذیری، توانایی ماده در فراهم آوردن فضایی جهت

جریان سیال در یک ماده متخلخل است و تخلخل به عنوان

فضای خالی یا حجم خالی میان اجزاء تشکیل‌دهنده ماده

۱- مقدمه

از جمله ویژگی‌های ساختاری حائز اهمیت در مواد متخلخل

که بر خواص مکانیکی آن‌ها تاثیرگذار خواهد بود، پارامترهای



شیء، شبکه‌ی تخلخل در یک ماده متخلخل به حفرات باز (تخلخل موثر)، بسته (تخلخل غیرموثر) و کور تفکیک می‌شود (شکل ۱). نکته حائز اهمیت آن است که حفرات باز در انتقال رطوبت به درون شیء و خروج از آن نقش اساسی ایفا می‌کنند. بنابراین تخلخل در یک شیء تاریخی از چند منظر قابل توجه و بررسی است: مورفولوژی تخلخل (شکل و اندازه حفرات)؛ باز یا بسته بودن حفرات؛ درصد تخلخل؛ نحوه توزیع و انتشار خلل و فرج در شیء.

هدف از این پژوهش بررسی اثرات دمای پخت بر اندازه حفرات و درصد تخلخل، ویژگی‌های تخلخل و تاثیرات ناشی از وجود شبکه خلل و فرج در مواد متخلخل تاریخی است، با تاکید بر این نکته که پیامدهای ناشی از عدم توجه به وجود تخلخل در یک شیء چه خواهد بود؟

۲- فعالیت‌های تجربی

در این مقاله، عامل تخلخل در سرامیک‌های رسی، با روش تجربی و رویکرد توصیفی-تحلیلی و بر اساس نتایج آزمایشگاهی، بررسی شده است.

جهت انجام این پژوهش، تعدادی قطعه سرامیکی رسی در ابعاد و شرایط تولید مشابه، آماده‌سازی شد (جدول ۱). میانگین نتیجه آنالیز شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز فلورسانس پرتو ایکس (XRF) (Analyzer, Bruker, S4PIONEER, Germany) شرکت کانساران بینالود) برای عناصر اصلی و فرعی ترکیب عبارتند از: SiO_2 : ۵۲/۲۰٪، Al_2O_3 : ۱۴/۳۸٪، Fe_2O_3 : ۵/۶۲٪، CaO : ۱۸/۵۳٪، Na_2O : ۰/۸۵٪، K_2O : ۲/۲۴٪، MgO : ۳/۱۴٪، TiO_2 : ۰/۶۲٪.

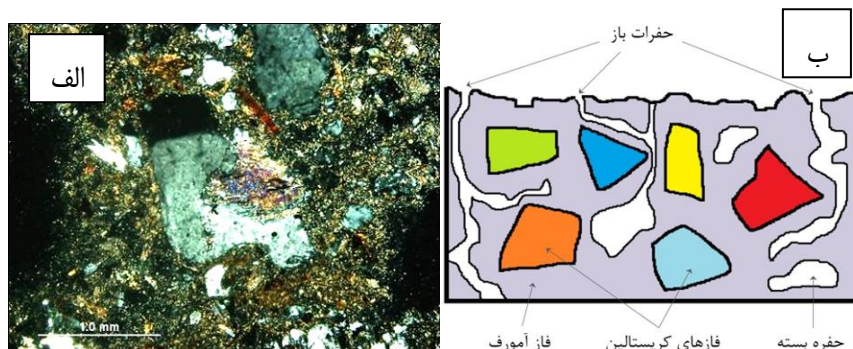
مواد اولیه تهیه نمونه‌ها یکسان بوده و پخت نمونه‌ها در محیط

تعریف می‌شود [۱]. روش‌هایی که برای اندازه‌گیری تخلخل در ساختار مواد به کار می‌رود عبارت‌اند از: روش غوطه‌وری، روش تخلخل سنجی جیوه، تخلخل سنجی هلیوم و آنالیز تصویر [۲].

از منظر مواد معدنی تاریخی-فرهنگی، تخلخل در حوزه خاک، سنگ، سرامیک‌های رسی (آجر، سفال، کاشی)، و ملات‌ها اهمیت دارد. در سرامیک‌ها تخلخل به دو صورت اولیه (ناشی از فرآوری مواد اولیه و مرحله‌ی پخت در سرامیک‌های رسی) و ثانویه (در اثر گذشت زمان در محیط دفن و انحلال مواد) ایجاد می‌شود.

بنابراین عوامل موثر بر شکل‌گیری تخلخل در بافت یک ماده متخلخل تاریخی مانند سرامیک‌های رسی را می‌توان ناشی از عواملی چون ۱- نوع مواد اولیه و درصد مواد تجزیه‌پذیر طی فرایند پخت، ۲- نحوه فرآوری مواد اولیه و باقی‌ماندن مقداری حباب هوا در بافت ناشی از نحوه ورز دادن گل، ۳- فرایند پخت (دمای پخت، اتمسفر کوره و ...)، ۴- شرایط زمان کاربری و ۵- شرایط محیط دفن (مانند حضور رطوبت، اسیدیته محیط، انحلال فازها و ...) دانست [۳]. در سرامیک‌های رسی، الگوی معینی از شکل، اندازه، حجم و نحوه ارتباط حفرات وجود ندارد. اندازه دانه‌ها (فازهای بلورین) و نحوه پراکندگی اندازه دانه‌ها، چینش یا چیدمان دانه‌ها (نحوه قرارگیری آن‌ها نسبت به یکدیگر)، و میزان به هم پیوستگی این دانه‌ها (Cementation) در بافت، بر درصد تخلخل موثراند. همچنین مستقل از نحوه و زمان تشکیل، این حفرات از لحاظ حجمی می‌توانند بزرگ، متوسط و یا ریز و بسیار ریز (لوله‌های مویین) باشند.

علاوه بر این، از لحاظ ارتباط این حفرات با یکدیگر و با سطح



شکل ۱- (الف) بافت زمینه، حفرات (قسمت‌های سیاه رنگ) و فازهای بلورین در تصویر مقطع نازک نمونه سفال تاریخی (میکروسکوپ پلاریزان، آنالیزاتور + پلاریزاتور). (ب) طرح ترسیمی از تخلخل باز و بسته و همچنین فاز آمورف (بافت زمینه) و فاز کریستالین (دانه‌ها) در بافت یک ماده متخلخل مانند سرامیک رسی از منظر میکروسکوپی.

جدول ۱- معرفی نمونه‌های آزمایشگاهی مورد مطالعه در این پژوهش

Color Code [4]	Firing temperature (°C)	Samples size (cm)	Samples	Samples group
5YR 6/6 Redish yellow	850	5 x 5 x 1		A
5YR 7/6 Redish yellow	900	5 x 5 x 1		B
7.5YR 7/4 Pink	950	5 x 5 x 1		C
7.5YR 7/3 Pinkish white	1000	5 x 5 x 1		D
2.5Y 7/4 Pale yellow	1050	5 x 5 x 1		E



ساده برای انجام آزمایشات تخلخل‌سنجی انتخاب شد (دو نمونه برای تخلخل‌سنجی جیوه و دو نمونه برای تخلخل‌سنجی با روش غوطه‌وری) و میانگین نتایج مورد استفاده قرار گرفت.

علاوه بر تخلخل‌سنجی، درصد جذب املاح با در نظر گرفتن میزان انتقال یون کلسیم به عنوان شاخص، اندازه‌گیری شد. جهت انجام این آنالیز، اشباع‌سازی نمونه‌ها در شرایط مشابه و در محلول ۰/۰۱ مولار کلسیم کلرید (Art. 2385, Merck) انجام گرفت. میانگین کلسیم انتقال یافته از محلول به نمونه‌ها، از طریق طیف‌سنجی جذب اتمی (مدل دستگاه: PERKIN-ELMER 2380, USA، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان) بر روی محلول‌های اشباع‌سازی محاسبه شد (اندازه‌گیری براساس استاندارد ASTM D511-[6]14).

تحلیل داده‌ها و ترسیم نمودارها با استفاده از نرم افزارهای اکسل، زیگماپلات و مینی‌تب (نسخه ۱۶,۱,۰) انجام شد. نتایج آنالیزهای تخلخل‌سنجی در جدول ۲ ارائه شده است.

اکسیداسیون و در کوره سرامیکی (کوره الکتریکی محصول شرکت متالورژ اصفهان، دانشکده هنرهای تجسمی دانشگاه هنر اصفهان) انجام گرفت. شرایط پخت نیز در همه گروه‌ها یکسان، و تفاوت تنها در درجه حرارت پخت بوده است.

زمان رسیدن به حداکثر درجه حرارت، ۳ ساعت، سرعت افزایش درجه حرارت، ۵ درجه در هر دقیقه و زمان ماندگاری نمونه‌ها در کوره در مجموع زمان پخت و سرد شدن تدریجی، ۲۴ ساعت بوده است (لازم به ذکر است درجه حرارت پخت نمونه‌ها براساس عمده محدوده‌ی دمای پخت سرامیک‌های تاریخی بین ۸۵۰ تا ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب و در پنج گروه طبقه‌بندی و نام‌گذاری شدند).

تخلخل‌سنجی نمونه‌های منتخب با دو روش غوطه‌وری (استاندارد ASTM C20-92 [۵]، آزمایشگاه مرمت دانشگاه هنر اصفهان) و تخلخل‌سنجی جیوه (Micromeritics Autopore IV: Mercury Immersion Porosimetry) دانشکده شیمی مواد، دانشگاه زیگن، آلمان) انجام گرفت. در نهایت از هر گروه دمایی، چهار نمونه به صورت تصادفی

جدول ۲- میانگین نتایج حاصل از تخلخل‌سنجی جیوه و روش غوطه‌وری در نمونه‌های مورد مطالعه

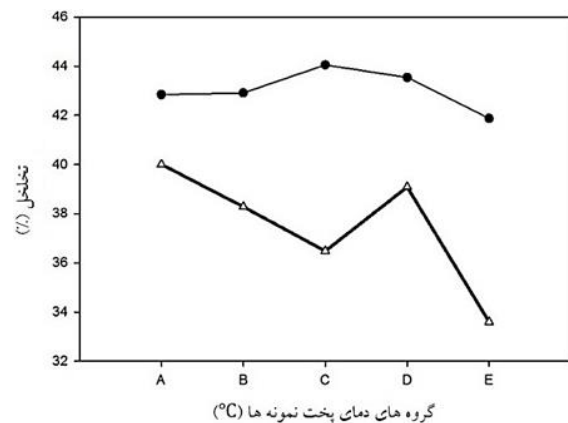
Results of MIP Porosimetry				Results of Immersing Method Porosimetry				Sample Group
Average Pores Radius (μm)	Average Pores volume (ml/g)	Porosity (%) (volume percentage)	Density (g/cm^3)	Water Absorption (%)	Open Pores Volume (cm^3)	Apparent Porosity (%)	Density (g/cm^3)	
0.262	0.2666	42.84	1.607	23.380	8.901	40.003	1.711	A
0.304	0.2687	42.91	1.597	22.601	8.525	38.276	1.694	B
0.339	0.2771	44.05	1.590	21.901	8.441	36.475	1.666	C
0.391	0.2735	43.54	1.592	23.119	8.737	39.083	1.690	D
1.349	0.2491	41.87	1.681	18.625	6.836	33.590	1.807	E



۳- رابطه حجم حفرات، تخلخل و چگالی با دمای پخت نمونه‌ها

با توجه به نوع و درجه حرارت پخت و همچنین ساختار سرامیک، رابطه درصد تخلخل و دمای پخت می‌تواند مستقیم یا متفاوت باشد. کاهش درصد تخلخل با افزایش دما به زینتر کامل و ایجاد فاز شیشه‌ای (آمورف) در درجه حرارت‌های بالا بستگی دارد [۷]. همچنین بخشی از تخلخل در سرامیک‌ها ناشی از خروج گاز در دمای پخت بالاست که می‌تواند به افزایش تخلخل بیانجامد [۸]. در اثر تنوع بسیار زیاد شرایط تولید، نگهداری و دفن نمونه‌های تاریخی است که الگوی مشابهی از شکل، اندازه و پراکندگی حفرات در این دسته از آثار را نمی‌توان ارائه داد.

در نمونه‌های مورد مطالعه، روند تغییرات درصد تخلخل با افزایش دما، در مجموع روند کاهشی را نشان می‌دهد (شکل ۲).



شکل ۲- نمودار تغییرات میانگین درصد تخلخل نمونه‌ها با دو روش اندازه‌گیری تخلخل سنجی جیوه (●) و تخلخل سنجی به روش غوطه‌وری (Δ). A: دمای ۸۵۰°C، B: دمای ۹۰۰°C، C: دمای ۹۵۰°C، D: دمای ۱۰۰۰°C، E: دمای ۱۰۵۰°C.

به طور معمول، با افزایش دمای کوره، کانی‌های اولیه تشکیل

دهنده بافت، تجزیه شده و در صورتی که شرایط مناسب فراهم باشد (عواملی مثل حداکثر دمای پخت و مدت زمان ماندگاری در حداکثر دمای پخت)، نرم شده، این فاز شبه مذاب به تدریج گسترش یافته و در بافت، ایجاد فاز آمورف (شیشه‌ای) را به دنبال خواهد داشت. طی این روند، ذرات (یا دانه‌ها)، به یکدیگر می‌پیوندند و نتیجه آن رشد (و بزرگ شدن) دانه‌ها و چگال شدن کل ماده است که البته این انتقال در زیر دمای ذوب اتفاق می‌افتد.

مراحل نهایی این فرایند با پیوستگی حفرات کوچک و بسته همراه خواهد بود، نیروهای انرژی سطحی درون هر حفره منجر به فشار منفی می‌شوند که تمایل به متراکم ساختن و چگال کردن (Densify) بدنه دارد [۹]. بنابراین با افزایش دمای پخت و در صورتی که بدنه وارد مرحله زینتر شده باشد (معمولاً در دمای پخت ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر)، چگالی افزایش یافته و افزایش چگالی به افزایش استحکام و مقاومت در برابر فرسایش‌های فیزیکی و شیمیایی می‌شود. اندازه چگالی نمونه‌های مورد مطالعه، در هر دو روش اندازه‌گیری، الگوی مشابهی را نمایش می‌دهد (شکل ۳).

در ابتدا و از دمای ۸۵۰ تا ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، چگالی روند کاهشی داشته و از دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد این روند افزایشی شده و در ۱۰۵۰ درجه به بیش‌ترین مقدار می‌رسد. دمای ۹۵۰ درجه به عنوان نقطه مرکزی این تغییرات، قابل توجه است. معمولاً تغییرات و تبادلات فازی با توجه به نوع کانی‌های تشکیل‌دهنده مواد اولیه، در حدود ۹۰۰ - ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. بسیاری از فازها تجزیه شده و در مقابل فازهای جدیدی شکل می‌گیرند. بنابراین می‌توان تغییرات چگالی را به تجزیه و تبادلات فازی در این محدوده



در اینجا نیز نقطه تغییر در روند افزایش حجم حفرات، دمای ۹۵۰ درجه (گروه C) است و در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد و در واقع در بیش‌ترین چگالی، کم‌ترین میزان حجم حفرات مشاهده می‌شود. در نمونه‌های اندازه‌گیری شده با روش غوطه‌وری نیز کاهش قابل توجه میانگین حجم حفرات باز در نمونه‌های با دمای پخت ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد (V= 6/836 cm³) نسبت به نمونه‌های با دمای پخت ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد (V= 8/901 cm³) است.

۴- تأثیر تخلخل در فرایند آسیب‌های درونی ساختار سفال

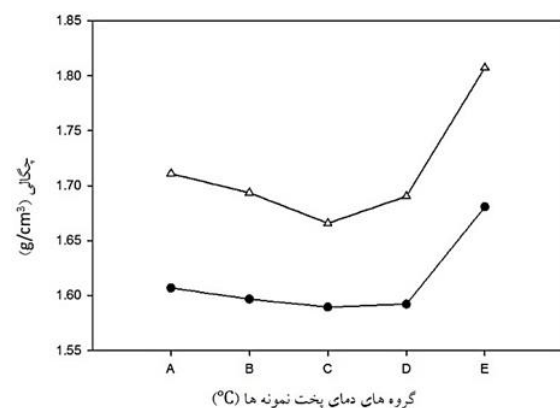
حضور تخلخل در ساختار یک ماده تاریخی را با توجه به جنبه‌های آسیب‌شناسانه، حداقل از سه منظر می‌توان مورد توجه قرار داد:

- ۱- رابطه تخلخل با انتقال رطوبت درون ساختار
- ۲- رابطه تخلخل و شعاع حفرات با فشار تبلور نمک‌ها
- ۳- پدیده حبس رطوبت در حفرات با شعاع بسیار کم

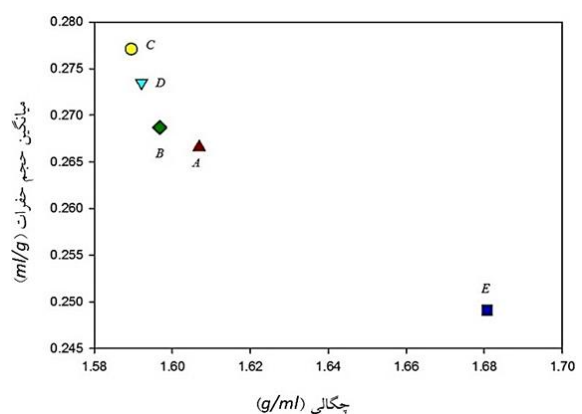
۴-۱- رابطه تخلخل با انتقال رطوبت درون ساختار

تخلخل محل و کانال تبادل رطوبت شیء با محیط پیرامون خود است. تخلخل در ارتباط مستقیم با فرایند پخت قطعه بوده و از سویی دیگر درصد جذب آب به عنوان تابعی از دمای پخت قطعه مطرح می‌شود که با افزایش دمای پخت، جذب آب کاهش می‌یابد [۱۰]. آب می‌تواند به دو صورت مایع و بخار وارد ساختار ماده متخلخل شود [۱۱]. در حالت مایع، دو مکانیزم انتقال جابه‌جایی (از طریق مویبندی) و نفوذ (گرادیان غلظت) در حرکت آب نقش دارند [۱۲]. جذب آب از طریق مکانیزم نفوذ، به میزان تراوایی ماده و فشار هیدرواستاتیک بستگی دارد درحالی‌که عواملی چون کشش سطحی مایع و

دمایی مرتبط دانست. پس از آن به تدریج با تشکیل فازهای درجه حرارت بالا و همچنین زینتر و تشکیل فاز شیشه‌ای، چگالی افزایش خواهد یافت. افزایش چگالی در پی افزایش فاز شیشه، تراکم بیش‌تر در ساختار و به دنبال آن استحکام بیش‌تر را به همراه خواهد داشت. تغییر حجم حفرات نسبت به دمای پخت و تغییرات چگالی در شکل ۴ ارائه شده است.



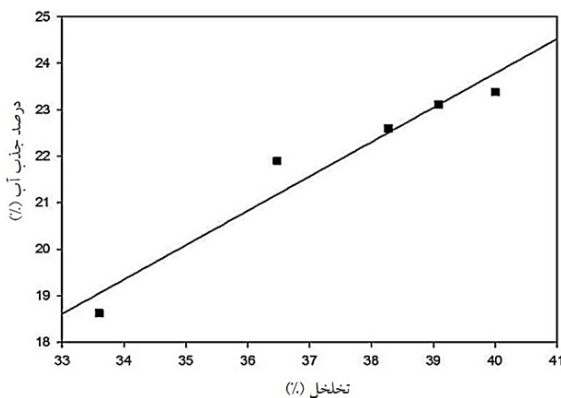
شکل ۳- نمودار تغییرات میانگین چگالی نمونه‌ها در دو روش اندازه‌گیری تخلخل سنجی جیوه (●) و تخلخل سنجی به روش غوطه‌وری (Δ). A: دمای ۹۵۰°C، B: دمای ۸۵۰°C، C: دمای ۹۰۰°C، D: دمای ۱۰۰۰°C، E: دمای ۱۰۵۰°C.



شکل ۴- نمودار تغییرات میانگین حجم حفرات نسبت به میانگین چگالی نمونه‌ها در نمونه‌های اندازه‌گیری شده به روش تخلخل سنجی جیوه.



برای آب خالص، متفاوت بوده و ثانیاً لوله‌های مویین در سرامیک‌ها دارای دیواره صاف، شیشه‌ای و یکدست نیستند که حداکثر کشش مویین رخ دهد و در نتیجه این عدد به مراتب کمتر خواهد بود. اما نکته مهمی که از این اعداد استنباط می‌شود، امکان انتقال و جذب رطوبت با قابلیت بسیار زیاد در سرامیک‌های تاریخی است. در نمونه فوق، اندازه شعاع لوله حدوداً ۵ برابر شده (نسبت شعاع حفره در دمای پخت ۱۰۵۰ درجه به دمای پخت ۸۵۰ درجه $\cong 5.14$ $\frac{1.349}{0.262}$) و ارتفاع آب در لوله مویین به میزان یک پنجم کاهش یافته است. بنابراین احتمالاً (با توجه به مجموع شرایط) هر چه شعاع حفرات بزرگ‌تر باشد (به دلیل کاهش عملکرد نیروی مویینگی)، میزان جذب آب کاهش خواهد یافت. در ادامه، درصد تخلخل ظاهری و درصد جذب آب براساس استاندارد ASTM C20-92 اندازه‌گیری شد. ضریب همبستگی میان دو عامل درصد جذب آب و درصد تخلخل، $+0.97$ با سطح معناداری (p-value) 0.006 محاسبه شد (شکل ۵).



شکل ۵- نمودار رگرسیون خطی بین دو پارامتر درصد تخلخل و درصد جذب آب (نمونه‌های اندازه‌گیری شده به روش غوطه‌وری).

بنابراین به نظر می‌رسد براساس نتیجه محاسبات نظری معادله شماره ۱، در نمونه‌های با دمای پخت پایین‌تر که میانگین اندازه شعاع حفرات آن‌ها کوچک‌تر است (با توجه به نتایج

میزان حفرات مویین و شعاع حفرات در جذب آب از طریق مکانیزم مویینگی موثرند. در حالت جذب بخار آب نیز دو مکانیزم اصلی میعان (Condensation) (میعان سطحی و میعان در خلل و فرج) و جذب رطوبت از هوا (Hygroscopicity) حائز اهمیت هستند.

ارتفاع مایع در لوله مویین با شعاع حفره رابطه عکس دارد و از معادله ۱ (Jurin's Law) محاسبه می‌شود. در این رابطه، کشش سطحی مایع، θ زاویه تماس بین مایع و دیواره حفره، ρ چگالی مایع، g شتاب گرانش و r شعاع حفره است.

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{\rho gr} \quad (1)$$

زاویه تماس آب با اکسیدهای فلزی مانند SiO_2 و Al_2O_3 بین ۱۰ تا ۶۰ درجه است. در سرامیک‌های معمولی نیز این زاویه از ۹۰ درجه بالاتر نمی‌رود [۱۳]. بنابراین اگر زاویه تماس آب با دیواره لوله مویین در یک سرامیک رسی، ۶۰ درجه در نظر گرفته شود ($\cos 60 = 1/2$)، برای آب خالص و بدون املاح (کشش سطحی آب: $72 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ، چگالی آب: kg m^{-3} ، شتاب گرانش: 9.81 n kg^{-1}) می‌توان ارتفاع آب در لوله مویین را محاسبه کرد. در نمونه‌های اندازه‌گیری شده با تخلخل سنجی جیوه، میانگین شعاع حفرات در گروه با دمای پخت ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، 0.262 میکرومتر و گروه با دمای پخت ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد، 1.349 میکرومتر گزارش شده است. بنابراین:

$$h = \frac{2 \times 72 \times 10^{-3} (\text{N} \cdot \text{m}^{-1}) \times 1/2}{10^3 (\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}) \times 9.81 (\text{N} \cdot \text{Kg}^{-1}) \times 0.262 \times 10^{-6} \text{m}} = 28.01 \text{ m}$$

$$h = \frac{2 \times 72 \times 10^{-3} (\text{N} \cdot \text{m}^{-1}) \times 1/2}{10^3 (\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}) \times 9.81 (\text{N} \cdot \text{Kg}^{-1}) \times 1.349 \times 10^{-6} \text{m}} = 5.44 \text{ m}$$

ذکر این نکته ضروری است که در واقعیت برای سرامیک‌های تاریخی عدد $28/01$ متر رخ نمی‌دهد، زیرا اولاً کشش سطحی و چگالی آب با توجه به وجود املاح با مقادیر در نظر گرفته شده



تبادل دینامیکی بین سرعت‌گریز آب از سطح (تحت تاثیر شرایط محیطی) و سرعت تامین مجدد محلول در این محل (با توجه به کشش سطحی، شعاع حفرات، ویسکوزیته سیال و طول مسیر از محلول تا محل تبخیر)، مشخص می‌شود [۱۵]. درواقع مکان شکل‌گیری بلور نمک، پیامد تعادل دینامیکی بین سه سرعت فرایند است [۱۶]:

۱- سرعت تامین رطوبت از طریق جریان موئینه (Capillary flow)

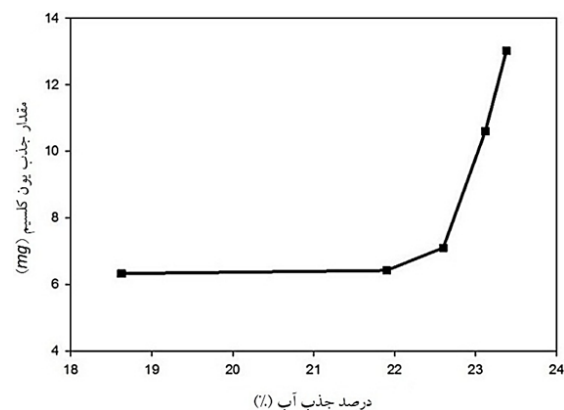
۲- سرعت نفوذ یون در اثر گرادیان غلظت ایجاد شده داخل محلول نمک

۳- سرعت از دست دادن رطوبت در اثر تبخیر

با مهاجرت محلول حاوی املاح به سطح حین فرایند تبخیر، یون‌ها در سطح بیرونی ماده‌ی متخلخل متبلور شده و شوره (Efflorescence) شکل خواهد گرفت. شوره نشانه‌ای از حضور نمک با غلظت بالا در ساختار ماده متخلخل است [۱۵]. انتقال نمک‌ها از خلل و فرج به سطح و تشکیل شوره به عواملی چون محل و موقعیت حفره حاوی نمک در ماده متخلخل، میزان تخلخل در ماده متخلخل، حرکت جریان سیال داخل فضای حفره، غلظت محلول نمک، و تغییرات رطوبت نسبی محیط بستگی دارد [۱۷].

تبلور نمک درون ساختار سفال در نتیجه‌ی تغلیظ موضعی املاح در خلل و فرج، نهان‌شکفتگی (Subflorescence) برخی از انواع نمک‌ها را به دنبال خواهد داشت [۱۸]. نهان‌شکفتگی می‌تواند در لایه زیرین سطح ماده و یا در اعماق آن رخ دهد. تبلور نمک در عمق داخلی یک شیء ناشی از سرعت بسیار کند مهاجرت محلول از طریق حفرات، به سمت سطح بیرونی است [۱۵]. همچنین نفوذ نمک در مقدار رطوبت کمتر نسبت به ماده‌ی کاملاً اشباع شده، کندتر است [۱۲]. برخی از

تخلخل‌سنجی جیوه)، میزان ارتفاع آب در لوله‌های موئین بالاتر و جذب رطوبت بیش‌تر خواهد بود. این نکته می‌تواند اهمیت بررسی تخلخل‌ها را با توجه به آسیب‌های زمان دفن و البته اعمال رطوبت حین عملیات حفاری و یا استفاده از محلول‌ها در هنگام انجام درمان‌های مرمتی خاطر نشان سازد. علاوه براین، نفوذ رطوبت می‌تواند عامل انتقال املاح به درون ساختار شیء بوده و پدیده‌هایی چون نهان‌شکفتگی و شوره را به دنبال داشته باشد [۱۴]. بنابراین درصد جذب آب در نمونه با میزان جذب املاح نیز رابطه مستقیم خواهد داشت. برای مثال در نمونه‌های مورد مطالعه، میانگین جذب یون کلسیم در نمونه‌ها به روش اشباع‌سازی در سیستم غوطه‌وری اندازه‌گیری شد. نتایج حاکی از آن است که درصد جذب املاح با درصد جذب آب رابطه مستقیم داشته و با افزایش درصد جذب آب در نمونه، میزان یون‌های کلسیم منتقل شده به درون قطعات نیز افزایش یافته است (شکل ۶).



شکل ۶- افزایش درصد جذب آب در نمونه‌ها با افزایش میزان جذب یون کلسیم همراه بوده است (بیش‌ترین میزان مربوط به نمونه‌های گروه A و کم‌ترین میزان مربوط به نمونه‌های گروه E است). لازم به ذکر است نتایج حاصل میانگین جذب کلسیم در حداقل سه نمونه از هر گروه دمایی است.

نتایج آزمایشگاهی حاکی از آن است که محل تبلور نمک با



و خشک شدن [۲۰]. تخریب ناشی از تنش مکانیکی (فشار تبلور) تشکیل بلور به شدت به ساختار حفرات و ویژگی‌های مقاومتی قطعه بستگی دارد. عوامل مهم ساختاری حفرات که در پایداری قطعه متخلخل نقش دارند عبارتند از: میزان تخلخل، [نحوه] پراکندگی اندازه حفرات و شکل حفرات [۲۱]. در فرایند انتقال نمک‌ها در داخل ساختار مواد متخلخل و در حالت ایجاد جریان سیال از طریق نیروی موئینه، الگوی این جابه‌جایی تحت تاثیر ساختار خلل و فرج در ماده (در نتیجه‌ی تفاوت نیروی فشار موئینه اعمال شده توسط حفرات با اندازه های متفاوت) خواهد بود [۱۶].

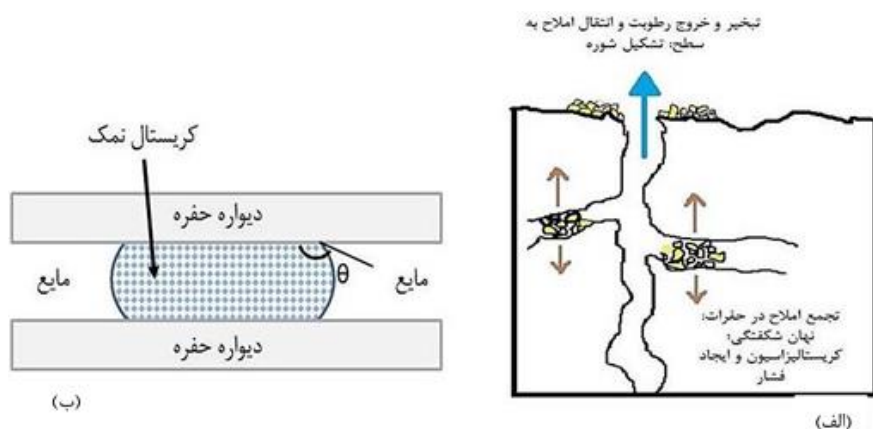
نکته‌ی دیگر آنکه فرایندهای تبخیر و تر شدن در یک ماده‌ی متخلخل حاوی نمک‌های محلول، منجر می‌شود به تشکیل "نواحی‌ای" از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت نمک. اگر این محلول‌ها در ارتباط مستقیم با یکدیگر باشند، فرایند نفوذ متاثر از گرادیان غلظت، برای به تعادل رساندن غلظت‌های دو محلول مجاور آغاز می‌شود [۲۲]. علاوه بر این، حرکت نمک‌ها در داخل ماده توسط سیال (آب)،

نمک‌ها تمایل به تشکیل شوره سطحی دارند در حالیکه برخی، نهان شکفتگی را ترجیح می‌دهند یا در خلل و فرج با سرعت بیش‌تری رشد می‌کنند. این پدیده نیز به شرایط محیطی به ویژه میزان رطوبت نسبی بستگی دارد که می‌تواند محل تبلور را تغییر دهد [۱۹] (شکل ۷- الف).

همانطور که ارتفاع مایع در لوله موئین (حفرات ریز و بسیار ریز) با شعاع لوله رابطه عکس دارد، میزان فشار وارده از طرف کریستال تشکیل شده به دیواره های لوله موئین نیز، با کاهش شعاع لوله، افزایش خواهد یافت (معادله ۲ و شکل ۷- ب). در معادله ۱، p : فشار، r : شعاع حفره و θ : زاویه تماس سطح کریستال - مایع است.

$$p = \frac{-2 \cos \theta}{r} \quad (2)$$

مسئله قابل توجه در رابطه با حضور نمک‌ها در ساختار مواد متخلخل، تاثیر آن‌ها در فرایندهای هوازدگی و تخریب قطعه است. نظریات مطرح در خصوص مکانیزم تخریب توسط نمک‌ها عبارتند از: ایجاد فشار تبلور همچنین انبساط و انقباض ناشی از آب‌گیری و آب‌زدایی نمک در چرخه‌های تر



شکل ۷- الف) طرح ترسیمی از شکل‌گیری شوره در سطح و نهان شکفتگی‌ها در حفرات داخلی یک شیء متخلخل از منظر میکروسکوپی و ایجاد تنش ناشی از کریستالیزاسیون به دیواره حفرات. ب) طرح ترسیمی از کریستال تشکیل شده در یک حفره استوانه‌ای شکل (براساس [۲۰]).



براساس قانون لانگ - لاپلاس، هر سطحی که دارای انحنا باشد، حتماً اختلاف فشاری بین دو طرف سطح وجود دارد بنابراین در یک حفره یا لوله موئین، که فصل مشترک مایع درون حفره با بخار به صورت خط مستقیم نیست (شکل ۸-الف) نیز این اختلاف فشار وجود دارد. اگر این فصل مشترک به صورت یک نیم کره در نظر گرفته شود، رابطه‌ی فشار بخار مایع در این حفره، P ، با فشار بخار معمولی آن مایع یعنی P_0 به صورت معادله ۳ خواهد بود (قانون کلین) که در آن، R ثابت گازها، r شعاع انحنا، γ کشش سطحی و V حجم مولی است [۲۴، ص. ۲۳].

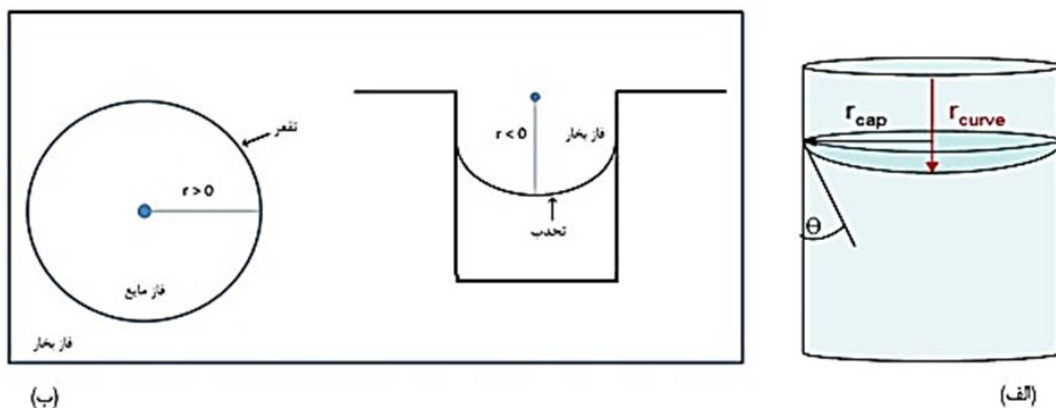
$$P = P_0 \exp\left(-\frac{2\gamma V}{RT r}\right) \quad (3)$$

از نظر ریاضی، برای قطره مایع در فاز بخار، شعاع انحنا مثبت فرض می‌شود ($r > 0$) و در حفرات، شعاع انحنا مایع منفی ($r < 0$) در نظر گرفته می‌شود (شکل ۸-ب). معادله ۳ را می‌توان به صورت $P = P_0 e^{-\frac{2\gamma V}{RT r}}$ نیز نوشت (عکس تابع نمایی). از آنجا که بقیه مقادیر توان e ، اعدادی مثبت هستند (حجم مولی، کشش سطحی و ثابت گازها)،

کاملاً به شرایط محیطی بستگی دارد: دما، رطوبت نسبی و همچنین حضور سایر نمک‌ها. تغییر در رطوبت نسبی، تبلور و انحلال جزئی نمک‌ها را به دنبال خواهد داشت. این پدیده در حفره‌هایی با اندازه متوسط تا بزرگ رخ می‌دهد [۹]، براساس این اصل که رشد نمک‌ها در خلل و فرج بزرگ‌تر انرژی آزاد تشکیل کم‌تری دارد [۱۹]. البته علاوه بر تبلور نمک، انحلال پذیری آن نیز با اندازه حفره در ارتباط است [۲۰، ۲۳].

۴-۲- پدیده حبس رطوبت در حفرات با شعاع بسیار کم

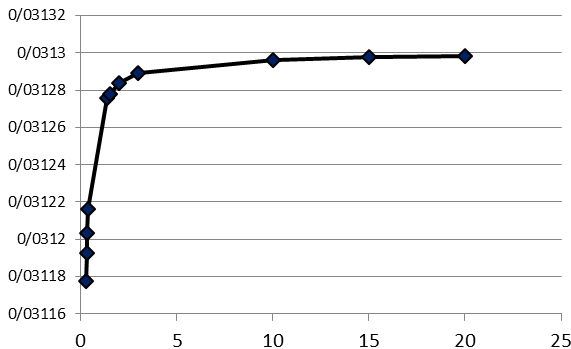
حضور نمک سبب کاهش فشار بخار درون حفرات می‌شود که تغییر پتانسیل انتقال برای نفوذ بخار را به دنبال خواهد داشت. آب‌گیری و آب‌زدایی نیز به فشار بخار واقعی درون سیستم حفره بستگی دارد. همچنین حضور نمک‌ها می‌تواند سبب تغییرات گرانروی و چگالی و نیز کشش سطحی محلول (و در واقع رطوبت موجود در شیء) شود [۱۲]. تمامی این عوامل بر انتقال رطوبت در شیء و جابه‌جایی نمک‌ها موثر خواهند بود.



شکل ۸- (الف) طرح ترسیمی رابطه زاویه تماس مایع در حفره موئین با شعاع انحنا آن [۲۵]. (ب) شعاع انحنا مثبت برای قطرات مایع در فاز بخار و شعاع انحنا منفی برای مایع درون حفره.



امکان تبخیر فراهم شود. در نمونه‌های مورد مطالعه، میانگین شعاع حفرات حداکثر $1/349$ میکرومتر بوده (گروه دمای پخت 1050 درجه سانتی‌گراد) و بنابراین در این نمونه‌ها با شرایط توضیح داده شده، رطوبت تمایل به میعان مویین دارد.



شکل ۱۰- نمودار تابع فشار بخار (atm) درون حفره (محور Y) نسبت به شعاع انحنا مایع (μm) (در اینجا شعاع حفره) (محور X) با افزایش اندازه شعاع.

بنابراین در حفره‌ها، فشار بخار مایع محبوس کمتر از فشار بخار اشباع معمولی (P_0) است. بخار در داخل حفره‌ها تمایل دارد به صورت شبنم میعان شود. همچنین به دلیل فشار بخار کمتر، مایع درون حفره کمی دیرتر از آب معمولی تبخیر می‌شود و اگر شعاع حفره به سمت صفر میل کند، مایع داخل حفره تمایلی به تبخیر شدن ندارد. پدیده به صورت میعان مویین و باقی ماندن آب درون حفرات، می‌تواند زمینه شروع و ادامه واکنش‌های شیمیایی مانند انحلال و تبادلات فازها درون بافت سرامیک را در مقیاس میکروسکوپی به دنبال داشته باشد که در طولانی مدت، آسیب و تخریب در ساختار را سبب می‌شود.

در مجموع می‌توان تخلخل را از چند منظر در سرامیک‌های تاریخی مهم دانست. وجود حفرات به هم پیوسته درون بافت می‌تواند شبکه‌ای از انتقال رطوبت را ایجاد کند. پی‌آمد

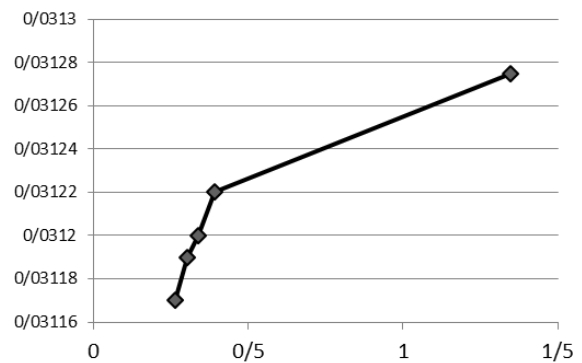
بنابراین اگر شعاع منفی باشد (تحدب انحنا) سطح مایع درون حفره، e به توان یک مقدار منفی می‌رسد و این مقدار هرچه باشد اگر فرضاً معادل Y در نظر گرفته شود، در نتیجه:

$$e^{-Y} = \frac{1}{e^Y} < 0 \Rightarrow P < P_0$$

با فرض برابری شعاع انحنا مایع و شعاع لوله مویین، می‌توان مقدار فشار بخار آب درون حفره را با در نظر گرفتن شرایط زیر، محاسبه کرد.

دما: $T = 25^\circ\text{C} = 298.15\text{K}$ ، حجم مولی آب:
ثابت گازها: $V = 18.0153 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$ ،
کشش سطحی: $R = 8.3143 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}}$ ، $\gamma = 0.072 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$ و
فشار بخار آب: $P_0 = 0.0313 \text{atm}$.

در شکل ۹ رابطه شعاع انحنا مایع (در اینجا میانگین شعاع تخلخل) با فشار بخار مایع درون حفره (براساس معادله $P = P_0 e^{-\frac{2V\gamma}{RT}}$) ارائه شده است.



شکل ۹- نمودار تابع فشار بخار (atm) درون حفره (محور Y) نسبت به شعاع انحنا مایع (μm) (در اینجا شعاع حفره) (محور X).

همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش شعاع، فشار بخار درون مایع به فشار بخار آب در سطح نزدیک می‌شود. در این شرایط، شعاع انحنا باید بیش از 20 میکرومتر باشد تا فشار بخار درون حفره با فشار بخار آب برابر شده (شکل ۱۰) و



(تخلخل‌های اولیه) و یا فرسایش ناشی از مرور زمان (تخلخل‌های ثانویه) است که در نتیجه‌ی انحلال و تخریب فازهای تشکیل‌دهنده بافت، به وجود می‌آید. تخلخل‌سنجی می‌تواند به عنوان آنالیز مکمل برای تخمین دمای پخت سرامیک‌های تاریخی و همچنین بررسی روند آسیب‌های آتی، مورد استفاده قرار گیرد. در سرامیک‌های رسی، درصد تخلخل با شرایط و کیفیت پخت قطعه رابطه مستقیم داشته و به طور کلی با افزایش دمای پخت، چگالی افزایش یافته و از درصد تخلخل کاسته می‌شود. دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند به عنوان نقطه تغییر روند افزایشی یا کاهش‌ی این عوامل در نظر گرفته شود. به نظر می‌رسد در این محدوده دمایی تجزیه برخی فازها (مانند کربنات‌ها، برخی آلومینوسیلیکات‌ها مانند ایلیت و موسکوویت و ...) و تشکیل فازهای جدید ناشی از فرایند پخت و همچنین شروع زینتر و تشکیل فاز شیشه‌ای، به‌طور کلی کاهش تخلخل و افزایش چگالی را در پی داشته باشد.

علاوه بر درصد تخلخل، اندازه شعاع حفرات نیز در فرایندهای انتقال رطوبت موثر است. هرچه شعاع حفرات کوچک‌تر باشد، میزان کشش مویین و در نتیجه ارتفاع مابعد در حفرات افزایش یافته و نفوذ رطوبت به درون بافت بیشتر می‌شود. در اثر افزایش احتمال نفوذ رطوبت، میزان انتقال املاح نیز از محیط به درون بافت ماده متخلخل، افزایش خواهد یافت. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که درصد تخلخل و اندازه شعاع حفرات، با درصد جذب آب و همچنین مقدار جذب یون کلسیم (که به عنوان شاخص برای اندازه‌گیری میزان انتقال املاح از محلول اشباع به درون قطعه سرامیکی در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت) رابطه مستقیم دارد.

مستقیم این پدیده، البته با توجه به تغییرات دما، چرخه‌های متناوب هیدراسیون و تبلور نمک‌های محلول و ایجاد تنش‌های فشاری ناشی از این تغییرات حجمی در شبکه‌های بلورین و در نتیجه ایجاد ریزترک‌ها و ترک‌ها خواهد بود. علاوه بر این، کریستالیزاسیون رطوبت درون حفرات نیز با تغییرات حجمی همراه بوده و عامل ایجاد تنش است. این تنش‌ها به مرور می‌توانند سبب پوسته پوسته شدن لایه‌ها، شکست و جدایش قطعات در شیء شوند. در دماهای پخت پایین‌تر، به دلیل وجود ریزحفرات و بر اثر کشش مویین، رطوبت بیش‌تری درون ساختار جریان خواهد یافت. در مجاورت رطوبت با کانی‌های رسی و ترکیباتی مانند ژئولیت‌ها (نوعی از کانی‌های آلومینوسیلیکات)، امکان تبادل یون فراهم می‌شود که به تدریج تخریب ساختارها را به همراه خواهد داشت. همچنین حضور رطوبت در دراز مدت می‌تواند انحلال برخی فازها و در نتیجه ایجاد فضای خالی بیش‌تر در بافت را به دنبال داشته باشد. نکته قابل توجه این‌که در صورتی که شعاع حفرات بسیار ریز شود، بر اساس قوانین فشار بخار، فرایند تبخیر به سمت صفر میل می‌کند و بنابراین رطوبت در حفره محبوس خواهد ماند. این پدیده می‌تواند به ایجاد مناطق موضعی مرطوب درون بافت شیء بیانجامد. این نکته به ویژه در زمان انجام عملیات تمیزکاری و نمک‌زدایی اشیاء متخلخل بسیار حائز اهمیت بوده و استفاده از حلال‌ها باید با دقت و توجه به ویژگی‌های تخلخل‌ها صورت گیرد.

۵- نتیجه‌گیری

تخلخل به عنوان مسیر حرکت رطوبت و انتقال یون‌های محلول، نقش قابل توجهی در آسیب‌های ساختاری مواد متخلخل دارد. تخلخل، محصول فرایندهای تولید



- فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان: دانشکده حفاظت و مرمت؛ ۱۳۹۵.
- [4] Munsell, A. H. Munsell Soil Color Chart. 2000. N.Y.: GretagMacbeth.
- [5] Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. ASTM, 2015.
- [6] Standard Test Methods for Calcium and Magnesium in Water. ASTM, 2014.
- [7] Maniatis Y, Tite M.s. Technological Examination of Neolithic-Bronze Age Pottery from Central and Southeast Europe and from Near East. *Journal of Archaeological Science* 1981, 8: 59-76.
- [8] Maniatis Y, Simopoulos A, Kostikas A, Perdikatsis V. Effect of Reducing Atmosphere on Minerals and Iron Oxides Developed in Fired Clays: The Role of Ca. *Journal of the American Ceramic Society* 2006, 66: 773 – 781.
- [9] Martín-Márquez J, Rincón, JM, Romero M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International* 2008, 34(8): 1867-1873.
- [10] Hamisi H, Park SE, Choi BH, An YT, Jeongin L. Influence of firing temperature on physical properties of Same clay and Pugu kaolin for ceramic tiles application. *International Journal of Materials Science and Applications* 2014, 3(5): 143-146.
- [11] Charola AE. Salts in the deterioration of porous materials: an overview. *JAIC* 2000, 39: 327-343.
- [12] Nicolai A, Grunewald J. Parametric study of salt transport and phase transition parameters in simulations of porous materials saturated with salt solutions under drying conditions. Paper presented at the 8th Symposium on Building Physics in the Nordic Countries 2008, Copenhagen.
- [13] Watanabe T. Wettability of ceramic surfaces – A wide range control of surface wettability from super hydrophilicity to

نکته قابل توجه دیگر، احتمال پدیده حبس رطوبت در حفرات بسیار کوچک است. طبق قانون لانگ – لاپلاس مشاهده می‌شود که با کاهش شعاع حفرات، فشار بخار مایع درون حفره نسبت به فشار بخار معمولی آب کمتر بوده و بنابراین تبخیر رخ نخواهد داد.

در نتیجه هرچه حفرات کوچک‌تر باشند، از سویی بر اثر پدیده مویستگی، افزایش انتقال رطوبت از محیط به درون قطعه سرامیکی رخ داده و از سویی دیگر، با کاهش شعاع حفرات، تمایل به میعان درون حفره بیشتر شده و تبخیر کمتر رخ می‌دهد. این به معنی باقی ماندن رطوبت در قطعه و احتمال بروز آسیب‌های آبی در آن است.

تشکر و قدردانی

با سپاس از راهنمایی‌های ارزشمند آقایان دکتر سید محمدمامین امامی عضو هیات علمی دانشکده حفاظت و مرمت دانشگاه هنر اصفهان و دکتر محمد چالکش امیری، عضو هیات علمی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان.

منابع

- [1] Sperl J, Trckova J. Permeability and porosity of rocks and their relationship based on laboratory testing. *Acta Geodyn. Geomater* 2008, 5 (1): 41 – 47.
- [2] Andreola F, Leonelli C, Romagnoli M, Miselli P. Techniques Used to Determine Porosity. *American Ceramic Society Bulletin* 2000, 79 (7): 49-52.
- [۳] نوغانی سمیه. بهینه‌سازی نمک‌زدایی سفالینه های تاریخی بدون لعاب براساس آنالیز پدیده های انتقال جرم در سیستم غوطه‌وری. رساله دکتری رشته مرمت اشیاء تاریخی –



- mechanisms. Retrieved from http://193.175.110.91/saltwiki/index.php/Deterioration_Mechanisms.
- [23] Rijniers LA, Pel L, Huinink HP, Kopinga K. Salt crystallization as damage mechanism in porous building materials—a nuclear magnetic resonance study. *Magnetic Resonance Imaging* 2005, 23: 273–276.
- [24] چالکش امیری محمد. مواد فعال سطحی. اصفهان: ارکان دانش؛ ۱۳۸۷.
- [25] https://en.wikipedia.org/wiki/Capillary_condensation (Access Date: 1/7/1394).
- super hydrophobicity, from static wettability to dynamic wettability. *Journal of The Ceramic Society of Japan* 2009, 117: 1285-1292.
- [۱۴] نوغانی سمیه، امیری محمد، امامی محمدامین. تعیین پارامترهای موثر بر فرایند نمک‌زدایی سفالینه‌های بدون لعاب در سیستم غوطه‌وری با استفاده از روش طراحی آزمایشات پاسخ سطح. مرمت و معماری ایران ۱۳۹۵؛ ۶ (۱۲): ۳۵ – ۵۰.
- [15] Bourguignon ES. Study of deterioration mechanisms and protective treatments for the Egyptian limestone of the Ayyubid city Wall of Cairo. M.S. Thesis, University of Pennsylvania, 2000.
- [16] Sawdy A, Heritage A, Pel L. A review of salt transport in porous media, assessment methods and salt reduction treatment. Paper presented at the SWBSS Copenhagen, 2008.
- [17] Gupta D. Efflorescence on pottery: A study. In A. A. Abbasi (Ed.), *Dimensions of Human Cultures in Central India*. New Delhi: Shapur & Sons Ltd; 2001.
- [18] O'Brien P. An experimental study of the effects of salt erosion on pottery. *Journal of Archaeological Science* 1990, 17: 393-401.
- [19] Rodriguez-Navarro C, Doehne E. Salt weathering: Influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surface Processes and Landforms* 1999, 24: 191-209.
- [20] Rijniers LA, Huinink HP, Pel L, Kopinga K. Experimental evidence of crystallization pressure inside porous media. *Physical Review Letters* (The American Physical Society) 2005, 94: 1-4.
- [21] Benavente D, Linares-Fernandez L, Cultrone G, Sebastian E. Influence of microstructure on the resistance to salt crystallisation damage in brick. *Materials and Structures* 2006, 39: 105–113.
- [22] Steiger M, Schwarz HJ. Deterioration

Investigation on the Role of Porosity in the Structure of Historical Ceramics

Somayeh Noghani

Assistant Professor, Faculty of Conservation, University of Art, Tehran, Iran

*somayeh.noghani@yahoo.com & s.noghani@art.ac.ir

Abstract: Structural characterization of historical materials, especially clay-based compositions, as well as technical and archaeological aspects, has a significant role in the diagnosis of the deterioration process. One of the most important parameters in the structure of clay-base ceramics (such as pottery, brick, and tile ware) is porosity that includes all open and closed pores in the matrix of porous material and it is formed through primary (during the preparation of raw materials) or secondary processes (during firing process and/or burial condition). The main function of open porosity is its role as moisture or any electrolyte transfer channel that can launch or continue many chemical reactions. This function has consequences such as ions transfer, phases dissolution, hydration, and crystallization of soluble salts. Therefore, take note of the percentage of the object's porosity, especially in the excavation process, is highly essential. In this paper, according to the analytical point of view, through porosimetric methods such as mercury intrusion porosimetry (MIP) and immersing method (based on ASTM C20-92), the most important effects of the presence of porosity in the ceramic matrix were investigated. These parameters are a) relation between firing temperature, percentage of porosity, volume, and radius of pores; b) relation between porosity and moisture transfer through the matrix; and c) relation between porosity and salt crystallization pressure. Without pay attention to the object's condition like types and amounts of pores, the possibility of increased permeability and diffusion of humidity, moisture shock immediately after excavation can occur as a result of cleaning or desalination process as well as salt crystallization pressure, capillary condensation, and further chemical reactions and physical erosions.

Keywords: historical ceramics, structure, internal erosion, porosity, mass transfer.

سنتر و بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت-روی به روش

هم‌رسوبی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

بهرروز شاه‌بهرامی^۱، سید محمود ربیعی^{۱*}، رضا شیدپور^۱، حامد سلیمی کناری^۲^۱ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل^۲ دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مازندران

* rabiee@nit.ac.ir

چکیده:

نانوذرات فریت کبالت-روی به روش هم‌رسوبی سنتز شدند. در فرآیند حاضر، نانو ذرات در pHهای مختلف رسوب داده شده، سپس در دمای 750°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) تشکیل ترکیبات تک‌فازی از فریت-کبالت - روی را در همه نمونه‌ها تأیید نمود. محاسبات ویلیامسون-هال نشان داد که مقدار کرنش در نمونه تهیه شده در $\text{pH} = 8$ معادل 7×10^{-4} می‌باشد. این مقدار برای pH های ۱۱ و ۱۴ به ترتیب به 1×10^{-4} و 1×10^{-3} افزایش یافت. بر همین اساس بالاترین مقدار قطر کریستالیت در $\text{pH} = 14$ برابر $51/35 \text{ nm}$ بدست آمد. تصاویر میکروسکپ الکترونی نشر میدانی (FESEM)، توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات با میانگین اندازه‌ی برابر $38/9$ ، $50/1$ و $30/7$ نانومتر را به ترتیب برای نمونه‌های رسوب شده در pHهای ۸، ۱۱ و ۱۴ نشان داد. با بررسی خواص مغناطیسی به کمک آنالیز مگنتومتر نمونه ارتعاشی (VSM)، مشخص شد که پارامترهای مغناطش اشباع (Ms)، ثابت انیزوتروپی (K) و گشتاور مغناطیسی (NB) نمونه‌ها در pHهای مختلف، متفاوت است. این ویژگی‌ها برای نمونه تهیه شده در $\text{pH} = 8$ به ترتیب برابر $95/48 \text{ emu/g}$ ، $100/34 \text{ emu/g}$ و 10^3 erg/Oe $14/614 \times 10^3$ به دست آمدند، در حالی که در $\text{pH} = 11$ به $11/712 \times 10^3 \text{ erg/Oe}$ $11/91 \text{ emu/g}$ و در $\text{pH} = 14$ به $15/358 \times 10^3 \text{ erg/Oe}$ $4/27$ افزایش یافته و در $2/49$ تغییر یافتند. نتایج نشان داد که تغییر در پارامترهای ریزساختاری ناشی از تفاوت pH، تأثیر چشمگیری بر خواص مغناطیسی نانوذرات سنتز شده دارد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۰ مرداد ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۷ شهریور ۱۴۰۰

صفحه ۹۱ تا صفحه ۱۰۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شماره چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شماره الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

فریت کبالت، فریت روی،

هم‌رسوبی، خواص مغناطیسی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.8.1

:DOR کد

مکعبی به هم فشرده، با ۸ فضای تتراهدرال (A) و ۱۶ موقعیت اکتاهدرال (B) اشغال شده تشکیل شده‌اند. این فریت‌ها به دو گروه نرمال و معکوس تقسیم می‌شوند. در اسپینل نرمال، تمام ۸ عنصر ۲ ظرفیتی در موقعیت‌های تتراهدرال و همه ۱۶ عنصر ۳ ظرفیتی در فضاهای

۱- مقدمه

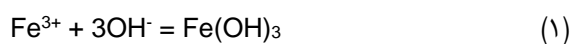
فریت‌های اسپینلی با فرمول عمومی MFe_2O_4 یا $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ (M: Fe, Co, Ni, Zn) و یا ترکیبی از این عناصر است) از یک سلول شبکه با ۳۲ اتم اکسیژن در موقعیت‌های



اکتاهدراال قرار می‌گیرند. در صورتی که در اسپینل معکوس نیمی از عناصر ۳ ظرفیتی در فضاهای تتراهدرال و نصف دیگر در موقعیت کتاهدراال می‌نشینند و عناصر ۲ ظرفیتی نیز در فضای اکتاهدراال قرار می‌گیرند [۳-۱]. اشغال و جانشینی کاتیونی می‌تواند به‌طور موثری بر جهش الکترونی و اصلاح خواص مغناطیسی و در نتیجه کاربرد فریت‌ها اثر بگذارد [۷-۴]. با توجه به این ویژگی و دستیابی به خواص متنوعی چون نفوذپذیری مغناطیسی، نیروی وادارندگی، ثابت ناهمسانگردی، مغناطش اشباع (M_s)، سختی مکانیکی و پایداری فیزیکی و شیمیایی حوزه استفاده از این مواد متنوع است. بر این اساس تحقیقات بسیار زیادی در مورد سنتز و تأثیر تزریق عناصر مختلف ۲ و یا ۳ ظرفیتی به درون ساختار فریت کبالت و خواص مغناطیسی فریت‌ها صورت پذیرفته است [۱۳-۵]. در این میان، فریت کبالت به دلیل خواصی چون نفوذپذیری مغناطیسی بالا^۱، نیروی وادارندگی بالا^۲، بزرگ‌تر از ۵۰ KOe؛ مغناطش اشباع (M_s) خوب^۳، ۸۰ emu/g؛ سختی مکانیکی و پایداری فیزیکی و شیمیایی عالی مورد توجه بوده و کاندید مناسبی برای ذخیره‌سازهای مغناطیسی دانسیته بالا^۴، فناوری سیال مغناطیسی^۵، رهایش دارو^۶، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI)^۷، هایپرترمیای مغناطیسی (MH)^۸ جهت بافت‌های سرطانی و

مواد جاذب رادار^۹ (RAM) است [۱۳]. فریت کبالت ($CoFe_2O_4$) ساختار اسپینل معکوس دارد. لذا، یون‌های کبالت ۲ ظرفیتی در موقعیت B و نیمی از یون‌های آهن ۳ ظرفیتی در فضای A و نصف دیگر آن در فضای B قرار دارند [۴، ۱۴ و ۱۵]. از طرفی عنصر روی ماده‌ای است کم‌هزینه و تزریق آن به درون فریت کبالت برای رسیدن به خواص مغناطیسی مطلوب به ویژه برای کاربردهای هایپرترمیایی مورد توجه بسیاری از دانشمندان است. فریت روی یک اسپینل نرم است که یون‌های روی ۲ ظرفیتی در موقعیت تتراهدرال قرار دارند و همه یون‌های آهن ۳ ظرفیتی در فضای اکتاهدراال می‌نشینند [۲]. در نتیجه فریت کبالت جانشین شده با روی ساختار اسپینلی تغییر یافته‌ای مانند $(Zn^{2+}_xFe^{3+}_{1-x})A[Co^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_{1+x}]BO_4$ خواهد داشت [۱۶].

بدیهی است که خواص فریت‌های سنتزی به اندازه، شکل، توزیع ذرات و ترکیب شیمیایی بستگی دارد [۱۷]. شماری از روش‌های تهیه نانو ذرات مغناطیسی (سنتز فاز گازی، سنتز فاز جامد و سنتز فاز مایع) مطرح هستند. اگرچه، نانوذرات یکنواختی با بهره‌گیری از برخی از این روش‌ها سنتز شده‌اند، کنترل دقیق اندازه، شکل و سطح آن‌ها عموماً مورد چالش است [۸، ۱۸، ۱۹]. در میان روش‌های سنتز، هم‌رسوبی روشی آسان و مرسوم برای سنتز نانوذرات مغناطیسی (فریت‌ها و اکسیدهای فلزی) از محلول‌های نمک‌آبی است. فریت‌ها معمولاً در یک محیط آبی با واکنش شیمیایی طبق معادلات ۱ تا ۴ سنتز می‌شوند [۱۷، ۱۹].



^۹ Radar absorption materials

^۱ high permeability

^۲ High coercive force

^۳ good saturation magnetization

^۴ high-density magnetic recording

^۵ ferrofluid technology

^۶ drug delivery

^۷ magnetic resonance imaging

^۸ Magnetic hyperthermia

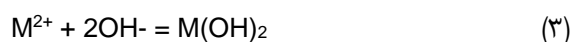
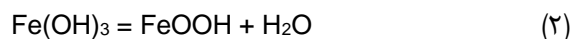


اثر مقدار pH مورد استفاده در رسوب گذاری بر خواص ریزساختاری و مغناطیسی نانوذرات سنتزی پرداخته می شود.

۲- فعالیت های تجربی

به منظور سنتز فریت کبالت روی به روش هم رسوبی، نیترات آهن (III) ۹ آبه $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ (مرک)، نیترات کبالت (II) ۶ آبه $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (مرک)، نیترات روی ۴ آبه $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ (مرک)، و هیدروکسید سدیم (NaOH) (مرک) به عنوان مواد استفاده شدند.

جهت تعیین اثر pH بر روند سنتز فریت کبالت - روی، در شرایط نسبت مولی ثابت عنصر روی به میزان ۰/۴ مول $(\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4)$ ، ابتدا محلول های ۰/۵ مولار از هر کدام از مواد اولیه بر روی همزن مغناطیسی با دور ۴۰۰ rpm و دمای 50°C به مدت ۱۰ دقیقه تهیه گردید. محلول های ساخته شده با یکدیگر مخلوط شدند. pH مخلوط حاصل به کمک محلول NaOH در مقادیر ۸، ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۴ تنظیم شد. پس از رساندن محلول به pH مورد نظر، محلول حاصل تحت دمای 80°C به مدت ۵ ساعت با سرعت ۷۰۰ rpm هم زده شد. رسوبات حاصل چندین مرتبه با آب مقطر شسته شدند. رسوبات تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در 110°C خشک شدند. شایان ذکر است که با افزایش اولین قطرات سود به محلول، رسوبات برگه ای شکل در محلول تشکیل گردید و با افزایش مقدار سود حجم رسوبات بیش تر و رنگ محلول نیز از قهوه ای - آلبالویی به سمت قهوه ای تغییر یافت، به گونه ای که رسوبات نهایی به رنگ قهوه ای تیره درآمد. به منظور تعیین دمای کلسیناسیون از یک نمونه آنالیز

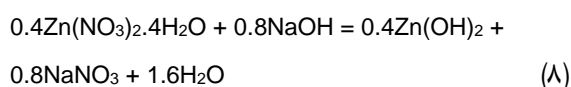
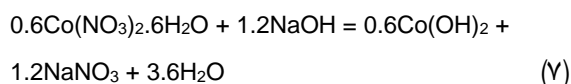
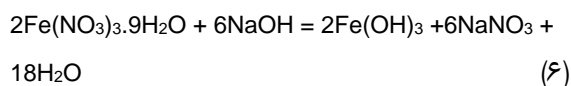
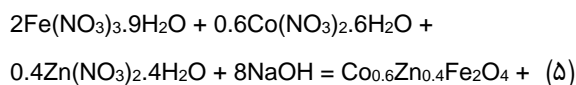
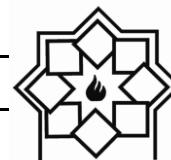


در نتیجه:

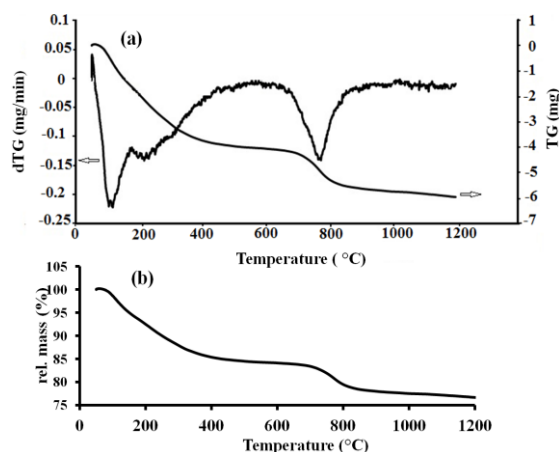


که M می تواند Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} باشد. در سنتز پودر به روش هم رسوبی، ابتدا لازم است که عناصر مختلف موجود در سیستم واکنشی به صورت یون های هیدروکسید در کنار یکدیگر رسوب نمایند. پس از کلسیناسیون این رسوبات هیدروکسیدی با یکدیگر واکنش داده و تشکیل فاز محصول مورد نظر را می دهند [۱۷]. در حالت کلی، رسوب گذاری کامل در pH بین ۸ و ۱۴ مورد انتظار است [۷ و ۱۹]. اندازه، شکل و ترکیب نانوذرات مغناطیسی به میزان زیادی به به پارامترهای موثر بر فرآیند سنتز مانند نوع نمک مورد استفاده (به عنوان مثال کلریدها، سولفات ها، نیترات ها)، نسبت $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ، دمای واکنش، مقدار pH، سرعت مخلوط کردن، ترتیب افزایش و حتی نوع اتمسفر محیط بستگی دارد [۱۹]. لذا برای رسیدن به خواص بهینه، بررسی پارامترهای موثر بر تشکیل ذرات سنتزی و مکانیزم تأثیر گذاری آنها از اهمیت خاصی برخوردار است.

در سنتز پودر به روش هم رسوبی، اغلب فرآیندها در pH های معادل ۱۱ و ۱۲ انجام شده اند و نحوه اثر گذاری این پارامتر در تغییرات ساختاری از نقطه نظر تشکیل فاز، قطر کریستالیت ها، ثابت شبکه، میزان کرنش موجود درون صفحات کریستالی، دانه بندی، مورفولوژی و در نتیجه خواص فیزیکی و شیمیایی پودرهای سنتزی و خواص مغناطیسی نانوذرات بررسی نشده است، علیرغم اینکه یکی از عوامل بسیار مهم می باشد. بنابراین، در تحقیق حاضر به



همچنین کاهش وزن ۲۰/۹۴٪ برای نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۷۵۰°C به مدت ۲ ساعت، انطباق خوبی با نتیجه حاصل از آنالیز گرما وزن‌سنجی (۱۸/۲۸٪) نشان داد.



شکل ۱- (a) تصویر آنالیز difTG/TG و (b) آنالیز کاهش وزن نسبی از نمونه S11

۳-۲- آنالیز XRD

نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه‌های شده در دمای ۷۵۰°C به مدت ۲ ساعت در شکل ۲ آورده شده است. ظهور صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۵۳۳) و (۶۲۲) بر اساس کارت JCPDS 00-022-1086 تشکیل ساختار نانوکریستالی

گرما وزن‌سنجی^۱ (TA Instruments, D-32609 Hullhorst,) در دمای ثابت ۷۵۰°C به مدت ۲ ساعت خشک شده در دمای ثابت ۷۵۰°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند. ترکیبات فازی، کرنش و پارمترهای شبکه‌ای نمونه‌ها با آنالیز XRD (D8 ADVANCE, BRUKER, Germany) انجام شد. آنالیز FESEM (Mira 3-XMU) برای بررسی تغییرات ریزساختاری، اندازه و شکل نانوذرات صورت پذیرفت. همچنین آنالیز VSM (ساخت شرکت دانش پژوه ایران) برای ارزیابی خواص مغناطیسی نمونه‌ها به کار گرفته شد. برای سهولت در نگارش از این به بعد نمونه‌ها با نام‌های (S14-S8) معرفی می‌شوند. اعداد ۸ الی ۱۴ بعد از حرف S بیانگر عدد pH محلول آماده شده می‌باشند.

۳- نتایج و بحث

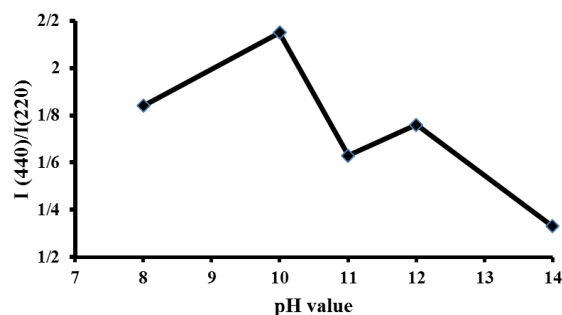
۳-۱- آنالیز گرما وزن‌سنجی

برای تعیین دمای کلسیناسیون، از نمونه S11 آنالیز گرما وزن‌سنجی انجام شد (شکل ۱). با بررسی نمودار مشاهده می‌گردد که در دمای ۷۵۰°C یک پیک اندوترمیک ظاهر شده (شکل ۱- a) و مقدار ۱۸/۲۸٪ کاهش وزن نیز داشته است (شکل ۱- b). لذا دمای ۷۵۰°C به عنوان دمای کلسیناسیون برای نمونه‌های رسوبی انتخاب گردید. ظهور پیک‌های اندوترمیک در حوالی ۱۰۰°C و نیز محدوده ۲۲۰-۴۶۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب به خروج آب موجود در سیستم و نیز ترکیبات نیتراتی و سود موجود نسبت داده می‌شود [۱۳]. سیستم واکنشی مواد اولیه می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

¹ Thermogravimetric Analysis



مکعبی اسپینلی با گروه فضایی Fd3m را در همه نمونه‌های سنتزی تأیید می‌نماید. این نتیجه با نتیجه کار ژائوگو و همکاران [۸] که گزارش نمودند در pH معادل ۸، مقداری ناخالصی Fe_2O_3 و در pH‌های بالاتر از ۱۱، $Zn(OH)_2$ در محصول حضور دارند، متفاوت است. هرچند پس زمینه بالاتر در pH‌های ۸ و ۱۴ نسبت به دیگر نمونه‌ها ممکن است به حضور فازهای شیشه‌ای یا کریستالینی نسبت داده شود که توسط آنالیز XRD مشاهده نگردیده است.

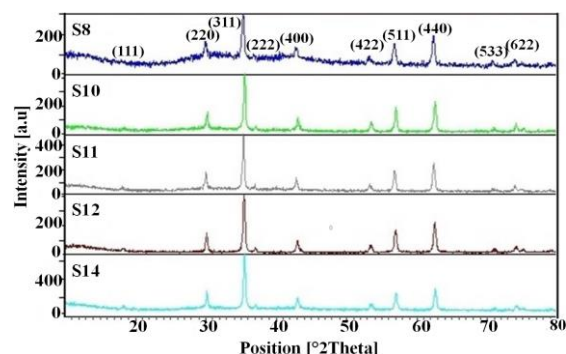


شکل ۳- تغییر نسبت شدت پیک (۴۴۰) به شدت پیک (۲۲۰)؛ $I(440)/I(220)$ در هر طیف نسبت به مقدار pH

با توجه به اینکه ترکیب و شرایط کلسیناسیون (دما و زمان) در همه نمونه‌ها ثابت است، لذا چنین نتیجه می‌شود که تغییرات pH در روند آماده‌سازی نمونه‌ها باعث تغییر در جابجایی و توزیع کاتیونی در ساختار گردیده است. هر چند که یون‌های روی دارای شعاع بزرگی هستند (۰/۷۴ Å) و به شکل طبیعی ترجیح می‌دهند که در فضای بزرگ‌تر B قرار بگیرند ولی به دلیل پیوندهای قوی‌تر Zn-O در موقعیت A می‌نشینند [۵، ۲۰]. این نوع قرارگیری یون‌ها به معنی اعمال نیرو به یون‌های آهن ۳ ظرفیتی در فضای تتراهدر برای حرکت به سمت موقعیت اکتاهدر می‌باشد. با این فرض می‌توان ترکیب فریت کبالت روی درون ساختار را به صورت $[Co_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]^B (Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})^A$ در نظر گرفت [۳، ۱۴، ۲۱ و ۲۲].

همچنین جهت تعیین قطر دقیق کریستالیت‌ها و نیز کرنش موجود درون ذرات کریستالی از رابطه ویلیامسون-

شکل ۲- تصویر XRD پودرهای سنتزی در شرایط pH مختلف در دمای $750^\circ C$ به مدت ۲ ساعت



شکل ۲- تصویر XRD پودرهای سنتزی در شرایط pH مختلف در دمای $750^\circ C$ به مدت ۲ ساعت

این موضوع که شدت اشعه ایکس پراش یافته از صفحات به دانسیته اتمی آن‌ها ارتباط دارد کاملاً شناخته شده و بدیهی است. علاوه بر این در محلول‌های جامد و از جمله فریت‌های اسپینلی با عناصر جانشینی یا دوپ شونده، گزارش گردیده که شدت صفحات به توزیع کاتیونی عناصر در این موقعیت‌ها بستگی دارد [۳]. لذا نسبت شدت پیک (۴۴۰) به شدت پیک (۲۲۰)؛ $I(440)/I(220)$ ، مربوط به نمونه‌های تهیه شده در pH‌های مختلف، محاسبه و نمودار آن در شکل ۳ ارائه شده است.

در شکل ۳ مشاهده می‌شود که نسبت شدت پیک‌ها



هال^۱ (رابطه ۹) استفاده گردید:

$$B \cdot \cos(\theta) = (0.9 \cdot \lambda / D) + 4\epsilon \sin(\theta) \quad (9)$$

در این رابطه D اندازه دانه در مقیاس آنگستروم (Å)، λ طول موج اشعه ایکس CuKα برابر با ۰/۵۴۰۵۶ Å، B پهنای پیک در نیمه حداکثر شدت برحسب رادیان، ε کرنش شبکه و θ زاویه براگ می‌باشد. با هدف محاسبه متوسط اندازه دانه با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال و استفاده از مقدار زوایا و عرض پیک‌ها در نصف شدت میزان شیب خط مقدار کرنش شبکه‌ای و مقدار عرض از مبدأ آن برابر با عبارت $0.9 \lambda / D$ است که با توجه به ثابت بودن مقدار طول موج اشعه ایکس، مقدار متوسط اندازه دانه محاسبه می‌گردد [۲۳]. نتایج حاصل از معادله ویلیامسون-هال برای نمونه‌های تهیه شده در شکل ۴ آورده شده است. با توجه به محاسبات انجام شده برای تعیین قطر کریستالیت‌ها در نمونه‌های سنتزی، نمودار تغییر قطر کریستالیت بر حسب pH نیز در شکل ۵ آورده شده است.

نکته جالب توجه از محاسبات و نتایج معادلات ویلیامسون-هال در نحوه تغییرات شیب خط است که معرف نوع کرنش می‌باشد (شکل ۴). به گونه‌ای که در pH های ۸ و ۱۰ شیب نمودار منفی است و بیانگر نوع کرنش کششی در سیستم است و کرنش از $10^{-4} * 7$ به $10^{-4} * 3/5$ کم شده است. قطر کریستالیت در این بازه با تغییر از ۱۹/۲۶ nm به ۳۰/۱۴ nm روند افزایشی نشان داده است. با افزایش pH به ۱۱ و بالاتر شیب خط تغییر می‌نماید و کرنش موجود در سیستم به فشاری تغییر یافته است (شکل ۴). لازم به

توضیح است که در این حالت مقدار کرنش فشاری ایجاد شده در سیستم با افزایش pH از ۱۱ به ۱۲ کاهش و سپس با افزایش بیش‌تر pH به ۱۴ دوباره زیاد شده است. این روند تغییر کرنش در مقدار قطر کریستالیت‌ها نیز مشاهده می‌گردد. به این صورت که در pH برابر ۱۱ قطر کریستالیت از ۴۷/۸۱ nm ابتدا به ۲۷/۱۹ nm رسیده و سپس به ۵۱/۳۵ nm تغییر یافته است (شکل ۵). به عبارت ساده با تغییر نوع کرنش از کششی به فشاری مقدار قطر کریستالیت‌ها افزایش می‌یابد و هر چه مقدار این نوع کرنش بیش‌تر شود قطر کریستالیت نیز بزرگ‌تر می‌شود. نکته قابل تأمل دیگر این است که برای یک نمونه، مقدار کرنش در صفحات مختلف کریستالی فرق می‌کند. این پدیده به اثر pH بر جابجایی یون‌ها در فضاهای موجود در شبکه کریستالی نسبت داده می‌شود. برای محاسبه پارامتر شبکه از ترسیم منحنی تغییرات پارامتر شبکه برحسب تابع برون‌یاب $\cos^2\theta/\sin\theta$ استفاده شد [۲۴] که نمودار آن در شکل ۶ آورده شده است. دانسیته تئوری (اشعه ایکس) و سطح ویژه پودر نیز با توجه به تعیین پارامتر شبکه و قطر کریستالیت‌ها به ترتیب به کمک روابط ۱۰ و ۱۱ محاسبه شدند [۲۵، ۱۰]:

$$\rho_x = 8M/Na^3 \quad (10)$$

ρ_x دانسیته اشعه x (برحسب gr/cm^3)، M وزن مولکولی نمونه، N عدد آووگادرو، a ثابت شبکه و ۸ بیانگر تعداد سلول واحد است.

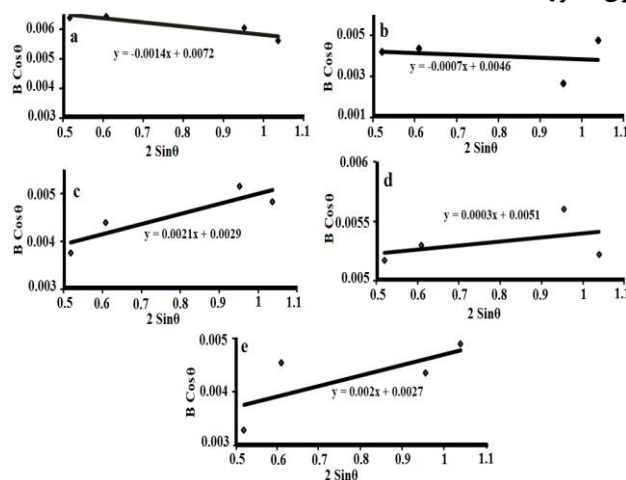
$$S = 6000 / D \cdot \rho_x \quad (11)$$

که D قطر کریستالیت (برحسب نانومتر) و ρ_x دانسیته اشعه x (برحسب gr/cm^3) و S (بر حسب m^2/gr) است. نتایج حاصل از تابع برون‌یاب برای پارامتر شبکه، و نیز دانسیته

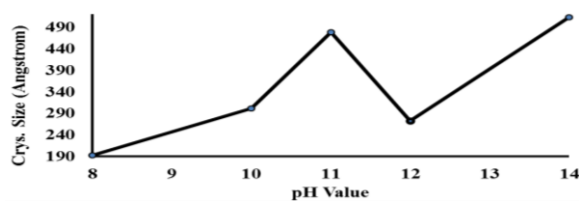
^۱ Williamson-Hall



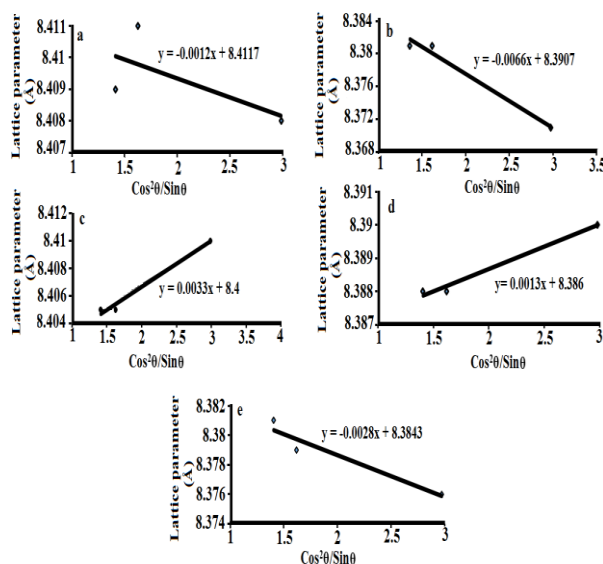
تئوری و سطح ویژه پودر در جدول ۱ آورده شده است.



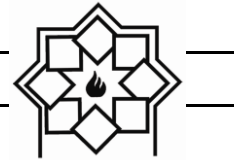
شکل ۴- نمودار ویلیامسون- هال نمونه‌های سنتز شده در دمای 75°C به مدت ۲ ساعت؛ S11 (c), S10 (b), S8 (a), S14 (e), S12 (d)



شکل ۵- نمودار قطر کریستالیت‌های نمونه‌های سنتز شده در دمای 75°C به مدت ۲ ساعت



شکل ۶- نمودار توابع برون‌یابی برای نمونه‌های سنتز شده در دمای 75°C به مدت ۲ ساعت؛ S11 (c), S10 (b), S8 (a), S14 (e), S12 (d)



جدول ۱- ثابت شبکه، سطح ویژه و دانسیته نمونه‌های سنتز شده در دمای 750°C به مدت ۲ ساعت

نمونه	S8	S10	S11	S12	S14
a (Å)	۸/۴۱۲	۸/۳۹۱	۸/۴۰۰	۸/۳۸۶	۸/۳۸۴
ρ_x (gr/cm ³)	۵/۳۰۳	۵/۳۴۲	۵/۳۲۵	۵/۳۵۲	۵/۳۵۶
S (m ² /gr)	۵۸/۷۶	۳۷/۲۶	۲۳/۵۷	۴۱/۲۴	۲۱/۸۲

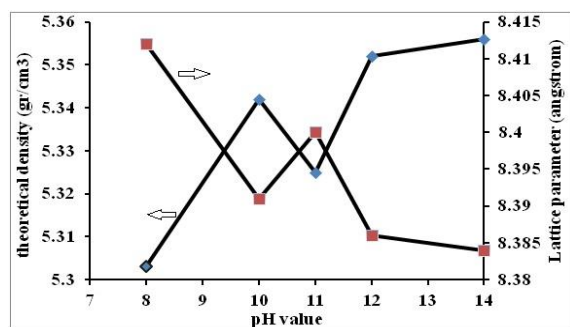
نمونه‌های تهیه شده تحت pH برابر ۸، ۱۱ و ۱۴ آنالیز FESEM انجام شد (شکل ۸).

همانطور که مشاهده می‌شود در همه نمونه‌ها توزیع نسبتاً یکنواختی از نانوذرات با اندازه‌ای کم‌تر از ۷۰ نانومتر وجود دارد. این یکنواختی در نمونه‌های سنتزی تحت pH=۱۱ بیشتر مشهود است (شکل ۸-b). در نمونه‌های تهیه شده با pH برابر ۸ و به ویژه ۱۱، شکل مکعبی ذرات تشکیل شده کاملاً مشهود بوده و میانگین اندازه ذرات به ترتیب برابر ۳۸/۹ nm و ۵۰/۱ nm است. با افزایش pH به ۱۴ (شکل ۸-c) میانگین اندازه ذرات ریزتر شده (۳۰/۷ nm) و با اینکه توزیع اندازه ذرات یکنواخت است ولی شکل ذرات کمی از حالت مکعبی خارج شده و تا حدی کروی به نظر می‌رسد، ضمن اینکه ذرات هم محور شده و آگلومراسیون ذرات در این نمونه اتفاق افتاده است. آگلومراسیون نانوذرات به واسطه نسبت بالاتر سطح به حجم است که موجب ایجاد تنش‌های بین سطحی و چسبیدن ذرات به یکدیگر می‌شود. علاوه بر این، نانوذرات مغناطیسی به دلیل بر همکنش دو قطبی‌های مغناطیسی تمایل به کلوخه‌ای شدن و به هم چسبیدن دارند [۲۷].

به نظر می‌رسد که با افزایش pH تا مقدار ۱۱ و بالاترین غلظت یون‌های OH⁻ در سیستم، یک شبکه فوق اشباع در

نحوه تأثیرگذاری مقدار pH بر پارامتر شبکه نمونه‌های سنتزی در شکل ۷ به خوبی نمایان است.

با اینکه در همه نمونه‌ها نوع ترکیب و سایر شرایط سنتز به غیر از مقدار pH ثابت بوده است، لیکن پارامتر شبکه با تغییر pH تغییر یافته است. این مسأله به تغییرات توزیع عناصر درون ساختار به واسطه مقدار pH نسبت داده می‌شود، همانگونه که میزان کرنش موجود در درون ساختار نیز تغییر می‌نمود (شکل ۴). دانسیته تئوری (اشعه یکس) نمونه‌ها نیز طبق رابطه ۱۰ به طور معکوس با پارامتر شبکه تغییر یافته است به این معنی که با زیاد شدن پارامتر شبکه دانسیته کاهش و بالعکس با کاهش پارامتر شبکه افزایش یافته است.



شکل ۷- نمودار دانسیته اشعه x و ثابت شبکه نمونه‌های

سنتز شده در دمای 750°C به مدت ۲ ساعت

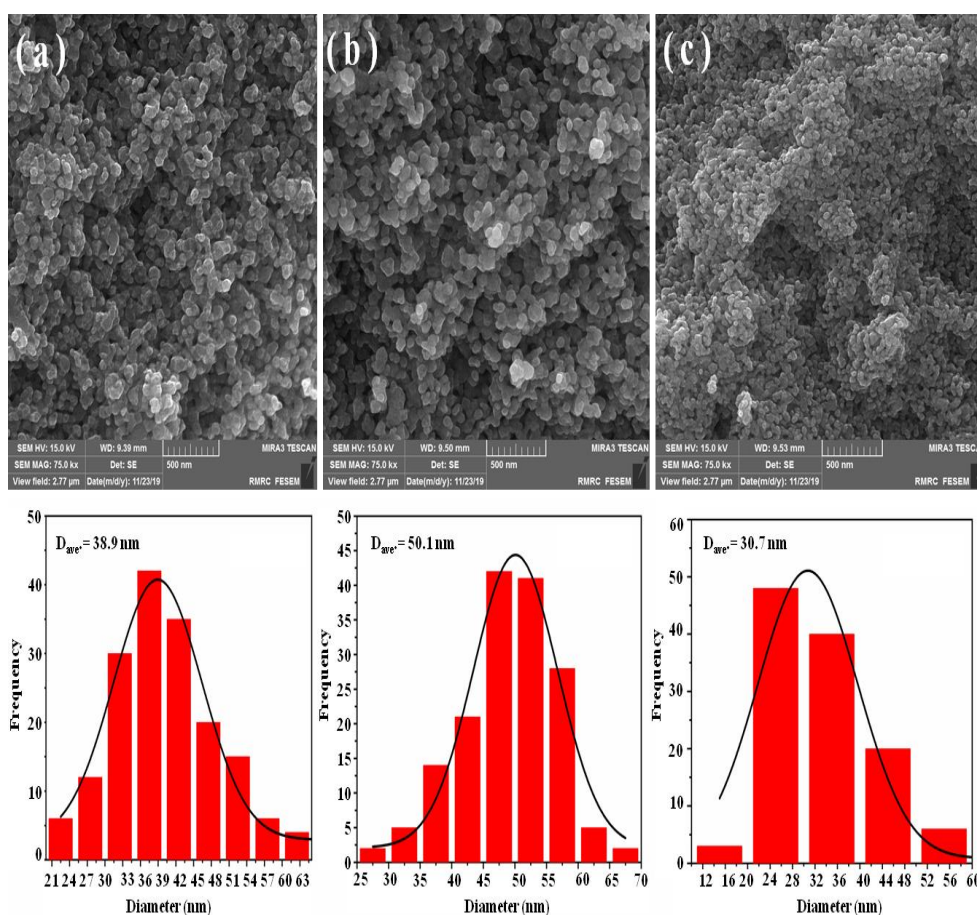
به منظور مقایسه و بررسی ریزساختار پودرهای سنتزی از



۳-۳- خواص مغناطیسی

آنالیز خواص مغناطیسی نمونه‌های سنتزی (VSM) در شکل ۹ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که تغییر pH تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر مقدار مغناطش اشباع داشته است. با افزایش pH از ۸ به ۱۱ مقدار Ms از $95/48 \text{ emu/g}$ به $100/34 \text{ emu/g}$ افزایش یافته و بعد از آن در pH های ۱۲ و ۱۴ به ترتیب به $85/68 \text{ emu/g}$ و $81/98 \text{ emu/g}$ کاهش یافته است. از آنجایی که ترکیب نمونه‌ها یکسان است، تغییرات در مغناطش اشباع به دو عامل قطر کریستالیت‌ها و اندازه ذرات و نیز به حضور متفاوت عناصر در موقعیت‌های تتراهدرال/اکتاهدرال بر می‌گردد.

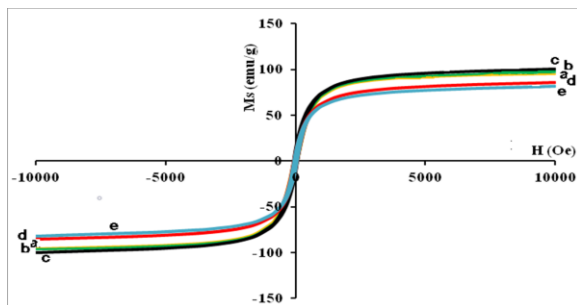
محیط ایجاد گردیده و سرعت جوانه‌زنی را پایین آورده است. در نتیجه سرعت رشد ذرات نسبت به جوانه‌زنی در این محدوده زیاد می‌گردد که منجر به بزرگ‌شدن دانه‌ها و ذرات می‌شود مطابق آنچه ژیاوگو هوآنگ و همکاران گزارش نمودند [۷]. با افزایش بیش‌تر pH به ویژه در $\text{pH} = 14$ ذرات کوچک‌تر شده‌اند (شکل C-۸). این موضوع به معنی بالاتر بودن سرعت جوانه‌زنی نسبت به سرعت رشد و روند معکوس اثرگذاری غلظت هیدروکسید در سیستم می‌باشد، در نتیجه رشد کم‌تری اتفاق افتاده، سطح ذرات افزایش یافته و آگلومراسیون صورت پذیرفته است.



شکل ۸- میکروگراف نمونه‌های سنتز شده در دمای 75°C به مدت ۲ ساعت؛ S11 (b)، S8 (a) و S14 (c).



ملاحظه‌ای در مقایسه با مقدار $726/13$ Oe برای نیروی پسماندزدای نانوذرات فریت کبالت-روی سنتز شده توسط حسین سجاد و همکاران [۱۶] نشان داد. این کاهش به مهاجرت یون‌های Co^{2+} به موقعیت تتراهدرال نسبت داده می‌شود [۳].



شکل ۹- تصویر نمودار VSM برای نمونه‌های سنتز شده در دمای $75^{\circ}C$ به مدت ۲ ساعت؛ S10 (b), S8 (a), S11 (c), S12 (d), S14 (e).

علاوه بر این، بر اساس تئوری ولفارث^۳ نیروی پسماندزدا با ثابت انیزوتروپی و ممان مغناطیسی طبق روابط ۱۲ و ۱۳ به دست می‌آیند [۱۶، ۳۱]:

$$H_c = 0.98 * K / M_s \quad (12)$$

$$n_B = (M_w * M_s) / 5585 \quad (13)$$

که K ثابت انیزوتروپی، M_s مغناطش اشباع و M_w وزن مولکولی است. بنابراین مقدار K و n_B در جدول ۲ آورده شده است.

اساساً مقدار میدان پسماندزدا در فریت کبالت ناشی از ناهمسانگردی یون‌های کبالت در محل‌های اکتاهدرال به سبب کوپل اسپین-اوربیتال می‌باشد. — ورود یون‌های روی به ساختار اسپینلی فریت کبالت و قرارگیری در فضای تتراهدرال، یون‌های آهن به موقعیت اکتاهدرال مهاجرت نموده در نتیجه

دانه‌های بزرگ‌تر تمایل به داشتن سامانه‌های مغناطیسی بزرگ‌تر دارند. برای حرکت دیواره سامانه، مغناطش شدن یا حذف آن با دانه‌های بزرگ‌تر راحت‌تر است [۱۵، ۲۸]. به این طریق، نمونه‌های با دانه‌های بزرگ‌تر نیروی وادارندگی کم‌تر و مغناطش اشباع بالاتری دارند. همچنین، نسبت پسماند ($R = M_r / M_s$) در نانوذرات سنتز شده حدود $0/1$ است که به معنای تغییر آسان مسیر مغناطش بعد از حذف میدان خارجی است. از طرفی در آنالیز FESEM (شکل ۸) و نمودار ویلیامسون-هال (شکل ۴) ملاحظه شد که با تغییر pH به ۱۱، اندازه ذرات و نیز قطر کریستالیت‌ها افزایش یافت. از آنجایی که اسپین‌های موجود در سطح ذرات دارای آشفتگی زیادی هستند، لذا با افزایش اندازه ذرات آشفتگی‌ها کاهش یافته است [۲۸-۲۹]. در نتیجه مقدار مغناطش اشباع در نمونه S11 زیاد شده است (شکل ۹-۱). این افزایش در مغناطش اشباع به مهاجرت یون‌های Co^{2+} ظرفیتی آهن از فضای A به B و تغییر برهمکنش بوسیله یون‌های اکسیژنی محیطی^۱ معروف به برهمکنش‌های ابر تغییرات^۲ بین زیر شبکه‌های A و B نیز نسبت داده می‌شود [۳، ۲۷، ۳۰]. با بررسی تصویر میکروگراف نانوذرات سنتز شده در $pH = 14$ (شکل ۸-۱) ملاحظه شد که نانوذرات به دلیل ریز بودن آگلومره شده‌اند. بنابراین انتظار بر این است که مقدار مغناطش حاصل از این نمونه نیز به همان نسبت کاهش یابد که نمودار شکل ۹-۱۰ نیز این مورد را تأیید می‌نماید. مقدار نیروی پسماند زدا برای همه نمونه‌ها در محدوده $140-150$ Oe به دست آمد. این مقادیر کاهش قابل

^۱ intermediating oxygen ions

^۲ superexchange interactions

^۳ Wulffarth theory



یون‌های کبالت به سایت‌های تتراهدرال مجاور می‌روند

جدول ۲- اطلاعات ممان مغناطیسی و ثابت انیزوتروپی نمونه‌های تهیه شده در pHهای مختلف

خواص مغناطیسی	S8	S10	S11	S12	S14
K (erg/oe)	۱۴۶۱۴/۳۳	۹۳۰۵/۶۳	۱۵۳۵۷/۷۰	۱۲۲۳۹/۳۴	۱۱۷۱۱/۹۸
n_B ($\mu_B/f.u$)	۴/۰۶	۲/۷۷	۴/۲۷	۳/۶۴	۳/۴۹

ممان مغناطیسی و ثابت انیزوتروپی نمونه‌ها نسبت به pH، رفتار مشابهی تقریباً مشابه اندازه کریستالیت‌ها در مقادیر مختلف pH نشان دادند. مقدار نیروی پسماندزدا برای همه نمونه‌ها در محدوده ۱۴۰-۱۵۰ Oe به دست آمد. مشخص شد که خواص مغناطیسی نانوذرات سنتز شده تحت تأثیر مقدار pH مورد استفاده برای تهیه ذرات رسوبی است. این پدیده به دلیل تأثیری است که مقدار pH سیستم بر ریزساختار نانو ذرات تهیه شده می‌گذارد.

مراجع

- [1] W.D. Callister, J. David, G. Rethwisch, Materials Science and Engineerin -An introduction, Eight Edition, John Wiley & Sons (2013).
- [2] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright, The Science and Engineering of Materials, Sixth Edition, Cengage Learning, Inc (2010).
- [3] H. Ghayour, M. Abdellahi, N. Ozada, S. Jabbrzare, A. Khandan, Hyperthermia application of zinc doped nickel ferrite nanoparticles, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 111 (2017) 464-472.
- [4] A.B. Salunkhe, V.M. Khot, J.M. Ruso, S.I. Patil, Water dispersible superparamagnetic Cobalt iron oxide nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia. J. Magnetism and Magnetic Materials 419 (2016) 533-542.
- [5] A. Manohar, C. Krishnamoorthi, Synthesis

و غلظت یون‌های کبالت به عنوان منبع ناهمسانگردی فریت‌ها در محل‌های اکتاهدرال کاهش می‌یابد، شبیه آنچه که دمیچی و همکاران با تزریق La^{3+} درون ساختار فریت کبالت گزارش نمودند [۳۰].

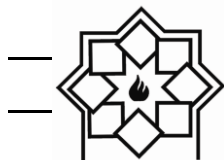
بنابراین ناهمسانگردی مغناطیسی بلورین فریت با این اتفاق کم می‌شود. لذا در جدول ۲ دیده می‌شود که ثابت انیزوتروپی به واسطه جانشینی یون روی از ۱۱۷۱۱/۹۸ erg/Oe (نمونه S8) به ۱۴۶۱۴/۳۳ erg/Oe (نمونه S14) کاهش یافته است. این رفتار کاهشی همانگونه که اشاره شد به اسپین ضعیف در فضای B نسبت داده می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات تک فاز فریت کبالت دوپ شده با عنصر روی به روش هم‌رسوبی در pHهای مختلف سنتز شدند. مقدار pH اثر قابل ملاحظه‌ای بر خواص ریزساختاری و مغناطیسی فریت‌های سنتز شده داشت. تصاویر FESEM توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات کروی شکل با اندازه‌های کمتر از ۷۰ nm را نشان داد. اندازه کریستالیت‌های نانوذرات در pHهای مختلف متفاوت بود. تغییر در خواص ساختاری به غلظت یون‌های OH^- در سیستم واکنشی و اثر آن بر سرعت جوانه زنی و رشد ارتباط داده می‌شود. تغییرات مغناطش اشباع،



- DOI:10.1021/acs.jpcc.7b11014
- [12] S. Sunil, S.B. Shelke, A.A. Birajdar, W. Santosh, K.S. Lohar, D.R. Mane, R.H. Kadam, Hopping mechanism and cation distribution studies in Y^{3+} doped cobalt ferrite nanoparticles, *International Research journal of Science and Engineering A5* (2018) 57-60.
- [13] N. Sanpo, C.C. Berndt, C. Wen, J. Wang, Transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications, *Acta Biomaterialia* 9 (2013) 5830–5837.
- [14] S.E. Shirsath, M.L. Mane, Y. Yasukawa, X. Liu, A. Morisako, Self-ignited high temperature synthesis and enhanced super-exchange interactions of Ho^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} - O^{2-} ferromagnetic nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 2347–2357.
- [15] P. Motavallian, B. Abasht, O. Mirzaee, H. Abdollah-Pour, Correlation between structural and magnetic properties of substituted (Cd, Zr) Cobalt ferrite nanoparticles, *Chinese Journal of Physics* (2019). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.12.018>
- [16] M.S. Hossain, M.B. Alamy, M. Shahjahan, M. Hosney, M. Hossain, S. Islam, N. Khatun, M. Hossainz, M.S. Alamy, M. Al-Mamun, Synthesis, structural investigation, dielectric and magnetic properties of Zn^{2+} -doped cobalt ferrite by the sol-gel technique, *Journal of Advanced Dielectrics* 8 [4] (2018) 1850030.
- [17] W.M. Daoush, Co-Precipitation and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles for Potential Biomedical Applications, *Journal of Nanomedicine Research* 5 [3] (2017) 00118.
- [18] D.S. Mathew, R.S. Juang, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chemical Engineering Journal* 129 (2007) 51-65.
- [19] T. Sodaee, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, Microstructural Characteristics and Magnetic Properties of Gadolinium- and magnetic hyperthermia studies on high susceptible $Fe_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ superparamagnetic nanospheres, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 443 (2017). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.07.065>
- [6] P.H. Linh, N.T.N. Anh, P.H. Nam, T.N. Bach, V.D. Lam, D.H. Manh, A Facile Ultrasound Assisted Synthesis of Dextran-Stabilized $Co_{0.2}Fe_{0.8}Fe_2O_4$ Nanoparticles for Hyperthermia Application, *IEEE Transactions on Magnetics*, 54 [6] (2018). DOI: 10.1109/TMAG.2018.2815080
- [7] X. Huang, J. Zhang, W. Wang, T. Sang, B. Song, H. Zhu, W. Rao, C. Wong, Effect of pH value on electromagnetic loss properties of Co-Zn ferrite prepared via coprecipitation method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 405 (2016) 36–41.
- [8] S.G.C. Fonseca, L.S. Neiva, M.A.R. Bonifácio, P.R.C.D. Santos, U.C. Silva, J.B.L.D. Oliveira, Tunable magnetic and electrical properties of cobalt and zinc ferrites $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ synthesized by combustion route, *Materials Research* 21 (2018) e2017086.
- [9] C. Vinuthna, K.C. Naidu, C. Sekhar, R. Dachepalli, Magnetic and antimicrobial properties of cobalt-zinc ferrite nanoparticles synthesized by citrate-gel method, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 16 (2019) 1944-1953.
- [10] Q. Lin, J. Xu, F. Yang, J. Lin, H. Yang and Y. He, Magnetic and Mössbauer spectroscopy studies of zinc-substituted cobalt ferrites prepared by the Sol-Gel method, *Materials* 11 (2018) 1799.
- [11] V. Pilati, R. C. Gomes, G. Gomide, P. Coppola, F.G. Silva, F.L.O. Paula, R. Perzynski, G.F. Goya, R. Aquino, J. Depeyrot, Core/Shell Nanoparticles of Non-Stoichiometric Zn-Mn and Zn-Co Ferrites as Thermosensitive Heat Sources for Magnetic Fluid Hyperthermia, *Journal of Physical Chemistry C* (2018)



- (2018). DOI: 10.1016/j.pbiomolbio.2017.10.001.
- [28] L. Kafrouni, O. Savadogo, Recent progress on magnetic nanoparticles for magnetic Hyperthermia, *Prog Biomater*, 5 (2016)147–160 .
- [29] J.T. Jang, S. Bae, Mg shallow doping effects on the ac magnetic self-heating characteristics of γ -Fe₂O₃ superparamagnetic nanoparticles for highly efficient hyperthermia, *Applied Physics Letters* 111 [18] (2017). DOI: 10.1063/1.5000841
- [30] C.E.Demirci, P.K. Manna, Y. Wroczynskyj, S. Aktürk, J. Van-Lierop, Lanthanum ion substituted cobalt ferrite nanoparticles and their hyperthermia efficiency, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 458(2018) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.03.024>.
- [31] T. Zeeshan, S. Anjum, H. Iqbal, R. Zia, Substitutional effect of copper on the cation distribution in cobalt chromium ferrites and their structural and magnetic property, *Materials Science-Poland* 36 (2018) 255-263.
- Substituted Cobalt Ferrite Nanocrystals Synthesized by Hydrothermal Processing, *Journal of Cluster Science* (2015). DOI: DOI 10.1007/s10876-015-0925-3
- [20] A.Najafi-Birgani, M. Niyafar, A.Hasanpour, Study of cation distribution of spinel zinc nano-ferrite by X-ray, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 374 (2015)179–181.
- [21] S. Raghuvanshi, F. Mazaleyrat, S.N. Kane, Time evolution of structural and magnetic properties of Ni-Zn nano ferrite: an opinion, *JOJ Material Science* 1 (2017) 1–2.
- [22] J. Mao, X. Hou, F. Huang, K. Shen, K.H. Lam, Q. Ru, S. Hu, Zn substitution NiFe₂O₄ nanoparticles with enhanced conductivity as high-performances electrodes for lithium ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds* 676 (2016) 265–274.
- [23] L. Kumar, P. Kumar, A. Narayan, M. Kar, Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite, *International Nano Letters* 3 [8] (2013). DOI: <http://www.inl-journal.com/content/3/1/8>
- [24] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1978.
- [25] H. Kumar, R.C. Srivastava, P. Negi, H.M. Agrawal, K.Asokan, dielectric behaviour of cobalt ferrite nanoparticles, *International Journal of Electrical and Electronics Engineering (IJEET)* 2, [1] (2013) 59-66.
- [26] Y. Zhang, D. Wen, Influence of RE/Mn (RE= La, Nd and Gd) ratios on the Infrared Absorption and Emission Properties of Co-Zn Ferrites, *Journal of Advanced Material Researchs*, 217 (2011) 311-316.
- [27] Z. Shaterabadi, G. Nabiyouni, M. Soleymani, Physics responsible for heating efficiency and self-controlled temperature rise of magnetic nanoparticles in magnetic hyperthermia therapy, *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 133

Synthesis and Magnetic Properties of ZnCo-Ferrite Nanoparticles Prepared Using Co-Precipitation Method

B. Shahbahrami¹, S. M. Rabiee^{1*}, R. Shidpoor¹, H. Salimi-Kenari²

¹ Department of Materials Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

² Faculty of Engineering & Technology, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

* rabiee@nit.ac.ir

Abstract: Zinc-cobalt ferrite nanoparticles (NPs) were synthesized using co-precipitation method. In the present process, NPs precipitated at various pHs, then calcined at 750°C for 2 h. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed single phase of ZnCo ferrite phase in all of the samples. Williamson-Hall calculations showed that the strain value in the microstructure of specimen prepared at pH= 8 is equal to -7×10^{-4} . This content for pHs of 11 and 14 increased to 10^{-4} and 10^{-3} , respectively. Therefore, the highest crystallite diameter was obtained as 51.35 nm for prepared NPs at pH= 14. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) showed a relatively uniform distribution of particles with average size of 9.38, 50.1 and 30.7 nm for prepared powders at pHs equal to 8, 11 and 14, respectively. Vibrating sample magnetometer (VSM) measurements revealed that saturation magnetization (M_s), anisotropic constant (K) and Bohr magneton (n_B) characteristics are different at various pHs. So that, these parameters were obtained as 95.48 emu/g, 14.614×10^3 and 4.06, respectively for prepared powders at pH= 8, while at pH= 11 increased to 100.34 emu/g, 15.358×10^3 and 4.27, then changed to 81.98 emu/g, 11.712×10^3 and 3.49 at pH= 14. It was found different conditions of particles precipitation have a remarkable role on the properties of produced NPs.

Keywords: Cobalt ferrite, Zinc ferrite, Co-precipitation, Magnetic properties.

تحلیل عددی ضربه سرعت پایین اهداف سرامیکی - فلزی - کامپوزیتی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهدی حسینی^{۱*}، سجاد اسمعیلی^۲، مهدی عسکری سده^۳^۱ استادیار گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه ملایر^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه ملایر^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران

* m.hosseini27@gmail.com

چکیده:

در مقاله حاضر، مسئله ضربه سرعت پایین صفحه‌های از جنس پیکربندی‌های مختلف سرامیکی، آلومینیومی، فولادی و کامپوزیتی (اس-گلس پلی‌استر) به روش عددی با استفاده از نرم‌افزار اجزاء محدود آباکوس تحلیل می‌گردد. پرتابه به صورت یک جسم صلب با سر نیم کروی فرض می‌شود. هم‌چنین به منظور مدل‌سازی رفتار لایه‌های سرامیکی از مدل رفتاری جانسون هولمکوئیست و برای لایه‌های آلومینیومی و فولادی از مدل رفتاری جانسون کوک و برای لایه کامپوزیت نیز از مدل هاشین سه‌بعدی استفاده می‌شود. پس از انجام شبیه‌سازی ضربه سرعت پایین برای هدف کامپوزیتی، مقایسه با پژوهش‌های پیشین و اطمینان از صحت نتایج، به شبیه‌سازی ضربه سرعت پایین برای اهداف فلزی، سرامیکی و کامپوزیتی با پیکربندی‌های مختلف پرداخته می‌شود. نتایج حاکی از آن است که صفحه هدف با پیکربندی سرامیک - فولاد - کامپوزیت بیش‌ترین استحکام را در برابر ضربه دارد و میزان نفوذ پرتابه در این حالت کاهش می‌یابد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۶ دی ۱۳۹۹

پذیرش: ۲۷ تیر ۱۴۰۰

صفحه ۱۰۵ تا صفحه ۱۱۸

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

تحلیل عددی، ضربه سرعت پایین،

اهداف سرامیکی - فلزی -

کامپوزیتی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.9.2

:DOR

۱- مقدمه

کامپوزیت و کاربران نهایی بسیار مهم است. دانش زیادی در مورد پاسخ دینامیکی ضربه روی مواد و ساختارهای کامپوزیت منتشر شده است. با این حال، با وجود مواد و فرآیندهای مداوم در حال ظهور، فقدان روابط سیستماتیک

با استفاده روزافزون از کامپوزیت‌ها در صنایع نظامی، وسایل نقلیه هوایی و سازه‌های دریایی، کالاهای ورزشی و صنعت برق، درک مکانیسم ضربه و رفتار دینامیک برای طراحان



آسیب ضربه به کامپوزیت‌ها بر دینامیک ضربه، مکانیک آسیب، خصوصیات پسماند پس از ضربه و مقاومت در برابر آسیب متمرکز شده است [آره [۱۹] و آریاس [۲۰]]. توالی واماندگی تأثیر عمده‌ای در آسیب ضربه ایجاد شده در لمینت های کامپوزیت دارد (اولسون [۲۱]).

توانایی پیش‌بینی دقیق رفتار مواد کامپوزیتی که در معرض ضربه قرار دارند، نیاز به استفاده از مدل‌های مادی دارد که بیانگر مکانیسم‌های مختلف فیزیکی هستند (ریچاردسون [۲۲] و شرور [۲۳]). مشخص است که در این حالت بارگذاری، حالت‌های شکست مختلف در مواد کامپوزیت وجود دارد، از جمله واماندگی فشاری و کششی الیاف، واماندگی فشاری و کششی ماتریس، لایه‌لایه شدن و سایر موارد (هیچن و کمپ [۲۴]). محققان متعددی مدل‌هایی را ارائه داده‌اند که سعی در ضبط این مکانیسم‌ها دارند (به عنوان مثال یامادا-سان [۲۵]، هارت اسمیت [۲۶]، هاشین [۱۸] و پاک [۲۷]). مدلی که برای یک مسئله، واقع بینانه در بهترین حالت کار خواهد کرد بستگی به تعدادی از عوامل از جمله مدل رفتار ماده، بارگذاری ساختاری، سرعت ضربه و شرایط مرزی دارد. بنابراین، امکان استفاده از کاربردی‌ترین مدل آسیب و خرابی برای مسئله مورد نظر برای یک تحلیلگر سودمند است (سینگ [۱۴]، جردن [۲۸] و کاپوتو [۲۹]). حالت‌های خرابی بستگی به شرایط بارگیری دارد.

با LVI می‌توان به عنوان یک رویداد شبه استاتیک برخورد کرد که حد بالایی آن بسته به سفتی هدف، خاصیت مواد و جرم و سختی ضربه زننده می‌تواند از یک تا ده‌ها متر در ثانیه متغیر باشد (اندرسون و موریس [۳۰]). هنگامی که سرعت ضربه زیر ۵ متر در ثانیه باشد، نوع پاسخ به جای

ساختار و سازگاری منظم وجود دارد که راهنمایی‌هایی در مورد پاسخ برخورد دینامیکی کامپوزیت‌ها ارائه می‌دهد. مطالعات متعدد به طور تجربی تغییر شکل صفحه کامپوزیت را به دلیل بارگذاری ضربه برای ضخامت‌های مختلف صفحه، جهت‌گیری لایه‌ها، شرایط مرزی، سرعت ضربه و غیره مورد بررسی قرار داده‌اند. مدل‌های عددی متنوعی وجود دارد که در ادبیات برای پیش‌بینی شروع/تکامل آسیب در کامپوزیت‌های تحت بارگذاری ضربه‌ای به کار می‌روند (به عنوان مثال سانتوس [۱]، ریکسیو [۲]، دوا سکانسوس [۳]، ملک‌زاده فرد [۴] و فنگ [۵]).

پاسخ ضربه مواد به طور کلی به رژیم‌های سرعت پایین، متوسط، زیاد یا بالستیک و بیش از حد (HVI) طبقه‌بندی می‌شود (گاور و همکاران [۶]، نیشیکاوا و همکاران [۷]). ضربه سرعت پایین (LVI)، همچنین به عنوان برخورد جرم زیاد شناخته می‌شود که از شرایط ناشی از افتادن ابزار در حین عملیات نگهداری حاصل می‌شود (اولون [۸] و پالازوتو [۹]). کامپوزیت‌های ماتریس پلیمر مستعد آسیب داخلی هستند که ناشی از LVI است (ساترلند و گودس [۱۱] و [۱۰]). آسیب LVI می‌تواند به شدت تنش پسماند و طول عمر یک سازه کامپوزیت را کاهش دهد حتی اگر آسیب به سختی قابل مشاهده باشد (مورا [۱۲]). توانایی پیش‌بینی میزان آسیب و فشردگی پس از ضربه به یک ساختار کامپوزیت به طور بالقوه می‌تواند منجر به کاهش در فضای طراحی بزرگ‌تر شود بدون اینکه جریمه‌های قابل توجهی در زمان و هزینه ایجاد کند (وی تان [۱۳]، سینگ [۱۴]). برخی از تحقیقات در مورد این موضوع انجام شده است (به عنوان مثال جونز [۱۵]، باربرو [۱۶]، [۱۷] و هاشین [۱۸]). مطالعات مربوط به



۲- مدل‌های آسیب مواد:

در برخورد های بالستیک دو جسم، فشارهای بسیار بالایی در اطراف سطح برخورد، طی یک زمان بسیار کوتاه ایجاد می شود. این شرایط باعث تولید موج‌های مکانیکی می شود. در این مدت زمان کوتاه ماده ممکن است دچار تغییرات فیزیکی مثل ذوب یا تبخیر و همچنین تغییرات مکانیکی که هر دو به کاهش استحکام، شکستگی محلی و خردشدگی کلی می انجامد شود. در پژوهش حاضر اغلب مواد مرسوم مثل آلومینیوم [۳۵، ۳۶]، سرامیک (سیلیکون کربید [۳۷، ۳۸]) و کامپوزیت (کربن فایبر/ اپوکسی [۳۹]) را به عنوان جنس صفحه استفاده می کند این در حالی است که پرتابه صلب در نظر گرفته شده است. رفتار اساسی فلز توسط پلاستیسته جانسون کوک [۴۰] و معادله حالت می-گرونینز [۴۱] پیش بینی می شود و هم چنین مدل جانسون هلمکوئیست (Johnson-Holmquist model) [۴۲] برای مطالعه رفتار سرامیک استفاده می شود.

۲-۱- مدل رفتاری جانسون کوک

زمانیکه سرعت تغییر شکل یا نرخ کرنش قطعه قابل توجه باشد، تنش اعمالی علاوه بر اینکه به مقدار کرنش بستگی دارد به نرخ کرنش نیز وابسته است. در مواقعی که دمای تغییر شکل نیز در قطعه هم زمان با سرعت تغییر شکل تغییر نماید، تنش لازم برای اعمال یک مقدار مشخص کرنش، وابسته به دمای قطعه و نرخ کرنش خواهد بود. مدل جانسون کوک، رفتار مواد را تحت کرنش های بزرگ، نرخ کرنش و دماهای بالا بیان می کند، بنابراین برای شبیه سازی مسائلی که در آنها تغییر شکل های بزرگ رخ می دهد، مانند مسائل برخورد و انفجار و بسیار مناسب است.

سرعت ضربه زنده توسط نسبت جرم ضربه زنده به صفحه کنترل می شود (اندرسون [۳۱])، در LVI، پاسخ ساختاری دینامیکی از هدف مهم است زیرا مدت زمان تماس به اندازه کافی طولانی است که کل ساختار بتواند به اثر آن پاسخ دهد و در نتیجه انرژی بیش تری به صورت الاستیک جذب می شود. آبرت [۳۲] و دیویس و رایبسون [۳۳] یک برخورد سرعت کم را به این عنوان تعریف می کنند که در آن موج تنش در راستای ضخامت وجود ندارد و نقش مهمی در توزیع تنش ندارد.

در این راستا، پژوهش حاضر به بررسی برخورد سرعت پایین مواد کامپوزیت لمینیت ساخته شده از اس-گلس پلی استر می پردازد. سپس، یک مدل المان محدود با شبیه سازی برخورد سرعت پایین در لمینت کامپوزیت ایجاد می شود. برای به دست آوردن سطوح آسیب دیده شده روی صفحه کامپوزیت، معیار شروع خرابی ها شین در مدل المان محدود معرفی شد. در ابتدا شبیه سازی برخورد به کامپوزیت اس-گلس پلی استر انجام شد که پس از مقایسه نتایج این شبیه سازی با پژوهش های پیشین [۳۴] و اطمینان از صحت نتایج، به بررسی برخورد به صفحه هدف با پیکربندی های مختلف پرداخته شد، به این صورت که صفحات با پیکربندی هایی از جنس های سرامیک، آلومینیوم، فولاد، سرامیک-کامپوزیت، آلومینیوم-کامپوزیت، فولاد-کامپوزیت، سرامیک-آلومینیوم-کامپوزیت و سرامیک-فولاد-کامپوزیت شبیه سازی و تحلیل شده است. نتایج حاکی از آن است که در حالت صفحه هدف دو لایه، مدل سرامیک-کامپوزیت و در حالت صفحه هدف سه لایه، مدل سرامیک-فولاد-کامپوزیت بیش ترین تاثیر را در کاهش نفوذ پرتابه در صفحه هدف دارند.



تنش جریان در مدل جازسون - کوک از رابطه زیر به دست می آید:

$$\sigma = (A + B \varepsilon_p^n) (1 + C \ln \dot{\varepsilon}_p^*) (1 - T^{*m}) \quad (1)$$

که در آن A, B, C, n و m از ثابت های ماده و ε_p کرنش پلاستیک موثر است و

$$\frac{\dot{\varepsilon}_p}{\dot{\varepsilon}_0} = \dot{\varepsilon}_p^* \quad (2)$$

که $\dot{\varepsilon}_0$ نرخ کرنشی است که ثابت های ماده در آن نرخ کرنش به دست می آیند و به عنوان نرخ کرنش مرجع شناخته می شود. هم چنین T^* نرم شونده گی حرارتی ماده را در دماهای بالا تخمین می زند که رابطه آن به قرار زیر است:

$$T^{*m} = \begin{cases} 0 & \text{و } T < T_r \\ \frac{T - T_r}{T_m - T_r} & \text{و } T_r < T < T_m \\ 1 & \text{و } T > T_m \end{cases} \quad (3)$$

که در آن T، دمای ماده و T_m دمای ذوب ماده و T_r دمای

مرجع است.

همچنین مقدار کرنش شروع شکست طبق رابطه زیر به دست می آید:

$$\varepsilon_D^{PL} = [D_1 + D_2 e^{(D_3 \eta)}][1 + D_4 \times \ln(\frac{\dot{\varepsilon}_D^{PL}}{\dot{\varepsilon}})][1 + D_5 \theta] \quad (4)$$

که در رابطه (4)، براکت اول نشان دهنده تاثیر مقدار η بر ε_D^{PL} است. براکت دوم بیانگر تاثیر نرخ کرنش بر ε_D^{PL} است. براکت سوم نیز تاثیر دما بر ε_D^{PL} را نشان می دهد. ثوابت این معادله برای آلومینیوم، در جداول ۱ و ۲ و برای فولاد در جدول ۳ آمده است.

۲-۲- مدل ساختاری جانسون هولمکوئیست

مدل خرابی جانسون هولمکوئیست برای مدل سازی سرامیک، شیشه و مواد ترد دیگر مناسب است. تنش معادل نرمال بر مبنای پارامتر خرابی D به صورت معادله ۵ است:

جدول ۱- مشخصات آلومینیوم و ثوابت معادله جانسون-کوک

ρ	E	ν	A	B	N
۲۷۵۰	۶۹۰۰۰	۰/۳	۳۲۴	۱۱۴	۰/۴۲
m	$\theta_{melting}$	$\theta_{Transition}$	C		$\dot{\varepsilon}$
۱/۶۴	۶۰۰	۵۰	۰/۰۰۲		۱

جدول ۲- ثوابت خرابی رابطه جانسون-کوک برای آلومینیوم AL6061-T6

D_1	D_2	D_3	D_4	D_5
-۰/۷۷	۱/۴۵	۰/۴۷	۰	۱/۶
Reference strain rate		Expansion coefficient	Specific heat	Conductivity
۱		$21e^{-6}$	۹۰۰	۱۹۰

جدول ۳- مشخصات و ثوابت معادله جانسون کوک برای فولاد ST-37

ρ (kg/m ³)	A (MPa)	B (MPa)	n	m	T_{melt} (K)	$T_{transition}$ (K)
۷۸۳۰	۲۶۳/۵۱	۱۳۰/۰۵	۰/۰۹۱۵	۱	۱۸۰۰	۲۹۳/۲
C	$\dot{\varepsilon}_0$ (s ⁻¹)	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5
۰/۰۱۴	۱	۰/۰۵	۳/۴۴	۲/۱۲	۰/۰۰۲	۰/۶۱



صورت معادله ۱۳ تبدیل می‌شود که از اثرهای انرژی صرف نظر می‌شود. بعد از انباشتگی خرابی ($D > 0$) بالکینگ اتفاق می‌افتد و نمو فشار که از ملاحظات انرژی قابل تعیین است، به صورت معادله ۱۴ اضافه می‌شود:

$$P = K_1\mu + K_2\mu^2 + K_3\mu^3 \quad (12)$$

$$P = K_1\mu < 0 \quad (13)$$

$$P = K_1\mu + K_2\mu^2 + K_3\mu^3 + \Delta P \quad (14)$$

در جدول ۴ پارامترهای معیار جانسون هولموکویست برای سرامیک آمده است.

جدول ۴- پارامترهای معیار جانسون هولموکویست برای

سرامیک

ρ_0 (kg/m ³)	G (GPa)	A	n	B
۳۲۱۵	۱۹۳	۰/۹۶	۰/۶۵	۰/۴۳
m	C	$\dot{\epsilon}_0$	T (Mpa)	HEL (GPa)
۱	۰/۰۰۹	۱	۷۵۰	۱۱/۷
P_{HEL} (GPa)	β	D_1	D_2	$\epsilon_{f \max}$
۵/۱۳	۱	۰/۴۸	۰/۴۸	۱/۲
$\epsilon_{f \min}$	K_1 (GPa)	K_2 (GPa)	K_3 (GPa)	F_s
۰	۲۲۰	۳۶۱	۰	۰/۶
$\sigma_{I \max}$ (GPa)		$\sigma_{f \max}$ (GPa)		
۱۲/۲		۱/۳		

۲-۳- مدل رفتاری هاشین سه بعدی:

این معیار که در آن تخریب بر اساس تنش است، توسط هاشین معرفی شده است [۴۳]. در این معیار تخریب کششی و فشاری الیاف و همچنین تخریب کششی و فشاری ماتریس به صورت جداگانه مورد بررسی قرار می‌گیرد. به این

$$\sigma^* = \sigma_i^* - D(\sigma_i^* - \sigma_f^*) \quad (5)$$

σ_f^* و σ_i^* به ترتیب تنش شکست نرمال و تنش معادل اولیه نرمال می‌باشند.

فرم کلی تنش معادل نرمال به صورت معادله ۶ است:

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{\sigma_{HEL}} \quad (6)$$

σ تنش معادل واقعی و σ_{HEL} تنش معادل در حد کشسان هیوگونیوت است. مقاومت اولیه و شکست نرمال به صورت معادله ۷ و ۸ است:

$$\sigma_i^* = A(P^* + T^*)^N(1 + C \ln \dot{\epsilon}^*) \quad (7)$$

$$\sigma_f^* = B(P^*)^M(1 + C \ln \dot{\epsilon}^*) \quad (8)$$

فشار نرمال نیز حاصل تقسیم فشار واقعی برفشار در حد کشسان هاگونیوت است. فشار کششی هیدرواستاتیک بیشینه نرمال نیز به صورت معادله ۹ است که صورت کسر، بیشینه فشار هیدرواستاتیک کششی است که ماده می‌تواند تحمل کند. نرخ کرنش بی بعد نیز از تقسیم نرخ کرنش

واقعی به نرخ کرنش مرجع به دست می‌آید (معادله ۹):

$$T^* = \frac{T}{P_{HEL}} \quad (9-الف)$$

$$P^* = \frac{P}{P_{HEL}} \quad (9-ب)$$

T^* بیشینه مقاومت شکست کششی نرمال است:

$\dot{\epsilon}_0 = 1S^{-1}$ و انباشتگی خرابی به صورت معادله ۱۰ است:

$$D = \frac{\Sigma \Delta \epsilon_p}{\epsilon_p^f} \quad (10)$$

ϵ_p^f کرنش پلاستیک شکست تحت فشار ثابت P است. در

صورتیکه کرنش پلاستیک وجود نداشته باشد: $P^* = -T^*$

$$\epsilon_p^f = D_1 (T^* + P^*)^{D_2} \quad (11)$$

فشار هیدرواستاتیک قبل از شکست ($D = 0$) به صورت

معادله ۱۲ است. $(\mu = \frac{\rho}{\rho_0} - 1)$ که برای فشارهای کششی به



استحکام فشاری طولی، استحکام کششی عرضی، استحکام فشاری عرضی، استحکام برشی طولی و دو استحکام برشی عرضی می‌باشند. در جدول ۵ خواص مکانیکی کامپوزیت و ثوابت مربوط به معیار هاشین آمده است.

۳- شبیه‌سازی مسئله در نرم‌افزار اجزاء محدود آباکوس:

در این پژوهش، شبیه‌سازی اجزاء محدود در نرم‌افزار آباکوس نسخه ۲۰۱۹ انجام می‌شود. در پژوهش حاضر، برای شبیه‌سازی مسئله برخورد از تحلیل غیرخطی و حلگر صریح که در این گونه مسائل از حلگر ضمنی کاربرد بهتری دارد، استفاده می‌شود. صفحه هدف با استفاده از المان‌های انتگرال کاهش یافته چهار ضلعی S4R Abaqus، با حدود ۳۳۵۰ عنصر در عمق صفحه، مش بندی می‌شود. در منطقه برخورد، مش با اندازه المان حدود ۱ میلی متر ریزتر می‌شود. مرکز صفحه پارتیشن بندی شده تا شامل منطقه برخورد باشد. ضربه زننده به صورت یک پرتابه استوانه‌ای صلب با سر نیم کروی به قطر ۱۶ میلی متر، که محور اصلی آن در

صورت که هرگاه موده‌های تخریب به مقدار واحد رسیدند، تخریب ماده در آن نقطه از ماده نزدیک به شروع شدن است.

این معیار در حالت سه‌بعدی، که در آن از معیارهای تنش بیشینه برای مولفه‌های تنش نرمال عرضی استفاده می‌شود، به صورت روابط زیر بیان می‌گردد.

برای تخریب کششی الیاف:

$$f_{ft} = \left(\frac{\sigma_{11}}{X_t}\right)^2 \geq 1, \quad \sigma_{11} \geq 0 \quad (15)$$

برای تخریب فشاری الیاف:

$$f_{fc} = \left(\frac{\sigma_{11}}{X_c}\right)^2 \geq 1, \quad \sigma_{11} < 0 \quad (16)$$

برای تخریب کششی زمینه:

$$f_{mt} = \left(\frac{\sigma_{22} + \sigma_{33}}{Y_t}\right)^2 + \frac{\sigma_{23}^2 + \sigma_{22}\sigma_{33}}{S_{23}^2} + \left(\frac{\sigma_{12}}{S_{12}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{13}}{S_{13}}\right)^2 \geq 1, \quad (\sigma_{22} + \sigma_{33}) \geq 0 \quad (17)$$

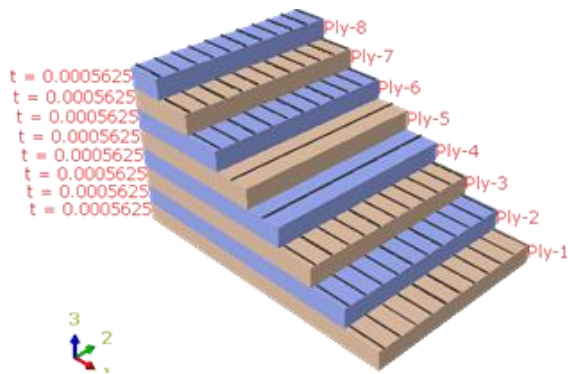
برای تخریب فشاری زمینه:

$$f_{mc} = \frac{1}{Y_c} \left(\left(\frac{Y_c}{2S_{23}}\right)^2 - 1 \right) (\sigma_{22} + \sigma_{33}) + \frac{(\sigma_{22} + \sigma_{33})^2}{4S_{23}^2} + \frac{\sigma_{23}^2 + \sigma_{22}\sigma_{33}}{S_{23}^2} + \left(\frac{\sigma_{13}}{S_{13}}\right)^2 \geq (\sigma_{22} + \sigma_{33}) < 0 \quad (18)$$

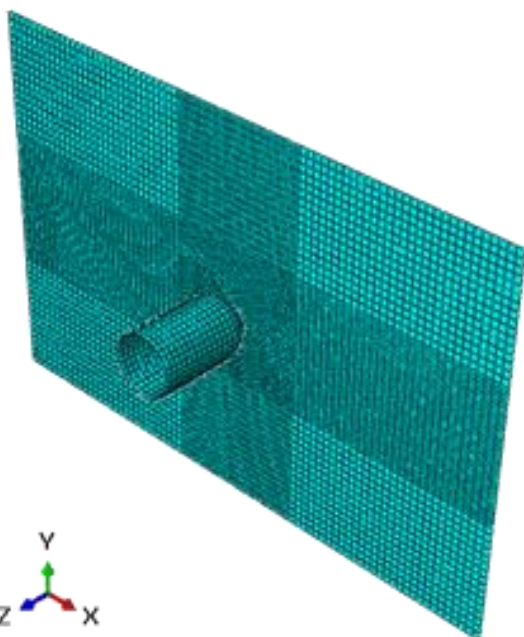
که در این روابط σ_{ij} مولفه های تانسور تنش و $X_c, X_t, S_{13}, S_{23}, S_{12}, Y_c, Y_t$

جدول ۵- خواص مکانیکی و ثوابت معیار هاشین برای کامپوزیت S-Glass Polyester ($V_f=34\%$)

E_1 Young's modulus in X-direction (MPa)	31914.1
E_2 Young's modulus in Y-direction (MPa)	6641.06
E_3 Young's modulus in Z-direction (MPa)	3265.55
G_{12} Shear modulus in XY- plane direction (MPa)	2271.2
G_{13} Shear modulus in XZ- plane direction (MPa)	2247.62
G_{23} Shear modulus in YZ- plane direction (MPa)	2200.47
ν_{12} Poisson's ratio modulus in XY- plane direction	0.15839
ν_{13} Poisson's ratio modulus in XZ- plane direction	0.41522
X_T Tensile strengths in X-direction (MPa)	1544.82
X_C Compressive strengths in X-direction (MPa)	54.88
Y_T Tensile strengths in Y-direction (MPa)	269.56
Y_C Compressive strengths in Y-direction (MPa)	824.58
S_{11} shear strengths in fibre direction (MPa)	112.79
S_{22} Transverse to fibre direction shear strengths (MPa)	65



شکل ۳- پیکربندی کامپوزیت



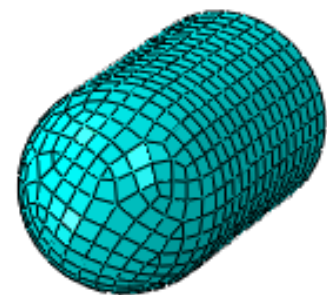
شکل ۴- نمای مونتازی از پرتابه و کامپوزیت

۳-۱- صحت‌سنجی مدل حاضر:

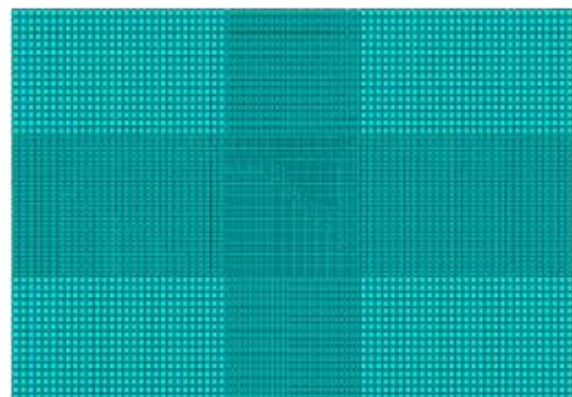
به منظور بررسی صحت و دقت مدل عددی حاضر، مسئله ضربه سرعت پایین بررسی شده در مرجع [۳۴]، در اینجا شبیه‌سازی و تحلیل می‌گردد. مسئله مورد نظر شامل یک صفحه کامپوزیت چند لایه‌ای متشکل از ماتریس پلی‌استر تقویت شده با الیاف اس-گلس می‌باشد که در مرکز خود تحت ضربه سرعت پایین یک پرتابه صلب با سر نیمکروی

جهت نرمال صفحه، مدل شده است. پرتابه با المان هگزاهدرون خطی پیوسته توپر انتگرال کاهش C3D8R از Abaqus، با حدود ۱۷۰۰ المان در عمق پرتابه و ۱۱۰۴ المان در سراسر قطر پرتابه مش بندی شده است. برای تعیین اینکه هر سطحی به طور بالقوه بتواند با هر سطح دیگری در مدل تماس برقرار کند، یک الگوریتم تماس کلی در این شبیه‌سازی استفاده می‌شود.

در شکل‌های زیر نحوه مش‌زنی کامپوزیت و پرتابه و پیکربندی کامپوزیت نمایش داده شده است.



شکل ۱- مش‌بندی پرتابه



شکل ۲- مش‌بندی صفحه کامپوزیتی



فولاد- کامپوزیت، سرامیک- آلومینیوم- کامپوزیت، سرامیک- فولاد- کامپوزیت شبیه سازی شده است. لازم به ذکر است که ابعاد هر لایه، مانند حالت صحت سنجی شده با مرجع [۳۴] است. نمودار خیز- زمان برای صفحه هدف های ذکر شده در شکل ۶ آمده است.

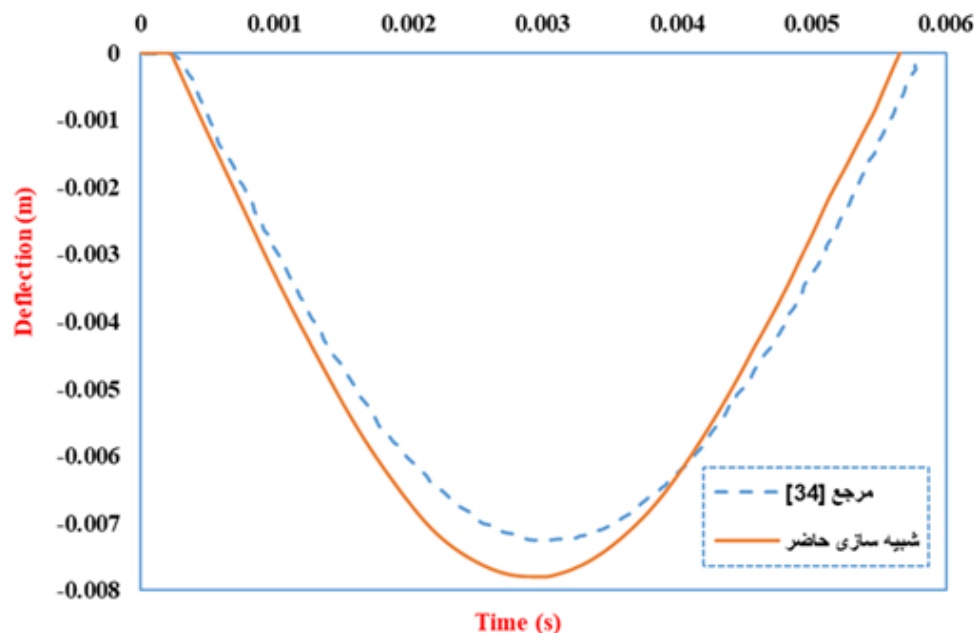
۳-۳- بررسی جذب انرژی در صفحه هدف های مختلف

در این قسمت، مقادیر جذب انرژی کل در صفحه هدف های مختلف، طی برخورد جسم صلب به ازای شرایط اولیه یکسان با مرحله قبل به صورت جداگانه برای هر صفحه هدف ارائه شده است. مقدار تاریخچه انرژی درونی برای کل پیکربندی هر صفحه هدف، طی زمان برخورد در شکل ۷ رسم شده است و مقادیر بیشینه هر نمودار و زمان رخداد این مقدار برای نتیجه گیری حائز اهمیت می باشد.

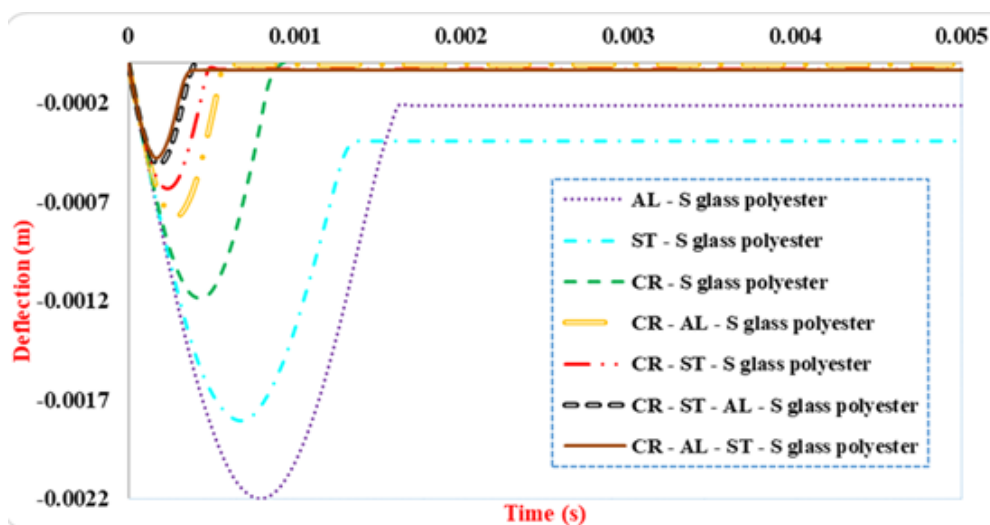
قرار دارد. ابعاد صفحه $150 \times 4/5 \times 100$ میلی متر، و لایه چینی صفحه به صورت $s[0_3/90]$ ، قطر پرتابه ۱۶ میلی متر، جرم پرتابه ۱/۸۲۵ کیلوگرم و سرعت پرتابه ۴/۴۲۹ متر بر ثانیه است. در شکل (۵)، تاریخچه خیز نقطه مرکز صفحه به دست آمده از شبیه سازی حاضر با نتیجه حاصل از مرجع [۳۴] مقایسه می گردد. مشاهده می شود که تطابق خوبی بین نتایج وجود دارد که خود مبین صحت و درصد خطای پایین شبیه سازی حاضر می باشد.

۳-۲- بررسی برخورد به اهداف مختلف

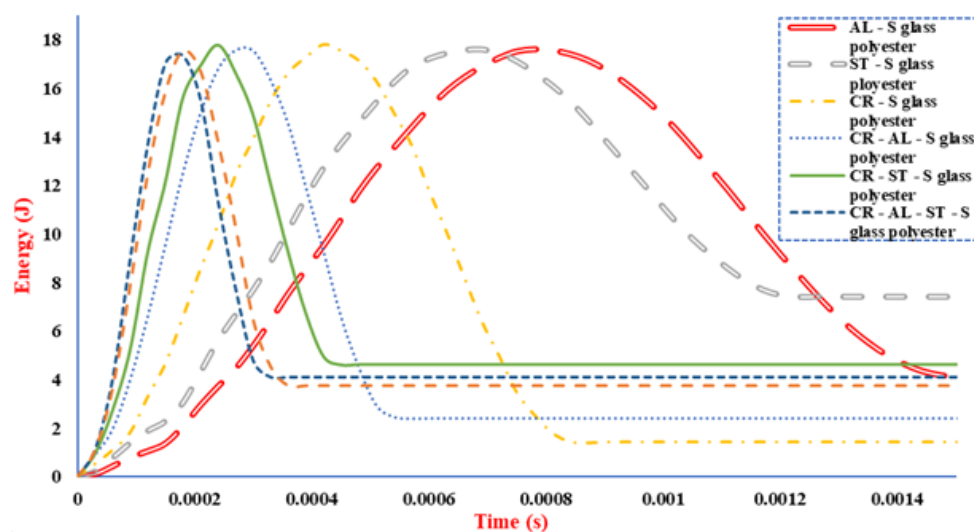
بعد از اطمینان از صحت شبیه سازی برخورد به صفحه کامپوزیتی، برخورد پرتابه به صفحه هدف با جنس های سرامیکی، آلومینیومی و فولادی و همچنین پیکربندی های سرامیک- کامپوزیت، آلومینیوم- کامپوزیت،



شکل ۵- مقایسه تاریخچه خیز مرکز صفحه



شکل ۶- نمودار خیز- زمان با صفحه هدف های مختلف



شکل ۷- نمودار انرژی کل برای صفحه هدف های مختلف

حالت نشان می‌دهد، همانطور که می‌توان دید بیش‌ترین سهم به ترتیب مربوط به لایه سرامیک، لایه فولاد، لایه آلومینیوم و در نهایت کامپوزیت می‌باشد. همانطور که می‌توان دید بیشینه منحنی‌ها به ترتیب قرار گرفتن لایه اتفاق می‌افتد.

۳-۴- بررسی میزان جذب انرژی برای هر لایه از بهترین پیکربندی

شکل ۸ تاریخچه جذب انرژی هر لایه را از پیکربندی سرامیک- آلومینیوم- فولاد- کامپوزیت را به عنوان بهترین



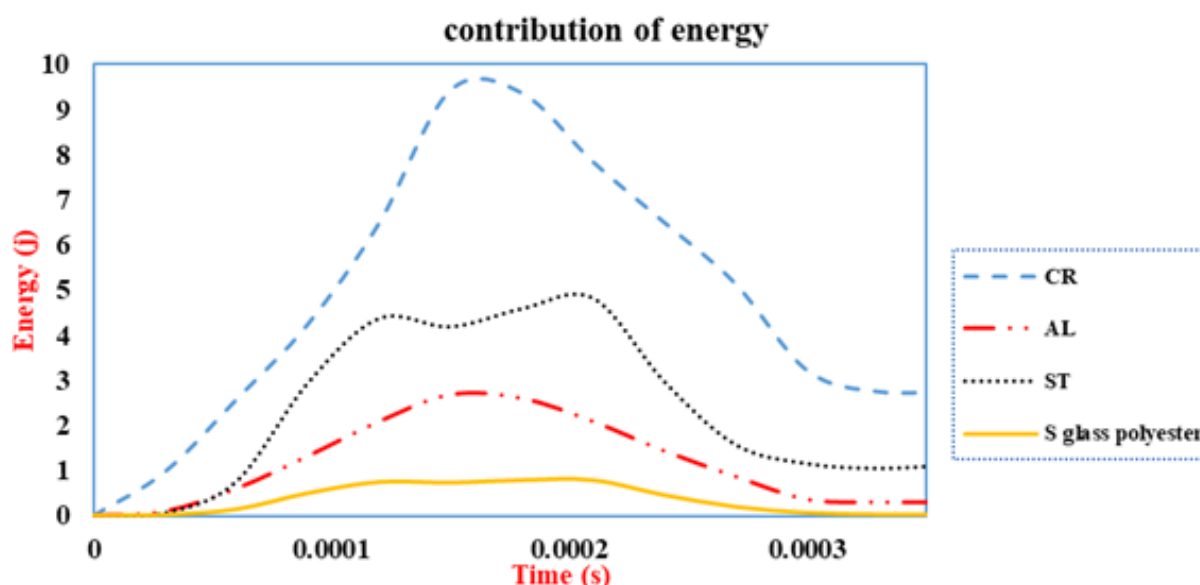
۳-۵- بررسی بیشینه جذب انرژی و نیروی عکس العمل متناظر با آن

عکس العمل به دست می آید.

۴- نتیجه گیری

پژوهش حاضر این واقعیت را برجسته می کند که در مرحله اول یک ترکیب از لایه های صفحه هدف و در مرحله دوم ترتیب قرارگیری آن ها به طور قابل توجهی مقاومت نسبت

جدول ۶ میزان جذب انرژی صفحات هدف و نیروی عکس العمل هر یک را در راستای برخورد نشان می دهد. با تقسیم بیشینه انرژی بر نیروی عکس العمل هدف، یک مقدار تعدیل شده از مقدار جذب انرژی به ازای واحد نیروی



شکل ۸- نمودار انرژی کل به ازای هر لایه برای بهترین پیکربندی

جدول ۶- میزان جذب انرژی و نسبت انرژی به نیروی عکس العمل برای پیکربندی های مختلف

Configuration	Energy absorption (mJ)	Maximum reaction force (N)	Energy absorption/Maximum reaction force
AL - S glass polyester	۱۷/۶۱۹۹	۱۱/۴	۱/۵۴۵۶
ST - S glass polyester	۱۷/۸۵۴۲	۴۴/۱۳	۰/۴۰۴۵
CR - S glass polyester	۱۷/۸۱۴۳	۱۷/۹۶	۰/۹۹۱۸
CR - AL - S glass polyester	۱۷/۵۸۰۵	۱۸/۲۴	۰/۹۶۳۸
CR - ST - S glass polyester	۱۷/۷۹۱۴	۴۷/۸۸	۰/۳۷۱۵
CR - Al - ST - S glass polyester	۱۷/۳۵۵۸	۳۷/۴۷	۰/۴۶۳۱



فولاد بعد از سرامیک قرار میگیرد، بهتر عمل کند اما برعکس؛ نتایج حاکی از آن بود که ترتیب سرامیک-آلومینیوم- فولاد- کامپوزیت کمترین خیز پسماند را دارد هرچند اختلاف در این حالت مقدار ناچیزی بود اما خلاف دیدگاه ایجاد شده در حالت سه لایه بود.

۴- مقدار انرژی جذب شده تعدیل شده با نیرو، هرچقدر بیش تر باشد، صفحه هدف، مناسب کاربردهای جذب انرژی می باشد و بهترین حالت مربوط به پیکربندی سرامیک- کامپوزیت می باشد، زیرا به ازای واحد نیروی عکس العمل ایجاد شده بیشترین جذب انرژی را انجام می دهد و این در کاربردهای جاذب های انرژی در تصادفات بسیار مطلوب محسوب می شود.

۵- در خصوص تاریخچه جذب انرژی حالت آلومینیوم- کامپوزیت، می توان دید که زمان برخورد نسبت به سایر حالات به بیشترین مقدار می رسد. هرچه زمان برخورد بیش تر باشد خیز صفحه هدف بیش تر می شود و انرژی پرتابه، صرف تغییر شکل آن می شود و در نتیجه مقدار نیروی عکس العمل وارد شده به صفحه کم تر می شود، پس نمودارهای انرژی، مقادیر نفوذ را نیز تایید می کنند.

۶- در خصوص بهترین پیکربندی صفحه هدف از نظر میزان نفوذ، یعنی حالت چهار لایه سرامیک- آلومینیوم- فولاد- کامپوزیت، بیشترین سهم جذب انرژی توسط لایه ها به ترتیب مربوط به سرامیک، فولاد، آلومینیوم و کامپوزیت می باشد و سرامیک چندین برابر سایر حالت ها سهم جذب انرژی دارد که علت آن را می توان در سختی بالای این ماده توجیه کرد، همچنین انرژی پسماند لایه پس از پیک انرژی ایجاد شده توسط برخورد نشان دهنده ریکاوری آن لایه و بازگشت به شکل اولیه می باشد که

به جابجایی را افزایش می دهد. همچنین محاسبه کسر جذب انرژی مربوط به هر لایه می تواند مسیر مناسبی را جهت مقایسه مقاومت به جابجایی، برای هر نوع ترکیب صفحه هدف نشان دهد و بی بعد سازی انرژی توسط نیروی عکس العمل، می تواند با هدف بهینه سازی صفحه هدف در جهت جذب انرژی، کمک قابل توجهی ارائه دهد. این ها با شبیه سازی دقیق اجزای محدود و صحنه سنجی آن با ادبیات پیشین، پشتیبانی می شود. بر این اساس نتایج به صورت زیر هستند:

۱- در خصوص حالت های صفحه هدف دو لایه، می توان دید که با توجه به گستردگی بیش تر ناحیه الاستیک فولاد نسبت به آلومینیوم، خیز الاستیک سهم بیش تری در فولاد دارد و خیز پسماند سهم کم تر، اما در خصوص سرامیک با توجه به حد الاستیک بالا و انرژی جنبشی کم، نسبت به انرژی الاستیک قابل ذخیره علی رغم، ناحیه پلاستیک کوچک، سهم خیز الاستیک به بیش ترین حد خود در بین حالات صفحه هدف دو لایه ای پندل می رسد.

۲- در خصوص حالت های صفحه هدف سه لایه ای، سرامیک به دلیل سختی بسیار بالا به عنوان لایه اول جهت برخورد با پرتابه و لایه کامپوزیت به عنوان لایه آخر اتخاذ شد و در بین این دو لایه، لایه های فولاد و آلومینیوم بررسی شدند که با توجه به ناحیه الاستیک وسیع تر در فولاد نسبت به آلومینیوم، خیز پسماند در حالت پندل دارای فولاد کم تر از پندل دارای آلومینیوم می باشد.

۳- در خصوص حالت صفحه هدف چهار لایه، انتظار می رفت با توجه به عملکرد مناسب فولاد، پندلی که در آن



در خصوص کامپوزیت این خاصیت بیشترین و در خصوص سرامیک کمترین می باشد.

فهرست علائم

$\epsilon_f \min$	کرنش واماندگی کمینه	GPa	گیگاپاسکال
K_1	ثابت معادله حالت	MPa	مگاپاسکال
K_2	ثابت معادله حالت	E	مدول یانگ
K_3	ثابت معادله حالت	E_1	مدول یانگ در راستای محور X
F_s	کرنش واماندگی	E_2	مدول یانگ در راستای محور Y
G_{12}	مدول برشی در صفحه XY	E_3	مدول یانگ در راستای محور Z
G_{13}	مدول برشی در صفحه XZ	ρ	چگالی
G_{23}	مدول برشی در صفحه YZ	G	مدول برشی
ν_{12}	نسبت پواسون در صفحه XY	ν	نسبت پواسون
ν_{13}	نسبت پواسون در صفحه XZ	A	تنش تسلیم
ν_{23}	نسبت پواسون در صفحه YZ	B	ثابت سخت شونده
X_t	استحکام کششی طولی	n	توان سخت شونده
X_c	استحکام فشاری طولی	m	ضریب گرمایی مربوط به نرم شونده
Y_t	استحکام کششی عرضی	C	پارامتر تاثیر نرخ کرنش
Y_c	استحکام فشاری عرضی	ϵ_0	نرخ کرنش مرجع
S_{12}	استحکام برشی طولی	T	استحکام کششی
S_{23}	استحکام برشی عرضی	$\sigma_1 \max$	استحکام اولیه ماده
S_{13}	استحکام برشی عرضی	$\sigma_f \max$	استحکام ماده گسیخته شده

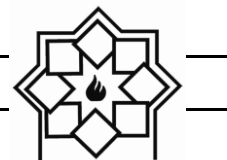
مراجع

- [1] Santos MJ, Santos JB, Amaro AM, Neto MA. Low velocity impact damage evaluation in fiber glass composite plates using PZT sensors. Compos Part B Eng 2013; 55:269e76.
- [2] Riccio A, De Luca A, Di Felice G, Caputo F. Modelling the simulation of impact induced damage onset and evolution in composites. Compos Part B Eng 2014; 66:340e7.
- [3] de Vasconcellos DS, Sarasini F, Touchard F, Chocinski-Arnault L, Pucci M, Santulli C, et al. Influence of low velocity impact on fatigue behaviour of woven hemp fibre

HEL	حد الاستیک هاگونیوت
P_{HEL}	فشار در حد الاستیک هاگونیوت
β	نسبت انرژی آسیب به فشار داخلی
D_1	ثابت مواد
D_2	ثابت مواد
$\epsilon_f \max$	کرنش واماندگی بیشینه



- behaviour of composite laminates. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015; 71(0):212e26.
- [14] Singh H, Namala KK, Mahanjan P. A damage evolution study of E-glass/epoxy composite under low velocity impact. *Compos Part B Eng* 2015; 76:235e48.
- [15] JONES RM. In: Francis T, editor. *Mechanics of composite materials*. 2 ed. USA Publishing Office: Taylor & Francis; 1999. p. 102e18.
- [16] Barbero EJ. *Finite element analysis of composite materials*. CRC Press LLC, Taylor & Francis Group; 2007. p. 255e97.
- [17] Barbero EJ. *Introduction to composite materials design 2ed*. Philadelphia. PA. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group; 2011. p. 267e85.
- [18] Hashin Z. Failure criteria for unidirectional fiber composites. *J Appl Mech Trans ASME* 1980; 47(2):329e34.
- [19] Aare M, Kleiven S. Evaluation of head response to ballistic helmet impacts using the finite element method. *Int J Impact Eng* 2007; 34(3):596e608.
- [20] Arias A, Rodríguez-Martínez JA, Rusinek A. Numerical simulations of impact behaviour of thin steel plates subjected to cylindrical, conical and hemispherical non-deformable projectiles. *Eng Fract Mech* 2008; 75(6):1635e56.
- [21] Olsson R. Analytical prediction of damage due to large mass impact on thin ply composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015; 72(0):184e91.
- [22] Richardson MOW, Wisheart MJ. Review of low-velocity impact properties of composite materials. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1996; 27(12):1123e31 .
- [23] Shyr T-W, Pan Y-H. Impact resistance and damage characteristics of composite laminates. *Compos Struct* 2003; 62(2):193e203.
- [24] Hitchen SA, Kemp RMJ. The effect of stacking sequence on impact damage in a carbon fibre/epoxy composite. *Composites* 1995; 26(3):207e14.
- [25] Yamada SE, Sun CT. Analysis of reinforced epoxy composites. *Compos Part B Eng* 2014; 66:46e57.
- [4] MalekzadehFard K, Khalili SMR, Forooghiy SH, Hosseini M. Low velocitytransverse impact response of a composite sandwich plate subjected to a rigid blunted cylindrical impactor. *Compos Part B Eng* 2014; 63:111e22.
- [5] Feng D, Aymerich F. Damage prediction in composite sandwich panels subjected to low-velocity impact. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013; 52:12e22.
- [6] Gower HL, Cronin DS, Plumtree A. Ballistic impact response of laminated composite panels. *Int J Impact Eng* 2008; 35(9):1000e8.
- [7] Nishikawa M, Hemmi K, Takeda N. Finite-element simulation for modeling composite plates subjected to soft-body, high-velocity impact for application to bird-strike problem of composite fan blades. *Compos Struct* 2011; 93(5):1416e23.
- [8] Ulven CA, Vaidya UK. Impact response of fire damaged polymer-based composite materials. *Compos Part B Eng* 2008; 39(1):92e107.
- [9] Palazotto AN, Gummadi LNB, Vaidya UK, Herup EJ. Low velocity impact damage characteristics of Z-fiber reinforced sandwich panels d an experimental study. *Compos Struct* 1998; 43(4):275e88.
- [10] Sutherland LS, GuedesSoares C. Impact on low fibre-volume, glass/polyester rectangular plates. *Compos Struct* 2005; 68(1):13e22.
- [11] Sutherland LS, GuedesSoares C. Impact characterisation of low fibre-volume glass reinforced polyester circular laminated plates. *Int J Impact Eng* 2005; 31(1):1e23.
- [12] de Moura MFSF, Marques AT. Prediction of low velocity impact damage in carbonepoxy laminates. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2002; 33(3):361e8.
- [13] Tan W, Falzon BG, Chiu LNS, Price M. Predicting low velocity impact damage and compression-after-impact (CAI)



- Bhargava, Ballistic performance and energy absorption characteristics of thin aluminium plates, *Int. J. Impact Eng.* 77 (2015)1-15.
- [36] T. Børvik, M.J. Forrestal, T.L. Warren, Perforation of 5083-H116 aluminium armour plates with ogive-nose rods and 7.62 mm APM2 bullets, *Proc. Soc. Exp. Mech.* 67 (2010) 969–978.
- [37] R.T. Tang, H.M. Wen, Predicting the perforation of ceramic-faced light armours subjected to projectile impact, *Int. J. Impact Eng.* 102 (2017) 55–61.
- [38] K. Rassiah, M. Ahmad, A. Ali, Ballistic impact performance of the layered and laminated composites: a reviews, *Pertanika J. Sci. Technol.* 23 (2) (2015) 177–185.
- [39] M. Lee, Y.H. Yoo, Analysis of ceramic/metal armour systems, *Int. J. Impact Eng.* 25 (9) (2001) 819–829.
- [40] G.R. Johnson, W.H. Cook, Fracture characteristics of three metals subjected to various strains, strain rates, temperatures and pressures, *Eng. Fract. Mech.* 21 (1) (1985) 31–48.
- [41] A. Pineau, A.A. Benzerga, T. Pardoen, Failure of metals I, brittle and ductile fracture, *Acta Mater.* 103 (2016) 424 – 483.
- [42] G.R. Johnson, T.R. Holmquist, An improved computational constitutive model for brittle materials, *High-Pres. Sci. Technol.* 309 (1) (1994) 981–984
- [43] Hashin, Z., “Failure Criteria For Unidirectional Fiber Composites,” *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 47, No. 2, pp. 329–334, 1980.
- laminare strength and its distribution. *J Compos Mater* 1978; 12(JUL):275e84.
- [26] Hart-Smith LJ. A new approach to fibrous composite laminate strength prediction. In: 8th DOD/NASA/FAA Conference on Fibrous Composites in Structural Design; November 1989. p. 663e93. NASA CP-3087 ed. Norfolk, VA. 28-30.
- [27] Puck A, Schurmann H. Failure analysis of FRP laminates by means of physically based phenomenological models. *Compos Sci Technol* 2002; 62(12e13):1633e62.
- [28] Jordan JB, Naito CJ, Haque BZ. Progressive damage modeling of plain weave Eglass/ phenolic composites. *Compos Part B Eng* 2014; 61(0):315e23.
- [29] Caputo F, De Luca A, Lamanna G, Borrelli R, Mercurio U. Numerical study for the structural analysis of composite laminates subjected to low velocity impact. *Compos Part B Eng* 2014; 67(0):296e302.
- [30] Anderson Jr CE, Morris BL. The ballistic performance of confined Al₂O₃ ceramic tiles. *Int J Impact Eng* 1992; 12(2):167e87.
- [31] Anderson Jr CE. An overview of the theory of hydrocodes. *Int J Impact Eng* 1987; 5(1e4):33e59.
- [32] Abrate S. Modeling of impacts on composite structures. *Compos Struct* 2001; 51(2):129e38.
- [33] Robinson P, Davies GAO. Impactor mass and specimen geometry effects in low velocity impact of laminated composites. *Int J Impact Eng* 1992; 12(2): 189e207.laminated composites. *Int J Impact Eng* 1992; 12(2): 189e207 .
- [34] Kamel, Zouggar & Boukhoulda, Farouk & Haddag, Badis & Nouari, Mohammed. (2015). Numerical and experimental investigations of S-Glass/Polyester composite laminate plate under low energy impact. *Composites Part B: Engineering.* 89. 10.1016/j.compositesb.2015.11.021.
- [35] M.A. Iqbal, G. Tiwari, P.K. Gupta, P.

Numerical Analysis of Low Velocity Impact on Ceramic-Metal-Composite Targets

Mehdi Hosseini^{*1}, Sajad Esmacili², Mahdi Askari Sedeh³

¹Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

²Department of Mechanical Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

³Department of Mechanical Engineering, Tehran University, Tehran, Iran

* m.hosseini27@gmail.com

Abstract: In the present paper, the problem of low velocity impact of plates made from different configurations of ceramic, aluminum, steel and composite (S-glass polyester) is analyzed numerically using Abaqus finite element software. The projectile is assumed to be a rigid body with a hemispherical head. Also, for ceramic layers, Holmquist constitutive model, for aluminum and steel layers, Johnson Cook behavioral model and for composite layer, three-dimensional Hashin model is used to model the material behavior. After doing the low velocity impact simulation for the composite target, comparing it with previous researches and ensuring the accuracy of the results, the low velocity impact simulation is performed for metal, ceramic and composite targets with different configurations. The results indicate that the target plate with ceramic-steel-composite configuration has the highest impact strength and the projectile penetration is reduced in this case.

Keywords: Numerical analysis, low velocity impact, composite-metal-ceramic targets.

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 10, No. 3, 2021

ISSN: 2322-2352

Published by: Iranian Ceramic Society (ICerS)

Editor in Charge:

Prof. V. K. Marghussian

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

Editor in Chief:

Prof. J. Javadpour

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

Editorial Board:

Prof. M. A. Bahrevar

Materials and Energy Research Center

Prof. A. Beitollahi

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

Prof. F. GolestaniFard

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

Prof. H. Sarpoolaky

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

Prof. A. Kianvash

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

Prof. F. MoztaZadeh

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

Prof. B. Eftekhari

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

Dr. M. A. Faghihi-Sani

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

Dr. A. Nemati

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

Dr. M. Solati

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

Dr. E. TaheriNassaj

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

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

P.O.Box: 16845-111

Tel.: +9821-77899399

Fax.: +9821-77899399

E-mail: Info@ijcse.ir

www.ijcse.ir

Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228

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