



نشریه علمی
(علمی)

دوره ی یازدهم شماره ی ۱ بهار ۱۴۰۱

ISSN: 2322-2352

این نشریه در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۵ طبق بخشنامه ی شماره ی ۳/۲۳۳۲۰۰ کمیسیون نشریات علمی کشور موفق به دریافت درجه ی علمی - پژوهشی گردیده است.

صاحب امتیاز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول:

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سر دبیر:

دکتر مهدی قاسمی کاکرودی دانشگاه تبریز

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر جعفر جواد پور، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر عباس کیانو ش، دانشگاه تبریز

دکتر فرهاد گلستانی فرد، 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، دانشکده ی مهندسی مواد و متالورژی، دفتر انجمن سرامیک ایران

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵ صندوق پستی:

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه آرایی: تمام طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

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

داوران این شماره:

- دکتر امید عودباشی - دانشگاه هنر اصفهان
- دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی قزوین
- دکتر حسین سرپولکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- مهندس فاطمه حسین‌زاده - دانشگاه صنعتی مالک اشتر
- دکتر سارا بنی‌جمالی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر کیومرث سیف‌پناهی - دانشگاه صنعتی شاهرود
- دکتر مهدی داراب - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر مجید طاووسی - دانشگاه مالک اشتر اصفهان

فهرست مقالات

- ۱ مطالعه ترکیب شیمیایی نمونه شیشه‌های به دست آمده از محوطه تاریخی سیروان، استان ایلام
محمدجواد خانزادی، سمیه نوغانی، اکبر شریفی‌نیا
- ۲۲ بررسی ابتدا به ساکن اثر خنثی کردن سطح بر ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی سطح (۰۰۱)
پادپروسکایت $SbNSr_3$
حمدالله صالحی، نرگس‌السادات موسوی‌نژاد؛ پیمان امیری
- ۳۷ بررسی مؤلفه‌های مؤثر بر ساخت قطعات آلومینایی به روش قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین
(LPIM)
دانیال غفوری، کامبیز شوقی
- ۴۸ ساخت و بررسی قطعات کامپوزیتی C/C_1-ZrB_2-SiC و $C/C_1-ZrB_2-ZrC-SiC$ مقاوم در برابر فرسایش با روش زینتر بدون فشار
مهری مشهدی، محمدحسین بخشی
- ۶۶ مقایسه روش‌های مختلف سنتز جهت دستیابی به اکسید روی دوپ شده با منیزیم و بررسی اثر آن بر تخریب فوتوکاتالیستی ماده رنگزای مستقیم قرمز ۲۳
نرگس یوسفی لیمائی، نیازمحمد محمودی، مهدی قهاری، امیرمسعود اعرابی
- ۸۶ بررسی اثر افزایش‌دهنده‌های سرامیکی نانوالومینا و نانوگرافن بر عملکرد سیال ضدیخ / یخ‌زدای بدنه هواپیما
نسیم نایب‌پاشایی، سید محمد مهدی هادوی
- ۱۰۶ سنتز کربن مشتق‌شده از کاربید کلسیم به روش واکنش مکانوشیمیایی کاربید کلسیم با گوگرد، سولفید آهن و اکسید روی
مهسا رسولی ثمر، صمد قاسمی، اکبر حیدرپور

مطالعه ترکیب شیمیایی نمونه شیشه‌های به دست آمده از محوطه تاریخی سیروان، استان ایلام

نوع مقاله: علمی پژوهشی

محمدجواد خانزادی^۱، سمیه نوغانی^{۲*}، اکبر شریفی‌نیا^۳

^۱ کارشناس ارشد باستان‌شناسی، مدیر پایگاه میراث فرهنگی محوطه تاریخی سیروان، ایلام
^۲ استادیار، گروه مرمت اشیاء تاریخی - فرهنگی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر، تهران
^۳ دکترای باستان‌شناسی

*s.noghani@art.ac.ir

چکیده:

محوطه تاریخی سیروان در روستای سراب‌کلان شهرستان سیروان، در حوزه شمالی استان ایلام واقع شده و براساس نظر کارشناسان و با توجه به آثار به دست آمده از آن، متعلق به دوران ساسانی و اوایل اسلامی است. این پژوهش با هدف بررسی و مطالعه ترکیب شیمیایی قطعات شیشه‌ای به دست آمده از مطالعات باستان‌شناسی جهت تعیین عرصه و حریم این محوطه، بر روی تعداد ۱۰ نمونه مطالعاتی (عمدتاً شامل قطعاتی از بدنه ظرف) با استفاده از روش آنالیز فلوتورسانس پرتو ایکس (XRF) انجام شده است. تحلیل و بررسی نتایج آنالیزها نشان می‌دهد این آثار از گروه شیشه‌های قلیایی (سیلیسی - سودا - آهنی) بوده و با توجه به نسبت مقادیر عناصر قلیایی آن‌ها، از خاکستر گیاهی در ترکیب مواد اولیه جهت تولید این شیشه‌ها استفاده شده است. میانگین درصد وزنی سیلیسیم اکسید ۶۰/۹۷٪ بوده و با توجه به مقادیر اکسیدهای آلومینیوم و آهن، منابع سیلیسی با خلوص کم در تولید این شیشه‌ها به کار برده شده است. مشاهده پراکندگی نسبی در مقادیر عناصر تشکیل‌دهنده شبکه شیشه‌های مورد مطالعه و به طور کلی عدم مشاهده روابط معنادار بین عناصر، فرضیه تنوع و تفاوت در منابع اولیه، زمان و یا مکان تولید را تقویت می‌کند. همچنین مطالعه تطبیقی نمونه‌های محوطه تاریخی سیروان با نتایج آنالیز آثار شیشه‌ای متعلق به نزدیک‌ترین محوطه‌های تاریخی به این محوطه (تپه گوریه و گنبد جهانگیر)، بیانگر تفاوت در مقادیر عناصر تشکیل‌دهنده آن‌ها بوده که می‌تواند ناشی از تفاوت مواد اولیه، تکنیک و یا زمان ساخت باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ دی ۱۳۹۹

پذیرش: ۲۲ فروردین ۱۴۰۰

صفحه ۱ تا صفحه ۲۱

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

محوطه تاریخی سیروان، شیشه‌های تاریخی، شیشه‌های سودا-آهنی، آنالیز عنصری.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.13.6

DOR کد

خاور نزدیک و در مناطق شمال بین‌النهرین (سوریه) و مصر باز می‌گردد [۱] و بر اساس شواهد موجود، اولین نمونه‌های تولید شیشه یا خمیر شیشه در ایران متعلق به هزاره دوم ق.م

قدیمی‌ترین نشانه‌های استفاده از شیشه به هزاره سوم ق.م در

۱- مقدمه



مقادیر عناصر موجود در مصنوعات شیشه‌ای با روش‌های مختلف فلوئورسانس پرتو ایکس (XRF)، آنالیز پلاسمای جفت شده القایی همراه با طیف‌سنجی جرمی (ICP-MS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی همراه با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDS) و گسیل پرتو ایکس بر اثر تابش پروتون (PIXE) انجام گرفته است که براساس نتایج آن‌ها مشخص شده مواد تشکیل دهنده شیشه و مصنوعات شیشه‌ای به چهار دسته عمده شامل ۱: مواد پایه که ماده اصلی تمام اشیاء شیشه‌ای است، ۲: مواد کمک ذوب (گدازآور)، ۳: مواد تثبیت کننده، ۴: مواد رنگ‌زدا (سفیدکننده) و رنگزا تقسیم می‌شوند [۱۶]. تحقیق بر روی شیشه‌های باستانی دوران ساسانی و قرون اولیه اسلامی در ایران به طور موردی و با رویکردهای متفاوت (استفاده از روش‌های آنالیز مختلف با هدف شناسایی مواد اولیه، تکنولوژی تولید، منشایی)، امروزه مورد توجه بسیاری از محققین و پژوهشگران است. برای مثال، نتایج پژوهش‌ها نشان داده است که ترکیب شیشه‌های اسلامی مطالعه شده از محوطه‌هایی مانند سیراف، نیشابور، تخت سلیمان بیانگر مشابهت کلی ترکیب شیشه‌های اسلامی و دوران ساسانی با اندک تفاوت‌هایی جزئی در ترکیب شیمیایی آن‌ها و نیز نشان‌دهنده استفاده از منابع خاکستر گیاهی در تولید این اشیاء است [۱۷-۱۹، ۹، ۲] همچنین آنالیز عنصری شیشه‌های ساسانی محوطه تل ملیان استان فارس نشان‌دهنده تولید شیشه‌ها در محل و دو دستور ساخت و منبع متفاوت جهت تهیه مواد خام برای ایجاد خمیر شیشه و نیز شناسایی عناصر مختلف جهت رنگزایی در قطعات شیشه مورد مطالعه بوده است [۴]. نتایج آنالیز عنصری شیشه‌های

(محوطه چغازنبیل) است [۲]. صنعت ساخت اشیاء شیشه‌ای در ایران پیش از اسلام رونق داشته و برای مثال شواهدی از آن را می‌توان در نمونه‌های ظروف شیشه‌ای به دست آمده از تپه‌های حسنلو و مارلیک (که به صورت ظروف شیشه‌ای با تکنیک موزائیک بوده‌اند) و با این احتمال که محل تولید آن‌ها در بابل (بین‌النهرین) بوده است [۳] و همچنین قطعات به دست آمده از کاخ‌های سلطنتی تخت جمشید در دوره هخامنشی [۴]، آثار کشف شده از منطقه گیلان و کاخ شائور از دوره اشکانی [۵-۶] و نمونه‌های بسیاری از تولید شیشه از دوره ساسانی در مرکز و جنوب عراق و جنوب قفقاز [۷] و محدوده فلات ایران چون قلعه دختر فیروزآباد، تخت سلیمان، تورنگ تپه و قصر ابونصر، تپه یحیی، شوش، همدان و ... [۲، ۷، ۸] اشاره کرد. با توجه به اشیاء شیشه‌ای به دست آمده از ری، جرجان، نیشابور، سیراف و البته سایر نقاط در گستره سرزمین‌های تمدن اسلامی در قرون اولیه هجری [۱۴-۹] فن‌آوری تولید شیشه با استفاده از اختلاط دانش و صنعت تمدن‌های اشکانی، ساسانی و امپراتوری بیزانس، توسعه یافته است [۱۵]. مطالعه شیوه ساخت شیشه‌های باستانی یعنی شناخت اصول و فنون لازم در تهیه آن‌ها، نیازمند مطالعات گسترده‌تر و استفاده از علوم جدید و مطالعات آزمایشگاهی است. نتایج اینگونه مطالعات نشان داده است که آگاهی از ترکیب عنصری مصنوعات شیشه‌ای تاریخی، کاربرد بسیاری در بررسی فن ساخت، تعیین و شناسایی مواد اولیه و عناصر رنگ‌زای مورد استفاده در ساخت، بررسی تجارت و نقل و انتقالات مواد اولیه و یا محصولات، تخمین زمان ساخت [۱۶] و همچنین منشایی دارد. در دهه‌های اخیر مطالعات بسیاری در رابطه با اندازه‌گیری



که این آثار در مناطق مختلف همگی از نوع شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهکی است و از خاکستر گیاهان به عنوان مواد گدازآور استفاده شده و میزان پتاسیم اکسید و منیزیم اکسید در نمونه‌های ایرانی نسبت به نمونه‌های سوریه، فلسطین و عراق بیش‌تر است [۱۷].

مطالعه هدفمند شیشه‌های تاریخی می‌تواند به شناخت مواد خام اولیه مورد استفاده در تولید، همچنین تکنیک و روش ساخت آن‌ها منجر شود و در صورت انجام مطالعات تطبیقی، به تعیین منشاء و خاستگاه زمانی و مکانی این دسته از آثار بیانجامد. این پژوهش با هدف شناسایی، بررسی و تحلیل ترکیب شیمیایی نمونه‌های شیشه‌ای به دست آمده از محوطه تاریخی سیروان به عنوان اولین گام در راستای انجام مطالعات روشمند بر روی اشیاء به دست آمده از این محوطه تاریخی، با استفاده از آنالیز عنصری و تحلیل آماری داده‌ها، انجام شده است.

۲- روش‌شناسی پژوهش

۲-۱- موقعیت جغرافیایی شهرستان و محوطه تاریخی سیروان

شهرستان سیروان از نظر موقعیت جغرافیایی به طور تقریبی بین ۴۷ درجه و ۳ دقیقه تا ۴۶ درجه و ۱۵ دقیقه طول شرقی و ۳۳ درجه و ۵۲ دقیقه تا ۳۴ درجه و ۲۳ دقیقه عرض شمالی قرار دارد [۲۵] (شکل ۱). محوطه تاریخی سیروان در روستای سراب کلان در دهستان زنگوان بخش کارزان شهرستان سیروان واقع شده است. این روستا در طول جغرافیایی ۴۶ درجه و ۳۳ دقیقه و ۳۹ ثانیه و در عرض ۳۳ درجه و ۴۶ دقیقه و ۳۹ ثانیه واقع شده و از جانب شمال محدود به روستای نثار

ساسانی به دست آمده از محوطه گنبد جهانگیر و تپه گوریه در استان ایلام، نشان‌دهنده طبقه‌بندی این نمونه‌ها در نوع سیلیکا-سودا-آهک یا اصطلاحاً شیشه‌های سودا-آهکی و استفاده از خاکستر گیاهان به عنوان مواد اولیه تهیه سودا و نیز شناسایی عناصر رنگزا و رنگ‌زدا (Decolorizer) در نمونه‌ها بوده است [۱]. مطالعه آزمایشگاهی قطعات شیشه‌ای متعلق به دوران ساسانی و ایلخانی از مجموعه معماری دستکند ارزانفود استان همدان نیز بیانگر استفاده از ترکیب سودا-آهکی (شیشه آهک-سودا-سیلیکا با استفاده از خاکستر گیاهی) در تولید نمونه‌های مورد مطالعه بوده است [۲]. آنالیز شیشه‌های اشکانی و ساسانی به دست آمده از شهرهای سلوکیه و وه اردشیر واقع در عراق نیز نشان‌دهنده ترکیب سودا-آهکی نمونه‌های ساسانی و استفاده از خاکستر گیاهان به عنوان مواد گدازآور در نمونه‌ها است [۲۰]. از دیگر پژوهش‌های مربوط به دوره ساسانی می‌توان به اشارات هندرسون به عناصر تشکیل‌دهنده، مواد خام و روند شکل‌گیری کوره‌های تولید شیشه در دوره‌های مختلف خاورمیانه در کتاب علوم و باستان‌شناسی مواد [۲۱] و یا اشارات سیمپسون در مقاله بررسی کلی شیشه‌های ساسانی [۷]، مطالعه شیشه‌های تدفینی ساسانی در مرکز عراق [۲۲] و یا آنالیز شیشه‌های ساسانی وه اردشیر [۲۳] و همچنین گزارش‌های ارائه شده در خصوص آنالیز نمونه‌های کشف شده از برخی سایت‌های ساسانی (برای مثال شوش و تیسفون) و اسلامی (نیشابور، سیراف، و ...) در کتاب «آنالیزهای شیمیایی شیشه‌های اولیه» روبرت بریل [۲۴] اشاره کرد. در مجموع نتایج نمونه‌های مطالعه شده از اشیاء شیشه‌ای ایران که قدمت آن‌ها به اوایل اسلام و پیش از آن بر می‌گردد، نشان می‌دهد



برجای مانده که فهم درست نوع پلان و ساختار شهری این منطقه را با مشکل مواجه کرده است. تنها در بخش‌هایی از همین روستا می‌توان برخی شواهد معماری را به صورت مجموعه‌ای کوچک و البته تخریب شده مشاهده کرد. به نظر می‌رسد ساختار معماری شهر تاریخی سیروان با توجه به موقعیت طبیعی منطقه و بر اساس اصول شهرسازی ساسانیان ساخته شده است [۲۷].

مله ماران، از سمت جنوب به کوه سیوان، از سمت غرب به حسن گاوداری و از طرف شرق به گوراب سفلی محدود و ارتفاع آن از سطح دریا در حدود ۹۷۰ متر است [۲۶] با استناد به یافته‌های باستان‌شناسی مانند سفال و آثار معماری، محوطه تاریخی سیروان مربوط به دوران ساسانی و قرون نخستین اسلامی شناسایی شده است [۲۷].

متأسفانه امروزه به علت ساخت و سازهای روستایی، شواهد معماری پراکنده‌ای از شهر تاریخی سیروان به صورت دیوارها، طاق‌ها و پی‌های ساختمانی مابین خانه‌های روستایی



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی شهرستان و تصاویری از محوطه تاریخی سیروان [۲۷].



۲-۲- معرفی نمونه‌های مورد مطالعه و روش آنالیز

در پژوهش حاضر، تعداد ۱۰ نمونه از قطعات شیشه‌ای به دست آمده از مطالعات باستان‌شناسی جهت تعیین حریم و عرصه محوطه تاریخی سیروان [۲۸] برای نخستین بار مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته‌اند. مشخصات این نمونه‌ها به همراه تصاویر و طرح ترسیمی آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، بیش‌تر نمونه‌ها مربوط به قسمت بدنه ظروف شیشه‌ای است و تنها یک مورد مربوط به لبه (نمونه S.6) و ۲ مورد از آن‌ها مربوط به کف است (نمونه‌های شماره S.5, S.8). بیش‌تر نمونه‌های مورد مطالعه به رنگ سبز بوده، ۲ مورد شفاف (نمونه‌های شماره S.8, S.10). در نمونه S.8 در قسمت مرکزی مرکز رنگ سبز مشاهده می‌شود) و ۱ نمونه نیز به رنگ آبی (نمونه S.4) است. به لحاظ تزئین نیز، بجز نمونه شماره S.2، با تزئینات تراش به صورت مربعی شکل، دیگر نمونه‌ها ساده و بدون تزئین هستند.

تزئین تراش مربع شکل نمونه شماره ۱ محوطه تاریخی سیروان قابل مقایسه با تزئینات تراش مربع شکل ظروف شیشه‌ای محوطه‌های ساسانی و ارکا، قصر ابونصر و محوطه تورنگ تپه است [۷]. این نمونه‌ها در آزمایشگاه بنیاد علوم کاربردی رازی با روش فلورسانس اشعه ایکس XRF (مدل ADVANTXP و نرم‌افزار Uniquant، ARL، Company) مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج به صورت درصد اکسیدی و نیمه کمی گزارش شده است. آنالیز XRF، روشی در دسترس، مقرون به صرفه، سریع، حساس و با قدرت شناسایی قابل قبول، همراه با امکان شناسایی طیف گسترده‌ای از عناصر، با قابلیت شناسایی ترکیب عنصری هر ماده به صورت کیفی و کمی،

مقدار کم نمونه مورد نیاز (با توجه به محدودیت نمونه‌های تاریخی در نمونه‌برداری)، خطای کم، سرعت و سهولت روش آماده‌سازی نمونه‌هاست و به کالیبراسیون روزانه نیاز ندارد. بنابراین برای آغاز مطالعات در رابطه با نمونه‌های سیروان این روش انتخاب شد. وزن استاندارد برای تهیه قرص نمونه‌ها، ۵ گرم است اما با توجه به محدودیت نمونه‌برداری در آثار تاریخی، به طور میانگین مقدار ۲/۱۱ گرم از هر نمونه جهت انجام آنالیز استفاده شده است (میانگین وزن قطعات حدود ۳ گرم بوده است). مراحل آماده‌سازی به صورت تهیه پودر یکنواخت از نمونه در هاون چینی (به صورت دستی و به منظور جلوگیری از آلودگی نمونه) و استفاده از نشاسته ذرت و اسیدبوریک (جهت ایجاد چسبندگی) در ساخت قرص نمونه است. عناصر بور، کربن و هیدروژن مربوط به ترکیبات نشاسته و اسید بوریک در نتایج آنالیز XRF خطا ایجاد نمی‌کنند. روش آنالیز XRF یکی از روش‌های مرسوم در شناسایی و آنالیز عنصری شیشه‌های تاریخی است [۲۹-۳۰] و در مقایسه با روش‌هایی مانند گسیل پرتو ایکس بر اثر تابش پروتون (PIXE)، داده‌های آن اعتبارسنجی شده و مورد تایید است [۳۱].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ترکیب شیمیایی نمونه‌ها

نتایج آنالیز XRF نمونه‌ها در جدول شماره ۲ ارائه شده است. در این جدول، عناصر براساس نقش آن‌ها در ساختار شیشه‌های تاریخی در چهار گروه عناصر شبکه‌ساز اصلی، کمک ذوب‌ها، عناصر فلزی و عناصر نافلز موجود در نمونه‌ها، طبقه‌بندی شده‌اند.



جدول ۱- معرفی نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش

شماره	کد نمونه	تصاویر	طرح	شکل - تزیینات	رنگ	اندازه (میلی‌متر)
۱	S.2			قسمتی از بدنه - تراشیده مربعی - شکل	سبز	بلندا: ۲۱ پهنا: ۲۱/۱ قطر: ۲
۲	S.4			قسمتی از بدنه - بدون تزیین	آبی	بلندا: ۱۶ پهنا: ۲۶ قطر: ۵/۵
۳	S.5			قسمتی از کف و بدنه - تزیین کنده	سبز	بلندا: ۲۳ پهنا: ۱۳ قطر: ۲ (در قسمت کف: ۳)
۴	S.6			لبه - تزیین کنده شیاری و موج	سبز	بلندا: ۲۱ پهنا: ۴۴ قطر: ۲
۵	S.8			کف - بدون تزیین	شفاف مایل به سبز - بدون تزیین	بلندا: ۲۹ پهنا: ۱۸ قطر: ۱/۱
۶	S.10			قسمتی از بدنه - بدون تزیین	شفاف	بلندا: ۳۳/۲ پهنا: ۱۹ قطر: ۱
۷	S.11			قسمتی از بدنه - بدون تزیین	ترکیب سفید-سبز	بلندا: ۳۶/۱ پهنا: ۲۹ قطر: ۴
۸	S.12			قسمتی از بدنه - بدون تزیین	سبز	بلندا: ۲۷ پهنا: ۲۵ قطر: ۱-۲
۹	S.13			قسمتی از بدنه - بدون تزیین	سبز - خاکستری	بلندا: ۲۱ پهنا: ۱۰ قطر: ۴-۶
۱۰	S.16			قسمتی از بدنه - بدون تزیین	سبز	بلندا: ۲۲ پهنا: ۸/۱ قطر: ۱



جدول ۲- مقادیر عناصر شناسایی شده در نمونه‌ها براساس آنالیز XRF

نمونه‌ها	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	BaO	TiO ₂	MnO ₂
S.2	63.80	4.60	4.30	10.00	9.00	1.80	4.50	n.d	0.30	0.60
S.4	55.80	1.70	5.90	11.40	9.60	3.60	2.10	0.20	0.20	2.70
S.5	64.50	3.60	4.90	11.60	8.90	2.50	2.60	n.d	0.36	0.10
S.6	63.60	4.60	1.70	11.70	12.20	3.30	1.20	n.d	0.10	1.10
S.8	56.40	3.20	1.90	12.30	10.70	2.20	4.50	0.30	0.22	7.30
S.10	62.60	3.10	1.10	10.80	10.90	4.60	4.30	0.20	0.13	1.40
S.11	56.70	4.30	4.00	14.70	10.20	3.50	3.70	0.30	0.30	1.40
S.12	63.60	4.20	2.80	11.80	10.80	3.10	2.50	n.d	0.30	0.27
S.13	65.40	1.90	1.20	9.80	9.30	4.50	3.90	n.d	0.19	2.80
S.16	57.30	5.30	3.90	14.50	10.70	2.70	3.20	0.20	0.40	0.40
Average	60.97	3.65	3.17	11.89	10.23	3.18	3.25	0.24	0.25	1.807
Variance	15.100	1.40	2.78	2.707	1.07	0.85	1.26	0.003	0.009	4.61
	CuO	Cr ₂ O ₃	NiO	PbO	ZnO	Co ₃ O ₄	SrO	Cl	SO ₃	P ₂ O ₅
S.2	n.d	0.07	0.04	0.02	0.03	n.d	0.10	0.30	0.30	0.2
S.4	1.20	0.00	0.10	n.d	0.70	0.5	0.10	0.70	3.20	<0.01
S.5	n.d	0.04	n.d	0.01	n.d	n.d	0.20	0.60	0.10	<0.01
S.6	n.d	0.03	0.02	n.d	0.05	n.d	0.20	0.20	<0.01	<0.01
S.8	0.01	0.03	0.02	n.d	0.02	n.d	0.40	0.20	0.30	<0.01
S.10	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	n.d	0.20	0.40	0.20	<0.01
S.11	n.d	0.06	0.03	0.01	0.01	n.d	0.29	0.30	0.20	<0.01
S.12	n.d	0.04	0.02	n.d	0.01	n.d	n.d	0.40	0.10	<0.01
S.13	0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	n.d	0.20	0.50	0.20	<0.01
S.16	0.01	0.08	0.03	0.01	0.03	n.d	0.24	0.80	0.20	<0.01
Average	0.252	0.041	0.31	0.032	0.1	-	0.21	0.44	0.53	-
Variance	0.281	0.0006	0.0008	0.0012	0.051	-	1.40	0.04	1.005	-

مورد استفاده در صنایع شیشه، بر خلوص بیش از ۹۹٪ سیلیسیم اکسید اشاره دارد. عناصری مانند آلومینیوم، آهن، کلسیم، منیزیم، منگنز، مس، کبالت، کروم، نیکل و تیتانیوم به عنوان ناخالصی همراه با منابع سیلیس در تولید شیشه (مانند شن و ماسه) و با مقادیر جزئی اما متفاوت (با توجه به منبع تهیه آن‌ها) حضور دارند [۳۳]. اکسیدهای آلومینیوم، آهن، پتاسیم، سدیم، کلسیم، منیزیم بیش‌ترین و مهم‌ترین ناخالصی‌های سیلیس محسوب می‌شوند [۳۴]. جهت بررسی منبع سیلیس، این فرض در نظر گرفته می‌شود که نمونه‌های

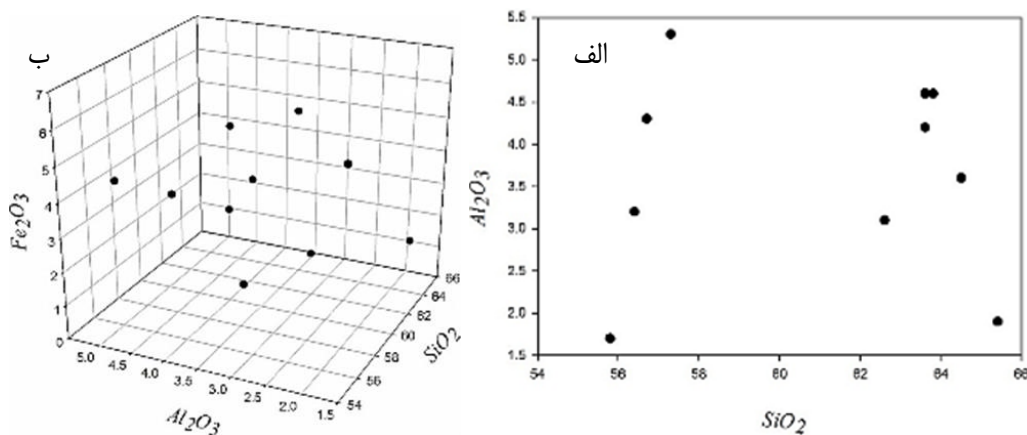
سیلیسیم اکسید، با میانگین وزنی ۶۰/۹۷٪ شبکه‌ساز اصلی در ترکیب مواد اولیه این نمونه‌ها است. سیلیس به عنوان عمده‌ترین ماده تشکیل‌دهنده شیشه در شیشه‌های سودا-آهکی، معمولاً بین ۶۰ تا ۷۵ درصد وزنی از ترکیب شیمیایی شیشه‌های تاریخی را تشکیل داده و برای تهیه آن از شن و ماسه و یا کواتز استفاده می‌شده است [۱]؛ در مقایسه با شیشه‌های معاصر با مصارفی چون شیشه‌ی پنجره‌ها و همچنین ظروف شیشه‌ای، که درصد SiO₂ به طور میانگین حدود ۷۳٪ است [۳۲] و آنالیز شیمیایی برخی از انواع شن



درصد ناخالصی آلومینیوم باید کمتر از ۲٪ باشد [۱] که تنها در دو نمونه S.4 و S.13، درصد آلومینیوم اکسید کمتر از این میزان است. بنابراین در رابطه با منشاء سیلیس در این نمونه‌ها، واریانس بالای سیلیسیم اکسید و تفاوت مقادیر آلومینیوم و آهن می‌تواند ناشی از منابع مختلف تهیه مواد اولیه، روش آماده‌سازی و فرآوری مواد خام، زمان و یا مکان متفاوت تولید باشد. واریانس مقادیر CaO ، Na_2O ، K_2O ، MgO و BaO به ترتیب ۲/۷۰۷، ۱/۰۷، ۱/۲۶، ۰/۸۵، و ۰/۰۳ است. کم‌ترین پراکندگی در باریم‌اکسید دیده می‌شود و با توجه به میانگین آن (۰/۲۴ درصد وزنی) این اکسید به صورت ناخالصی در ترکیب مواد اولیه حضور داشته است. بین سایر این ترکیبات هیچ نوع همبستگی و ارتباط معناداری مشاهده نمی‌شود. کلسیم‌اکسید با میانگین ۱۱/۸۶ درصد وزنی و تغییرات بین ۹/۸ تا ۱۴/۷ درصد، احتمالاً به صورت عمدی به مواد اولیه اضافه شده است و با توجه به واریانس آن، فرمول یکنواختی در اندازه مقدار اضافه شده به ترکیب اولیه دیده نمی‌شود.

تولید شده از یک منبع سیلیسی، معمولاً در عناصری که وجود آن‌ها در شیشه ناشی از منشاء سیلیس است (مانند آلومینیوم)، دارای ترکیبات تقریباً مشابهی هستند [۱].

در نمونه‌های مورد مطالعه، بین مقادیر سیلیسیم اکسید، آهن اکسید و آلومینیوم اکسید، هیچ رابطه معناداری مشاهده نمی‌شود (سطح معناداری: $p\text{-value} > 0.05$). نمودار پراکندگی مقادیر این سه اکسید در نمونه‌های مورد مطالعه، در شکل ۲ ارائه شده است. همانطور که در این نمودارها مشاهده می‌شود، پراکندگی نمونه‌ها بسیار زیاد بوده و الگوی مشخصی بین آن‌ها مشاهده نمی‌شود. بنابراین با توجه به واریانس زیاد مقادیر سیلیسیم اکسید ($\text{Var}(\text{Wt}\%_{\text{SiO}_2}) = 15.100$) منابع اولیه تهیه سیلیس و یا درصد مواد اضافه شده در ترکیب مواد اولیه در نمونه‌های مورد مطالعه، متنوع و متفاوت بوده است. همچنین با توجه به میانگین اکسیدهای آهن و آلومینیوم موجود در نمونه‌ها و سایر عناصر مانند نیکل، کروم، مس، استرانسیم، سرب و روی، منبع سیلیسی مورد استفاده احتمالاً از یک منبع تهیه نشده و از خلوص بالایی برخوردار نبوده، چرا که در صورت استفاده از منابع معدنی سیلیس مانند کوارتز،



شکل ۲- نمودار پراکندگی نسبت $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (الف) و $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ب) در نمونه‌های مورد مطالعه بر حسب درصد وزنی (Wt%).



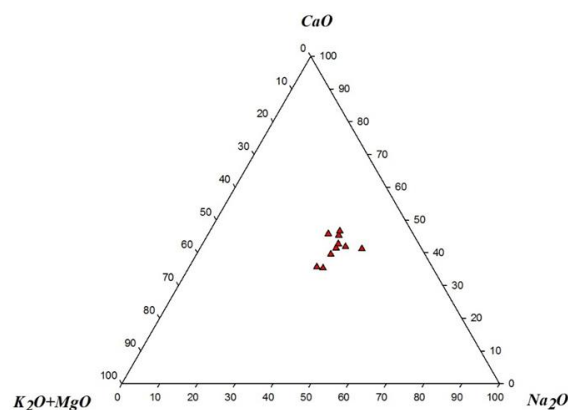
اکسیدها منشاء دولومیتی ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ندارند، در صورتی که از منشا دولومیتی استفاده شده باشد، نسبت عناصر کلسیم و منیزیم تقریباً ۱:۱ خواهد بود [۳۵].

به منظور بررسی منشاء احتمالی معدنی و استفاده از سنگ‌های کربناته در تهیه مواد اولیه این اشیاء، مقادیر این عناصر با درصد آن‌ها در نمونه‌های کبیرکوه، تاق‌دیس پیون و چاه دانان - a از سنگ‌های کربناته سازند ایلام [۳۶] مقایسه شد (لازم به ذکر است که مطالعات کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی در استان ایلام نسبتاً محدود بوده و بیش‌تر مرتبط با مناطق نفتی منطقه است. بنابراین در این پژوهش و برای انجام مطالعات تطبیقی اولیه، از نتایج آنالیزهای شیمیایی منتشر شده در رابطه با سنگ‌های این محدوده جغرافیایی استفاده شده است). میانگین نسبت کلسیم اکسید به منیزیم اکسید در سنگ‌های این سه ناحیه از سازند ایلام اختلاف فاحشی با میانگین نسبت این دو ترکیب در این شیشه‌ها دارد. بنابراین اگر فرض بر آن باشد که این شیشه‌ها در محوطه جغرافیایی سازند ایلام ساخته شده باشند، از منابع معدنی (سنگ‌های کربناته) جهت تهیه گدازورها در مواد اولیه استفاده نشده است. در شکل ۴ موقعیت نسبی نمونه‌های مورد مطالعه و ترکیب سنگ‌های کربناته سازند ایلام در نمودار CaO-MgO مشاهده می‌شود.

میانگین نسبت Na:Cl در این نمونه‌ها $29/33$ و با انحراف معیار $16/47$ است، در نتیجه از نمک سدیم کلرید نیز در ترکیب مواد اولیه استفاده نشده و منشاء کلر احتمالاً حضور در ترکیب مواد اولیه و یا خاک محیط قرارگیری نمونه‌هاست. بین مقادیر MgO و K_2O نیز همبستگی‌ای مشاهده نمی‌شود. میانگین مقادیر MgO ، $3/18\%$ است (تنها در دو نمونه S.2 و S.8 درصد

در رابطه با ترکیبات استفاده شده به عنوان گدازآور و همچنین پایدارکننده‌های شبکه، ترکیبات قلیایی سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم و باریوم شناسایی شده‌اند. در این عناصر نیز روابط معناداری بین مقادیر درصد وزنی آن‌ها مشاهده نمی‌شود.

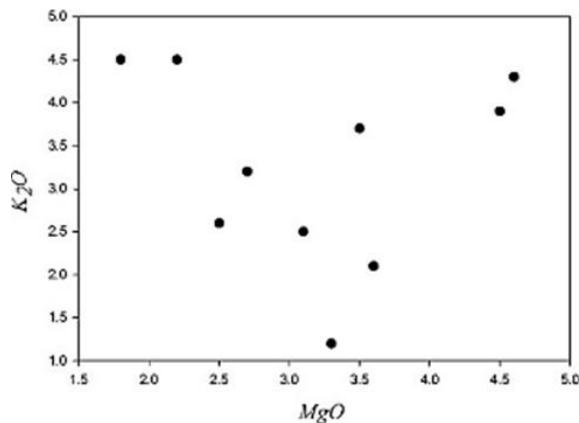
در شکل ۳ نمودار سه‌تایی $\text{CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O+MgO}$ ارائه شده است. در مقایسه پراکندگی نمونه‌ها بین سه اکسید کلسیم، سدیم و پتاسیم، نیز مشخصاً حوزه قرارگیری این نمونه‌ها به سمت $\text{CaO-Na}_2\text{O}$ متمایل است. با توجه به درصد وزنی عناصر، سدیم و کلسیم بیش‌ترین جزء را به خود اختصاص داده و از سوئی دیگر میانگین درصد وزنی سرب شناسایی شده $0/32\%$ است، بنابراین این شیشه‌ها از نوع سودا-آهکی (شیشه‌های قلیایی) طبقه‌بندی می‌شوند و در مجموع درصد وزنی کلسیم با میانگین $11/86\%$ بیش از سدیم بوده (با میانگین $10/23\%$) و حضور کلسیم می‌تواند بر پایداری شبکه شیشه در پدیده‌هایی مانند تبادل یون و آسیب شیشه، موثرتر واقع شود [۳۵].



شکل ۳- موقعیت قرارگیری در نمودار سه‌تایی

$\text{Na}_2\text{O-CaO-K}_2\text{O+MgO}$ در نمونه‌های مورد مطالعه.

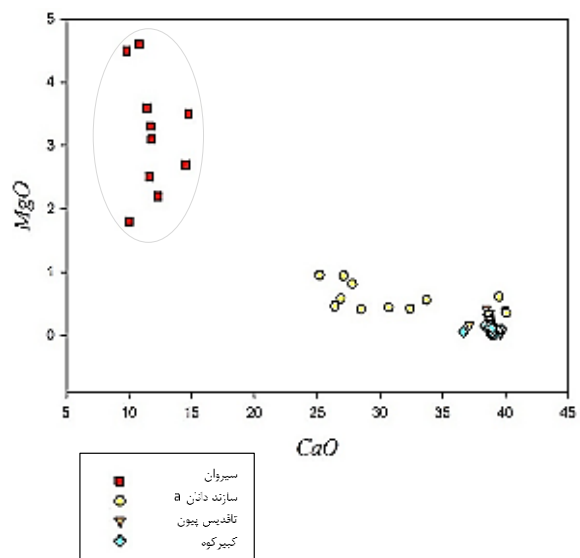
میانگین نسبت CaO:MgO ، $4/04$ است و بنابراین این



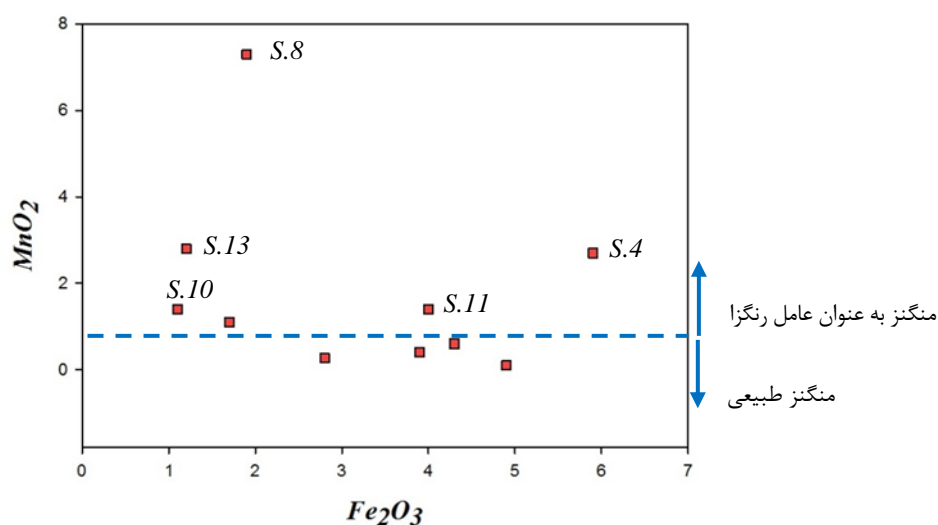
شکل ۵- نسبت درصد زنی (Wt%) منیزیم اکسید به کلسیم اکسید در نمونه‌های مورد مطالعه.

کبالت تنها در نمونه S.4 شناسایی شده که رنگ آبی این نمونه گواه حضور کبالت است. به جز نمونه‌های S.4 و S.10، سایر نمونه‌ها تنالیت سبز رنگ دارند. معمولاً اکسید آهن به عنوان عامل تهرنگ سبز در شیشه‌های تاریخی شناخته می‌شود [۳۵]. اکسیدهای آهن و منگنز در تمامی نمونه‌ها شناسایی شده‌اند. براساس نظر هلمانس و همکاران [۳۷] اگر بیش از یک درصد وزنی MnO در ترکیب باشد، منگنز به عنوان عامل رنگ‌زدا عمل می‌کند. در نمونه‌های S.4، S.8، S.10، S.11 و S.13 درصد وزنی منگنز اکسید بیش از ۱ درصد است (شکل ۶). نمونه S.4 آبی رنگ بوده (به دلیل وجود کبالت)، نمونه S.8 شفاف است و البته در مرکز آن رنگ سبز مشاهده می‌شود که به نظر می‌رسد ناشی از تجمع ذرات آهن باشد. نمونه S.10 نیز شفاف بوده، در این نمونه مقدار آهن ۱/۱ و منگنز ۱/۴ درصد وزنی است. در نمونه S.11 نیز قسمت‌هایی با رنگ سبز دیده می‌شود. نمونه S.13 تنالیت سبز - خاکستری دارد و به نظر می‌رسد این رنگ ناشی از محصولات فرسایش شیشه باشد.

منیزیم از ۲/۵٪ کم‌تر است) و پراکندگی کمی نسبت به هم نشان می‌دهند (واریانس: ۰/۸۵)، بنابراین نمونه‌های مورد مطالعه در گروه با منیزیم بالا (High Magnesium Glass: HMG) قرار می‌گیرند. طبق تحقیقات پیشین [۳۵] منشاء مواد گدازآور با درصد منیزیم بالاتر از ۲/۵ درصد از منابع گیاهی است و از خاکستر گیاهان در ترکیب مواد اولیه استفاده شده است. برای بررسی عناصر رنگ‌زا و یا رنگ‌زدا در ترکیب این نمونه‌ها، حضور آهن، منگنز، کبالت، و کروم، مورد بررسی قرار می‌گیرند. البته ذکر این نکته ضروری است که رنگ برخی ترکیبات کاملاً به خصوصیات قلبایی‌های موجود در شیشه بستگی دارد [۳۵]. در شکل ۵ موقعیت قرارگیری نمونه‌ها در نمودار MgO - K₂O، نشان داده شده است.



شکل ۴- موقعیت قرارگیری نمونه‌های شیشه سیروان نسبت به نمونه سنگ‌های کربناته کبیرکوه، تاقدیس پیون و چاه دانان - a در سازند ایلام [۳۰] بر اساس درصد وزنی CaO- MgO (Wt%) در نمودار



شکل ۶- نمودار نسبت Fe_2O_3 - MnO_2 در نمونه های مورد مطالعه.

و تپه گوریه ایلام [۱] برابر با ۰/۶۵ و ۰/۳۰، تل ملیان فارس [۴] برابر با ۲/۱۳ و ۱/۱۷، و بندر سیراف هرمزگان [۱۷] برابر با ۱/۰۲ و ۰/۵۷ است. نمونه های سیروان به طور مشخص پراکندگی بیش تری در مقدار یون آهن نشان می دهند (شکل ۷). شاید بتوان اینگونه فرض کرد که در نمونه هایی با حدود یک درصد وزنی آهن اکسید، این یون به صورت ناخالصی و همراه با سایر ترکیبات در شیشه حضور دارد. در نمونه های شماره S.2، S.4، S.5، S.11، S.12 و S.16 مقدار شناسایی شده آهن اکسید بیش از ۲ درصد است. احتمال دارد در این نمونه ها، آهن به صورت آگاهانه به ترکیب مواد اولیه اضافه شده باشد.

به جز S.4، در سایر نمونه ها کروم با میانگین ۰/۰۴۱٪ و واریانس ۰/۰۰۰۶ حضور دارد. به نظر می رسد کروم اکسید نیز به صورت ناخالصی همراه با ترکیب مواد اولیه سیلیسی، همراه بوده و حضور کروم و آهن، عامل ایجاد رنگ سبز در این شیشه ها است. البته باید به خاطر داشت که درصد هر یک از

به حضور یون آهن در شیشه های تاریخی هم به عنوان ناخالصی و هم به عنوان عامل رنگزا اشاره شده است. منشا حضور آهن می تواند به عنوان ناخالصی همراه با ماده سیلیسی، و یا کانی های حاوی آهن مانند سنگ های معدنی آهن [مثلا هماتیت: Fe_2O_3 ، کرومیت ($FeO.Cr_2O_3$)، اپیدوت ($Ca_2(A1,Fe)_3SiO_4.3OH$] [۲۵] باشد، البته با توجه به منابع موجود در هر منطقه. همچنین در ترکیب خاکستر گیاهی مورد استفاده به عنوان گدازآور نیز یون های آهن حضور دارند؛ برای مثال به طور میانگین حدود ۰/۵۶ درصد وزنی FeO در خاکستر گیاهانی که احتمالاً به عنوان گدازآور در تولید شیشه های تاریخی استفاده شده اند، گزارش شده است [۳۸]. میانگین و انحراف معیار آهن اکسید در ده نمونه مورد مطالعه، به ترتیب ۳/۱۷ و ۱/۶۷ است. این شاخص ها برای بخشی از جدیدترین نمونه های گزارش شده شیشه های متعلق به دوران ساسانی و اوایل اسلامی در موزه ملی [۹] برابر با ۱/۰۷ و ۰/۴۸، ارزانفود همدان [۲] برابر با ۰/۹۶ و ۰/۲۶، گنبد جهانگیر

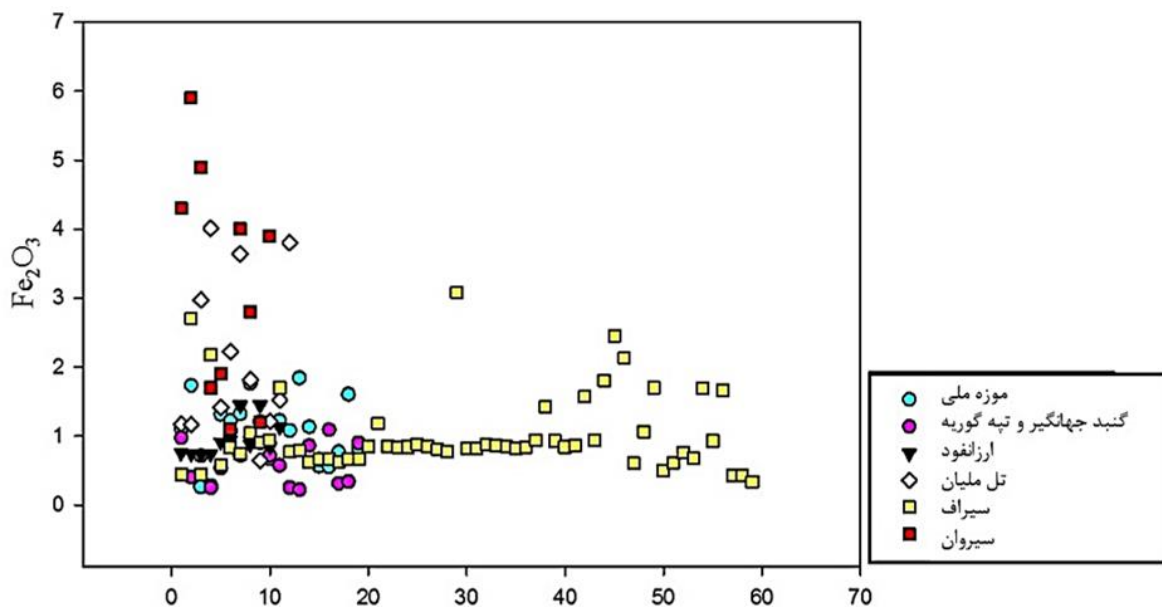


آماری مقادیر شناسایی شده این عناصر در آنالیزهای عنصری مانند فلوتورسانس پرتو ایکس (XRF)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، گسیل پرتو ایکس بر اثر تابش پروتون (PIXE)، آنالیز پلاسمای جفت‌شده القایی همراه با طیف‌سنجی جرمی (ICP-MS) و آنالیز پلاسمای جفت شده القایی همراه با طیف‌سنجی نشر اتمی (ICP-AES)، در رابطه با منشاء احتمالی و یا تخمین مواد اولیه، فرضیه‌هایی را تعریف نمود. علاوه بر آنالیز شیمیایی، بررسی ایزوتوپ‌های عنصری مانند استرانسیوم نیز می‌تواند در این راستا مورد استفاده قرار گیرد. با مقایسه مقادیر استرانسیوم موجود در نمونه‌ها نسبت به درصد استرانسیوم شناسایی شده در نمونه‌های سنگ سازند ایلام [۳۶] پراکندگی زیادی دیده می‌شود. واریانس مقادیر استرانسیوم نیز در شیشه‌ها ۱/۴۰ و در نمونه‌های سنگ ۰/۰۱۲ است (شکل ۸-ب).

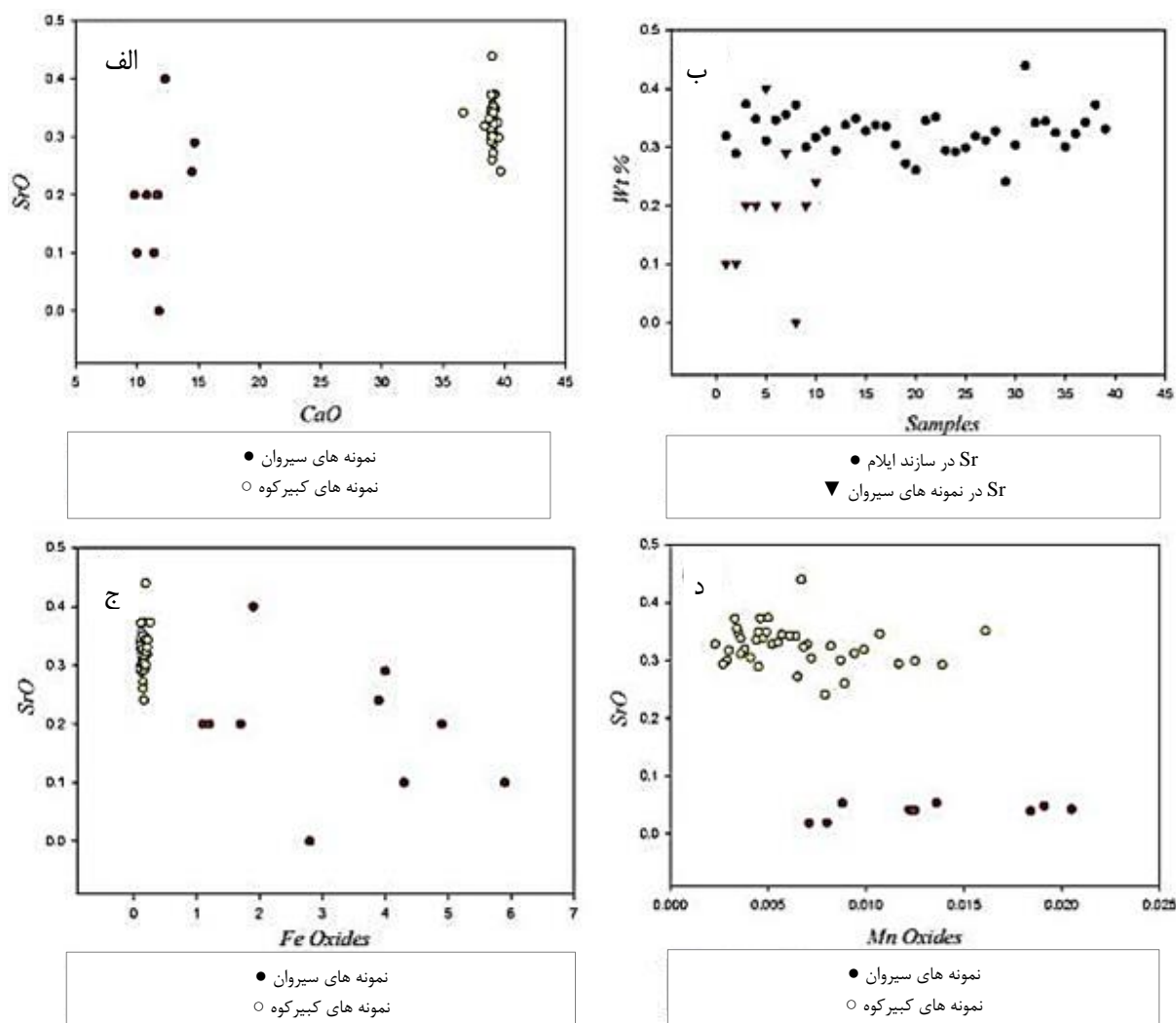
مواد اولیه، دمای پخت و اتمسفر کوره، بر تنالیته رنگی ایجاد شده تاثیرگذار خواهند بود [۳۵] و بنابراین طیفی از رنگ سبز با فام‌ها و تنالیته‌های متفاوت مشاهده می‌شود.

۳-۲- بررسی منشاء احتمالی مواد اولیه نمونه‌ها

جهت بررسی منشاء برای سرامیک‌ها و شیشه‌های تاریخی، مطالعات گسترده کانی‌شناسی و بررسی ژئوشیمی خاک مناطق مورد نظر، ضرورت دارد. در رابطه با شیشه‌های تاریخی که بعضاً از خاکستر گیاهی نیز در آن‌ها استفاده می‌شده، تعیین نوع گیاه به کار برده شده بسیار دشوار است. با توجه به شناسایی عناصر اصلی و شبکه‌ساز در شیشه و ترکیبات گدازآور، ماهیت کلی ساختار آن مشخص می‌شود و می‌توان با بررسی عناصر جزئی و کمیاب در ترکیب آن‌ها، مانند تیتانیوم، استرانسیوم، نیکل، منگنز، نسبت منیزیم و پتاسیم، نسبت سدیم، کلسیم و منیزیم، با استفاده از تحلیل



شکل ۷- نمودار مقایسه درصد آهن اکسید در نمونه‌های سیروان با نمونه‌های چند سایت مختلف [۱، ۲، ۴، ۹، ۱۷].



شکل ۸- مقایسه نسبت مقادیر استرانسیوم به کلسیم اکسید (الف)، نمونه سنگ‌های کربناته سازند ایلام (ب)، اکسیدهای آهن (ج) و اکسیدهای منگنز (د) براساس درصد وزنی (ص/٪wt). داده‌های مربوط به سنگ‌های کربناته سازند ایلام از [۳۶] برداشت شده است.

و منگنز 0.063% با واریانس 0.000103 است، در این شیشه‌ها، آهن، میانگین $3/17$ و واریانس $2/780$ داشته و منگنز میانگین $1/807$ و واریانس $4/61$ دارد. در نتیجه اگر علت حضور این عناصر در شیشه‌های مورد مطالعه ناشی از مواد اولیه معدنی باشد، احتمالاً پراکندگی کم‌تری باید مشاهده شود. بنابراین پراکندگی مقادیر به ویژه در مورد منگنز، تفاوت منشاء اولیه این نمونه‌ها را بیش از پیش آشکار می‌کند و به

بین مقادیر استرانسیوم با آلومینیوم اکسید و سیلیسیم اکسید ارتباط معناداری مشاهده نشد. همچنین بین درصد وزنی استرانسیوم در نمونه‌های مطالعه با نمونه‌های سنگ کربناته سازند ایلام، نسبت به کلسیم اکسید (شکل ۸-الف)، آهن اکسید (شکل ۸-ج) و منگنز اکسید (شکل ۸-د)، همبستگی مشاهده نشده، درحالی‌که میانگین آهن در نمونه‌های سنگ 0.161% با واریانس 0.0013



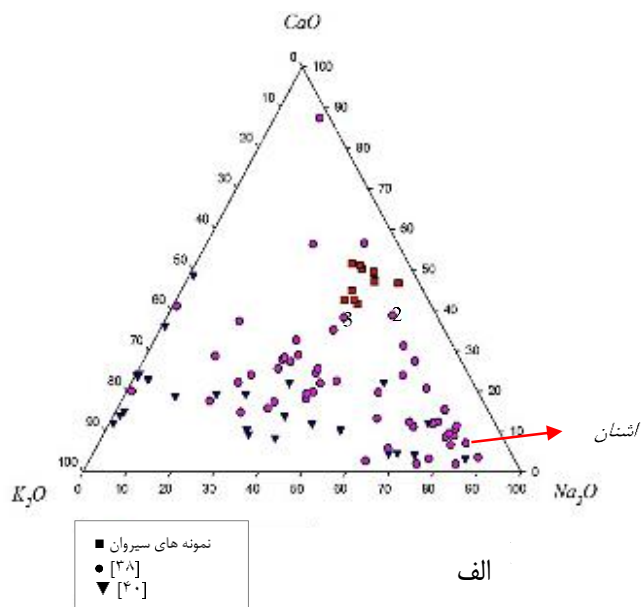
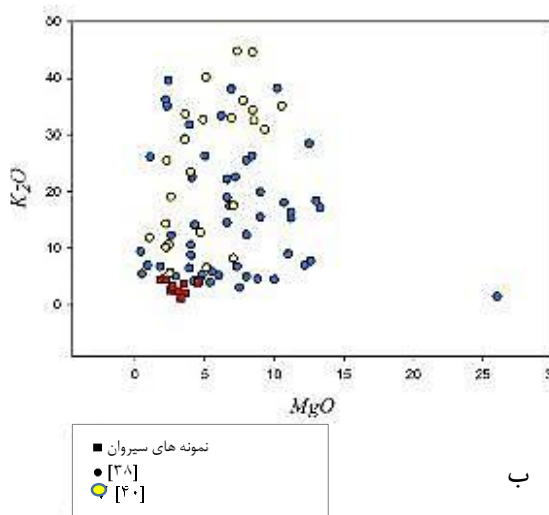
فرایند تولید شیشه و همچنین شرایط ذوب و حرارت‌دهی [۴۰]، نیز بر میزان نفوذ عناصر به شبکه شیشه موثر خواهد بود.

به منظور بررسی گونه‌های گیاهی که احتمالاً در فرایند تولید این نمونه‌ها نقش داشته‌اند، نتایج درصد وزنی کلسیم اکسید، سدیم اکسید و پتاسیم اکسید نمونه‌های مورد مطالعه با نتایج آنالیز خاکستر گیاهانی که در پژوهش‌های پیشین و مرتبط با منطقه خاورمیانه انجام گرفته‌اند [۳۸-۴۰] مقایسه شد (شکل ۹-الف).

ترکیب این سه عنصر با سه نمونه از مقاله [۳۸] نزدیک‌تر است که با شماره‌های ۱، ۲ و ۳ بر روی نمودار مشخص شده است. شماره ۱ متعلق به گیاه علف شور (Salsola)، شماره ۲، گیاه علف شور گونه Salsola Kali با عنوان فارسی نمک خاردار یا گلدان شیشه‌ای خاردار و شماره ۳ مربوط به Ash Lump (Chinan) است.

دلیل اختلاف قابل توجه نسبت این مقادیر در نمونه‌های شیشه، حضور استرانسیوم نیز در این نمونه‌ها بیش‌تر متأثر از منشاء گیاهی است.

در رابطه با منشاء و خاکستر گیاهان استفاده شده در تولید شیشه در ایران مطالعه روشمندی انجام نشده است. در گیاهان ۱۴ عنصر ضروری در دو گروه عناصر پرمصرف (N, P, K, S, Ca, Mg) و عناصر کم مصرف (Mn, Fe, Cl, B, Zn, Cu, Ni, Mo) وجود دارند. تمامی غذاهای گیاهی، سطوح مختلفی از این عناصر را دارا هستند. این عناصر با توجه به توانایی‌های ژنتیکی و شرایط محیط رشد گیاه، همچنین درصد مواد آلی موجود در خاک، و سیستم مولکولی درگیر در جذب عناصر معدنی و البته غلظت این عناصر در خاک، در گیاه جذب می‌شوند [۳۹]. علاوه بر گونه‌های گیاهی مختلف، و شرایط و محیط رشد متفاوت، شیوه سوزاندن و پالایش خاکستر گیاهی برای استفاده در



شکل ۹- نمودار سه‌تایی $Na_2O-CaO-K_2O$ و موقعیت قرارگیری نمونه‌ها نسبت به درصد وزنی این ترکیبات در خاکستر گیاهان قلیایی (ب). مقادیر اکسیدهای کلسیم، سدیم، منیزیم و پتاسیم خاکستر گیاهان از [۳۸-۴۰] برداشت شده است.



خاکستر گیاهان در پژوهش‌های انجام شده [۳۸-۴۰] در موقعیت نزدیکی نسبت به هم قرار می‌گیرند؛ بنابراین احتمالاً از منابع گیاهی محلی استفاده شده است که همانطور که پیش از این نیز اشاره شد، به انجام مطالعات گسترده‌تری در این زمینه نیاز است.

۳-۳- بررسی تطبیقی نتایج آنالیز نمونه‌های مورد مطالعه با دو محوطه ساسانی گنبد جهانگیر و تپه گوریه

در ادامه نمونه شیشه‌های این پژوهش با نتایج آنالیز شیمیایی ۱۹ نمونه شیشه از دو محوطه تاریخی گنبد جهانگیر و (تپه) گوریه در استان ایلام متعلق به دوره ساسانی که با استفاده از روش میکروویکسی انجام شده، مقایسه شدند [۱]. نتایج آنالیز شیمیایی این دو محوطه تاریخی، تنها نتایج منتشر شده از آثار شیشه‌ای در نزدیک‌ترین منطقه جغرافیایی به سایت سیروان است (شکل ۱۱).

از لحاظ نقشه پوشش گیاهی استان ایلام، در دشت‌های سیلابی اطراف رودخانه دوبرج (دهلران)، خاک‌هایی با شوری متوسط تا نسبتاً زیاد وجود دارد که غالباً دارای گیاهان و درختچه‌های مقاوم به شوری است [۴۱] اما این نکته را نیز نباید از نظر دور داشت که گیاهی مانند علف شور در مناطق غیر شور و کم باران نیز می‌تواند کاشته شود [۴۲]. بنابراین نیاز است تا در رابطه با گیاهان شورپسند و یا گیاهانی که به عنوان منابع تامین‌کننده عناصر قلیایی در شیشه‌های تاریخی استفاده شده‌اند، در این منطقه مطالعات بیش‌تری صورت گیرد تا امکان مقایسه و بررسی نتایج فراهم شود. در نمودار شکل ۹-الف، موقعیت ترکیب شیمیایی خاکستر گیاه اشنان ایران مشخص شده است؛ به نظر می‌رسد در اشنان نسبت مقادیر سدیم اکسید بیشتر از کلسیم اکسید است. مقایسه نسبت $MgO:K_2O$ نیز در شکل ۹-ب ارائه شده است. در مجموع می‌توان اظهار داشت اگر چه نمونه‌های مورد مطالعه از نظر درصد عناصر تشکیل دهنده آن‌ها نسبت به یکدیگر متفاوت بوده و پراکندگی دارند، اما در مقایسه با درصد گداز‌آورها در



شکل ۱۰- موقعیت جغرافیایی محوطه تاریخی سیروان و محوطه‌های گوریه و گنبد جهانگیر (منبع: Google Earth)

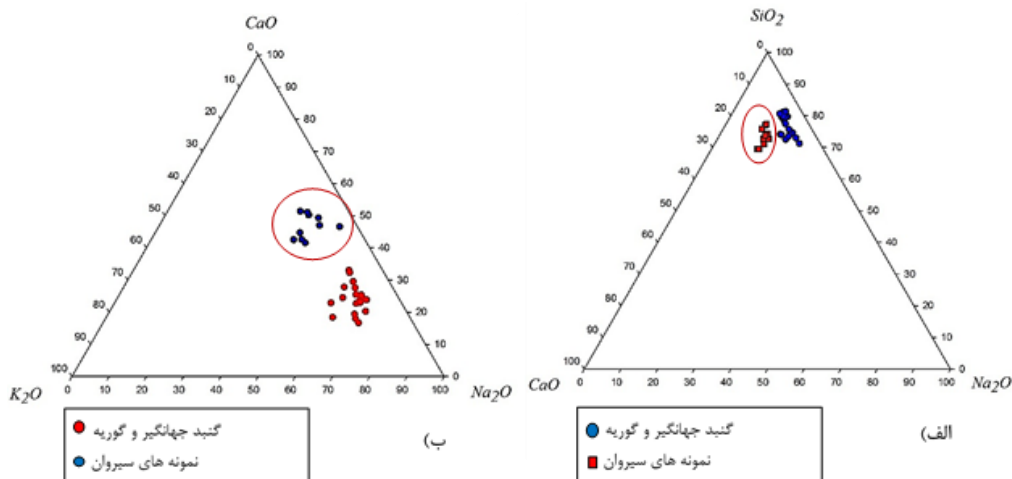


دیگر نکات توجه، تفاوت مقادیر CaO در این نمونه‌هاست که درصد وزنی کلسیم‌اکسید در نمونه‌های سیروان به طور میانگین تقریباً دو برابر نمونه‌های جهانگیر و گوریه دیده می‌شود. در شیشه‌های گوریه و جهانگیر درصد وزنی سدیم‌اکسید بیش‌تر بوده و پراکندگی بیش‌تری نیز دارد. نسبت MgO:K₂O نیز در این سه سایت با یکدیگر متفاوت و در سیروان پراکندگی بیش‌تر است. همه نمونه‌ها از نوع سیلیس-سودا-آهکی هستند اما مشخصاً آثار به دست آمده از سایت سیروان در گروهی مجزا و با درصد کلسیم‌اکسید بیش‌تر قرار دارند، و در نمونه‌های گوریه و گنبد جهانگیر، سدیم غالب است و این تفاوت در نمودار سه‌تایی اکسیدهای

نتیجه مقایسه آماری آنالیز شیمیایی شیشه‌های به دست آمده از محوطه‌های تاریخی سیروان، گنبد جهانگیر و تپه گوریه در جدول ۳ ارائه شده است. بررسی و مقایسه نتایج این سه سایت حاکی از تفاوت نمونه‌های سیروان در درصد مقادیر SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃، همچنین موقعیت قرارگیری نمونه‌ها در نمودارهای SiO₂-Na₂O-CaO (شکل ۱۱-الف)، و Na₂O-CaO-K₂O (شکل ۱۱-ب) است. میانگین درصد SiO₂ در شیشه‌های گنبد جهانگیر و تپه گوریه بیش‌تر و درصد وزنی اکسیدهای آلومینیوم و آهن کم‌تر است و این نکته شاید به دلیل خلوص بیش‌تر منابع سیلیس باشد. در گوریه و جهانگیر، مقدار MnO₂ کم‌تر از یک درصد وزنی است و بنابراین به صورت طبیعی در ترکیب مواد اولیه حضور داشته است. از

جدول ۳- مقایسه میانگین و انحراف معیار مقادیر عناصر شناسایی شده در نمونه‌های سیروان، گنبد جهانگیر و تپه گوریه

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO ₂
میانگین درصد وزنی در نمونه‌های گوریه و جهانگیر	66.36	3.088	5.47	4.85	2.83	14.44	0.65	0.18
انحراف معیار درصد وزنی در نمونه‌های گوریه و جهانگیر	3.69	0.62	1.24	0.92	0.99	2.24	0.29	0.19
میانگین درصد وزنی در نمونه‌های سیروان	60.97	3.65	11.86	3.18	3.25	10.23	3.17	1.81
انحراف معیار درصد وزنی در نمونه‌های سیروان	3.88	1.18	1.64	0.92	1.12	1.035	1.67	2.15



شکل ۱۱- نمودارهای مقایسه نمونه‌های سیروان نسبت به دو محوطه تاریخی گوریه و گنبد جهانگیر (براساس نتایج ارائه شده در [۱])، بر حسب درصد وزنی.

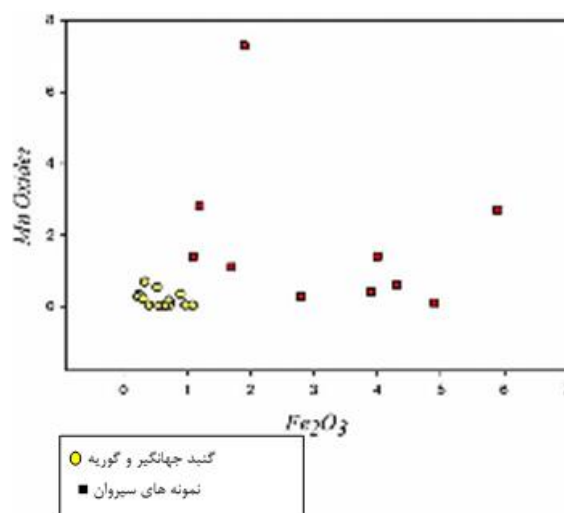


گروه شیشه‌های سیلیسی - سودا - آهنی (شیشه‌های قلیایی) طبقه‌بندی شده و با توجه به نسبت $MgO:K_2O$ ، از خاکستر گیاهی برای تهیه مواد گدازآور در تولید آن‌ها استفاده شده است. مقایسه مقادیر اکسیدهای کلسیم، سدیم، پتاسیم، منیزیم و باریم این نمونه‌ها با نتایج ارائه شده در پژوهش‌های پیشین در رابطه با سنگ‌های کربناته سازند ایلام، موید استفاده از خاکستر گیاهی است. با توجه به بالا بودن شاخص پراکندگی هر یک از ترکیبات شناسایی شده در نمونه‌ها و عدم مشاهده رابطه معنادار بین آن‌ها، می‌توان نتیجه گرفت از منابع متنوعی برای آماده‌سازی مواد اولیه استفاده شده که می‌تواند ناشی از تولید در کارگاه‌های مختلف، تفاوت زمان و یا مکان تولید، و یا روش فرآوری و آماده‌سازی مواد اولیه باشد.

مطالعه تطبیقی درصد وزنی عناصر قلیایی در خاکستر نمونه‌های گیاهی آزمایش شده در پژوهش‌های پیشین بررسی فن‌آوری تولید شیشه در خاورمیانه با نمونه‌های سیروان، نشان می‌دهد این نمونه‌ها از نظر نسبت اکسیدهای سدیم، کلسیم، پتاسیم، به گونه‌های گیاهی مانند علف شور (Salsola) نزدیک هستند. البته لازم به ذکر است که ترکیب و درصد مقادیر عناصر معدنی در گیاهان، به شرایط محیط رشد بستگی داشته و حتی گونه‌های مشابه در شرایط متفاوت، می‌توانند رفتار متفاوتی در جذب عناصر داشته باشند. بنابراین برای ارزیابی مواد اولیه مورد استفاده در تولید این نمونه‌ها به پژوهش‌های گسترده‌تری نیاز است.

مقایسه مقادیر عناصر شناسایی شده در نمونه‌های سیروان با اشیاء شیشه‌ای متعلق به دو محوطه گوریه و گنبد جهانگیر، حاکی از آن است که مواد اولیه تولید شیشه در گوریه و گنبد جهانگیر یکنواختی بیش‌تری داشته و همچنین درصد سدیم

در رابطه با درصد اکسیدهای آهن و منگنز نیز همانطور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، نمونه‌های گوریه و گنبد جهانگیر در موقعیت نسبتاً مشابهی نسبت به هم قرار دارند اما در نمونه‌های سیروان کاملاً تفاوت وجود دارد. بنابراین به نظر می‌رسد در تهیه مواد اولیه نمونه‌های گوریه و گنبد جهانگیر، توجه بیش‌تری به خلوص منابع سیلیسی شده است. درصد منیزیم اکسید نمونه‌های سیروان به طور میانگین $3/18$ درصد وزنی است. با استناد به یکی از مشخصه‌های شیشه‌های دوره ساسانی که میزان MgO در آن‌ها بالاتر از $3/5\%$ است [۱]، این نکته می‌تواند به عنوان موضوعی جهت پژوهش‌های آتی و بررسی دوره تاریخی این نمونه‌ها مورد توجه قرار گیرد.



شکل ۱۲ - نمودار مقایسه درصد وزنی اکسیدهای آهن و منگنز در نمونه‌های سیروان و دو محوطه گوریه و گنبد جهانگیر (براساس نتایج ارائه شده در [۱]).

۴- نتیجه‌گیری

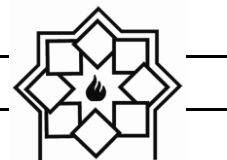
بررسی نتایج آنالیز XRF اشیاء شیشه‌ای به دست آمده از محوطه تاریخی سیروان نشان می‌دهد که این نمونه‌ها در



- ساسانی"، تهران: شاپیکان، ۱۳۹۴.
- [9]. N. Salehvand, D. Agha-Aligol, A. Shishegar, M. Lamehi Rachti, "The study of chemical composition of Persian glass vessels of the early Islamic centuries (10th–11th centuries AD) by micro-PIXE; Case Study: Islamic collection in the National Museum of Iran", *Journal of Archaeological Science: Reports*, 29, 102034, 2020.
- [10]. N. Kato, I. Nakai, Y. Shindo, "Change in chemical composition of early Islamic glass excavated in Raya, Sinai Peninsula, Egypt: on-site analyses using a portable X-ray fluorescence spectrometer", *Journal of Archaeological Science* 36, pp.1698–1707, 2009.
- [11]. J. Henderson, "Archaeological and Scientific Evidence for the Production of Early Islamic Glass in al-Raqqā, Syria", *Journal of the Council for British Research in the Levant* Volume 31(1), pp. 225–240, 1999.
- [12]. E. Fergadiotou, "Glass production and trade in the Early Islamic Persian Gulf", PhD thesis, University of Nottingham, <http://eprints.nottingham.ac.uk/id/eprint/60280>, 2020.
- [13]. M. Matin, M. Tite, O. Watson, "On the Origins of Tin-Opacified Ceramic Glazes: New Evidence from Early Islamic Egypt, the Levant, Mesopotamia, Iran, and Central Asia", *Journal of Archaeological Science*, Vol. 97, pp. 42–66, 2018.
- [14]. J. Henderson, J. Evans, Y. Barkoudah, "The roots of provenance: glass, plants and isotopes in the Islamic Middle East", *ANTIQUITY* 83, pp. 414–429, 2009.
- [۱۵]. ج. صدیقیان، ح. فرهنگند، ع. روشن ضمیر، ر. احمدی، "صنعت شیشه‌گری ایران در صدر اسلام"، فصلنامه علمی تخصصی باستان‌شناسی ایران، ۱ (۱)، ۴۴–۵۹، ۱۳۹۰.
- [۱۶]. د. آقاعلی گل، م. جعفری‌زاده، م. مرادی، "میکروپیکسی: روشی توانمند در بررسی و تعیین مواد اولیه مصنوعات شیشه‌ای کاخ شاور (شوش)"، پژوهش باستان‌سنجی، ۴ (۱)، ۴۷–۶۵، ۱۳۹۷.
- [17]. C. M. Swan, T. Rehren, J. Lankton, B. Gratuze, R. H. Brill, "Compositional observations for Islamic Glass from Sirāf, Iran, in the Corning Museum of Glass collection", *Journal of Archaeological Science Reports*, 16, pp.102–116, 2017.
- اکسید در آن‌ها بیش‌تر است. در هر سه محوطه، تکنیک تولید شیشه‌های قلیایی (سیلیسی – سودا – آهکی) وجود داشته و از خاکستر گیاهی برای استفاده شده است (با توجه به نسبت اکسیدهای سدیم – کلسیم – پتاسیم). براساس میزان پراکندگی مقادیر عناصر در نمونه‌های سیروان، احتمالاً در مواد اولیه (مراحل و روش‌های آماده‌سازی و فرآوری مواد)، مکان و یا زمان تولید، نوع و تفاوت بیشتری وجود داشته است.
- ### مراجع
- [۱]. د. آقاعلی گل، ب. سودایی، ل. خسروی، م. کریمی، "بررسی و مطالعه مصنوعات شیشه‌ای دوره ساسانی؛ نمونه مطالعاتی: شیشه‌های محوطه گنبد جهانگیر و (تپه) گوریه در استان ایلام با استفاده از روش میکروپیکسی"، پژوهش باستان‌سنجی، ۵ (۲)، ۴۷–۷۰، ۱۳۹۸.
- [۲]. ا. عودباشی، ا. همتی ازندریانی، ع. خاکسار، "مطالعات آزمایشگاهی و شناسایی فرآیند تولید در آثار شیشه‌ای مکشوفه از مجموعه دست‌کند ارزانفود – همدان"، فصلنامه علم و مهندسی سرامیک، ۹ (۲)، ۴۳–۶۴، ۱۳۹۹.
- [3]. M. Marcus, "The Mosaic Glass Vessels from Hasanlu, Iran: A study in large-scale stylistic trait distribution", *The Art Bulletin*, Vol. 73 (4), pp. 536–560, 1991.
- [۴]. ز. رضایی فریمانی، م. موسوی کوهپیر، "بررسی صنعت شیشه‌گیری در تل ملیان استان فارس بر اساس آنالیز PIXE"، پژوهش باستان‌سنجی، ۳ (۱)، ۴۷–۶۳، ۱۳۹۶.
- [۵]. ی. محمدی‌فر، "باستان‌شناسی و هنر اشکانی"، تهران: سمت، ۱۳۸۷.
- [۶]. م. جعفری‌زاده، آ. شیشه‌گر، "بررسی آثار شیشه‌ای اشکانی کاخ شاور"، فصلنامه مطالعات باستان‌شناسی، ۱۱ (۱)، ۳۵–۵۴، ۱۳۹۸.
- [۷]. س. ج. سیمپسون، "بررسی کلی شیشه ساسانی"، ترجمه؛ پارسا قاسمی، شیراز: سیوند، ۱۳۹۴.
- [۸]. ی. محمدی‌فر، ف. امینی، "باستان‌شناسی و هنر



- [29]. G. Cox, A. Pollard, "X-Ray Fluorescence Analysis of Ancient Glass: The Importance of Sample Preparation", *Archaeometry*, 19(1), pp. 45-54, 1977.
- [30]. S. Ichikawa, T. Matsumoto, T. Nakamura, "X-ray fluorescence determination using glass bead samples and synthetic calibration standards for reliable routine analyses of ancient pottery", *Analytical Methods*, 8(22), pp. 4452-4465, 2016.
- [31]. Sokaras, D., Karydas, A., Oikonomou, A., Zacharias, N., Beltsios, K., Kantarelou, V. (2009). Combined elemental analysis of ancient glass beads by means of ion beam, portable XRF, and EPMA techniques. *Analytical and bioanalytical chemistry*
- [32]. <https://www.britannica.com/topic/glass-properties-composition-and-industrial-production-234890>, Retrieved: 2/19/2021.
- I. J. McLaws, "Uses and specification of silica sand, Research Council of Alberta", Edmonton: Alberta, 1971.
- [33]. M. Khalifa, M. Hajji, H. Ezzaoula, "An efficient method combining thermal annealing and acid leaching for impurities removal from silica intended for photovoltaic application", *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 36(6), pp. 1097-1101, 2013.
- [34]. J. Henderson, "The Raw Materials of Early Glass Production", *Oxford J. of Archaeology*, 4 (3), pp. 177-190, 1985.
- [۳۵]. ف. شوشتریان، م. ح. آدابی، ع. صادقی، م. حسینی‌برزی، م. لطف‌پور، "کانی‌شناسی اولیه سازند ایلام بر اساس داده های ژئوشیمیایی در برش نمونه، تاق‌دیس پیون و مقطع تحت‌الارضی دانان-ا"، *رسوب‌شناسی*، ۲۷ (۴۴)، ۶۸-۳۹، ۱۳۹۰.
- [36]. K. Hellemans, S. Cagno, L. Bogana, K. Janssens, M. Mendera, "LA-ICP-MS labels early medieval Tuscan finds from Siena and Donoratico as late natron glass", *Journal of Archaeological Science: Reports*, Vol. 23, pp. 844-853, 2019.
- [37]. M. S. Tite, A. Shortland, Y. Maniatis, D. Kavoussanaki, S. A. Harris, "The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass", *Journal of Archaeological Science*, Vol. 33 (9), pp. 1284-1292, 2006.
- [۳۸]. ف. بابایی، ح. عسکری، ع. ملکی، ح. چهارسوقی امین، "غربالگری و ارزیابی اثرپذیری محیطی تجمع عناصر [۲۵]. س. رنگین، "ارزیابی تأثیر عوامل محیطی و اقتصادی-اجتماعی بر روند تخریب جنگل‌ها در استان ایلام (مطالعه موردی: سیروان- شیروان چرداول)"، دانشگاه ایلام، دانشکده کشاورزی، ۱۳۹۴.
- [۲۶]. ن. رمضانپایی، "بررسی قابلیت‌ها و موانع توسعه گردشگری روستاهای هدف گردشگری (مطالعه موردی: سراب‌کلان، زنجیره علیا و سنگ سفید استان ایلام)"، پایان نامه دوره کارشناسی ارشد، رشته مدیریت جهانگردی. موسسه آموزش عالی باختر ایلام، ۱۳۹۵.
- [۲۷]. ی. یوسفوند، "بررسی باستان‌شناختی شهرهای صدر اسلام در استان ایلام"، دانشگاه محقق اردبیلی. دانشکده ادبیات و علوم انسانی، ۱۳۸۹.
- [۲۸]. م. ج. خانزادی، "گمانه‌زنی به منظور مطالعات زمین باستان‌شناسی محوطه تاریخی سیروان، پایگاه پژوهشی شهر تاریخی سیروان"، ۱۳۹۸ (گزارش منتشر نشده).



آهن، روی، مس و منگنز در دانه نخود"، نویافته‌های نوین کشاورزی، سال ۴ (۱)، ۱۳-۲۶، ۱۳۸۸.

[39]. Y. Barkoudah, J. Henderson, "Plant Ashes from Syria and the Manufacture of Ancient Glass: Ethnographic and Scientific Aspects", *Journal of Glass Studies*, Vol. 48, pp. 297-321. 2006.

[۴۰]. مهندسین مشاور شرق‌آیند، "مطالعات خاکشناسی و پوشش گیاهی، سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی استان ایلام"، برنامه آمایش استان ایلام، ۱۳۹۷.

[۴۱]. ا. مقدس، "گیاهان مرتعی مورد استفاده شتر"، انتشارات معاونت امور دام وزارت جهاد کشاورزی، ۱۳۸۲.

Study of Chemical Composition of Glass Samples Belongs to Sirvan Historical Site, Ilam Province

Mohammad Javad Khanzadi¹, Somayeh Noghani^{2*}, Akbar Sharifinia³

¹ M.A in Archaeology, The Head of Sirvan Historical Heritage Site, Ilam

² Assistant Professor, Faculty of Conservation and Restoration, University of Art, Tehran

³ PhD in Archaeology

* s.noghani@art.ac.ir

Abstract: Sirvan historical site is located in Sarāb Kalān village in the northern area of Ilam province and according to experts and remains, belongs to Sasanian and Early-Islamic periods. The purpose of this research was to investigate the chemical compound of 10 glass fragments (mainly including parts of the body of the vessel) obtained from archaeological studies done for determining the domain and realm of this area, using XRF analytical method. Analysis and review of the results show that these samples have been classified in the group of alkaline glass (silica - soda - lime) and according to the ratio of their alkaline elements, plant ash has been used in the composition of raw materials to produce these glasses. The average weight percentage of silicon oxide is 60.97% and due to the amounts of aluminum and iron oxides, different sources of silica with low purity have been used in the production of these glasses. Observing variation in amounts of elements in glass lattice and lack of correlation between elements in general, strengthens the hypothesis of diversity and alteration in primary sources, time and/or the place of production. Also, a comparative study between these samples with the analytical results of glass artifacts belonging to the closest historical sites to Sirvan (Gouryeh and Jahangir Dome), indicates differences in the amount of their constituent elements, which may be due to differences in raw materials, techniques or manufacturing time.

Keywords: Sirvan Historical Site, Historical Glass, Soda-Lime Glasses, Elemental Analysis.

بررسی ابتدا به ساکن اثر خنثی کردن سطح بر ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی سطح (۰۰۱) پادپروسکایت $SbNSr_3$

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حمد ا... صالحی*، نرگس السادات موسوی نژاد؛ پیمان امیری

^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

* salehi_h@scu.ac.ir

چکیده:

در این مقاله ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی ترکیب $SbNSr_3$ در حالت سطح در راستای [۰۰۱] بلور و اثر خنثی کردن سطح بر ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی آن برای دو پایانه $SbSr$ و NSr_2 مورد بحث و بررسی قرار گرفت. محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی و روش شبه پتانسیل با امواج تخت انجام شد. جهت محاسبات پتانسیل تبدیلی همبستگی از تابعی هیبریدی HSE استفاده شد. محاسبات سطح با در نظر گرفتن ابرسلول‌های تتراگونال، شرایط مرزی دوره‌ای، میزان خلأ کافی و کمینه نیروهای وارد بر اتم‌ها انجام گرفت. نتایج محاسبات الکترونی نشان داد در سطح خنثی نشده برخلاف ماهیت نیم‌رسانایی حالت انبوهه ترکیب، حالت‌های الکترونی در مجاورت سطح فرمی مشاهده می‌شود. پیوندهای فعال سطح با جذب اتم‌های هیدروژن بر روی سطح، اشباع و حالت‌های الکترونی در نزدیکی سطح فرمی حذف شدند که به باز شدن گاف نواری در هر دو پایانه منجر شد. گاف نواری محاسبه شده برای پایانه‌های $SbSr$ و NSr_2 به ترتیب ۰٫۸۰۸ و ۱٫۰۲۹ الکترون ولت به دست آمد. ویژگی‌های اپتیکی سطح $SbNSr_3$ در دو حالت خنثی نشده و خنثی شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد در هر دو پایانه، خنثی کردن سطح که باعث از بین رفتن حالت‌های الکترونی سطح می‌شود، به افزایش گاف اپتیکی منجر می‌شود. گاف اپتیکی محاسبه شده در هر دو حالت سطح خنثی نشده و خنثی شده برای نور فرودی عمود بر سطح (Z) بزرگ‌تر از راستای موازی با سطح (X) به دست آمد. در توافقی با نتایج الکترونی گاف اپتیکی پایانه $SbSr$ کم‌تر از پایانه NSr_2 محاسبه شد. همچنین مشاهده شد با خنثی کردن سطح ثابت دی‌الکتریک استاتیک در هر دو پایانه کاهش می‌یابد و در راستای Z کم‌تر از راستای X است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۷ آبان ۱۳۹۹

پذیرش: ۸ آذر ۱۴۰۰

صفحه ۲۲ تا صفحه ۳۶

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

نظریه تابعی چگالی، $SbNSr_3$ ، ساختار سطح، خنثی کردن سطح، ویژگی‌های الکترونی، ویژگی‌های اپتیکی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.11.4

DOR:

کاتیون آن‌ها تغییر کرده است [۱]. در واقع پادپروسکایت‌ها گروهی از ترکیبات هم‌شکل با فرمول عمومی ABX_3 هستند که در حالت ایده‌آل دارای شکل مکعبی می‌باشند. در این ترکیبات A، آنیون بزرگ‌تر، به صورت دوازده‌تایی و B، آنیون

۱- مقدمه

مواد پادپروسکایت ترکیبات غیرآلی هستند که ساختاری مشابه پروسکایت‌ها دارند با این تفاوت که موقعیت آنیون و



کوچک‌تر، به صورت شش‌تایی در همسایگی با کاتیون‌های X قرار دارند. هر یک از اتم‌های X به وسیله دو آنیون در موقعیت B و چهار آنیون در موقعیت A احاطه شده‌اند. ترکیبات پادپروسکایت به واسطه خواص متنوع و منحصر به فردشان مورد توجه می‌باشند. این ترکیبات دارای طیف وسیعی از گاف نواری هستند که با توجه به ترکیب شیمیایی‌شان، خواص متنوع فیزیکی از نیم‌رسانایی تا مغناطیسی و ابررسانایی را دارا هستند [۲-۵]. این مزیت به کاربرد آن‌ها در حوزه وسیعی از فناوری منجر شده است [۸-۶]. در این بین نیتrideهای سه‌تایی با پایه استرانسیوم (BiNSr_3 و SbNSr_3) به صورت نظری، خواص ترموالکتریکی قابل توجهی از خود نشان دادند که می‌توان آن‌ها را به عنوان گزینه‌ای برای مولدهای ترموالکتریکی در نظر گرفت [۹]. همچنین بررسی ویژگی‌های اپتیکی این ترکیبات نشان داد می‌تواند به عنوان محافظ در برابر اشعه فرابنفش مفید باشند [۱۰]. ترکیب SbNSr_3 با گروه فضایی $\text{pm}3\text{m}$ (221) برای اولین بار توسط گبلر^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۴ سنتز و برخی از ویژگی‌های فیزیکی آن از قبیل پارامتر شبکه و گاف اپتیکی اندازه‌گیری و به ترتیب برابر با ۵/۱۷ آنگستروم و ۱/۱۵ الکترون ولت گزارش شد. همچنین با اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی و پذیرفتاری مغناطیسی نشان دادند که ترکیب مورد نظر یک نیم‌رسانای دیامغناطیس می‌باشد [۱۱]. ویژگی‌های ساختاری، الکترونی، اپتیکی و ترموالکتریکی این ترکیب در حالت انبوه به صورت نظری مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴-۱۲، ۱۰-۹]. نانوسطوح با خصوصیات فیزیکی فراوان کاربردهای گسترده‌تری

نسبت به حالت انبوه دارند، اما به دلیل پیچیدگی و سختی در محاسبات توجه کمی به آن شده است. به ویژه در مطالعه نظری سطوح نیم‌رساناها وجود پیوندهای آویزان فعال سطح می‌تواند منجر به حالت‌های الکترونی در مجاورت سطح فرمی شود که ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی سطح و در نتیجه کاربردهای مختلف آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۶-۱۵]. در حقیقت به واسطه وجود پیوندهای آویزان (پیوندهای نیمه‌پر) در سطح، حالت‌های الکترونی در محدوده گاف نواری مشاهده می‌شود که به ماهیت فلزی سطح منجر می‌شود. به عبارت دیگر این پیوندهای آویزان می‌توانند انرژی گاف نواری ماده را تحت تأثیر قرار داده و بر خصوصیات آن به عنوان یک نیم‌رسانا تأثیر بگذارند.

در بررسی‌های نظری محاسبه گاف نواری دقیق برای کاربرد مؤثر آن‌ها از جمله در کاربردهای اپتیکی از اهمیت بسیاری برخوردار است. از این رو، خنثی کردن پیوندهای آویزان سطح در تحقیقات نظری نانو ساختارهای نیم‌رسانا بسیار مهم است. در عمل این پیوندهای آویزان فعال از طریق جذب اتم‌های مختلف محیط و یا بازسازی سطح اشباع می‌شوند [۱۷]. تاکنون نتایج محاسبات ویژگی‌های سطح پادپروسکایت‌های مختلفی ارائه شده است [۲۰-۱۸] اما ویژگی‌های ترکیب SbNSr_3 در حالت سطح مورد بررسی قرار نگرفته است. در این پژوهش به مطالعه ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی سطح پادپروسکایت SbNSr_3 در راستای [۰۰۱] بلور پرداخته می‌شود. همچنین اثر خنثی کردن پیوندهای آویزان بر ویژگی‌های سطح از طریق جذب اتم‌های هیدروژن بر

^۱gäbler

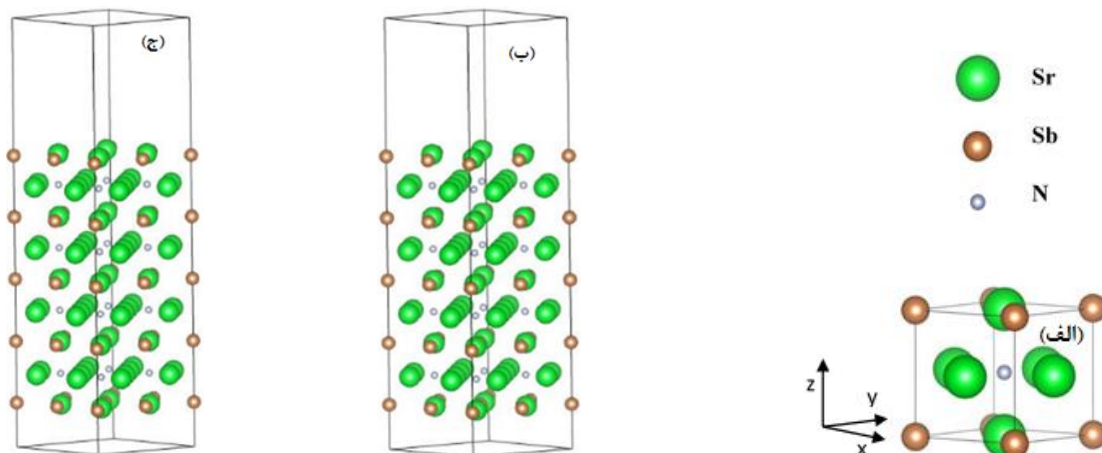


روی آن نیز بررسی می‌شود. لازم به توضیح است که بخشی از نتایج الکترونی این پژوهش در مقاله‌ای در مجله *physics and chemistry of solids* توسط نویسندگان این مقاله به چاپ رسیده است [۲۱] که به دلیل وابستگی ویژگی‌های اپتیکی به خصوصیات الکترونی مواد در این مقاله آورده شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

برای بررسی ویژگی‌های سطح $SbNSr_3$ در راستای (۰۰۱) بلور از مدل ابریاخته استفاده شد. بدین صورت که با در نظر گرفتن یک بره با ضخامت مناسب و خلأ به اندازه کافی بزرگ در امتداد جهت عمود بر سامانه مورد نظر، ابریاخته ساخته می‌شود. در واقع برای شبیه‌سازی سطح آزاد یک بلور، تناوب بلور در راستای عمود بر سطح مورد نظر شکسته می‌شود. از این رو جهت شبیه‌سازی سطح (۰۰۱) $SbNSr_3$ ، تقارن انتقالی در امتداد محور z شکسته شده و به منظور جلوگیری از برهم‌کنش بین اتم‌های بره‌های سطحی مجاور،

ضخامتی از خلأ در این راستا (راستای Z) در نظر گرفته شد. ساختار سطح $SbNSr_3$ متشکل از لایه‌های متناوب $SbSr$ و NSr_2 در امتداد [۰۰۱] است. دو نوع بره سطح $SbNSr_3$ در تقارن $P4/mmm$ مورد بررسی قرار گرفت که با نام پایانه $SbSr$ و پایانه NSr_2 مشخص شده‌اند. بره سطح با پایانه $SbSr$ در هر دو طرف به لایه‌ای شامل اتم‌های Sb و Sr خاتمه می‌یابد و پایانه NSr_2 ، بره سطح خاتمه یافته به لایه‌ای با اتم‌های N و Sr می‌باشد. محاسبات ما نشان داد برای بررسی آثار سطح، بره‌ای با ضخامت ۹ لایه اتمی مناسب است. بره شامل ۹ لایه اتمی تقارن آینه‌ای نسبت به مرکز بره را حفظ می‌کند [۲۲-۲۳]. برای جلوگیری از برهم‌کنش بین اتم‌های بره‌های متوالی، از خلأ به ضخامت ۱۵ آنگستروم استفاده شد که محاسبات نشان داد فاصله خلأ ۱۵ آنگستروم برای بررسی سطح $SbNSr_3$ مناسب است. در شکل ۱ ساختار انبوهه $SbNSr_3$ و بره‌ها با پایانه‌های $SbSr$ و NSr_2 نشان داده شده‌اند.



شکل ۱- (الف) حالت انبوهه ترکیب پادپروسکایت $SbNSr_3$ با ساختار مکعبی و با گروه فضایی $pm3m$ (۲۲۱) و (ب) ساختار سطح ترکیب $SbNSr_3$ با پایانه $SbSr$ و (ج) NSr_2



اتمها مجاز به جابه‌جایی در تمام جهتها هستند. موقعیت‌های اتمی بهینه با کمینه‌کردن نیروهای بین تمام یون‌ها تا کم‌تر از ۳ mRy/a.u به دست آمدند. از آن‌جا که وجود پیوندهای آویزان در سطح باعث ایجاد حالت‌های الکترونی سطحی پیرامون سطح فرمی می‌شود، برای حذف این حالت‌های الکترونی از فرآیند خنثی کردن سطح توسط اتم‌های هیدروژن استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- واهلش ساختار سطح

در محاسبات واهلش ساختار، با بهینه‌سازی موقعیت‌های اتمی نیروی وارد بر اتم‌ها کمینه شده و پس از اتمام فرآیند واهلش، سامانه به کم‌ترین انرژی خود می‌رسد که در این هنگام می‌توان ویژگی‌های مورد نظر سامانه را استخراج کرد. بنابراین در شبیه‌سازی ساختار سطح در راستای [۰۰۱]، ابتدا بره ساخته شده واهلش داده شد. در این محاسبات بهینه‌سازی مختصات اتمی از طریق کمینه‌سازی نیروی کل تا ۳ mRy/a.u انجام شد. بعد از انجام فرآیند واهلش مشاهده شد اتم‌ها در راستای Z جابه‌جا شدند که این جابه‌جایی در مورد اتم‌های سطحی قابل توجه و جابه‌جایی اتم‌های لایه‌های درونی سطح ناچیز بود. نتایج حاصل از واهلش سطح برای هر دو نوع پایانه SbSr و NSr₂ در جدول ۱ آورده شده است. جابه‌جایی اتم‌های i امین لایه از سطح با Δz_i نمایش داده شده است که با رابطه زیر قابل محاسبه می‌باشد [۳۳]:

$$\Delta z_i = \frac{z_i - z_{i,bulk}}{a} \times 100\% \quad (1)$$

در رابطه فوق z_i و $z_{i,bulk}$ بیانگر مختصه Z اتم مورد نظر در i امین لایه از بره سطح به ترتیب بعد و قبل از واهلش هستند.

محاسبات بر اساس اصول اولیه و با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو که بر پایه روش شبه پتانسیل با امواج تخت می‌باشد، انجام گرفته است [۲۴-۲۵]. در این محاسبات از شبه پتانسیل‌های نوع بار پایسته [۲۶] استفاده می‌شود. الکترون‌های ظرفیت برای اتم‌های N, Sb, Sr به صورت $Sr: 4s^2 4p^6 5s^2$ و $N: 2s^2 2p^3$, $Sb: 5s^2 5p^3$ شدند. برای دقت بیشتر در محاسبات سطح ابتدا ترکیب $SbNSr^3$ به لحاظ ساختاری و الکترونی در حالت انبوهه بررسی شد. در محاسبات انبوهه، تقریب‌های متدوال چگالی موضعی LDA [۲۷] و شیب تعمیم یافته GGA [۲۸] به علاوه تابعی هیبریدی HSE [۲۹-۳۱] به کار برده شدند. پارامتر شبکه محاسبه شده توسط تقریب‌های LDA, GGA و تابعی هیبریدی HSE به ترتیب ۴/۹۷۹، ۵/۱۳۱ و ۵/۱۸۴ آنگستروم محاسبه شد. همچنین گاف نواری به دست آمده از محاسبات تقریب‌های LDA, GGA و تابعی HSE به ترتیب ۰/۱۶۳، ۰/۳۲۰ و ۱/۱۷ الکترون ولت می‌باشد. بنابراین با توجه به این که مقادیر تجربی پارامتر شبکه و گاف نواری برابر با ۵/۱۷ Å و ۱/۱۵ eV گزارش شدند [۱۱] و نتایج حاصل از تابعی هیبریدی HSE نسبت به دیگر تقریب‌ها بهترین توافق را با مقادیر تجربی داشتند، در بررسی ویژگی‌های سطح کلیه محاسبات با تابعی HSE انجام شد. انرژی قطع بهینه تابع موج نیز ۷۰ Ry محاسبه شد. نقاط بهینه K بر پایه مدل مونخورست-پک [۳۲] و با توجه به این که در سطح شبیه‌سازی شده خلاً در راستای محور z اعمال می‌شود به صورت شبکه ۱ × ۶ × ۶ انتخاب شد. محاسبات واهلش ساختار بره‌های سطحی با ثابت در نظر گرفتن پارامتر شبکه در صفحه xy انجام می‌شود در حالی که



در مورد جهت جابه‌جایی اتم‌های سطحی گزارش شده است [۳۶-۳۷، ۳۴]. به عنوان مثال مشابه با نتایج محاسبات ما، بلال^۱ و همکاران در بررسی سطح پادپروسکایت Sr_3SnO مشاهده کردند در نتیجه واهلش سطح، کاتیون‌ها و آنیون‌های سطحی به ترتیب به سمت داخل و خارج از سطح جابه‌جا می‌شوند [۳۶]. همان‌گونه از جدول ۱ مشاهده می‌شود در هر دو پایانه بیش‌ترین جابه‌جایی مربوط به اتم‌های لایه سطحی است. در لایه سطحی پایانه $SbSr$ جابه‌جایی اتم Sb نسبت به اتم Sr و در پایانه NSr_2 جابه‌جایی اتم N نسبت به اتم‌های Sr بیش‌تر است.

جدول ۱- جابه‌جایی، Δz اتم‌های ۴ لایه بیرونی از بره سطحی با دو پایانه $SbSr$ و NSr_2

پایانه	آمین لایه	اتم	Δz %
$SbSr$	۱	Sb Sr	-۳،۴۴ ۱،۷۶
	۲	N Sr	۱،۷۷ ۰،۵۶
	۳	Sb Sr	-۰،۹۷ ۰،۰۹
	۴	N Sr	۰،۲۰ ۰،۰۵
NSr_2	۱	N Sr	-۲،۰۷ ۰،۶۶
	۲	Sb Sr	۱،۰۷ ۰،۰۹
	۳	N Sr	-۰،۳۵ ۰،۰۰
	۴	Sb Sr	۰،۰۵ ۰،۰۱

پارامتر شبکه بهینه انبوهه با a نمایش داده شده است. مقادیر محاسبه شده جابه‌جایی‌های اتمی ۴ لایه بالایی سطح در جدول ۱ ارائه شده است. به دلیل از بین رفتن تقارن بلور و وجود پیوندهای آویزان سطح، موقعیت اتم‌های Sb ، N و Sr نسبت به جایگاه‌شان در یک بلور کامل تغییر می‌کند. در حقیقت بعد از برش بلور، اتم‌های لایه سطحی برخی از پیوندهای خود را از دست داده و سامانه از حالت تعادلی خود خارج و ناپایدار می‌شود. اتم‌های لایه سطحی برای رسیدن به پایدارترین حالت، جابه‌جا شده و هم‌چنین بر موقعیت اتم‌های نزدیک به لایه سطحی نیز تأثیر می‌گذارند. بنابراین بیش‌ترین جابه‌جایی اتم‌ها مربوط به اتم‌های لایه سطحی و نزدیک سطح می‌باشد و با نزدیک شدن به لایه مرکزی جابه‌جایی اتم‌ها کاهش و در لایه مرکزی به صفر می‌رسد. علامت‌های مثبت و منفی در جدول ۱ نشان‌دهنده جابه‌جایی اتم‌ها به سمت خارج و داخل بره سطح می‌باشند.

مشاهده می‌شود که در هر دو پایانه کاتیون‌ها و آنیون‌های لایه سطحی به ترتیب به سمت خارج و درون بره سطح جابه‌جا شده‌اند. اگرچه با توجه به قطبش‌پذیری بیش‌تر آنیون‌ها انتظار داریم رفتاری عکس مشاهده شود [۳۴] اما قطبش‌پذیری یون‌ها در جامدات متفاوت از قطبش‌پذیری یون‌ها در حالت گازی است و به ماهیت محیط بلور بستگی دارد. بنابراین قانون مربوط به جهت جابه‌جایی اتم‌های سطح بر اساس قطبش‌پذیری یونی می‌تواند برای سامانه‌هایی که قطبش‌پذیری آنیونی و کاتیونی مشابهی را نشان می‌دهند، پیچیده باشد [۳۵] علاوه بر این تاکنون استثنائات دیگری نیز

^۱ Bilal



در حالت سطح به واسطه وجود پیوندهای آویزان اتم‌های سطحی، در ناحیه گاف نواری حالت‌های الکترونی مشاهده می‌شوند. از آن‌جا که وجود این حالت‌های الکترونی بر ویژگی‌های الکترونی، اپتیکی و بنابراین کاربردهای مواد تأثیر می‌گذارد شایسته است روش‌هایی برای از بین بردن حالت‌های سطح مورد بررسی قرار گیرد. یکی از روش‌های حذف حالت‌های سطحی، خنثی کردن سطح از طریق جذب اتم‌های هیدروژن بر روی سطح می‌باشد که در این پژوهش از این روش استفاده شده است. لازم به ذکر است در این مقاله نتایج محاسبات سطح قبل و بعد از خنثی کردن سطح با اتم‌های هیدروژن به ترتیب با عنوان حالت خنثی نشده و خنثی شده مشخص شده است. چگالی حالت‌های الکترونی کل سطح بعد از خنثی شدن توسط اتم‌های هیدروژن (سطح خنثی شده) برای هر دو پایانه NSr_2 و SbSr محاسبه و در شکل ۳ نشان داده شده است.

با جذب اتم‌های هیدروژن بر روی سطح در هر دو پایانه حالت‌های سطح از بین رفته و گاف نواری باز می‌شود. گاف نواری پایانه‌های SbSr و NSr_2 به ترتیب ۰/۸۰۸ و ۱/۰۲۹ الکترون‌ولت محاسبه شد که همان‌طور مشاهده می‌شود گاف نواری سطح با پایانه SbSr کم‌تر از پایانه NSr_2 می‌باشد. چگالی حالت‌های الکترونی جزئی اتم‌های پنج لایه بالایی سطح در حالت خنثی شده و خنثی نشده هر دو نوع پایانه در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده است. از شکل ۴ الف مشاهده می‌شود قبل از خنثی‌سازی سطح با پایانه SbSr ، بیش‌ترین سهم حالت‌های الکترونی در محدوده

جابه‌جایی‌های اتمی ناشی از واهلش ساختاری باعث تغییر در فاصله بین لایه‌های سطح می‌شوند. تغییرات فاصله بین لایه‌ها Δd_{ij} (i و j شماره لایه‌های مورد نظر را نشان می‌دهند)، مطابق با روش گوتوفسکی^۱ [۳۶]، محاسبه و در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای هر دو پایانه SbSr و NSr_2 مقدار Δd_{12} به دست آمده، منفی است که نشان‌دهنده این است فاصله بین لایه اول (لایه سطحی) و لایه دوم نسبت به انبوهه کاهش یافته است. فاصله بین لایه‌های دوم و سوم Δd_{23} و لایه‌های سوم و چهارم Δd_{34} در مقایسه با انبوهه SbNSr_3 به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. همان‌گونه که انتظار می‌رود تغییرات فاصله بین لایه‌های سطح نسبت به انبوهه به صورت تناوبی کاهش و افزایش یافته است. هم‌چنین مشاهده می‌شود با نفوذ به مرکز سطح، اندازه تغییر فاصله بین لایه‌ها کوچک‌تر می‌شود.

جدول ۲- تغییرات نسبی فاصله بین لایه‌های سطوح با دو پایانه NSr_2 و SbSr

پایانه	$\Delta d_{12} \%$	$\Delta d_{23} \%$	$\Delta d_{34} \%$
SbSr-	-۴/۰۰۷	+۱/۵۳۹	-۱/۱۲۴
NSr_2-	-۴/۰۲۷	+۱/۵۰۸	-۰/۴۰۹

۳-۲- اثر خنثی کردن سطح بر ویژگی‌های الکترونی سطح ترکیب SbNSr_3

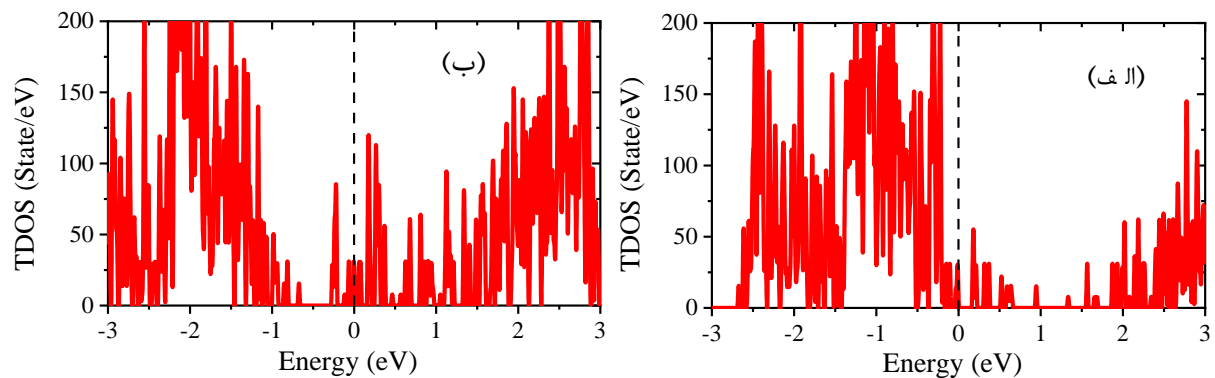
برای بررسی ویژگی‌های الکترونی پادپروسکایت SbNSr_3 در حالت سطح، چگالی حالت‌های الکترونی کل برای هر دو پایانه NSr_2 و SbSr محاسبه و در شکل ۲ ارائه شده است. محاسبات نشان داد که برخلاف ماهیت نیم‌رسانایی حالت انبوهه ترکیب،

^۱ Gutowski

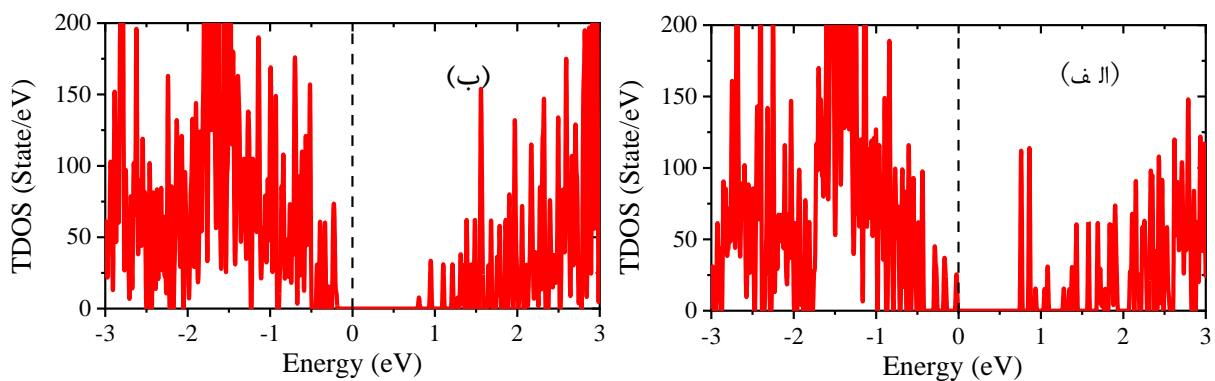


بین رفته و گاف نواری به باز می‌شود. چگالی حالت‌های الکترونی جزئی ۵ لایه بالایی سطح با پایانه NSr2 قبل و بعد از خنثی‌سازی به ترتیب در شکل ۵ الف و ۵ ب ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در این نوع پایانه نیز حالت‌های سطحی ایجاد شده در محدوده گاف نواری ناشی از اربیتال p اتم‌های N و Sb لایه‌های سطحی و زیر سطحی و نیز اربیتال s اتم‌های Sr لایه سطحی می‌باشند. سهم اتم‌های N و Sb لایه‌های سطحی و زیر سطحی در حالت‌های الکترونی سطحی کم‌تر از پایانه SbSr است در حالی که اتم‌های Sr سطحی سهم بیشتری نسبت به پایانه SbSr در حالت‌های سطحی نشان دادند

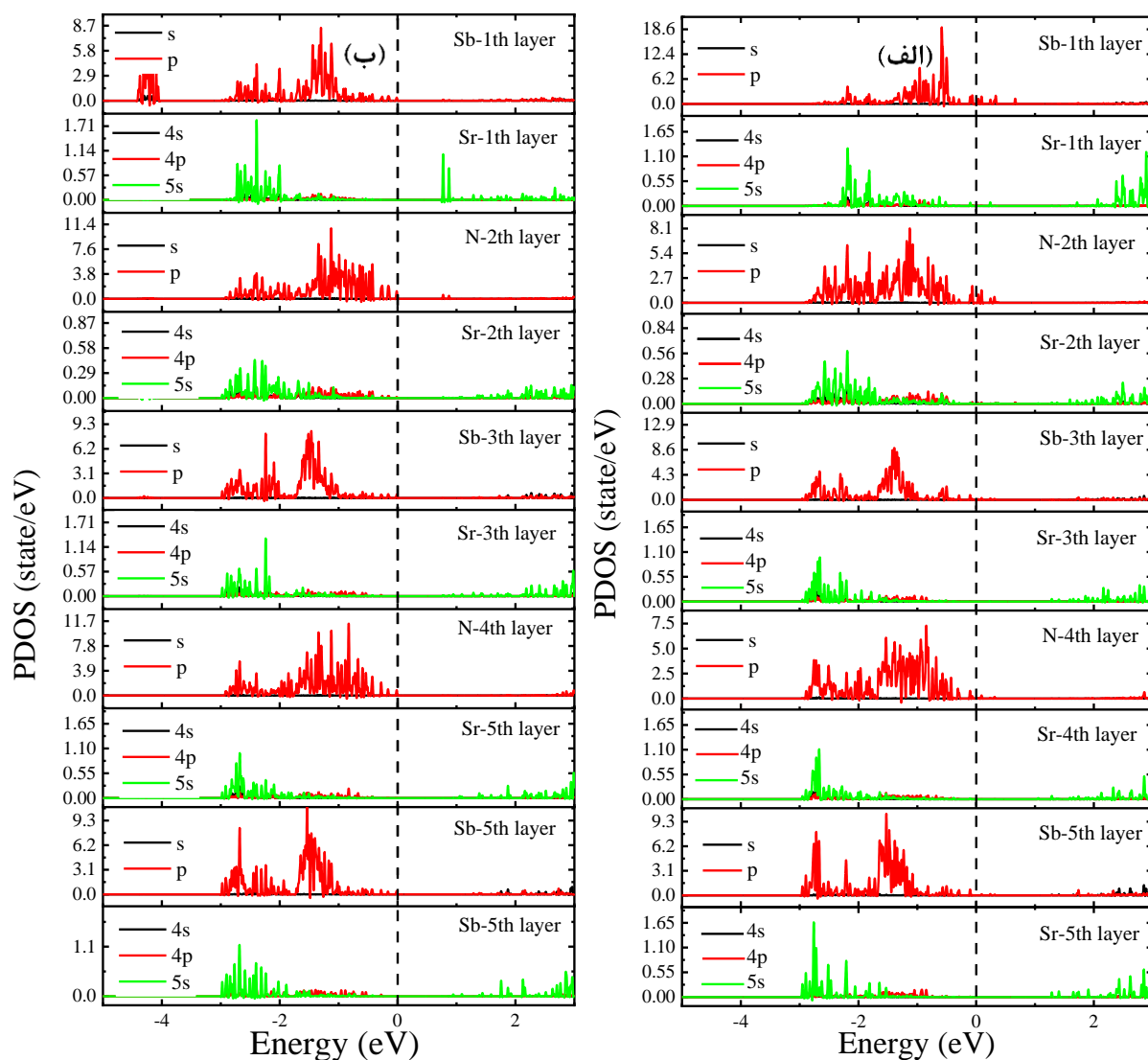
گاف نواری مربوط به اربیتال p اتم‌های Sb و N به ترتیب در لایه‌های سطحی و زیر سطحی می‌باشد. با نفوذ به عمق سطح این آثار کم می‌شود تا جایی که اتم‌های موجود در لایه مرکزی هیچ سهمی در حالات الکترونی محدوده گاف نواری نشان نمی‌دهند. هم چنین اتم‌های Sr موجود در لایه سطحی سهم ناچیزی در حالت‌های الکترونی سطحی دارند که مربوط به اربیتال 5s این اتم می‌باشد. شکل ۴ ب چگالی حالت‌های الکترونی ناشی از اتم‌های پنج لایه بالایی سطح را بعد از خنثی‌سازی با اتم‌های هیدروژن نمایش می‌دهد. مشاهده می‌شود با خنثی‌سازی سطح حالت‌های سطحی از



شکل ۲- چگالی حالت‌های کل الکترونی سطح با پایانه‌های (الف) SbSr و (ب) NSr₂



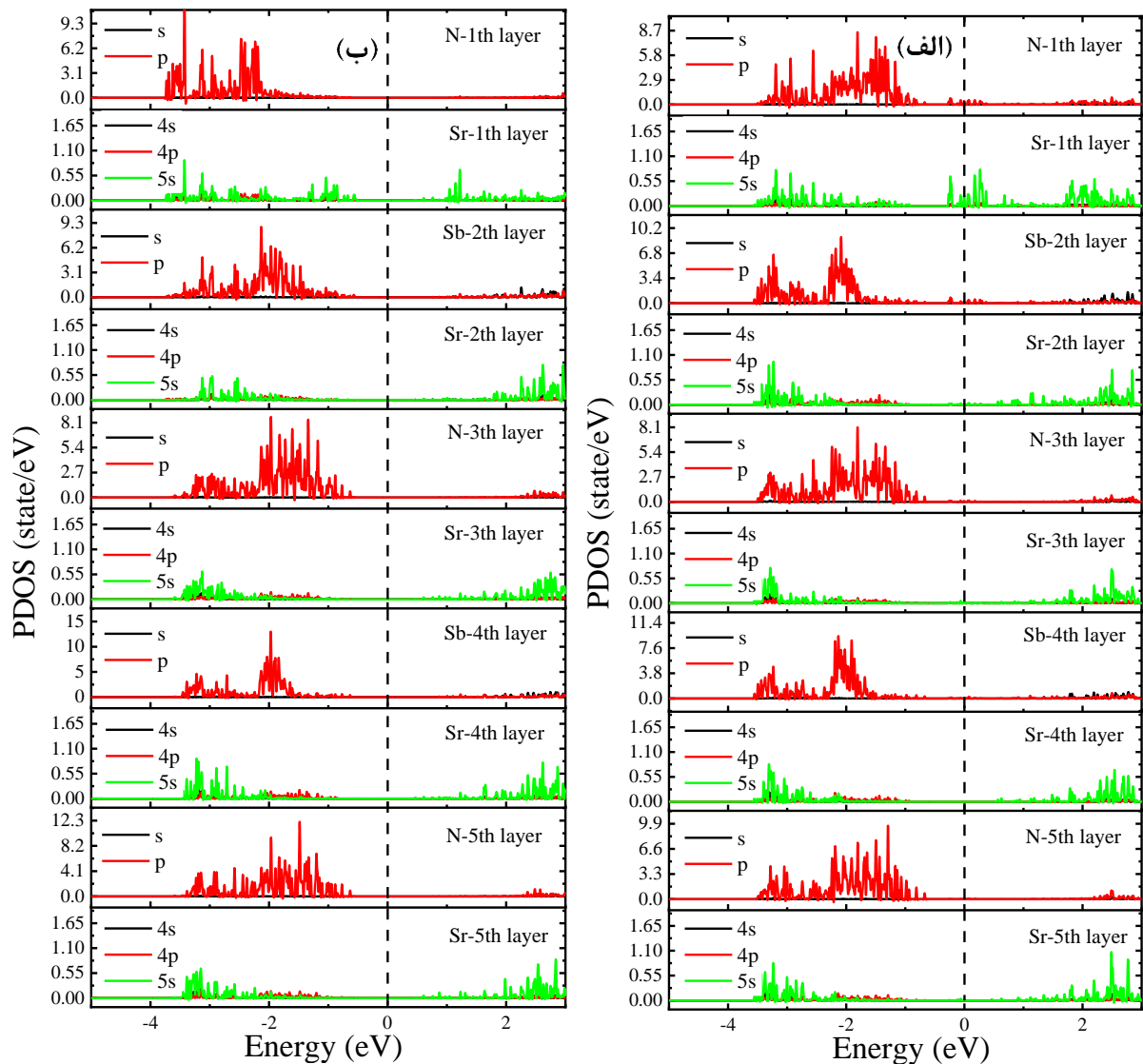
شکل ۳- چگالی حالت‌های کل الکترونی سطح خنثی‌شده توسط اتم‌های هیدروژن با پایانه‌های (الف) SbSr و (ب) NSr₂



شکل ۴- چگالی حالت‌های جزئی الکترونی ۵ لایه بالایی سطح (الف) خنثی نشده و (ب) خنثی شده توسط اتم‌های هیدروژن با پایانه SbSr

تاکنون هیچ پژوهشی بر روی ویژگی‌های سطح پادپروسکایت $SbNSr_3$ انجام نشده است. به طور مشابه نتایج محاسبات یانگ و همکاران بر روی سطح ترکیب پادپروسکایت $KMgF_3$ نشان داد گاف نواری سطح با پایانه KF کم‌تر از پایانه MgF_2 است [۳۸].

با جذب اتم‌های هیدروژن بر روی سطح با پایانه NSr_2 ، مشاهده می‌شود که حالت‌های سطحی ایجاد شده ناشی از اتم‌های لایه‌های سطحی و زیر سطحی از بین رفته و سطح خنثی شده دارای گاف نواری است. همان گونه که گفته شد گاف نواری سطح با پایانه SbSr کم‌تر از پایانه NSr_2 به دست آمد.



شکل ۵- چگالی حالت‌های جزئی الکترونی ۵ لایه بالای سطح (الف) خنثی نشده و (ب) خنثی شده توسط اتم‌های هیدروژن با پایانه NSr₂

۳-۳- اثر خنثی کردن سطح بر ویژگی‌های اپتیکی سطح ترکیب SbNSr₃

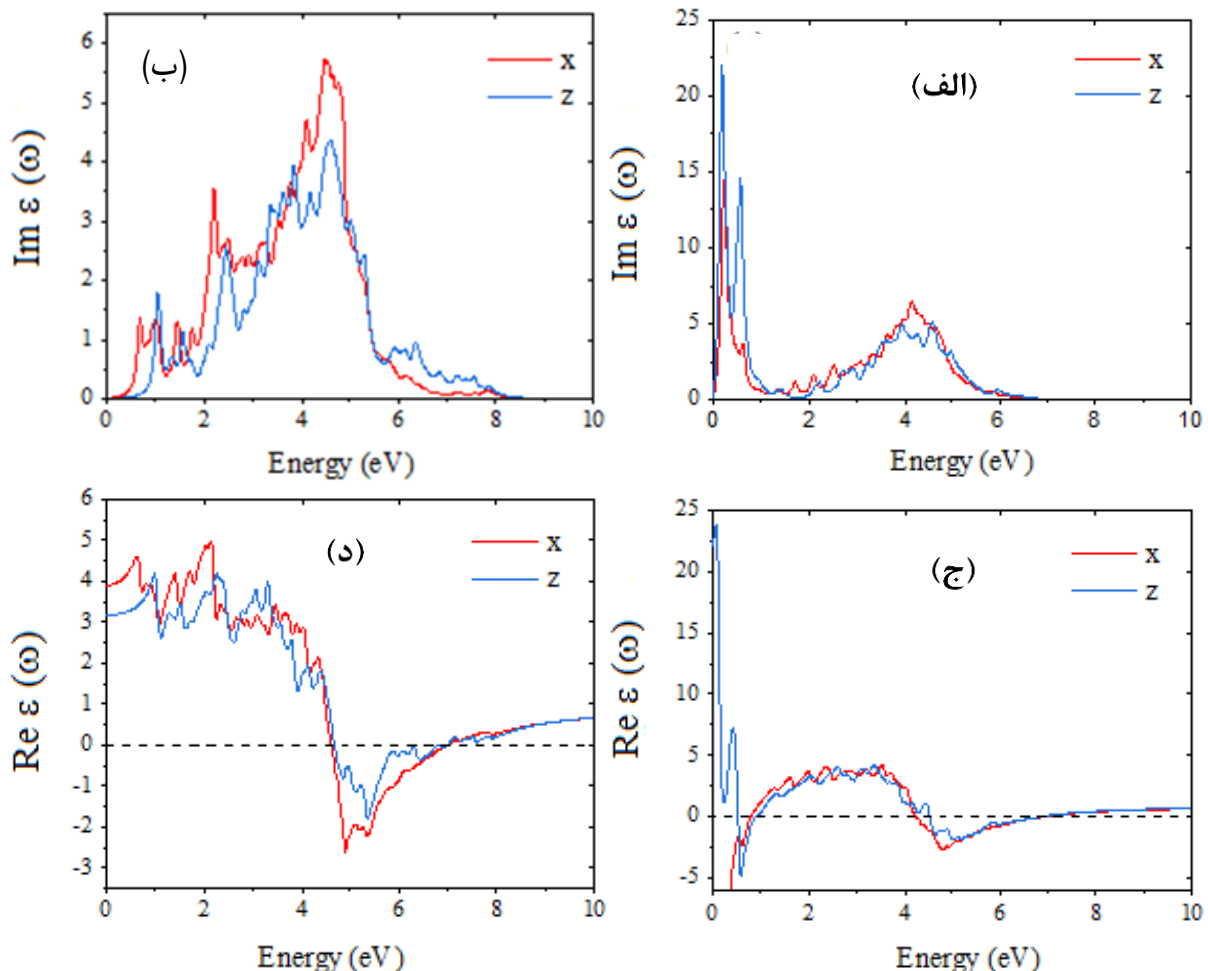
کوچک به کار می‌رود. گذارهای بین نواری به دو نوع گذارهای مستقیم و غیرمستقیم تقسیم می‌شوند. برای محاسبه خواص اپتیکی از گذارهای بین نواری غیرمستقیم که سهم کوچکی در ویژگی‌های نوری مواد دارند و در برگیرنده پراکندگی‌های فونونی (جذب و گسیل) می‌باشند، صرف نظر می‌کنیم [۴۰]. در ساختار سطح، تقارن مکعبی ترکیب از بین رفته و همان‌گونه که در شکل ۱ قابل مشاهده

ویژگی‌های اپتیکی مواد با تابع دی‌الکتریک $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ توصیف می‌شوند که دارای دو بخش حقیقی $\epsilon_1(\omega)$ و موهومی $\epsilon_2(\omega)$ است [۳۹]. این تابع دارای دو سهم گذارهای درون نواری و بین نواری است که سهم درون نواری برای فلزات، نیم‌فلزات و نیم‌رساناهای با گاف نواری



نشده با پایانه $SbSr$ را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود در انرژی‌های پایین تابع دی‌الکتریک با شیب تندی افزایش می‌یابد که در مورد راستای z شیب و اندازه قله بزرگ‌تر است. در محدوده ۱ تا ۵ الکترون ولت اندازه قله‌ها برای راستای x نور فرودی بزرگ‌تر می‌باشد. بعد از آن و در انرژی‌های بالاتر بخش موهومی تابع دی‌الکتریک هر دو راستا تقریباً برابر می‌شود. مشاهده می‌شود سطح خنثی نشده رفتاری مانند ترکیبات فلزی نشان داده و در هر دو راستا فاقد گاف اپتیکی است.

است تقارن تترگونال پیدا می‌کند. در این تقارن ویژگی‌های اپتیکی در راستای x و y یکسان و در راستای z متفاوت خواهند بود. بنابراین ویژگی‌های اپتیکی را برای نور فرودی قطبیده عمود بر سطح (z) و موازی با سطح (x) بررسی می‌کنیم. دو بخش حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک سطح در دو حالت خنثی نشده و خنثی شده برای پایانه‌های $SbSr$ و NSr_2 به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ آورده شده است. شکل ۶ الف بخش موهومی تابع دی‌الکتریک سطح خنثی



شکل ۶- (الف) بخش موهومی تابع دی‌الکتریک سطح خنثی نشده، (ب) خنثی شده، (ج) بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک سطح خنثی نشده، و (د) خنثی شده با پایانه $SbSr$



راستای x و 0.676 و 1.021 الکترون ولت در راستای z به دست آمد. مشاهده می‌شود در هر دو حالت گاف اپتیکی راستای z بزرگ‌تر از راستای x است. هم‌چنین مشاهده می‌شود در انرژی‌های بالا بخش موهمی تابع دی‌الکتریک قبل و بعد از خنثی‌سازی سطح رفتار تقریباً مشابهی دارد. شکل‌های ۷ ج و ۷ د بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک را نشان می‌دهند. همان‌گونه که از شکل پیداست ثابت دی‌الکتریک استاتیک سطح با پایانه NSr_2 بعد از خنثی شدن سطح در هر دو راستا کاهش پیدا می‌کند. ثابت دی‌الکتریک استاتیک قبل و بعد از خنثی کردن سطح به ترتیب به صورت 4.338 و 3.703 در راستای x و 3.912 و 3.431 در راستای z است. در هر دو حالت پایانه NSr_2 ثابت دی‌الکتریک استاتیک در راستای x بزرگ‌تر از راستای z می‌باشد. هم‌چنین مشاهده می‌شود پهنای بازه انرژی که در آن بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک دارای مقادیر منفی است در راستای z بیش‌تر از راستای x است که با خنثی کردن سطح برای هر دو راستا برابر می‌شود.

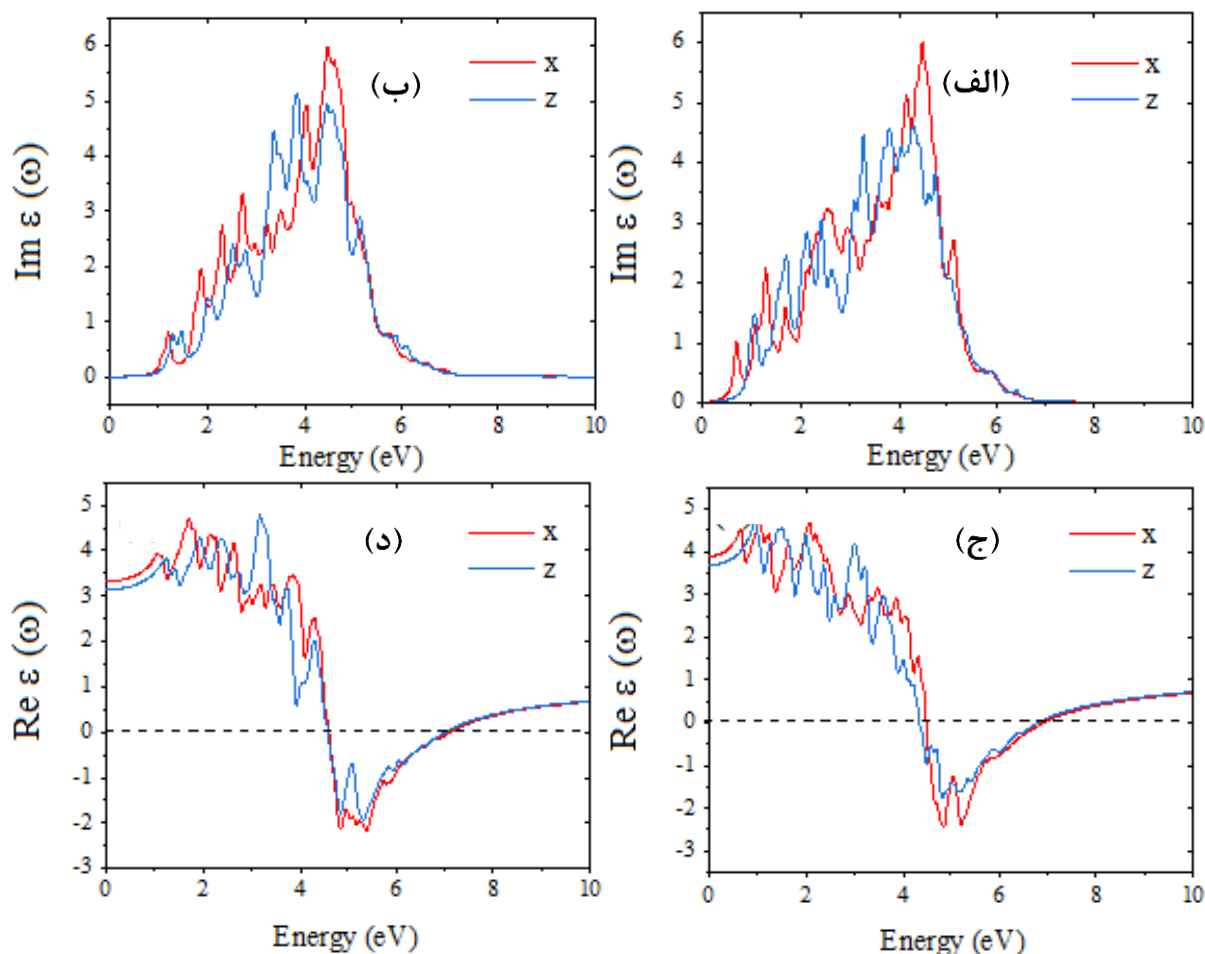
۴- نتیجه‌گیری

محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از روش شبه پتانسیل بر پایه امواج تخت انجام شد. ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی سطح ترکیب $SbNSr_3$ در راستای [۰۰۱] بلور و اثر خنثی کردن سطح بر آن برای دو پایانه $SbSr$ و NSr_2 بررسی شد. با توجه به این که در بین تقریب‌های LDA، GGA و تابعی هیبریدی HSE، نتایج محاسبات ساختاری و الکترونی انبوهه ترکیب با استفاده از تابعی HSE توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی داشت، پتانسیل تبدیلی همبستگی در محاسبات سطح با استفاده از تابعی HSE تعیین شد.

در شکل ۶ ب مشاهده می‌شود که با خنثی شدن پایانه $SbSr$ سطح، گاف اپتیکی راستای x و z به ترتیب برابر با 0.646 و 0.736 الکترون ولت محاسبه شدند. تغییرات بخش موهمی تابع دی‌الکتریک نسبت به سطح خنثی نشده برای هر دو راستا در انرژی‌های کم آرام و اولین قله به سمت انرژی‌های بیش‌تر جابه‌جا می‌شود. هم‌چنین اندازه اولین قله در هر دو راستا نسبت به سطح خنثی نشده کاهش می‌یابد. همان‌گونه که در شکل ۶ ج نشان داده شده است، قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک سطح خنثی نشده برای هر دو راستای نور فرودی در دو محدوده انرژی دارای مقادیر منفی است که در این نواحی موج الکترومغناطیس منتشر نمی‌شود و عمده فرایندها مربوط به جذب و بازتاب است. مشاهده می‌شود پهنای این نواحی برای راستای x بیش‌تر می‌باشد. طیف قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک سطح خنثی شده در یک بازه انرژی دارای مقادیر منفی است که برای هر دو راستا یکسان است.

هنگامی که قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک منفی می‌شود ماده رفتار فلزی از خود نشان می‌دهد و در مقابل نور فرودی کدر خواهد بود که با از بین رفتن حالت‌های سطحی به واسطه جذب اتم هیدروژن بر روی سطح و پیدایش ماهیت نیم‌رسانایی در سطح خنثی شده، این بازه انرژی کاهش می‌یابد. ثابت دی‌الکتریک استاتیک بعد از خنثی‌سازی سطح با پایانه $SbSr$ برای راستاهای x و z به ترتیب 3.90 و 3.16 محاسبه شد.

از شکل‌های ۷ الف و ۷ ب نیز مشاهده می‌شود که همان‌گونه انتظار می‌رود گاف اپتیکی با خنثی شدن سطح افزایش می‌یابد. گاف اپتیکی محاسبه شده قبل و بعد از خنثی کردن سطح به ترتیب به صورت 0.466 و 0.916 الکترون ولت در



شکل ۷- (الف) بخش موهومی تابع دی‌الکتریک سطح خنثی نشده، (ب) خنثی شده، (ج) بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک سطح خنثی نشده، و (د) خنثی شده با پایانه NSr_2

نزدیکی سطح فرمی حذف شدند که به باز شدن گاف نواری در هر دو پایانه منجر شد.

گاف نواری محاسبه شده برای پایانه‌های $SbSr$ و NSr_2 به ترتیب 0.808 و 1.029 الکترون ولت به دست آمد. بررسی ویژگی‌های اپتیکی سطح $SbNSr_3$ در دو حالت خنثی نشده و خنثی شده نشان داد ساختار سطح به واسطه تقارن تتراگونال برای نور فرودی قطبیده در راستای موازی (x) و عمود بر سطح (z) رفتاری ناهمسانگرد دارد. همچنین نتایج نشان داد

محاسبات سطح با در نظر گرفتن ابرسلول‌های تتراگونال، شرایط مرزی دوره‌ای، میزان خلأ کافی و کمینه نیروهای وارد بر اتم‌ها انجام گرفت. اگرچه حالت انبوهه ترکیب دارای ویژگی نیم‌رسانایی است اما نتایج محاسبات الکترونی نشان داد در سطح خنثی نشده به دلیل وجود پیوندهای آویزان در لایه سطحی، حالت‌های الکترونی در نزدیکی سطح فرمی مشاهده می‌شود. پیوندهای فعال سطح با جذب اتم‌های هیدروژن بر روی سطح اشباع و حالت‌های الکترونی در



- [8] Y. Zhao and L.L. Daemen, "Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites", *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 15042.
- [9] M. Bilal, M. Shafiq, B. Khan, H.R. Aliabad, S.J. Asadabadi, R. Ahmad, I. Ahmad, "Antiperovskite compounds $SbNSr_3$ and $BiNSr_3$: Potential candidates for thermoelectric renewable energy generators", *Physics Letters A* 379 (2015) 206.
- [10] M. Hichour, R. Khenata, D. Rached, M. Hachemaoui, A. Bouhemadou, A.H. Reshak, F. Semari, "FP-APW+ lo study of the elastic, electronic and optical properties for the cubic antiperovskite $ANSr_3$ (A= As, Sb and Bi) under pressure effect", *Physica B: Condensed Matter* 405 (2010) 1894.
- [11] F. Gäbler, M. Kirchner, W. Schnelle, U. Schwarz, M. Schmitt, H. Rosner, R. Niewa, " $(Sr_3N)E$ and $(Ba_3N)E$ (E= Sb, Bi): synthesis, crystal structures, and physical properties", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 630 (2004) 2292.
- [12] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, F. Rahal, and S. Maabed, "Prediction study of the structural, elastic and electronic properties of $ANSr_3$ (A= As, Sb and Bi)", *Computational Materials Science* 46 (2009) 881.
- [13] H. Salehi, N. Mousavinezhad, P. Amiri, "Ab-initio calculation of the structural, electronic, optical and transport properties of $SbNSr_3$ ternary nitride compound", *Computational Condensed Matter* 21 (2019) e00395.
- [14] I. Ullah, G. Murtaza, R. Khenata, A. Mahmood, M. Muzzamil, N. Amin, M. Saleh, "Structural and Optoelectronic Properties of X_3ZN (X= Ca, Sr, Ba; Z= As, Sb, Bi) Anti-Perovskite Compounds", *Journal of Electronic Materials* 45 (2016) 3059.
- [15] H. Deng, S. Li, J. Li, S. Wei, "Effect of hydrogen passivation on the electronic structure of ionic semiconductor nanostructures", *Physical Review B* 85, (2012) 195328.
- [16] W. Wang, G. Lee, M. Huang, R. M. Wallace, K. Cho, "First-principles study of $GaAs(001)-\beta 2(2 \times 4)$ surface oxidation and passivation with H, Cl, S, F, and GaO ", *Journal of Applied Physics* 107, (2010) 103720.
- [17] P. Amiri, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, "Density functional study of narrow cubic $MnSe$ nanowires: Role of $MnSe$ chains",

گاف اپتیکی هر دو پایانه با خنثی کردن سطح افزایش می‌یابد که به دلیل از بین رفتن حالت‌های الکترونی سطح می‌باشد. گاف اپتیکی محاسبه شده در هر دو حالت سطح خنثی نشده و خنثی شده در راستای Z بزرگ‌تر از راستای X به دست آمد. در توافق با نتایج الکترونی گاف اپتیکی پایانه $SbSr$ در هر دو راستا کم‌تر از پایانه NSr_2 محاسبه شد. هم‌چنین محاسبات نشان داد با خنثی کردن سطح، ثابت دی‌الکتریک استاتیک در هر دو پایانه کاهش می‌یابد و در راستای Z کم‌تر از راستای X است.

مراجع

- [1] S. V. Krivovichev, "Minerals with antiperovskite structure: a review," *Zeitschrift Fur Kristallographie* 223, (2008) 109-113.
- [2] D. Fruchart and E. F. Bertaut, "Magnetic studies of the metallic perovskite-type compounds of manganese", *Journal of the physical society of Japan* 44 (1978) 781.
- [3] T. He, et al., "Superconductivity in the non-oxide perovskite $MgCNi_3$ ", *Nature* 411 (2001) 54.
- [4] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou, F. Semari, A.H. Reshak, and M. Rabah, "Elastic, electronic and optical properties of cubic antiperovskites $SbNCA_3$ and $BiNCA_3$ ", *Computational Materials Science* 46 (2009) 1051.
- [5] C. Okoye, "First-principles optical calculations of $AsNMg_3$ and $SbNMg_3$ ", *Materials Science and Engineering: B* 130 (2006) 101.
- [6] V. Antonov and L. Bekenov, "Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism in the Mn_3CuN perovskite", *Low Temperature Physics* 40 (2014) 641.
- [7] Y. Nakamura, K. Takenaka, A. Kishimoto, and H. Takagi, "Mechanical Properties of Metallic Perovskite $Mn_3Cu_{0.5}Ge_{0.5}N$: High-Stiffness Isotropic Negative Thermal Expansion Material", *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009) 2999.



- 3865.
- [29] J. Heyd, G.E. Scuseria, "Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional", *Journal of Chemical Physics* 120 (2004) 7274.
- [30] A. Arbuznikov, "Hybrid exchange correlation functionals and potentials: Concept elaboration", *Journal of Structural Chemistry* 48 (2007) S1.
- [31] J. Heyd, G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential", *The Journal of chemical physics* 118 (2003) 8207.
- [32] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations", *Physical review B* 13 (1976) 5188.
- [33] F. Wang, K. Li, and N. Zhou, "Structural, electronic properties and stability of AlCMn_3 (1 1 1) surfaces by first-principles calculations", *Applied Surface Science* 289 (2014) 351.
- [34] F. W. de Wette, W. Kress, and U. Schröder., "Relaxation of the rocksalt (001) surface: Alkali halides, MgO , and PbS ", *Physical Review B* 32, (1985) 414.
- [35] D. R. Alfonso, J. A. Snyder, J. E. Jaffe, A. C. Hess, M. Gutowski, "Opposite rumpling of the MgO and CaO (100) surfaces: A density-functional theory study", *Physical Review B* 62, (2000) 8318.
- [36] M. Bilal, S. M. Alay-e-Abbas, A. Laref, M. Noor, N. Amin, "First-principles investigations of structural, energetic and electronic properties of (001) surfaces of cubic inverse-perovskite Sr_3SnO ", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 136 (2020) 109191.
- [37] R.I. Eglitis, D. Vanderbilt, "Ab initio calculations of BaTiO_3 and PbTiO_3 (001) and (011) surface structures", *Physical Review B* 76 (2007) 155439.
- [38] K. Yang, Y. He, C. Liang, X. Sun, H. Zhong, L. Yao, J. Zhong, "Thickness effect on the structural, electronic and energetic properties of the cubic KMgF_3 (0 0 1) surfaces: A first-principles study", *Applied Surface Science*, 506 (2020) 2-6.
- [39] Mark Fox, "Optical properties of solids", Oxford University Press (2001).
- [40] L. Li, S. Lu, J. Pan, Z. Qin, Y. Wang, Y. Wang, G. Cao, S. Du, H. Gao, "Buckled germanene formation on $\text{Pt}(111)$ ", *Advanced Materials*. 26 (2014) 4820-4824.
- Physical Review B 83 (2011) 165424.
- [18] M. Wu, B. Xu, W. Luo, B. Sun, J. Shi, C. Ouyang, "First-principles study on the structural, electronic, and Li-ion mobility properties of anti-perovskite superionic conductor Li_3OCl (100) surface", *Applied Surface Science* (2020).
- [19] Wang, K. Li, N.G. Zhou, "Structural, electronic properties and stability of $\text{AlCMn}_3(111)$ surfaces by first principles calculations", *Applied Surface Science* 289 (2014) 351– 357.
- [20] D. Cherrad, "First-principles studies on (001) surface electronic bonding and magnetic properties of ZnCMn_3 and ZnNMn_3 intermetallic antiperovskites type compounds", *Journal of Alloys and Compounds* 586 (2014) 230–238.
- [21] N. Mousavinezhad, H. Salehi, P. Amiri, "Investigation of the structural and electronic properties and surface passivation influence on electronic properties of (001) SbNSr_3 nano-surfaces: A hybrid DFT study", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 161 (2022) 110407.
- [22] R.I. Eglitis, D. Vanderbilt, "Ab initio calculations of the atomic and electronic structure of CaTiO_3 (001) and (011) surfaces", *Physical Review B* 78 (2008) 155420.
- [23] B. Luo, X. Wang, E. Tian, G. Li, L. Li, "Structural and electronic properties of cubic KNbO_3 (001) surfaces: a first-principles study", *Applied Surface Science* 351 (2015) 558–564.
- [24] W. Kohn and L.J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Physical review* 140 (1965) A1133.
- [25] P. Giannozzi, et al., "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", *Journal of physics: Condensed matter* 21 (2009) 395502.
- [26] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, and J. Joannopoulos, "Optimized pseudopotentials", *Physical Review B* 41 (1990) 1227.
- [27] D.M. Ceperley and B. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", *Physical Review Letters* 45 (1980) 566.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", *Physical review letters* 77 (1996)

Ab Initio Study of the Surface Passivation Influence on Electronic and Optical Properties of (001) Sbnsr₃ Anti-Perovskite Surface

H. Salehi, N.Mousavinezhad, P. Amiri

Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

* salehi_h@scu.ac.ir

Abstract: In this research, the electronic and optical properties of the (001) surface of SbNSr₃ with SbSr and NSr₂ terminations and surface passivation impact on electronic properties were investigated. The calculations were done within density functional theory and using pseudo-potential method. HSE hybrid functional was used for exchange correlation potential. The surface calculations were performed taking into account tetragonal supercell, periodic boundary conditions, sufficient vacuum and minimum force on atoms. Results of the electronic calculations show that despite the semiconducting nature of the SbNSr₃ bulk, the electron states were observed near the Fermi level. The active surface bonding was saturated through adsorbing hydrogen atoms on the surface. Due to this, the electron states were removed and opened the band gap in both terminations. The calculated band gap of the SbSr and NSr₂ terminations were calculated 0.808 and 1.029 eV, respectively. The optical properties of the SbNSr₃ surface were investigated without and with the surface passivation. The results showed that in both terminations, the surface passivation which causes the elimination of surface electron states, leads to an increase in the optical gap. The calculated optical gap in both bare and passivated surfaces for the polarized incident light in the direction perpendicular to the surface was obtained greater than in the direction parallel to the surface. The optical gap of the SbSr termination was calculated to be less than that of the NSr₂ termination in agreement with the results of the electronic calculations. It was also observed that the static dielectric constant at both terminations decreases with surface passivation and the static dielectric constant in the z-direction is less than in the x- direction.

Keywords: DFT, SbNSr₃, Surface structure, Surface passivation, Electronic properties, Optical properties.

بررسی مؤلفه‌های مؤثر بر ساخت قطعات آلومینایی به روش قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین (LPIM)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

دانیال غفوری، کامبیز شوقی

^۱ شرکت مادیار صنعت پارس نواندیش، بخش مواد

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۷ آذر ۱۴۰۰

پذیرش: ۲۸ دی ۱۴۰۰

صفحه ۳۷ تا صفحه ۴۷

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

قالب‌گیری تزریقی در فشار

پایین، آلومینا، پارافین وکس،

چسب‌زدایی، خوراک.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.21.4

DOR:

بوده‌اند [۱]. روش‌های مختلفی برای ساخت قطعات پیشرفته

سرامیکی وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به پرس تک

محوره، پرس داغ، پرس ایزواستاتیک سرد و داغ، ریخته‌گری

دوغایی، ریخته‌گری زلی، اکستروژن و قالب‌گیری تزریقی

اشاره نمود [۲]. برای ساخت قطعات سرامیکی مهندسی

۱- مقدمه

تولید قطعات پیشرفته سرامیکی (شکل ۱) یکی از چالش‌های

موجود در ساخت قطعات مهندسی است که محققین همواره

به دنبال روش‌های ساده و مطمئن برای ساخت این قطعات



زینتر می‌شود.

روش دوم، با نام قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین^۳، مبتنی بر استفاده از ترکیبات آلی گرمانرم است که در دمای نسبتاً کم تری ($60-70^{\circ}\text{C}$) سیال می‌شوند. جز اصلی این ترکیب چسب پارافین وکس است که در این دمای کم، ذوب می‌شود. از آنجا که ترکیبات چسب-سرامیک برپایه پارافین، دارای ویسکوزیته نسبتاً کم و سیالیت بالا، در دمای نسبتاً پایین هستند، به فشارهای کم‌تری ($0.7-1.2\text{ MPa}$) برای پر کردن قالب نیاز دارند [۸، ۹]. پس از نرم‌شدن پارافین در دمای $60-70^{\circ}\text{C}$ مخلوط خاصیت پلاستیک خود را به دست می‌آورد و سپس به داخل قالب جریان می‌یابد. وقتی قالب خنک شد، یک بدنه خام جامد از قالب خارج می‌شود. پس از حذف چسب بدنه سرامیکی به منظور دستیابی به استحکام نهایی زینتر می‌شود. این روش و اصول اصلی آن در دهه ۱۹۶۰-۱۹۵۰ میلادی توسط گریووسکی^۴ در روسیه معرفی شد. در آن زمان نام این روش، ریخته‌گری داغ^۵ یا ریخته‌گری داغ دوغاب گرمانرم^۶ بود. بهینه‌سازی این روش، امکان تولید قطعات سرامیکی مختلف را در ابعاد صنعتی فراهم کرد.

سرامیک‌های ساخته شده با اشکال پیچیده با روش قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین در شکل ۱ آورده شده است. در این مقاله به منظور ساخت قطعات آلومینایی از این روش استفاده شد. مؤلفه‌های مؤثر بر این روش در ساخت قطعات آلومینایی در ادامه مورد بررسی قرار گرفته است.

روش‌های ریخته‌گری دوغابی، پرس تک‌محوره و پرس ایزواستاتیک سرد به قدر کافی مناسب نیستند به دلیل اینکه عملیات ماشین‌کاری سرامیک‌ها در حالت خام یا زینترشده هزینه بالایی در پی دارد و همچنین تنش‌های مکانیکی این مرحله در قطعات باقی‌مانده که در نهایت موجب تخریب آن‌ها می‌شود. بنابراین روش‌های جایگزین با بهره‌وری بالا و قابلیت تولید اشکال پیچیده بدون ماشین‌کاری بیشتر مورد توجه قرار گرفت. فناوری قالب‌گیری تزریقی یکی از بهترین روش‌ها برای تولید قطعات سرامیکی است [۳-۵].

فرآیند قالب‌گیری تزریقی برپایه دوغاب^۱ سرامیکی است که حاوی یک ترکیب چسب است که در دما و فشار معین، یک قالب فلزی را پر می‌کند. وقتی دوغاب (خوراک) در قالب خنک می‌شود، جامد شده و در نتیجه بدنه‌ای خام به دست می‌آید [۶]. دو روش اصلی از فناوری قالب‌گیری تزریقی وجود دارد که به طور فعال در صنعت سرامیک استفاده می‌شود. این دو روش با توجه به ترکیب چسب و همچنین مقدار فشار اعمالی از همدیگر متمایز می‌شوند [۷].

روش اول، با نام قالب‌گیری تزریقی با فشار بالا^۲، مبتنی بر استفاده از ترکیبات آلی گرمانرم است که در دمای 150°C - 300 مایع می‌شوند. در این روش، پودر سرامیکی با ترکیب چسب معین در محدوده دمایی ذکر شده، پلاستیک شده و سپس ترکیب چسب سرامیک با استفاده از یک پیستون وارد دستگاه تزریق می‌شود. شکل‌دهی در این روش تحت فشارهای بالا ($5-70\text{ MPa}$) در قالب‌های فلزی انجام می‌شود. بدنه خام به دست آمده پس از سوزاندن چسب آماده

⁴ P.O. Gribovsky

⁵ Hot Casting

⁶ Hot casting of thermoplastic slurries

¹ slurry

² high pressure injection moulding

³ low pressure injection moulding



جدول ۱- ترکیب مواد اولیه خوراک

مواد	درصد وزنی	دمای ذوب (°C)
آلومینا	۸۰/۷	۲۰۷۲
سیلیس	۲/۱	۲۸۵۲
کربنات کلسیم	۱/۴	۸۲۵
منیزیا	۰/۸	۱۷۱۰
پارافین وکس	۱۲	۸۰-۶۵
کارنوبا وکس	۲	۸۷-۸۰
استتاریک اسید	۱	۷۳

۲-۲- فرآیند آزمایشگاهی

۲-۲-۱- تهیه خوراک

اولین مرحله در تهیه خوراک، آماده‌سازی پودر سرامیکی است. بدین منظور ترکیبات آلومینا، سیلیس، منیزیا و کربنات کلسیم با مقادیری که در جدول ۱ ذکر شده، توزین می‌شوند. سپس به منظور اختلاط همگن، به وسیله آسیاب ماهواره‌ای یا جارمیل تحت آسیاب تر (آب) قرار می‌گیرند. در این مرحله به منظور پخش یکنواخت روانساز در میان ذرات پودری، استتاریک‌اسید اضافه می‌شود. پس از گذشت ۲ ساعت از آسیاب، دوغاب به دست آمده درون آون قرار می‌گیرد تا کاملاً خشک شده و آماده مراحل بعدی شود.

در مرحله دوم پودر سرامیکی تهیه شده با استفاده از یک همزن سیاره‌ای دو تیغه در دمای ۹۰-۷۵°C با پارافین مخلوط شده و در نهایت خوراک مورد نظر به دست می‌آید. پس از آماده‌سازی خوراک لازم است تا حباب‌های به وجود آمده در حین اختلاط از بین برود که برای این کار از یک پمپ خلأ استفاده می‌شود. پس از حباب‌زدایی خوراک به دست آمده سرد شده و به صورت گرانول‌های ۲ تا ۳ سانتی‌متری در آمده و آماده مرحله تزریق می‌شود. در هنگام فرآیند آن‌ها را ذوب



شکل ۱- قطعات سرامیکی ساخته شده به روش قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده در این روش حاوی پودر آلومینا $4 \mu\text{m}$ (خلوص ۹۹/۶٪، که در شکل ۲ ریزساختار و توزیع اندازه ذرات آن آورده شده)، منیزیا، سیلیس و کربنات کلسیم هر کدام با اندازه ذرات زیر ۱۰ میکرون (خلوص ۹۹٪) است. همچنین ترکیب چسب حاوی پارافین وکس و موم برزیلی (کارنوبا وکس)، و استتاریک اسید به عنوان روانساز استفاده شد. ساخت قطعه آلومینای ۹۶٪ با استفاده از روش قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین در ادامه مورد بررسی قرار گرفته است.



کرده و از آن‌ها برای پر کردن قالب استفاده می‌شود.

۲-۲-۲- تزریق خوراک

به منظور تزریق خوراک آلومینا از یک قالب آلومینیومی با شکل استوانه توخالی استفاده شد. بدین منظور خوراک را به داخل محفظه دستگاه انتقال نموده و دمای آن را بالا برده تا مذاب شود (100°C - 80°C) سپس با استفاده از فشار هوا ($0/7$ - $0/1$ MPa) خوراک به داخل قالب استوانه‌ای تزریق می‌شود. با سرد شدن قالب بدنه خام تشکیل شده خارج می‌شود. چرخه تزریق-خنک کردن-خروج قطعه از قالب-مونتاژ قالب بسیار سریع (از ۱ تا ۵ دقیقه) انجام می‌شود بنابراین تا چند صد قطعه در هر شیفت کاری قابلیت تولید وجود دارد. با توجه به توانایی مواد بر پایه پارافین در مایع شدن در دمای پایین، می‌توان از ضایعات خوراک گرمانرم یا قطعات معیوب مجدداً استفاده نمود. فاکتورهای مختلفی از جمله مورفولوژی و خواص پودر سرامیکی و نحوه آماده‌سازی آن، ترکیب چسب گرمانرم، نسبت جامد (پودر سرامیکی) به فاز مایع (سیستم چسب)، مؤلفه‌های خوراک گرمانرم، فرآیند تزریق، طراحی قالب، فرآیند حذف چسب و زینتر نهایی بر خواص و عملکرد

قطعه سرامیکی نهایی اثرگذارند.

۲-۲-۳- فرآیند چسب‌زدایی:

فرآیند چسب‌زدایی قطعات تزریق شده به شکل مختلف قابل انجام است:

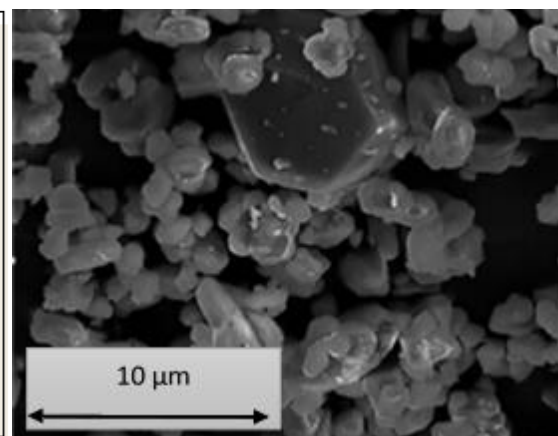
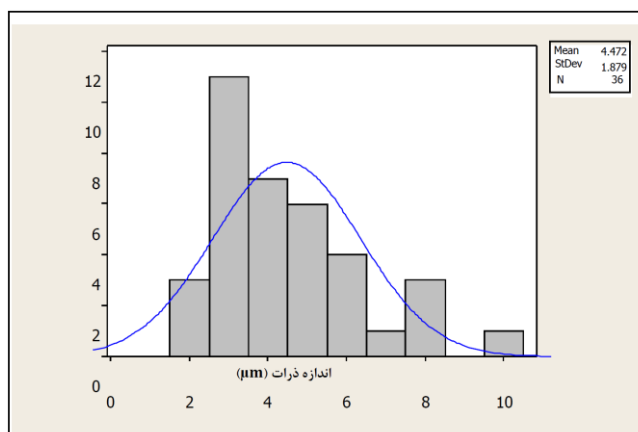
(۱) حرارتی

(۲) با استفاده از حلال

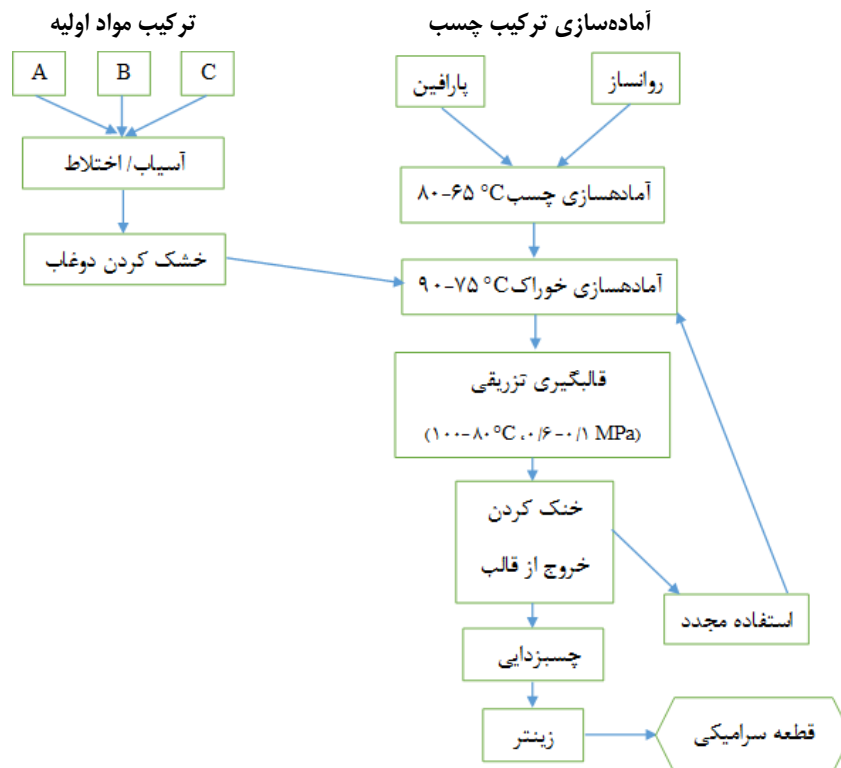
(۳) با استفاده از کاتالیست

چسب‌زدایی حرارتی مرسوم‌ترین این روش‌هاست. در این روش حذف چسب باید با سرعت کم انجام شود تا قطعه سرامیکی تحت تنش‌های ناشی از خروج چسب دچار ترک و در نهایت تخریب نشود.

به منظور جلوگیری از اتفاقات مخرب، فرآیند چسب‌زدایی قطعه سرامیکی در بستر یک جاذب انجام می‌شود. بدین ترتیب که بدنه‌های تزریق شده در یک بستر پودر غوطه‌ور شده و با استفاده از نیروهای موئین، چسب توسط پودر جذب شده و در نهایت تبخیر می‌شود. فرآیند چسب‌زدایی حرارتی قطعات سرامیکی ساخته شده به روش قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین به ۶ مرحله زیر تقسیم می‌شود:



شکل ۲- توزیع اندازه ذرات آلومینای استفاده شده برای ساخت خوراک



شکل ۳- فلوجارت ساخت قطعات سرامیکی به روش قالب گیری تزریقی با فشار پایین [۱۸]

(۳) در این مرحله پارافین ذوب شده در محدوده دمایی $300-150^{\circ}\text{C}$ تجزیه شده و در نهایت تبخیر می شود. در پایان این مرحله میزان تجزیه پارافین به $95-90\%$ می رسد.

(۴) تجزیه هیدروکربن های باقی مانده در وسط بدنه و سوزاندن آن ها در محدوده دمایی $300-400^{\circ}\text{C}$ رخ می دهد. در این مرحله نرخ دما به $20-10^{\circ}\text{C/h}$ افزایش می یابد.

(۵) مرحله نهایی چسبزدایی در محدوده دمایی $1000-850^{\circ}\text{C}$ به منظور استحکام بخشی به بدنه خام انجام می شود.

(۶) سرد کردن قطعات بعد از چسبزدایی سریع انجام می شود زیرا سرامیک دارای تخلخل نسبتاً بالایی است اما به اندازه

(۱) در گرم کردن چسب های بر پایه پارافین، اجزای روغنی که معمولاً در پارافین های صنعتی مشاهده می شود در دمای $50-60^{\circ}\text{C}$ شروع به خروج می کند که اصطلاحاً به آن تعریق می گویند. این مرحله به آرامی و با سرعت $5-10^{\circ}\text{C/h}$ انجام می شود. اگر این مرحله با همین سرعت انجام شود استحکام مکانیکی قطعه سرامیکی بالاتر خواهد بود.

(۲) مرحله بعدی گرمایش، دمای $150-100^{\circ}\text{C}$ است که با سرعت $5-10^{\circ}\text{C/h}$ انجام می شود که پارافین ذوب شده و به داخل جاذب حرکت می کند و فرآیند تجزیه شروع می شود. در پایان این مرحله دما به مدت معینی ثابت در نظر گرفته می شود تا فرصت کافی برای خروج چسب فراهم شود.



۳- نتایج و بحث

در فرآیند قالب‌گیری تزریقی مؤلفه‌های فشار، زمان تزریق، دمای خوراک و دمای قالب حائز اهمیت است. لذا به منظور قالب‌گیری بهتر باید تمام این مؤلفه‌ها در حالت بهینه قرار گیرد. در ادامه به بررسی تأثیر این عوامل بر شکل‌دهی سرامیک در روش قالب‌گیری تزریقی پرداخته خواهد شد.

۳-۱- تأثیر زمان تزریق بر پر کردن قالب

یکی از عوامل مهم در قالب‌گیری تزریقی زمان نگهداری فشار باد (عامل تزریق) است. اگر زمان انتخاب شده کم باشد خوراک به خوبی قالب را پر نمی‌کند و در صورت پر کردن هم مشکلاتی نظیر حفرات، ریزترک‌ها و ... ایجاد خواهد کرد. همانطور که در شکل ۵ (الف) نشان داده شده است اثر زمان در دما و فشار ثابت مورد ارزیابی قرار گرفت. با افزایش زمان از ۱ تا ۵ ثانیه درصد حجمی ماده تزریق شده در قالب از حدود ۲۰ به ۱۰۰ درصد افزایش یافت. در زمان ۵ ثانیه به صورت ظاهری قالب پر شده است اما در مرکز قطعه سوراخ‌هایی دیده شد که ناشی از نبود زمان کافی برای فشردگی^۱ نهایی قطعه بوده است (شکل ب). با افزایش زمان به ۱۰ ثانیه قطعه به شکل نهایی خود بدون هیچ گونه حفره، ترک یا خط جوشی^۲ خواهد بود. افزایش بیش از این مقدار باعث داغ شدن قالب شده و عمل خنک کردن را به تعویق می‌اندازد. این اتفاق در نمونه‌سازی خللی ایجاد نخواهد کرد اما در تولید صنعتی به دلیل حجم بالای تولید باید زمان هر تزریق تا حد ممکن کاهش یابد. بنابراین زمان ۱۰ ثانیه برای این قطعه زمان بهینه است.

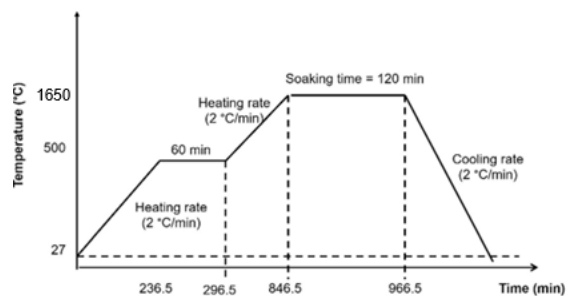
^۱ compaction

^۲ Welding Line

کافی مستحکم است تا بارهای مکانیکی و حرارتی را تحمل کند [۱۰-۱۵].

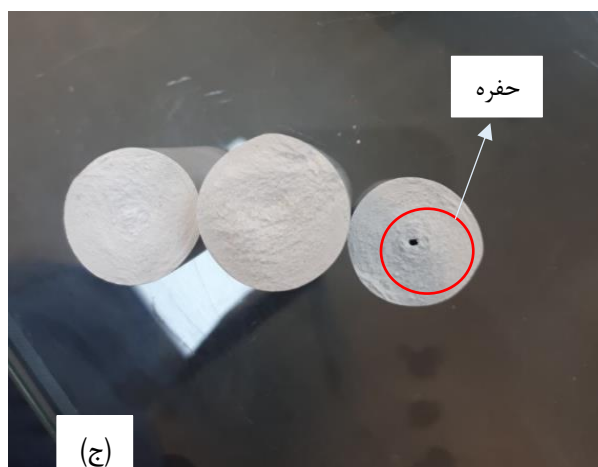
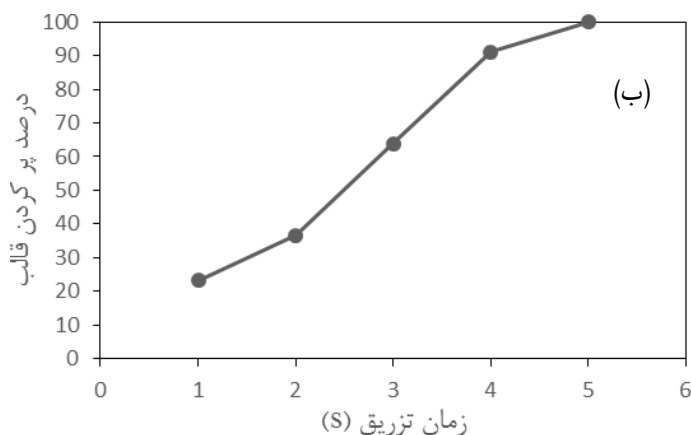
زینتر:

هدف از انجام فرآیند زینتر تبدیل بدنه فشرده شده بعد از چسب‌زدایی به بدنه نهایی است. دمای زینتر معمولاً بین ۰/۵ تا ۰/۷۵ دمای ذوب انتخاب می‌شود که با توجه به اینکه دمای ذوب آلومینا 2073°C این دما در محدوده $1400-1720^{\circ}\text{C}$ خواهد بود [۱۶]. با توجه به درصد آلومینا در بدنه اصلی که ۹۵٪ است دمای زینتر آن 1650°C انتخاب و در این دما به مدت ۲ ساعت نگه داشته شد.



شکل ۴- پروفیل دمایی زینتر قطعات آلومینایی

چگالی کلی نمونه‌ها به روش ارشمیدس ASTM C134-C135 اندازه‌گیری شد. سطح شکست نمونه‌ها برای بررسی عمق غشای رسی با استفاده از دستگاه SEM (مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN) مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی توزیع اندازه تخلخل غشاهای رسی از آنالیز تصاویر SEM در نرم‌افزار ImageJ و رسم نمودار هیستوگرام داده‌ها استفاده شد. لازم به ذکر است که قطعه مورد نظری که بررسی مؤلفه‌ها روی آن انجام شد یک قطعه استوانه‌ای با ابعاد $20 \times 125 \text{ mm}$ (DxH) است.



شکل ۵- الف و ب) تأثیر زمان تزریق بر پر کردن قالب در فشار ۳ bar و دمای 90°C ، ج) وجود حفره در نمونه به دلیل نامناسب بودن زمان تزریق

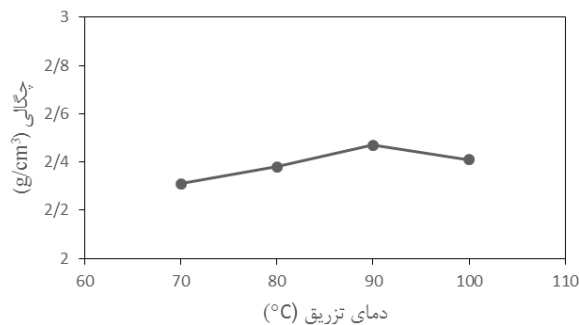
۳-۲- تأثیر فشار تزریق بر چگالی

افزایش فشار تزریق باعث افزایش سرعت تزریق ماده به داخل قالب شده و در نتیجه قالب سریع‌تر پر خواهد شد. در قطعات پیچیده و به خصوص قالب‌های چند حفره افزایش فشار بسیار بر فرآیند تزریق اثر گذار خواهد بود.

با افزایش سرعت تزریق، سرعت انقباض ماده در داخل قالب نیز کاهش یافته و در این صورت قطعه نهایی بدون حفره‌های

انقباضی و با چگالی خام بالاتر تشکیل می‌شود. با این حال، افزایش فشار تزریق تنها در محدوده ۴-۶ bar مؤثر است و در فشارهای بالاتر چگالی افزایش نخواهد یافت. زمان نگهداری این فشار روی قالب به شکل و مواد اولیه سرامیکی بستگی دارد؛ زمان‌های نگهداری طولانی معمولاً برای قطعات بزرگ‌تر استفاده می‌شود. اگر زمانی برای نگهداری فشار نباشد یا کوتاه باشد احتمال حضور حفره در قطعه و کاهش چگالی آن وجود دارد. به این پدیده اثر فواره‌ای^۱

^۱ Jetting effect



شکل ۷- تأثیر دمای تزریق بر چگالی قطعه پس از تزریق
(10 s, 0.5MPa)

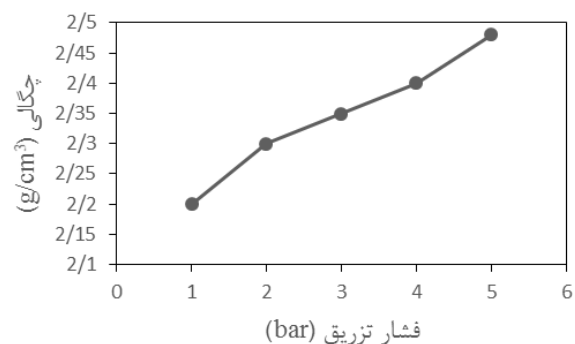
۳-۴- ریزساختار

در شکل ۸ ریزساختار الف) خوراک، ب) نمونه آلومینایی پس از چسب‌زدایی و ج) نمونه آلومینایی پس از زینتر در دمای 1650°C به مدت ۲ ساعت، قابل مشاهده است. در تصویر الف فاز چسبنده پارافین که ذرات Al_2O_3 را در کنار هم نگه‌داشته مشاهده می‌شود. در تصویر ب نمونه‌ای خام و بدون پارافین که ذرات Al_2O_3 بدون فاز واسط در برخی نقاط به هم متصلند و در تصویر ج که زینتر به کمک فاز مذاب $(3\text{SiO}_2:2\text{CaO}:\text{MgO})$ ذرات آلومینا را به کمک فاز مذاب کنار هم نگه داشته است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله مؤلفه‌های مؤثر بر روش قالب‌گیری تزریقی در فشار پایین برای شکل‌دهی قطعات آلومینایی مورد بررسی قرار گرفت. مشاهد شد این مؤلفه‌ها بر خواص نهایی قطعات از جمله چگالی آن‌ها مؤثرند. همچنین مشخص شد که اثر فواره‌ای (Jetting effect) باعث ایجاد حفرات و تخلخل‌ها در قطعات تزریق شده، می‌شود و در نتیجه چگالی و استحکام قطعات را کاهش می‌دهد. بهترین نتایج در دمای $80-90^{\circ}\text{C}$ فشار تزریق ۴-۶ بار و زمان تزریق ۱۵-۱۰ ثانیه به دست آمد.

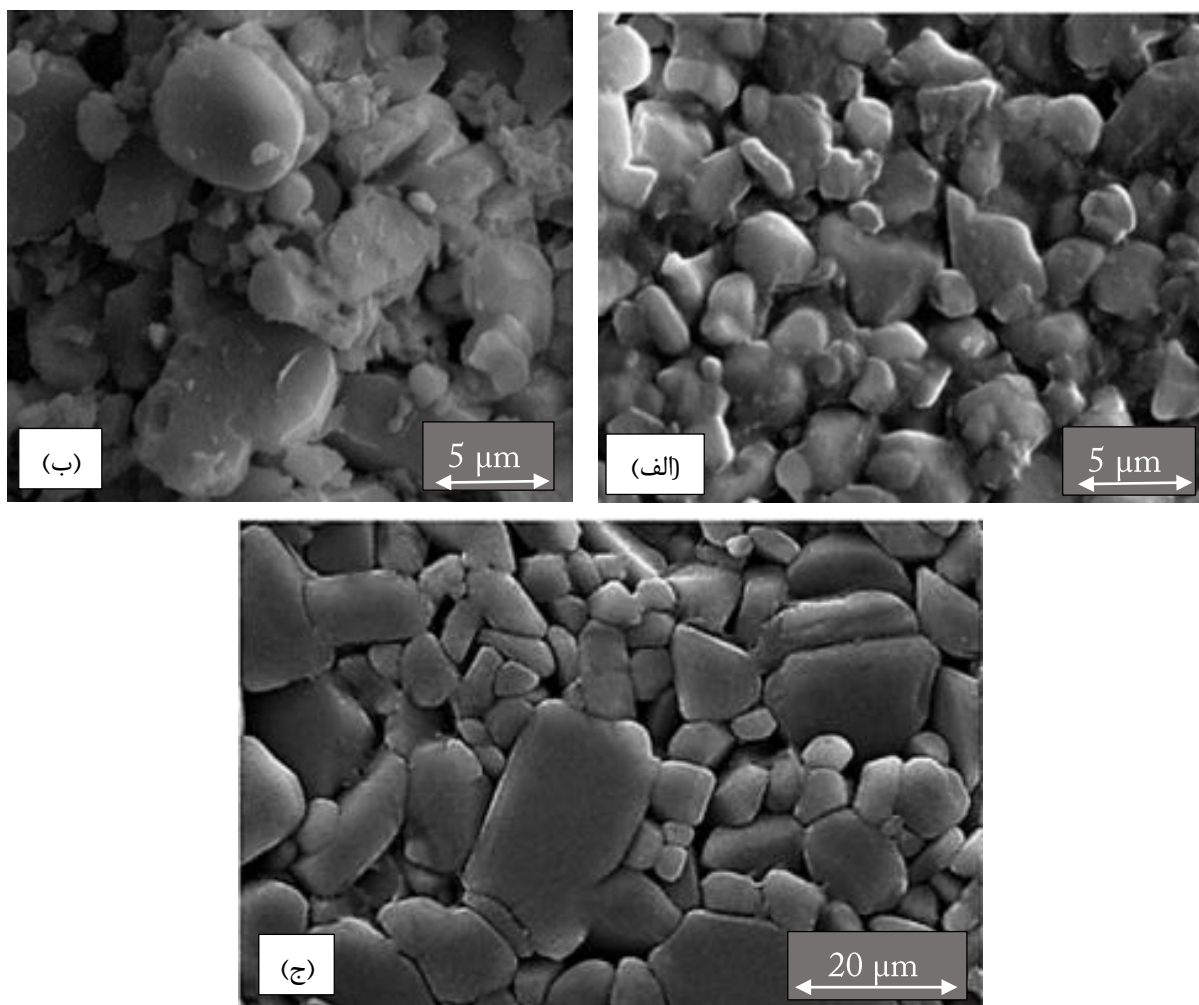
می‌گویند [۱۷، ۱۸]. انتخاب فشار مناسب برای پر کردن قالب به ویسکوزیته خوراک بستگی دارد؛ اگر ویسکوزیته خوراک بالا باشد فشار مورد نیاز برای پر کردن قالب نیز بالا خواهد بود. دمای خوراک نیز بر فشار مورد نیاز برای پر کردن قالب مؤثر است. جهت تعیین تأثیر فشار بر چگالی خام قطعه دما ثابت و 90°C در نظر گرفته شد. همچنین زمان نگهداری فشار روی قالب ۱۰ ثانیه در نظر گرفته شد.



شکل ۶- تأثیر فشار تزریق بر چگالی قطعه پس از تزریق
(10 s, 90°C)

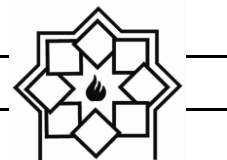
۳-۳- تأثیر دمای تزریق بر چگالی:

افزایش دمای خوراک در جریان‌یابی آن و پر کردن قالب به خصوص برای اشکال پیچیده تأثیر مثبت می‌گذارد. زمانیکه دمای خوراک از ۷۰ به ۹۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد درصد تخلخل کاهش یافته و چگالی نمونه خام (تزریق شده) افزایش می‌یابد. با افزایش دما به ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، پارافین شروع به تبخیر می‌کند و بنابراین این دما و بالاتر از آن برای انجام تزریق توصیه نمی‌شود. همچنین کاهش چگالی در دمای بالای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل افزایش سرعت انقباض ماده در داخل قالب منجر به ایجاد حفره و تخلخل در ماده می‌شود. در نمودار زیر تأثیر دمای خوراک بر چگالی بدنه تزریق شده قابل مشاهده است.



شکل ۸- الف) ریزساختار خوراک، ب) ریزساختار پس از چسب‌زدایی، ج) ریزساختار پس از زینتر در دمای 1650°C به مدت ۲ ساعت

- مراجع**
- Powder Metallurgy Institute 105, College Road East, Princeton, 1990. Materials and Manufacturing Processes, 1992. 7(1): p. 139-140.
- [4] Hens, K.F., Key Issues in Powder Injection-Molding. Ceramic Bulletin, 1991. 70: p. 1294-1302.
- [5] Edirisinghe, M.J. and J.R.G. Evans, Review: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding. II. Techniques. International Journal of High Technology Ceramics, 1986. 2(4): p. 249-278.
- [6] Edirisinghe, M.J.A.C.S.B., Fabrication of engineering ceramics by injection molding. 1991. 70: p. 824-828.
- [1] Rödel, J., et al., Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010–2025. Journal of the European Ceramic Society, 2009. 29(9): p. 1549-1560.
- [2] Barbieri, R.A., C.A. Perottoni, and J.E. Zorzi, Influence of Sintering Temperature on the Mechanical Properties of Alumina Springs. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2012. 9(3): p. 599-605.
- [3] Bhaduri, S., Review of: "POWDER INJECTION MOLDING" by R.M. German Metal Powder Industries Federation American



- [7] Karácsony, Z., et al., Development of Ceramic Feedstock for Powder Injection Molding. *Materials Science Forum*, 2015. 812: p. 95-99.
- [8] Nogueira, R., et al., Low-Pressure Injection Molding of Alumina Ceramics Using a Carnauba Wax Binder: Preliminary Results. *Key Engineering Materials - KEY ENG MAT*, 2001. 189-191: p. 67-72.
- [9] Leverkoehne, M., et al., Novel Binder System Based on Paraffin-Wax for Low-Pressure Injection Molding of Metall-Ceramic Powder Mixtures. *Advanced Engineering Materials*, 2001. 3: p. 995-998.
- [10] Çetinel, F., et al., Factors affecting strength and shape retention of zirconia micro bending bars during thermal debinding. *Ceramics International*, 2011. 37: p. 2809-2820.
- [11] Çetinel, F.A. and W. Bauer, Ceramic micro parts. Part 1: How thermal debinding can be utilized to enhance surface finish and mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013. 33(15): p. 3123-3134.
- [12] Çetinel, F., Ceramic micro parts, Part 2: Process-related factors influencing surface finish and shape retention during thermal debinding. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013. 33: p. 3135-3144.
- [13] Zorzi, J., C. Perottoni, and J. Jornada, A new Partially Isostatic Method for Fast Debinding of low-Pressure Injection Molded Ceramic Parts. *Materials Letters - MATER LETT*, 2003. 57: p. 3784-3788.
- [14] Gorjan, L., T. Kosmač, and A. Dakskobler, Single-step wick-debinding and sintering for powder injection molding. *Ceramics International*, 2014. 40: p. 887-891.
- [15] Gorjan, L., et al., Strength Evolution of Injection-Molded Ceramic Parts During Wick-Debinding. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012. 95.
- [16] Rahaman, M.N., Ceramic Processing, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. p. 1-98.
- [17] Atre, S.V., T.J. Weaver, and R.M. German, *Injection Molding of Metals and Ceramics*. 1998, SAE International.
- [18] Medvedovski, E. and M. Peltsman, Low Pressure Injection Moulding Mass Production Technology of Complex Shape Advanced Ceramic Components. *Advances in Applied Ceramics*, 2012. 111.

Investigation of Effective Parameters on the Fabrication of Alumina Parts by Low Pressure Injection Molding (LPIM)

Danial Ghafoori, Kambiz Shoghi

Material department, Madyarsanat pars Co

Abstract: Low pressure injection molding (LPIM) method in this paper is investigated as a method of forming alumina parts. This is one of the methods of making engineering ceramics with complex shapes and high dimensional accuracy. In this method, a binder system (paraffin wax + carnuba wax) was used as a plastic agent for easy formation of alumina particles. Different parameters such as feedstock temperature, injection pressure, injection time, mold temperature, etc. are effective in shaping ceramic parts by LPIM. The study of these parameters and the selection of their optimal value are discussed in this article. The optimum injection temperature was in the range of 90-90 ° C, the optimum pressure was in the range of 4-6 bar, the injection time was in the range of 10-15 seconds for a cylindrical shape with dimensions of 20×125 mm (D × H).

Keywords: Low Pressure Injection Molding, Alumina, Paraffin Wax, Debinding, Feedstock.

ساخت و بررسی قطعات کامپوزیتی C/C_f-ZrB₂-ZrC-SiC و C/C_f-ZrB₂-SiC مقاوم در برابر فرسایش با روش زینتر بدون فشار

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهری مشهدی^۱، محمدحسین بخشی^۲

^۱دانشیار و عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت
^۲دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

mohammadhoseinb1994@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش هدف دستیابی به قطعات کامپوزیتی مستحکم و مقاوم به فرسایش و تخریب حرارتی C/C_f-ZrB₂-ZrC-SiC و C/C_f-ZrB₂-SiC با روش زینتر بدون فشار می‌باشد. نمونه‌های C/C_f-ZrB₂-SiC با استفاده از پودرهای سنتز شده ZrB₂ و SiC بین لایه‌هایی از پارچه‌ی کربنی آغشته شده به رزین تهیه شدند. بعد از پرس شدن با فشار ۵ بار در دمای ۱۶۰۰°C و به مدت ۲ ساعت در کوره اتمسفر کنترل تحت اتمسفر Ar عملیات حرارتی شدند. در مرحله بعد برای بررسی تاثیر اضافه شدن ZrC و مقایسه با نمونه‌های C/C_f-ZrB₂-SiC، قطعات کامپوزیتی C/C_f-ZrB₂-ZrC-SiC نیز تهیه شدند. این کار با سنتز پودر سرامیکی ZrB₂-ZrC-SiC بین لایه‌هایی از پارچه‌های کربنی با استفاده از زیرکون (ZrSiO₄)، B₄C، کربن اکتیو، با حضور و بدون حضور Si به همراه الیاف کربنی خرد شده صورت پذیرفت. نمونه‌ها بعد از پرس و یافتن استحکام خام به کوره اتمسفر کنترل تحت اتمسفر Ar منتقل شده و در دمای ۱۶۰۰°C به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. به منظور بررسی خواص ریزساختاری و فازی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پرتو اشعه ایکس (XRD)، و برای بررسی خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌ها از آزمون استحکام خمشی سه نقطه‌ای و شعله اکسی استیلن استفاده شد. چگالی میانگین برای نمونه‌های کامپوزیتی پرس نشده و پرس شده C/C_f-ZrB₂-SiC-ZrC به ترتیب تقریباً ۵ gr/cm³ و ۵/۵ و استحکام خمشی این کامپوزیت‌ها به طور میانگین، ۳۰۳ MPa به دست آمد. نرخ فرسایش خطی نمونه‌های پرس نشده و پرس شده C/C_f-ZrB₂-SiC-ZrC در آزمون فرسایش با شعله اکسی استیلن به ترتیب تقریباً مقادیر ۳/۱۱ و ۱/۷۴ μm/s و نرخ فرسایش جرمی پرس نشده و پرس شده به ترتیب به طور میانگین ۴/۸۶ و ۲/۴۱ (10⁻⁴*g/s) اندازه‌گیری شد. چگالی میانگین برای نمونه‌های C/C_f-ZrB₂-SiC، ۵/۰۳ gr/cm³ اندازه‌گیری شد. هم چنین استحکام خمشی این کامپوزیت‌ها به طور میانگین ۲۴۵ MPa و نرخ فرسایش خطی و جرمی نمونه‌ها به ترتیب ۲/۱۶ μm/s و ۳/۲۸ (10⁻⁴*g/s) به دست آمد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۷ تیر ۱۴۰۰
پذیرش: ۱۱ مهر ۱۴۰۰
صفحه ۴۸ تا صفحه ۶۵
در دسترس در نشانی:
www.ijcse.ir
زبان نشریه: فارسی
شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲
شاپا الکترونیکی:
۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

C/C_f-ZrB₂-ZrC-SiC
مقاومت به فرسایش،
C/C_f-ZrB₂-SiC، زینتر
بدون فشار، UHTCs

20.1001.1.23222352.1400.10.0.14.7

کد DOR:

نقطه ذوب بالا، سختی زیاد، چگالی نسبتاً کم، پایداری

۱- مقدمه



کردند و در نهایت به این نتیجه رسیدند که ترکیبات بر پایه ZrB_2 مقاومت در برابر فرسایش بهتری از ترکیبات بر پایه ZrC در همان شرایط نشان دادند [۵]. ماده سرامیکی ZrC به علت دارا بودن درصدی از پیوند فلزی، هدایت حرارتی به اندازه $20/5 \text{ W/(M.K)}$ را داراست، در نتیجه مقاومت به شوک حرارتی در این ماده مطلوب است. باند کووالانسی به این ماده نقطه ذوبی به اندازه 3530°C می‌دهد. این ماده که غیر استوکیومتری است کربن آن به ماکزیمم $0/98$ می‌رسد و اگر بالاتر از این مقدار باشد، در ماده کربن آزاد وجود دارد که مطلوب نیست. این ماده مقاومت خوبی در مقابل حملات اسیدی حتی در دمای بالا دارد. سختی بالایی به اندازه $25/5 \text{ GPa}$ و مدول الاستیک به اندازه 440 GPa دارد. از روش‌های تولید آن می‌توان به احیای زیرکونیا با گرافیت، کربوترمال و سل ژل اشاره کرد. زینتر نانو پودر ZrC در دمای بالاتر از 2000°C اتفاق می‌افتد و استفاده از پرس گرم می‌تواند جهت رسیدن به دانسیته مورد نیاز، مطلوب باشد. در نهایت می‌توان برای رسیدن به دانسیته حداکثر از روش SPS استفاده کرد. در بالاتر از 800°C زیرکونیوم کارباید دچار اکسیداسیون می‌شود، لذا برای رفع مشکل این ماده را با ZrB_2 و SiC کامپوزیت می‌کنند و مقاومت در برابر اکسیداسیون را تا 1800°C افزایش می‌دهند.

همچنین با کامپوزیت‌سازی مقاومت ماده در برابر فرسایش و همچنین استحکام مکانیکی آن افزایش می‌یابد. کارباید بوراید‌های زیرکونیوم به دلیل دارا بودن هدایت حرارتی و الکتریکی خوب، مقاومت در برابر شوک حرارتی بسیار خوبی دارند. همچنین در برابر خورده‌شدن در برابر فلزات مایع مقاوم

شیمیایی عالی و پایداری حرارتی خوب کامپوزیت‌های ZrB_2 - ZrC - SiC آن‌ها را کاندیداهای بالقوه‌ای برای کاربردهای ساختاری و ویژه در دماهای بالا می‌کند، برای کاربردهای مختلف مانند سپرهای حرارتی، موتورها، المنت کوره و وسایل نقلیه فراصوتی [۱-۳].

اگرچه کامپوزیت‌های ZrB_2 - ZrC - SiC عملکرد بسیار بهتری نسبت به سیستم‌های مونوفاز یا فاز دوتایی نشان داده‌اند، اما مشکلات مهمی از جمله محدود شدن قابلیت پخت‌پذیری، شکنندگی ذاتی و مقاومت در برابر اکسیداسیون ضعیف هنوز هم کاربردهای مهندسی آن‌ها را محدود می‌کند. همچنین خواص مختلف و متنوع کامپوزیت‌های C/C - ZrB_2 - SiC نیز آن‌ها را یکی از مورد توجه‌ترین کامپوزیت-سرامیک‌های دما بالا (UHTCMCs) کرده است. این خواص شامل دانسیته پایین، مقاومت شوک حرارتی مطلوب، هدایت گرمایی و الکتریکی خوب و امکان ساخت قطعات توسط ماشین‌های تخلیه الکتریکی، مقاومت عالی در برابر فرسایش و اکسیداسیون در دماهای بالا، مقاومت بالا در برابر رشد افراطی دانه‌ها در هنگام پخت، قابلیت پخت‌پذیری عالی و پایداری شیمیایی مناسب در محیط‌های نامطلوب با شرایط سخت می‌باشند [۴، ۱].

پژوهش‌هایی مبنی بر استفاده از سرامیک‌های دما بالا (UHTC) به عنوان پوشش نیز صورت گرفته است. در گزارشی که اخیراً ارائه شده ژوتینگ^۱ و همکارانش [۵] مقاومت در برابر فرسایش ۵ نوع UHTC بر پایه ZrB_2 و ZrC را در دماهای بالا بررسی کردند. آن‌ها از ترکیبات ZrC , ZrC - SiC , ZrB_2 , ZrB_2 - SiC , ZrB_2 - ZrC - SiC

^۱ Xueting Xu



هستند. کاهش تخلخل از چالش‌های استفاده از این ماده می‌باشد که با SPS قابل بهبود است [۶].

کامپوزیت‌های کربن-کربن خواص منحصر به فردی مانند دانسیته کم، ضریب انبساط حرارتی پایین، استحکام بالا در دمای زیاد، هدایت حرارتی بالا و مقاومت به شوک حرارتی بالایی را دارا هستند. خصوصیات برجسته این ماده سبب شده است تا کامپوزیت کربن کربن سر دسته مواد دارای کاربرد دما بالا مانند موتور موشک‌ها، دماغه، حاشیه‌های هدایت‌کننده و دیگر قسمت‌های سیستم‌های محافظ حرارتی باشد. دمای عملیاتی این قطعات ممکن است سریعاً از دمای محیط به بالای ۳۰۰۰°C برسد و در این شرایط چند ثانیه تا چند صد ثانیه باقی بماند. ولی این مواد در مقابل فرسایش توسط گاز پر سرعت خارج شونده از جت و فرسایش با ذرات در بالای ۲۰۰۰°C آسیب‌پذیر هستند. لذا کاربرد این ماده در تجهیزات مدرن هوافضایی با کارایی بالا نظر به پیشرفت رو به رشد این بخش محدود شده است. ثابت شده است که افزودن سرامیک‌های فوق دما بالا به طور مثال بوراید‌ها و کاربیدهای فلزات واسطه به زمینه کربن کربن یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای بهبود مقاومت به فرسایش است و در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای توسعه کامپوزیت‌های C/C-UHTC انجام شده است. ثابت شده است که استفاده از سرامیک‌های دما بالا و بوراید‌ها و کاربیدهای فلزات انتقالی در کامپوزیت‌های کربنی یکی از روش‌هایی است که برای افزایش مقاومت به فرسایش به کار می‌رود. چون در این کامپوزیت‌ها سرامیک‌های دما بالا در مقادیر کم و در نقش تقویت‌کننده بوده‌اند لذا بهبود در خواص مقاومت به فرسایش محدود بوده است. کامپوزیت‌هایی که دارای

مقادیر زیادی ZrC و SiC باشند به نحوی که بتوانند یک زمینه سرامیکی پیوسته ایجاد کنند و همچنین از خواص مواد کربنی مانند الیاف کربنی به عنوان تقویت‌کننده استفاده شود، می‌توان خواص مقاومت به فرسایش را به طور چشم‌گیری افزایش داد [۷]. از زیرکونیوم کارباید به عنوان یک ماده فوق دیرگداز، در دمای زیاد و به کمک فشار می‌توان قطعه متراکم تولید کرد زیرا زینترینگ این ماده به دلیل ضریب نفوذ در خود پایین و باند کووالانسی قوی، مشکل است. روش اصلی برای زینتر زیرکونیوم کارباید استفاده از روش SPS است که سینتیک نفوذ را با اعمال جریان مستقیم پالسی بهبود می‌دهد. همچنین از MoSi₂ به عنوان کمک زینتر زیرکونیوم کارباید از ۰ تا ۹٪ حجمی استفاده می‌شود. هم چنین این ماده در مقادیر کم نیز، به افزایش دانسیته زیرکونیوم کارباید کمک می‌کند [۸].

کاربیدها و بوراید‌های Hf و Zr به دلیل نقطه ذوب بالا مورد مطالعه قرار گرفته‌اند اما به دلیل هزینه پایین تولید و دانسیته کم‌تر، ZrC به میزان بیش‌تری مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از الیاف کربنی می‌تواند مقاومت به شوک حرارتی و چقرمگی شکست سرامیک‌ها را به میزان چشم‌گیری بهبود دهد. به دلیل کاربرد این مواد در شرایط دما بالا لازم است خواص فرسایشی آن‌ها معین شود. استفاده از شعله اکسی‌استیلن یکی از راه‌های در دسترس و ارزان برای سنجش خواص فرسایشی است که برای سنجش اولیه میزان مقاومت به فرسایش مواد به کار می‌رود [۹]. استفاده از بوراید‌ها و کاربیدهای زیرکونیوم به صورت تکی به دلیل مقاومت به اکسیداسیون پایین و ضعف‌های دیگر محدود شده است. لذا با کامپوزیت‌سازی این ضعف‌ها را تا حد چشم‌گیری



با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته و شرایط موجود کشور در پژوهش حاضر هدف دستیابی به قطعات کامپوزیت-سرامیکی مستحکم و مقاوم به اکسیداسیون و تخریب حرارتی $C/C_f-ZrB_2-ZrC-SiC$ و C/C_f-ZrB_2-SiC با استفاده از مواد صنعتی و کم‌هزینه و از طریق روش زینتر بدون فشار می‌باشد. در نهایت به منظور بررسی خواص ریزساختاری و فازی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پرتو اشعه ایکس (XRD)، و برای بررسی خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌ها از آزمون استحکام خمشی سه‌نقطه‌ای و شعله اکسی‌استیلن استفاده شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و روش‌ها

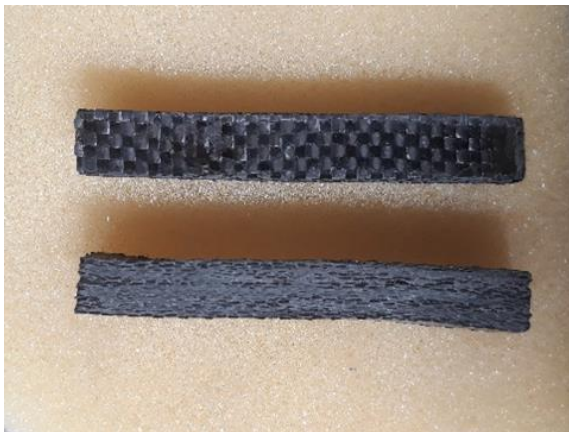
برای دستیابی به قطعات $C/C_f-ZrB_2-ZrC-SiC$ از زیرکون $(ZrSiO_4)$ ، B_4C ، کربن اکتیو و سیلیسیوم استفاده شد. همچنین برای ساخت قطعات C/C_f-ZrB_2-SiC از پودر سنتز شده ZrB_2 و SiC بهره گرفتیم. پارچه کربنی، الیاف کربن (C_f) و رزین فنولیک از درجه تجاری شیمیران (ایران) و اتانول از شرکت Merck نیز برای همه نمونه‌ها استفاده شد. به منظور بررسی خواص ریزساختاری و فازی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پرتو اشعه ایکس (XRD)، و برای بررسی خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌ها از آزمون استحکام خمشی سه‌نقطه‌ای و شعله اکسی‌استیلن استفاده شد. استحکام خمشی سه‌نقطه‌ای نمونه‌های تولید شده در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. بارگذاری خمشی با نرخ 2 mm/min در

برطرف می‌کنند. به عنوان مثال افزودن فاز دومی مانند ZrB_2 یا SiC به زیرکونیوم کارباید سبب می‌شود مقاومت به اکسیداسیون و همچنین مقاومت به فرسایش و شوک حرارتی بهبود یابد. این بهبود در خواص به تشکیل لایه غیرفعال در سطح کامپوزیت نسبت داده می‌شود. از این رو به طور مثال کامپوزیت سه‌تایی $ZrC-30ZrB_2-10SiC$ که به روش‌های پرس گرم یا SPS تولید شده است، در هر دو حالت خواص بهتری از زیرکونیوم کارباید تک‌فاز و همچنین کامپوزیت دوتایی از این مواد دارد. همچنین با کامپوزیت‌سازی خواص مکانیکی نیز بهبود پیدا می‌کند. عمده این بهبود خواص در نتیجه کامپوزیت‌سازی، به اثر محدود کردن رشد دانه نسبت داده می‌شود و در هر دو روش پرس گرم یا SPS با کامپوزیت‌سازی رشد دانه شدیداً محدود خواهد شد و دانه‌های همگن‌تری به دست خواهند آمد، لذا خواص بهتر می‌شوند. دلیل دوم بهبود خواص به افزایش تراکم قطعه نهایی با کامپوزیت‌سازی نسبت داده می‌شود. برخی از مواد مانند B_4C ، B_2O_3 ، SiC و $MoSi_2$ با استفاده در کامپوزیت C/C به عنوان افزودنی سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون این ماده در دماهای پایین و متوسط شده‌اند؛ ولی در دماهای بالاتر نتوانسته‌اند مقاومت به اکسیداسیون خوبی را برای کامپوزیت ایجاد کنند [۶]. سرامیک‌های دما بالا مانند HfB_2-SiC ، ZrB_2-ZrC و $ZrC-SiC$ به دلیل نقطه ذوب بالا، مقاومت در برابر فرسایش فوق‌العاده‌ای را در تست قوس جت از خود نشان داده‌اند؛ اما کاربرد آن‌ها به دلیل پایین بودن چقرمگی شکست و مقاومت به شوک حرارتی ضعیف، محدود شده‌است. استفاده از الیاف کربنی به عنوان تقویت‌کننده بر شکنندگی ذاتی این مواد غلبه می‌کند [۱۰].



مشخص شد که تحت فشارهای بالاتر نمونه‌ها دچار دفرمگی می‌شوند. سپس نمونه‌های خام پرس شده به کوره اتمسفر کنترل، تحت اتمسفر Ar منتقل شده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۶۰۰°C عملیات حرارتی شدند.

پس از آماده‌سازی نمونه‌ها جهت بررسی‌های مورفولوژیکی، ریزساختاری و فازی از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پرتو اشعه ایکس (XRD)، و برای بررسی خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون و فرسایش کامپوزیت‌ها از آزمون استحکام سه نقطه‌ای و شعله اکسی‌استیلن استفاده شد.



شکل ۱- قطعات کامپوزیت-سرامیکی C/Cf-ZrB₂-SiC تهیه شده با روش زینتر بدون فشار

۲-۱-۲- آماده‌سازی نمونه‌های C/Cf-ZrB₂-ZrC-SiC

از دو بیج مختلف برای آماده‌سازی و سنتز پودر کامپوزیتی C/Cf-ZrB₂-ZrC-SiC استفاده شد. بیج ۱ شامل سیلیکات زیرکونیوم، کاربید بور، کربن سیاه و سیلیسیوم و بیج ۲ متشکل از همین پودرها بدون سیلیسیوم بودند، که در کنار الیاف کربنی (Cf) با نسبت وزنی ۲ درصد به مدت ۱ ساعت با سرعت ۲۰۰ rpm در کنار گلوله‌های زیرکونیایی با نسبت گلوله به پودر

دستگاه سنجش استحکام مکانیکی شرکت ZWICK ساخته کشور آلمان صورت پذیرفت. همچنین چگالی کلی و درصد تخلخل ظاهری نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده با استفاده از رابطه‌های زیر محاسبه شد:

$$\text{چگالی} = \frac{D}{S-L} * \rho_L \quad (۱)$$

وزن قطعه خشک بر حسب گرم: D

وزن اشباع قطعه بر حسب گرم: S

وزن قطعه در حالت غوطه وری: A

چگالی مایع غوطه وری: ρ

$$\text{تخلخل ظاهری} = \frac{S-D}{S-A} \quad (۲)$$

۲-۱-۱- آماده‌سازی نمونه‌های C/Cf-ZrB₂-SiC

برای ساخت کامپوزیت C/Cf-ZrB₂-SiC از پودر سیلیکون کارباید و زیرکونیوم دی‌بوراید سنتز شده استفاده گردید. SiC ۲۰٪ وزنی و ZrB₂ ۸۰٪ وزنی نمونه‌ها را تشکیل دادند، که برای هر نمونه ۲ گرم کامپوزیت پودری شامل ۰/۴ گرم سیلیکون کارباید و ۱/۶ گرم زیرکونیوم دی‌بوراید استفاده شد. ۲ گرم بیج ما با ۱۰۰ گرم اتانول به همراه روانساز درون محفظه آسیاب ماهواره‌ای قرار گرفتند و برای مدت ۱ ساعت آسیاب شدند. مخلوط حاصل در آون قرار گرفته و در دمای ۹۰°C خشک شدند. در پایان پودر حاصل در هاون کوبیده شد.

طبق فرم استاندارد نمونه استحکام خمشی، پارچه‌های کربنی تلقیح شده با رزین در ابعاد ۱ در ۷ cm² بریده شدند. سپس پارچه‌ها به مقدار مناسبی از رزین آغشته شدند و کامپوزیت پودری آسیاب شده روی آن‌ها پاشیده شده و عمل آغستن و پاشیدن برای ۲۰ پارچه متوالی انجام شد. نمونه‌های تولید شده در قالب فولادی روانکاری شده قرار گرفته و تحت پرس با میزان فشار ۵ بار قرار گرفتند. طی آزمایش‌های متعدد



عمل چندین بار تکرار شد تا به ضخامت مورد نظر برسیم. از لحاظ وزنی نیز تقریباً ۵۷٪ وزنی کل کامپوزیت از پودر سرامیکی و ۴۳٪ وزنی از پارچه کربنی تشکیل شده است. نمونه‌های به دست آمده در قالب فولادی روانکاری شده قرار گرفته و سپس تحت پرس سرد با فشار ۵ بار قرار گرفتند تا استحکام خام مطلوبی به دست آید. در فشار پرس‌های بالاتر نمونه‌ها دچار دفرمگی می‌شدند از این رو فشار بهینه‌ی ۵ بار پس از بارها آزمایش انتخاب شد. نمونه‌ها بعد از پرس به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۶۰۰°C و اتمسفر آرگون تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. نمونه‌های B1 و B1-P حاصل از بیج ۱ و نمونه‌های B2 و B2-P نمونه‌های حاصل از بیج ۲ می‌باشند. همچنین نمونه‌های B1 و B2 بدون پرس و نمونه‌های B1-P و B2-P نمونه‌های پرس شده تحت فشار ۵ بار می‌باشند که اثر پرس هم در ادامه بررسی شده و شرح داده می‌شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱-۲- بررسی نتایج نمونه‌های C/C_f-ZrB₂-SiC

۳-۱-۱-۲- بررسی ریزساختاری کامپوزیت‌های C/C_f-ZrB₂-SiC

در شکل ۲ تصویر الکترون‌های برگشتی از کامپوزیت C/C_f-ZrB₂-SiC را مشاهده می‌کنیم که در سه نقطه مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌گونه که مشهود است مناطقی با کانتراست متفاوت در تصویر وجود دارد که متناظر با ترکیبات مختلف است. مطابق آنالیز EDX منطقه خاکستری رنگ A فیبر کربنی و کربن پسماند حاصله از بایندر می‌باشد. همچنین نواحی روشن‌تر B و C ذرات ZrB₂ و SiC را نشان می‌دهند. که در نقطه C با توجه به آنالیز EDX مربوط به ZrB₂ می‌باشد.

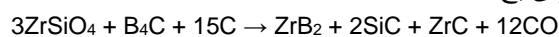
۲۰ به ۱ آسیاب شدند. برای دستیابی به میزان بهینه الیاف کربنی خردشده، الیاف در مقادیر ۱۰٪، ۷٪، ۵٪، ۲٪ وزنی در کنار ۲/۵ گرم پودر و ۱۰۰ گرم اتانول در آسیاب ماهواره‌ای قرار گرفتند و برای ۱ ساعت آسیاب شدند. برای مقادیر ۱۰، ۷ و ۵٪ وزنی، پخش شدن غیریکنواخت الیاف کربنی و تشکیل آگلومره‌هایی از آن‌ها مشاهده شد که به همین جهت برای ادامه‌ی کار مناسب دیده نشدند. اما در مقدار ۲٪ وزنی الیاف به صورت منظم و یکنواخت دیسپرز شده و در نهایت ۲٪ وزنی الیاف به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. چهار نمونه با دو بیج ترکیبی (جدول ۱) تهیه شد. ۲/۵ گرم از هر بیج با ۱۰۰ گرم اتانول به همراه روانساز درون محفظه آسیاب ماهواره‌ای قرار گرفتند و برای مدت ۱ ساعت آسیاب شدند. مخلوط حاصل در آن قرار گرفته و در دمای ۹۰°C خشک شدند. در پایان پودرهای حاصل در هاون کوبیده شدند.

جدول ۱- فرمولاسیون مواد اولیه برای سنتز پودر (بج ۱ و ۲)

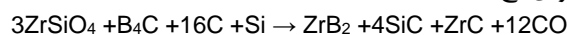
ترکیب	ZrSiO ₄	B ₄ C	C	Si
بج ۱	70.10	7.00	22.88	0
بج ۲	66.65	6.59	23.27	3.29

واکنش‌هایی که طی آن از مواد اولیه به فازهای مورد نظر ZrC و ZrB₂ و SiC دست پیدا می‌کنیم مطابق زیر است.

برای بیج ۱:



برای بیج ۲:

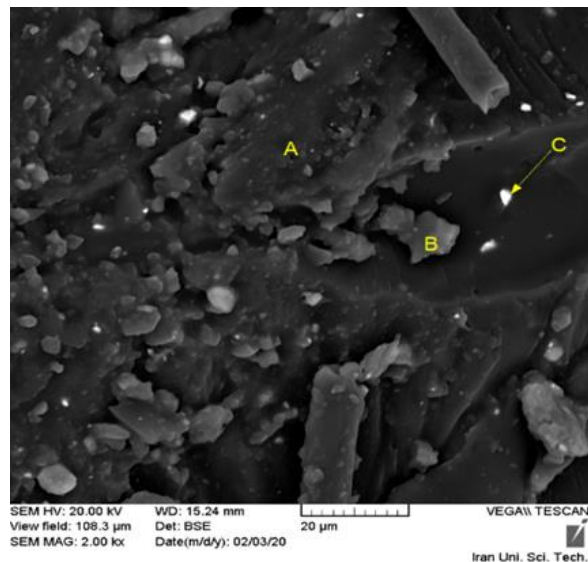
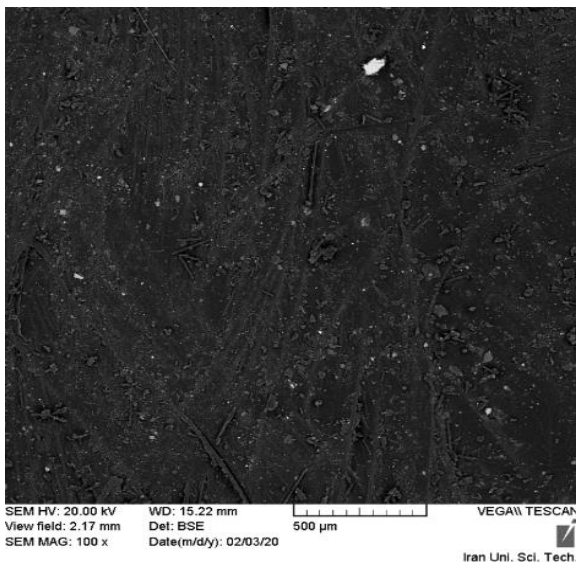


در مرحله‌ی بعد پارچه‌های کربنی تلقیح شده با رزین در ابعاد ۱/۵ در ۱/۵ cm² بریده شدند. پودرهای آماده شده از مرحله قبل روی پارچه‌ی کربنی بریده شده و آغشته شده با رزین فنولیک پاشیده شده و سپس پارچه‌ی بعدی روی آن قرار گرفت و عمل آغشتن رزین و پاشیدن پودر تکرار شد. این

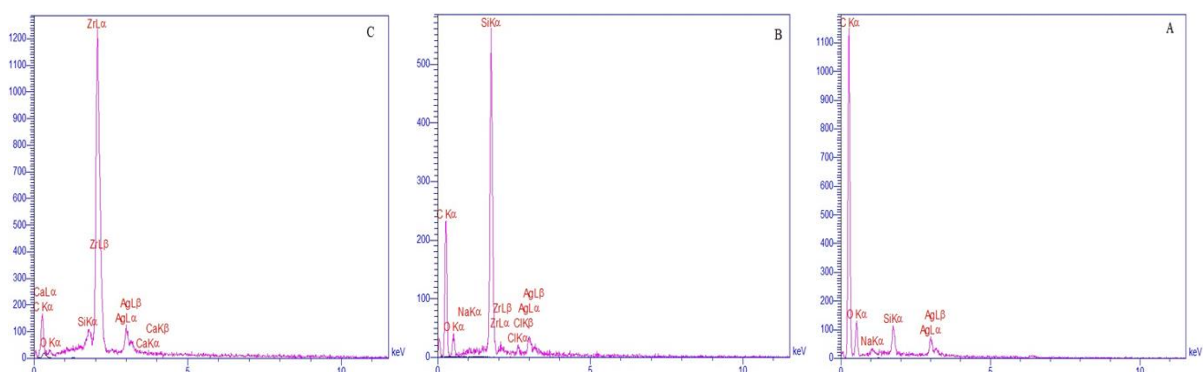


همچنین شکل ۴ تصویر SEM از سطح همین نمونه بعد از تست فرسایش را نشان می‌دهد. همان‌طور که می‌بینیم بعد از تست شعله نظم فیبرهای موجود در پارچه‌های کربنی زیاد به هم نخورده است و مقداری سطوح دچار سوختگی شده و بعضاً دچار خردایش می‌گردند اما در نهایت ساختار کلی و ساختمان خود را در برابر شعله و حرارت حفظ کرده‌اند.

شکل ۳ آنالیز از نقطه A، B و C در شکل ۲ است. بخش C در شکل ۲ به صورت روشن‌تر قابل مشاهده است. چگالی زیرکونیوم دی‌بوراید بیش‌تر از کاربید سیلیسیم می‌باشد و با توجه به این نکته باید رنگ آن روشن‌تر از رنگ کاربید سیلیسیم در تصویر باشد. مطابق شکل ۳ که پیک بور و زیرکونیوم در آن مشاهده می‌شود احتمالاً این نقطه خاکستری روشن دانه ZrB₂ است.



شکل ۲- تصویر الکترون برگشتی از سطح کامپوزیت C/Cf-ZrB₂-SiC



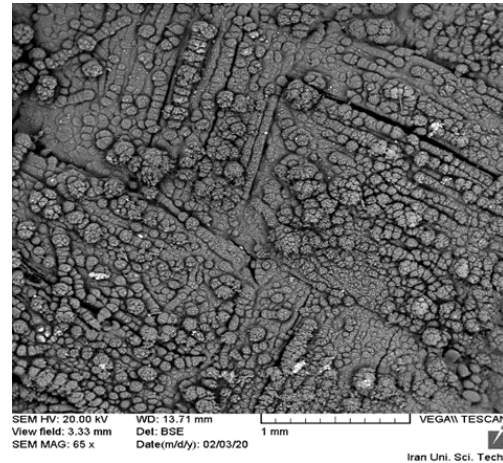
شکل ۳- آنالیز EDS از نقاط A و B و C نمونه‌های C/Cf-ZrB₂-SiC



دمای زینتر در این پژوهش 1600°C بوده است لذا رشد محسوسی در اندازه دانه مشاهده نشد اما استحکام خمشی نسبت به قطعه خام افزایش واضحی پیدا کرد. در شکل ۶ تصویر سطح کامپوزیت در برابر شعله دیده می‌شود.

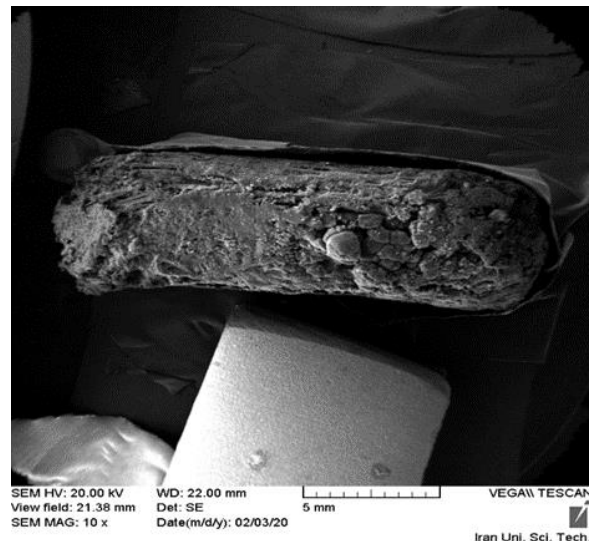
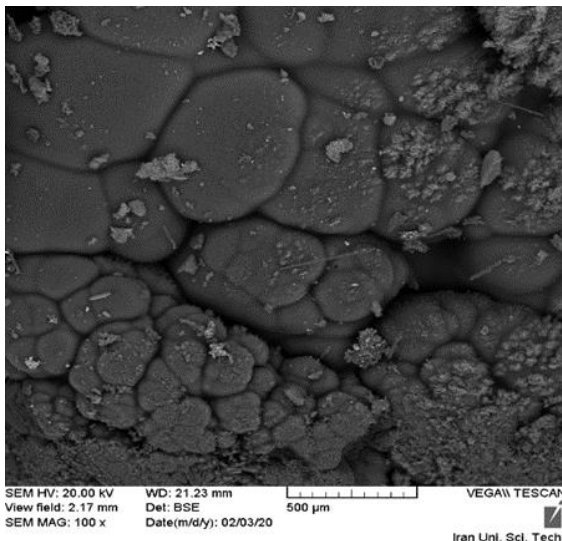
در بخش‌هایی از سطح تخریب کمی رخ داده و ترک‌هایی قابل مشاهده است اما همچنان می‌توان بیان کرد که سطح مقاومت خوبی را در برابر خوردگی ترمومکانیکی شعله ناشی از دما، فشار و سرعت جریان گاز آن از خود نشان داده است و ساختار و ساختمان خود را به خوبی حفظ کرده و در نهایت استحکام قابل قبولی از خود به نمایش گذاشته است.

همچنین در شکل ۶ آنالیز EDS از کل تصویر را نمایش داده است. این تصویر از سطح نمونه که پارچه کربنی است گرفته شده و علاوه بر کربن، پیک اکسیژن با مقدار $3/2\%$ وزنی، زیرکونیوم با $8/4\%$ وزنی و سیلیسیوم با $1/8\%$ وزنی مشاهده می‌شود. احتمالاً در سطح کامپوزیت که در معرض شعله اکسی‌استیلن واقع شده است، SiO_2 ، ZrO_2 یا هردو تشکیل شده‌اند.

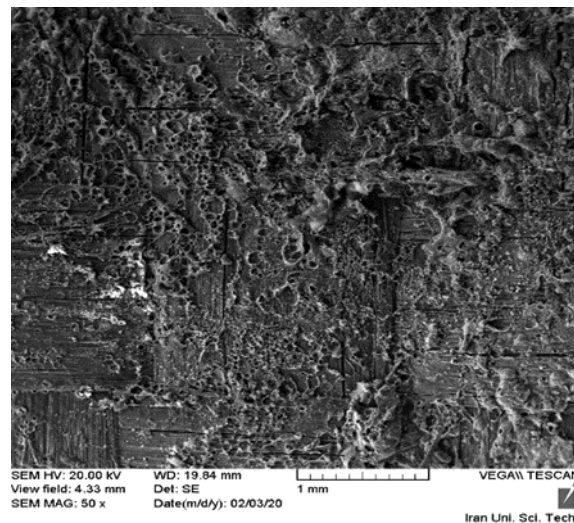
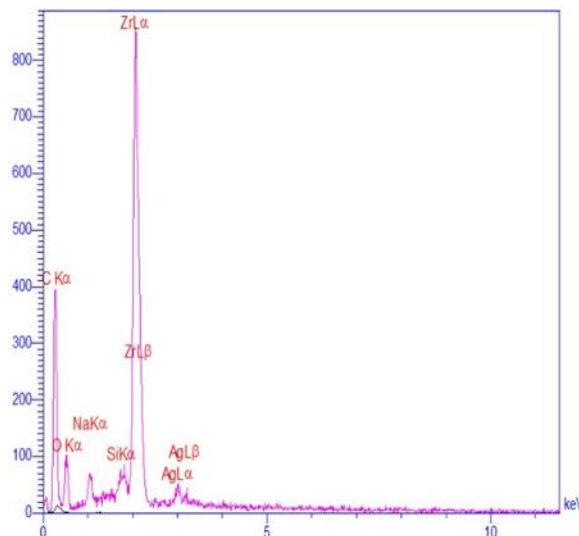
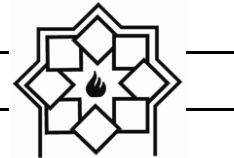


شکل ۴- تصویر SEM از نمونه بعد از تست فرسایش

در شکل ۵ سطح مقطع جانبی نمونه کامپوزیتی فرسایش یافته با شعله اکسی‌استیلن را نشان می‌دهد و ساختار سرامیکی بین لایه‌های کربنی قابل مشاهده است. مطابق شکل تخریب و ترک گسترده‌ای که باعث تخریب ساختار بشود در نمونه دیده نمی‌شود و از تراکم مناسب و پیوستگی برخوردار است. زیرکونیوم دی‌بوراید در دمای بالاتر از 3000°C و کاربید سیلیسیوم در بالاتر از 2700°C ذوب می‌شوند. دمای زینتر قطعه باید در حدود $0/7$ الی $0/8$ دمای ذوب نمونه باشد و

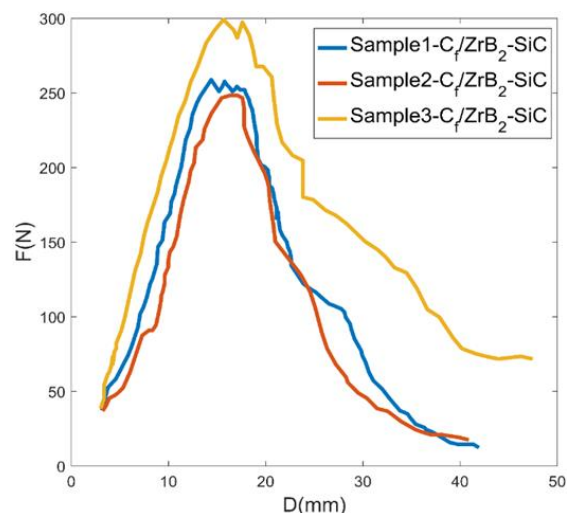


شکل ۵- تصویر SEM از سطح مقطع جانبی نمونه بعد از تست فرسایش



شکل ۶- سطح کامپوزیت فرسایش یافته در برابر شعله اکسی استیلن و آنالیز EDS از سطح آن

گرفته است. نتایج استحکام خمشی بیشینه در جدول ۲ آورده شده است. میانگین استحکام خمشی تقریباً ۲۴۵ MPa به دست آمد، که مقدار کمتری نسبت به کامپوزیت‌های سه تایی C/Cf-ZrB₂-SiC-ZrC می باشد و احتمالاً به خاطر عدم حضور ZrC و تفاوت دانسیته قطعات می باشد. هم چنین نتایج مربوط به دانسیته بالک و درصد تخلخل ظاهری نیز در جدول ۳ آورده شد. برای دانسیته بالک طبق نتایج سه نمونه مورد آزمایش مقدار میانگین ۵/۰۳ به دست آمد. همین طور برای درصد تخلخل ظاهری مقدار میانگین ۶/۱ محاسبه شد.



شکل ۷- نمودار نیرو بر حسب فاصله برای سه نمونه کامپوزیت تولید شده در آزمون استحکام خمشی

جدول ۲- نتایج استحکام خمشی کامپوزیت ZrB₂-SiC-Cf/C

نمونه	S1	S2	S3
استحکام خمشی (MPa)	۲۳۷	۲۲۴	۲۸۳

جدول ۳- نتایج دانسیته و درصد تخلخل ظاهری کامپوزیت

ZrB₂-SiC-Cf/C

نمونه	S1	S2	S3
دانسیته بالک (g/cm ³)	۴/۶	۴/۲	۵/۱
درصد تخلخل ظاهری	۶/۳	۵/۹	۶/۱

۳-۱-۱- بررسی دانسیته و استحکام

سه نمونه‌ی کامپوزیتی با ترکیب C/Cf-ZrB₂-SiC تهیه شده و هر کدام تحت تست استحکام خمشی ۳ نقطه‌ای قرار گرفتند که نمودار آن در شکل ۷ قابل مشاهده می باشد. طبق شکل قابل رویت است که افت استحکام در هر سه نمونه تقریباً یک باره اتفاق افتاده و احتمالاً شکست به صورت ترد اتفاق صورت



۳-۱-۲- بررسی نتایج شعله اکسی استیلن

آزمون فرسایش به وسیله شعله اکسی استیلن روی کامپوزیت C/C_f-ZrB₂-SiC انجام شد. دمای سطحی تا حدود ۲۶۰۰°C و برای مدت زمان ۱۲۰ ثانیه صورت پذیرفت. فاکتورهای مختلف تست برای سه نمونه کامپوزیتی در جدول ۴ نشان داده شده است. هم‌چنین نرخ فرسایش خطی و جرمی میانگین نمونه‌ها در جدول ۵ ذکر شده است. میانگین نرخ فرسایش خطی میانگین برای نمونه‌ها ۱/۷۰ μm/s به دست آمد. میانگین نرخ فرسایش جرمی میانگین نمونه‌های کامپوزیتی تولید شده ۳/۴۱ g/s*10⁻⁴ اندازه‌گیری شد.

برخی محققان به نرخ فرسایش جرمی منفی دست یافته‌اند که این علامت منفی نشان از افزایش وزن در حین فرایند فرسایش با شعله اکسی استیلن دارد، زیرا به طور مثال با تبدیل ZrC به ZrO₂ طبعا شاهد افزایش وزن خواهیم بود. دوی لی^۱ و همکارانش [۱۴] نیز به اعداد ۱/۱۷ μm/s و ۱/۶۵ mg/s برای نرخ خطی و جرمی میانگین در دمای ۲۴۰۰°C با استفاده از قانون چگالی مخلوط‌ها، چگالی تئوری

کامپوزیت مقدار ۵/۸۷ gr/cm³ به دست آمد. لذا کامپوزیت به صورت نسبی حدودا ۸۹٪ به تراکم رسیده است. دست یافتند. در حین آزمون با شعله اکسی استیلن به این دلیل که قطعاتی ریز از نمونه جدا شد (در اثر فشار ناشی از شعله)، به جای افزایش وزن، کاهش وزن مشاهده شد. تغییر ترکیب و وجود ZrC می‌تواند به افزایش خواص فرسایش کمک کند. در مقایسه با نمونه‌های کامپوزیتی سه‌تایی C/C_f-ZrC-ZrB₂-SiC خواص فرسایشی نمونه‌های تولید شده پایین‌تر است که احتمالا بیانگر تاثیر بالای ZrC در افزایش خواص مقاومت به اکسیداسیون می‌باشد.

۳-۲- بررسی نتایج نمونه‌های C/C_f-ZrB₂-ZrC-SiC

۳-۲-۱- بررسی‌های فازی با استفاده از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

نتایج آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های B1، B1-P، B2-P و B2 در شکل ۸ نمایش داده شده است. نمونه‌های B1 و B2 بدون پرس و نمونه‌های B1-P و B2-P پرس شده تحت فشار ۵ بار می‌باشند.

جدول ۴- نرخ فرسایش خطی و جرمی نمونه‌های کامپوزیتی زیر شعله آزمون فرسایش

نمونه	دمای سطح نمونه (T _f)	دمای سطح پشتی نمونه (T _b)	زمان فرسایش (s)	نرخ فرسایش جرمی (g/s*10 ⁻⁴)	نرخ فرسایش خطی (μm/s)
S1	۲۶۰۰	۲۳۰۰	۱۲۰	۲/۴۴	۱/۸۴
S2	۲۶۰۰	۲۳۰۰	۱۲۰	۲/۸۱	۲/۰۲
S3	۲۶۰۰	۲۳۰۰	۱۲۰	۲/۳۴	۱/۶۱

جدول ۵- نتایج فرسایش خطی و جرمی میانگین کامپوزیت C/C_f-ZrB₂-SiC

نام نمونه	نرخ فرسایش جرمی میانگین (g/s*10 ⁻⁴)	نرخ فرسایش خطی میانگین (μm/s)
C/C _f -ZrB ₂ -SiC	۳/۲۸	۲/۱۶

^۱ De-Wei Ni



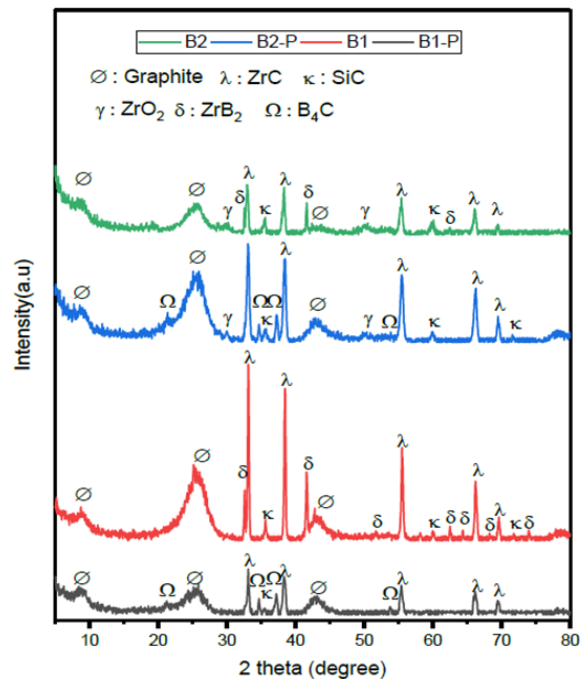
و باقی نماندن کربن در اطراف ZrO₂ این‌ها بدون واکنش به همین صورت باقی مانده‌اند. این زیرکونیای آزاد واکنش نکرده برای سیستم می‌تواند مضر باشد زیرا در دماهای بالا به دلیل تغییر فاز منجر به ایجاد ریزترک‌ها شوند.

نمونه‌های B1-P و B2-P تقریباً نتایج مشابهی نشان دادند، فقط مقدار SiC در نمونه B2-P بخاطر Si آزاد نسبتاً بالاتر بود. در نمونه‌های فشرده شده واکنش‌های حرارتی کاملاً رخ نداد. آن‌ها حاوی B₄C واکنش نکرده بودند در حالی که اثری از ZrB₂ مشاهده نشد که احتمالاً به دلیل تجمع گازهای CO بین لایه‌های فشرده شده از کربن است که از پیشرفت واکنش جلوگیری کرده است. به نظر می‌رسد چنین پیشگیری تاثیر بیشتری در شکل‌گیری ZrB₂ نسبت به سایر ترکیبات داشته است. علاوه بر این نمونه B2-P اثری از ZrO₂ را نشان می‌دهد که این ماده برای استفاده ایده‌آل نیست. نمونه B1 بدون هیچ نشانه‌ای از ترکیبات بدون واکنش، نتایج کاملاً خوبی را نشان داد. علاوه بر این، کم‌ترین مقدار C را در مقایسه با سایر نمونه‌ها نشان می‌دهد که کامل بودن واکنش بین پیش‌سازها را نشان می‌دهد.

جدول ۶ و ۷ به ترتیب اندازه بلورک‌های هر یک از ذرات در کامپوزیت‌های ساخته شده و آنالیز کمی فازی آن‌ها بر اساس روش ریتولد و نرم‌افزار MAUD نشان می‌دهد. اندازه بلورک برای هر نمونه پودری با استفاده از نرم‌افزار Xpert به صورت تقریبی محاسبه و در جدول ۶ آورده شده است. مشاهده می‌شود که بلورک‌ها در ابعاد نانومتری هستند.

۳-۲-۲- بررسی‌های ریز ساختاری با استفاده از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر SEM نمونه‌های B1 و B1-P را در شکل ۹ مشاهده



شکل ۸- طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های کامپوزیت-

سرامیک C/Cf-ZrB₂-ZrC-SiC

در نمونه‌ی B2 مقداری ZrO₂ نانوکریستالی واکنش نکرده همان‌طور که گفتیم در هنگام عملیات حرارتی پیش‌سازهای اولیه با یکدیگر واکنش داده و فازهای ZrC، ZrB₂ و SiC و هم چنین کربن پسماند پدید می‌آیند. در دمای کم‌تر از ۱۰۰۰°C به SiO₂ و ZrO₂ تجزیه شده و این‌ها در ادامه با کربن واکنش داده و SiC و ZrC تشکیل می‌شوند. هم‌چنین بخشی از ZrO₂ با B₄C واکنش می‌دهد تا ZrB₂ تشکیل شود. احتمالاً همه SiO₂ در ادامه واکنش کرده یا مقدار نهایی آن بسیار کم بوده که پیک مربوط به آن قابل چشم‌پوشی بوده است. نمونه‌های B2 و B2-P که حاوی Si آزاد بودند نسبت به دو نمونه‌ی دیگر که ترکیبشان فاقد Si آزاد بود مقدار SiC بیش‌تری نشان دادند.

مشاهده شد که احتمال زیاد این بقایای ZrO₂ از تجزیه زیرکون هستند که بخاطر واکنش Si آزاد با C و مصرف آن



از کامپوزیت در برابر شار گرما محافظت کند. نمونه B1 توزیع بهتری از ماتریس UHTCs در اطراف الیاف دارد. در نمونه فشرده شده B1-P سنتز کامل فاز و توزیع ماتریس UHTCs مانع عملکرد درست کامپوزیت شده است. مشاهده می شود که پودرهای پیش ساز قبل از عملیات حرارتی به الیاف کربن اضافه می شوند و پودرهای مذاب در پارچه های فیبر توزیع شده و منافذ بین الیاف را در نمونه B1 پر می کند که منجر به مقاومت به فرسایش حرارتی بهتر می شود. آن چه که باعث افت مقاومت به فرسایش در نمونه B1-P و خردشدگی رشته های الیاف پارچه های کربنی شده است عدم وجود کافی ذرات UHTCs در میان آن هاست.

در نمونه A1 ذرات UHTCs به خوبی رشته ها را کنار یکدیگر نگه داشته است و اجازه از هم گسیختگی و خرد شدن را به آنان نداده است و پس از تست نظم نسبتا مشخصی در سیستم برقرار است. این در حالی ست که در نمونه B1-P که فاقد فازهای کافی UHTCs است فیبرها کاملا خرد شده و با UHTCs آمیخته شده اند.

می کنید. مناطق خاکستری رنگ در تصاویر نشان دهنده ی الیاف کربن و نواحی سفید رنگ ترکیبات UHTCs را نشان می دهد. مطابق شکل a که مربوط به نمونه پرس نشده B1 می باشد ذرات و فیبرهای پارچه های کربنی با یکدیگر آمیخته شده اند و ذرات UHTCs به نحوی فیبرها را به هم چسبانده و آن ها را کنار یکدیگر نگه می دارند.

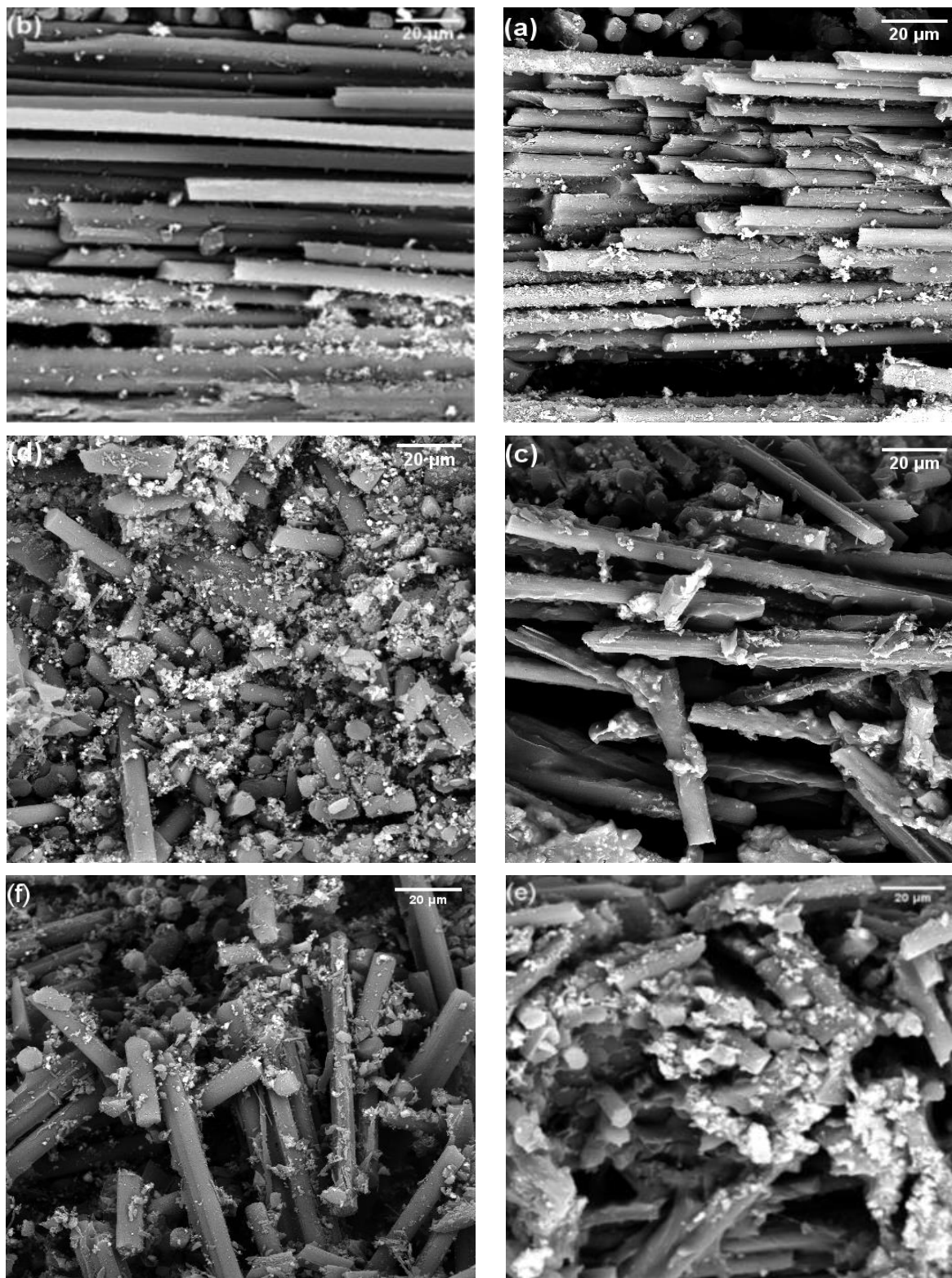
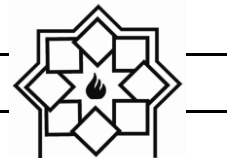
در شکل b که مربوط به نمونه ی B1-P می باشد فشار ناشی از فرایند پرس سبب جدا شدن برخی ذرات از درون لایه های پارچه ای شده است و توزیع ذرات از میان لایه ها را به هم می ریزد. تصاویر c و d مربوط به نمونه های B1 و B1-P پس از تست شعله اکسی استیلن می باشند. نمونه ها در معرض شعله در دمای 1500°C به مدت ۱۲۰ ثانیه قرار گرفتند. از این تصاویر مشاهده می شود که فرایند فرسایش با بیرون زدن الیاف و شکستگی انجام پذیرفته است. تصویر d میزان فرسایش بیش تر در نمونه B1-P را نسبت به نمونه B1 در تصویر c نشان می دهد که احتمالا به دلیل عدم وجود فاز SiC و ZrB_2 ایجاد می شود، که نمی تواند

جدول ۶- اندازه بلورک فازهای موجود در کامپوزیت های ساخته شده

اندازه بلورک / نام نمونه	ZrC(nm)	ZrB ₂ (nm)	SiC(nm)	ZrO ₂ (nm)	B ₄ C(nm)
B1	۲۵۵	۱۳۴	۱۰۶	-	-
B2	۲۳۵	۹۶	۸۶	۱۶	-
B1-P	۲۷۹	-	۹۶	-	۲۶
B2-P	۲۶۴	-	۳۵	۷۱	۳۱

جدول ۷- آنالیز فازی کمی کامپوزیت های ساخته شده

درصد فاز / نام نمونه	ZrC(wt%)	ZrB ₂ (wt%)	SiC(wt%)	ZrO ₂ (wt%)	B ₄ C(wt%)	Carbon(wt%)
B1	۴۲	۲۱	۱۴	-	-	۲۳
B2	۴۰	۱۸	۱۸	۸	-	۱۶
B1-P	۴۶	-	۱۹	-	۱۲	۱۳
B2-P	۴۵	-	۹	۵	۱۵	۲۶



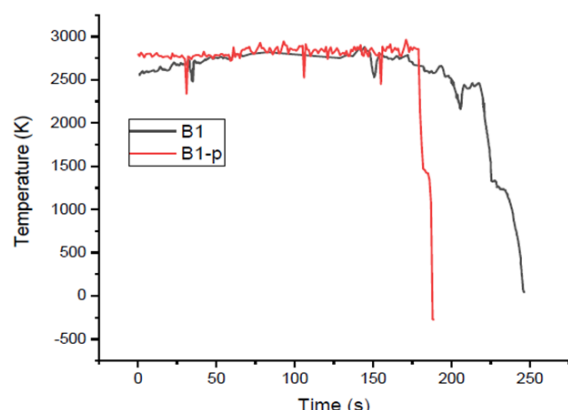
شکل ۹- تصاویر الکترون‌های برگشتی از کامپوزیت‌های زینتر شده قبل از تست فرسایش a و b و پس از تست فرسایش c, d, e و f



سیلیکون آزاد داشتند. علت این پدیده را می‌توان به وجود زیرکونیا آزاد و باقی مانده از تجزیه زیرکون نسبت داد که به دلیل استحاله‌های فازی در دماهای بالا حین پخت منجر به القا تنش در ترک در زمینه می‌گردد.

۳-۴- تست مقاومت به فرسایش با شعله اکسی استیلن

نمونه‌های B1 و B1-P تحت آزمون فرسایش با شعله اکسی استیلن قرار گرفتند. نمودار تغییرات دمای سطحی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. طبق نمودار مشاهده می‌شود که دمای شعله اکسی استیلن در سطح نمونه حدوداً 2600°C بوده است. همچنین زمان فرسایش توسط شعله ۱۲۰ ثانیه در نظر گرفته شد.



شکل ۱۰- تغییرات دما- زمان سطح کامپوزیت‌ها حین فرسایش نرخ فرسایش خطی و جرمی نمونه‌ها در جدول ۱۰ آورده شده است. میانگین نرخ فرسایش خطی نمونه B1 $1/94$ میکرومتر بر گرم است که نسبت به کار سایر محققان نتیجه‌ای مطلوب به نظر می‌رسد.

ژی^۱ و همکارانش [۱۱] برای کامپوزیت C/Cr-ZrC-SiC تولید

تصاویر e و f به ترتیب نمونه‌های B2 و B2-P را نشان می‌دهند. این نمونه‌ها حین تست شعله عملکرد متوسطی از خود نشان دادند و به دلیل عدم وجود فازهای UHTCs فیبرها به صورت کامل بیرون زده و سیستم را مختل کرده‌اند.

۳-۳- دانسیته و استحکام

جداول ۸ و ۹ نتایج دانسیته، درصد تخلخل ظاهری و استحکام کامپوزیت- سرامیک‌های C/Cr-ZrB₂-ZrC-SiC زینتر شده در دمای 1600°C را نشان می‌دهد.

جدول ۸- نتایج استحکام خمشی کامپوزیت ZrB₂-SiC-ZrC-Cr/C

نمونه	B1	B2	B1-P	B2-P
استحکام خمشی (MPa)	235	219	336	287

جدول ۹- دانسیته بالک و درصد تخلخل ظاهری نمونه‌های زینتر شده

نمونه	B1	B2	B1-P	B2-P
دانسیته بالک (g/cm^3)	5/02	5/08	5/46	5/50
درصد تخلخل ظاهری	16/3	13/6	6/1	5/9

مطابق نتایج نمونه B1-P به دلیل انجام عملیات پرس دانسیته بالاتری نسبت به نمونه B1 دارد که در نتیجه درصد تخلخل کمتری نیز از خود نشان می‌دهد. همچنین نمونه‌های پرس شده نسبت به نمونه‌های پرس نشده استحکام بالاتری دارند که دلیل عمده آن بالاتر بودن دانسیته و کم‌تر بودن تخلخل در سیستم است. همچنین قابل ذکر است که نمونه‌های حاوی سیلیکون آزاد استحکام کمتری نسبت به نمونه‌های بدون

^۱ Xie jing



بلند می‌شود و نرخ فرسایش خطی عددی منفی می‌شود. خواص فرسایشی نمونه‌های تولید شده نسبت به نمونه C/Cf-SiC-ZrB₂ تولید شده توسط لیو^۲ و همکارانش [۱۳] که به مدت ۶۰ ثانیه نمونه‌ها را مورد فرسایش قرار دادند نیز بهتر است که احتمالاً بیانگر تاثیر بالای ZrC در افزایش خواص مقاومت به اکسیداسیون می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش با قرارگیری پودر سرامیکی و رزین بین پارچه‌های کربنی طی سیکل‌های پی در پی نمونه‌های کامپوزیتی- سرامیکی C/Cf-ZrB₂-SiC-ZrC و C/Cf-ZrB₂-SiC با روش زینتر بدون فشار تولید شدند. فاز ZrC با قرارگیری بر روی مرزخانه‌ها و جلوگیری از حرکت آن‌ها مانع رشد دانه‌های کامپوزیت شده و در نتیجه با افزایش مقدار ZrC اندازه دانه کوچک‌تر و استحکام افزایش می‌یابد. ذرات ZrC از طریق دو سازوکار تغییر مسیر ترک و پل زنی ترک باعث افزایش میزان چقرمگی شکست کامپوزیت‌های C/Cf-ZrB₂-SiC-ZrC می‌شوند. با بررسی‌هایی که صورت گرفت کامپوزیت‌های پرس شده نسبت به پرس نشده استحکام سرد و دانسیته بالاتری از خود نشان دادند. وجود Si آزاد در ترکیب مواد اولیه کامپوزیت C/Cf-ZrB₂-SiC-ZrC منجر به عدم واکنش کامل زیرکونیا می‌شود که به دلیل استحاله‌های فازی و ایجاد ریزترک خواص استحکام سرد کامپوزیت را به شدت کاهش می‌دهد. چگالی میانگین برای نمونه‌های کامپوزیتی پرس نشده و پرس شده C/Cf-ZrB₂-SiC-ZrC به ترتیب تقریباً مقادیر

شده به روش PIP به نرخ فرسایش خطی ۲/۴۸ میکرومتر بر گرم دست یافتند. آن‌ها دریافته بودند که هر قدر میزان ZrC موجود در بدنه بیش‌تر باشد نرخ فرسایش خطی بهتر خواهد بود لذا می‌توان بهبود در نرخ فرسایش خطی در پژوهش حاضر را به بیش‌تر بودن مقدار ZrC در نمونه نسبت به نمونه‌های تولید شده توسط ایشان نسبت داد. میانگین نرخ فرسایش جرمی نمونه کامپوزیتی B1 تولید شده ۱/۷ میلی‌گرم بر ثانیه اندازه‌گیری شد.

جدول ۱۰- نتایج نرخ فرسایش جرمی و خطی کامپوزیت

های B1-P و B1

نام نمونه	نرخ فرسایش جرمی میانگین (g/s*10 ⁻⁴)	نرخ فرسایش خطی میانگین (μm/s)
B1	۴/۸۶	۳/۱۱
B1-P	۲/۴۱	۱/۷۴

در مورد نرخ فرسایش جرمی محققان یاد شده به عدد ۳/۵- دست یافتند. علامت منفی نشان از افزایش وزن در حین فرآیند فرسایش با شعله اکسی‌استیلن دارد؛ زیرا به طور مثال با تبدیل ZrC به ZrO₂ طبعاً شاهد افزایش وزن خواهیم بود. در حین آزمون با شعله اکسی‌استیلن به این دلیل که قطعاتی ریز از نمونه جدا شد (در اثر فشار ناشی از شعله) به جای افزایش وزن، کاهش وزن مشاهده شد. همچنین نرخ فرسایش جرمی کم‌تری نسبت به نمونه‌های C/Cf و C/Cf-SiC مشاهده شد که احتمالاً خواص به دلیل ZrC و ZrB₂ بهتر شده است. ژائو^۱ و همکارانش [۱۲] نیز به عددی منفی برای نرخ فرسایش جرمی کامپوزیت C/ZrC دست پیدا کردند زیرا علی‌رغم تشکیل لایه اکسیدی بر روی سطح و افزایش وزن، با افزایش زمان فرایند، لایه از روی سطح

^۲ Liu Yue

^۱ Xiao



مراجع

- [1] Liu C, Zhang L, Yuan X, Liu H, Li C, Hou X. Preparation of ZrB_2 -ZrC-SiC- ZrO_2 nanopowders with in-situ grown homogeneously dispersed SiC nanowires. *Mater Des.* 2020.
- [2] Akbarpour Shalmani SA, Sobhani M, Mirzaee O, Zakeri M. Effect of HfB_2 and WC additives on the ablation resistance of ZrB_2 -SiC composite coating manufactured by SPS. *Ceram Int.* 2020.
- [3] Adibpur F, Tayebifard SA, Zakeri M, Shahedi Asl M. Spark plasma sintering of quadruplet ZrB_2 -SiC-ZrC-Cf composites. *Ceram Int.* 2020; 46(1):156-64.
- [4] Ma H Bin, Zhang GJ, Liu HL, Liu JX, Lu Y, Xu FF. Effect of WC or ZrC addition on thermal residual stresses in ZrB_2 -SiC ceramics. *Mater Des.* 2016; 110:340-5.
- [5] Xu X, Pan X, Niu Y, Li H, Ni D, Huang S, et al. Difference evaluation on ablation behaviors of ZrC-based and ZrB_2 -based UHTCs coatings. *Corros Sci.* 2021; 180 (August 2020).
- [6] S. Q. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura, D. Chung, and J. M. Yang, "Mechanical and physical behavior of spark plasma sintered ZrC-ZrB₂-SiC composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 6, pp. 1279-1285, Jan. 2008.
- [7] J. Xie, K. Li, H. Li, Q. Fu, and L. Guo, "Ablation behavior and mechanism of C/C-ZrC-SiC composites under an oxyacetylene torch at 3000°C," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, pp. 4171-4178, May 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.
- [8] D. Sciti, S. Guicciardi, and M. Nygren, "Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites," *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 6, pp. 638-641, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.
- [9] D. Zhao, C. Zhang, H. Hu, and Y. Zhang, "Ablation behavior and mechanism of 3D C/ZrC composite in oxyacetylene torch environment," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 11, pp. 1392-1396, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.compscitech.2011.
- [10] S. Chen, C. Zhang, Y. Zhang, D. Zhao, H. Hu, and Z. Zhang, "Mechanism of ablation of 3D C/ZrC-SiC composite under an oxyacetylene flame," *Corros. Sci.*, vol. 68, pp. 168-175, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2012.

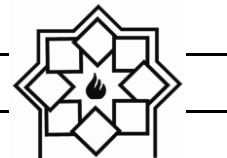
5 gr/cm^3 و $5/5 \text{ gr/cm}^3$ و استحکام خمشی این کامپوزیت‌ها به طور میانگین، 303 MPa به دست آمد.

نرخ فرسایش خطی نمونه‌های پرس نشده و پرس شده C/C_f - ZrB_2 -SiC-ZrC در آزمون فرسایش با شعله اکسی‌استیلن به ترتیب تقریباً مقادیر $3/11 \text{ }\mu\text{m/s}$ و $1/74$ و نرخ فرسایش جرمی پرس نشده و پرس شده به ترتیب به طور میانگین $4/86$ و $2/41$ ($\text{g/s} \cdot 10^{-4}$) اندازه‌گیری شد.

در نمونه‌های C/C_f - ZrB_2 -SiC نتایج بهینه‌یابی نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش، نمونه بهینه را نمونه‌ای با 65% وزنی از پودر سرامیکی و 45% وزنی از پارچه‌های کربنی و $0/02\%$ وزنی از الیاف بریده شده مشخص کرد که نتایج بررسی مجدد، تطابق نتایج پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار با داده‌های تجربی را نشان داد.

بررسی سایر خواص مکانیکی نمونه‌ها نیز بهبود آن‌ها را در مقدار بهینه از پودر و الیاف بریده شده نشان داد که افزایش درصد وزنی این الیاف و پودر به دلیل عدم توانایی در توزیع مناسب و تمایل شدید آن‌ها به تجمع و کلوخه شدن افت خواص را در پی داشت. بافت و نظم الیاف کربنی در کامپوزیت‌های دوتایی C/C_f - ZrB_2 -SiC پس از تست شعله اکسی‌استیلن دچار اعوجاج و به هم‌ریختگی کمی شد. هم چنین فازهای موجود در سیستم نسبت به قبل تست از نظر ترکیبی و شیمیایی دچار تغییر زیادی نشدند.

چگالی میانگین برای نمونه‌های کامپوزیتی برای نمونه‌های C/C_f - ZrB_2 -SiC، $5/03 \text{ gr/cm}^3$ اندازه‌گیری شد. هم‌چنین استحکام خمشی این کامپوزیت‌ها به طور میانگین 245 MPa اندازه‌گیری شد. نرخ فرسایش خطی و جرمی نمونه‌ها به ترتیب $2/16 \text{ }\mu\text{m/s}$ و $3/28$ ($\text{g/s} \cdot 10^{-4}$) به دست آمد.



- [11] Xie, Jing, et al. "Ablation behavior and mechanism of C/C-ZrC-SiC composites under an oxyacetylene torch at 3000°C." *Ceramics International* 39.4 (2013):4171.4178.
- [12] Huang D, Zhang M, Huang Q, Wang L, Xue L, Tang X, et al. Ablation mechanism of r infiltration and pyrolysis with preform SiC composite fabricated by polyme-ZrC-ZrB₂-C/C.9-. *Corros Sci.* 2015.
- [13] Liu, Yue, et al. "Erosion resistance of C/C-ZrB-SiC composites exposed to oxyacetylene torch." Erosion resistance of C/C torch." *Journal of the European Ceramic Society* 36.15 (2016).
- [14] B. W. Chen, D. W. Ni, C. J. Liao, Y. L. Jiang, J. Lu, and S. M. Dong, "Long-term ablation behavior and mechanisms of 2D-C_f/ZrB₂-SiC composites at temperatures up to 2400°C," *Corros. Sci.*, vol. 177, no. July, 2020.

Fabrication and Inspection of C/C_f-ZrB₂-ZrC-SiC and C/C_f-ZrB₂-SiC Composite Parts Resistant to Ablation by Pressureless Sintering Method

Mehri Mashhadi¹, Mohamad Hosein Bakhshi*

¹Faculty of Materials and Manufacturing Engineering, Malek Ashtar University of
Technology

* mohammadhoseinb1994@gmail.com

Abstract: In this research, the aim is to achieve strong and ablation-resistant composite parts C/C_f-ZrB₂-ZrC-SiC and C/C_f-ZrB₂-SiC by non-pressure sintering method. C/C_f-ZrB₂-SiC samples were prepared using synthesized ZrB₂ and SiC powders between layers of resin-impregnated carbon fabric. After pressing with pressure 5 times at 1600 °C and heat treatment for 2 hours in a controlled atmosphere furnace under Ar atmosphere. In the next step, C/C_f-ZrB₂-ZrC-SiC composite parts were prepared to investigate the effect of ZrC addition and compare it with C/C_f-ZrB₂-SiC samples. This was done by synthesizing ZrB₂-ZrC-SiC ceramic powder between layers of carbon fabrics using zircon (ZrSiO₄), B₄C, activated carbon, with or without Si, along with shredded carbon fibers. For this purpose, the prepared powders after wetting and drying along with resin were sprayed between carbon fabrics and the resulting samples were pressed 5 times by cold pressing after 20 layers. After pressing and finding the raw strength, the samples were transferred to a control atmosphere furnace under Ar atmosphere and subjected to heat treatment for 2 hours at 1600°C. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray analysis (XRD) were used to investigate the microstructural and fuzzy properties of the samples, and the three-point flexural strength test and oxytocin flame were used to investigate the mechanical properties and oxidation resistance of composites. The linear erosion rates of C/C_f-ZrB₂-SiC and C/C_f-ZrB₂-SiC-ZrC samples in the oxytocin flame abrasion test were 2.16 and 1.74 μm/s, respectively, and the average erosion rates were 3.28 and 2.41 (4-10 g/s*) were measured. Also, the mean density values for C/C_f-ZrB₂-SiC and C/C_f-ZrB₂-SiC-ZrC samples were 4.67 and 05.03 gr/cm³, respectively, and the flexural strength was 303 and 245 MPa, respectively.

Keywords: C/C_f-ZrB₂-ZrC-SiC, ablation-resistant, C/C_f-ZrB₂-SiC, pressureless sintering, UHTCs.

مقایسه روش‌های مختلف سنتز جهت دستیابی به اکسید روی دوپ شده با منیزیم و بررسی اثر آن بر تخریب فوتوکاتالیستی ماده رنگزای مستقیم قرمز ۲۳

نوع مقاله: علمی پژوهشی

نرگس یوسفی لیمائی^{۱*}، نیاز محمد محمودی^۱، مهدی قهاری^۲، امیرمسعود اعرابی^۳

^۱ گروه پژوهشی محیط زیست و رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

^۲ گروه پژوهشی نانوفناوری مواد، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

^۳ گروه پژوهشی رنگ‌های سرامیکی و لعاب، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

* yousefi-n@icrc.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق، تخریب فوتوکاتالیستی مواد رنگزای آلی توسط اکسید روی دوپ شده با منیزیم مورد مطالعه واقع شد. بدین منظور، اکسید روی دوپ شده با منیزیم به سه روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی تهیه شدند و توسط آنالیزهایی همچون میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری و طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی تعیین ساختار گردیدند. پس از آن، از نمونه‌های تهیه شده به عنوان فوتوکاتالیست در رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ استفاده گردید و اثر فاکتورهای موثر بر فرایند رنگزدایی همچون مقدار فوتوکاتالیست، زمان، pH و غلظت ماده رنگزا به عنوان فاکتورهای اساسی موثر بر فرایند تخریب فوتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصله نشان دادند که نانو ذره سنتز شده به روش احتراقی به مقدار ۰/۰۸ g، مناسب‌ترین فوتوکاتالیست جهت حذف ۵۰۰ mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت ۲۰ mg L⁻¹ پس از ۹۰ min در pH ۹ با درصد رنگزدایی ۹۹/۲۲٪ می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ شهریور ۱۴۰۰

پذیرش: ۲۴ اسفند ۱۴۰۰

صفحه ۶۶ تا صفحه ۸۵

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

فوتوکاتالیست، اکسید روی دوپ‌شده با منیزیم، رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، روش احتراقی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.23.6

:DOR

در کاربردهای زیست‌محیطی تحقیق و معرفی شده‌اند [۱]. از

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، فوتوکاتالیست‌های متعددی برای استفاده این میان، اکسید روی، که یک نیمه‌هادی با



مکعبی بین $3/3$ تا $7/8$ تنظیم نمود [۱۲، ۱۳]. دیاگرام فاز $Mg:ZnO$ حلالیت منیزیم در اکسید روی با ساختار ورتزیت را فقط تا حدود ۴٪ پیش‌بینی می‌کند در حالیکه تا حدود ۴۰٪ از روی می‌تواند در ساختار مکعبی اکسید منیزیم مشارکت نماید [۱۴]. محدودیت در حلالیت منیزیم در اکسید روی به شدت به روش‌های رسوب‌دهی و شرایط تجمع بستگی دارد. اوهوتمو و همکاران [۱۵] یافتند که فیلم $Zn_{1-x}Mg_xO$ که توسط تکنیک PLD دیپوزیت شده است با غلظت معادل ۳۳٪ منیزیم از نظر ترمودینامیکی پایدار بوده و در یک فاز باقی ماند. همچنین نانوساختار $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$ توسط لی و همکاران از طریق روش محلول تهیه گردید [۱۶]. جانشینی Mg^{2+} در Zn^{2+} ممکن است سبب کاهش پارامترهای شبکه اکسید روی گردد. مشارکت Mg^{2+} در اکسید روی، اساساً از طریق تشکیل محلول‌های جامد جایگزین شده است [۱۷]. روش‌های گوناگونی برای سنتز و دوپ نمودن منیزیم در ساختار اکسید روی مورد مطالعه قرار گرفته است که از آن‌ها می‌توان روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی را نام برد. روش هم‌رسوبی جزء روش‌های سنتز از پایین به بالا است که در این روش واکنش بین محلول‌های آبی آنیون‌ها (یون‌هایی با بار منفی) و کاتیون‌ها (یون‌هایی با بار مثبت) منجر به تشکیل ترکیبات غیرحل‌شونده در آب می‌گردد [۱۸-۲۱]. سنتز هیدروترمال شامل یک واکنش ناهمگن در حلال آبی در دماهایی بالاتر از دمای بحرانی یا به عبارتی در دماهایی بالاتر از $100^\circ C$ و در فشارهایی بالاتر از یک اتمسفر می‌باشد. برای سنتز به این روش از اتوکلاو استفاده می‌شود و واکنش‌دهنده‌ها پیش از وارد شدن در اتوکلاو، در داخل

گاف نوار^۱ پهن (بیش از $3 eV$) است، به دلیل نسبت سطح به حجم بالای آن، به طور گسترده‌ای مورد تحقیق قرار گرفته است که علت آن خواص ذاتی و پتانسیل آن برای کاربرد در بسیاری از زمینه‌ها همچون حسگرها [۲]، کاتالیست [۳]، LED [۴]، سلول‌های خورشیدی [۵] و غیره است. ساختار بلوری اکسید روی شامل ساختار ورتزیت، بلند روی و ساختار سنگ نمکی می‌باشد. در شرایط محیطی، ساختار ورتزیت از نظر ترمودینامیکی پایدارترین حالت را داراست و اکسید روی با ساختار بلند روی فقط با رشد بر روی زیرآیند مکعبی پایدار می‌باشد. همچنین، ساختار سنگ نمکی در فشار نسبتاً بالا حاصل می‌شود [۶].

امکان کنترل گاف نوار و اثر خواص فیزیکی، شیمیایی و الکترونیکی توسط ایجاد تغییر در ساختار الکترونیکی مواد، انگیزه‌ای قدرتمند جهت مطالعه این نانوساختار ایجاد می‌نماید [۷، ۸]. یکی از راه‌های کنترل گاف نوار، استفاده از یون‌های دوپ‌شده در ساختار است. دوپ به مفهوم قرارگیری یون‌ها در موقعیت‌های بین‌نشین یا جانشین ساختاری است تا بتواند بر ترازهای الکترونی و پیرو آن بر گاف نوار تاثیرگذار باشد. البته دوپنت‌ها بر دیگر خواص نیز موثر هستند. در میان دوپنت‌های گوناگون، منیزیم به دلیل شعاع $(Mg^{2+} = 0.57 \text{ \AA}$ و $Zn^{2+} = 0.06 \text{ \AA})$ و لایه الکترونی مشابه با روی، به آسانی در شبکه اکسید روی دوپ می‌شود [۹]. همچنین، دوپ منیزیم در اکسید روی سبب افزایش گاف نوار و از بین رفتن ضریب جذب می‌گردد که برای کاربرد در ناحیه غیرمرئی ضروری است [۱۰، ۱۱]. با تغییر مقدار منیزیم، می‌توان گاف نوار را برای $Zn_{1-x}Mg_xO$ با ساختار ورتزیت و

^۱ Band gap

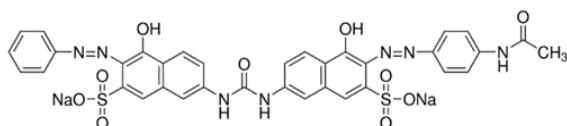


روش هیدروترمال برای ذرات مکعبی در نظر گرفته شد و پس از تعیین ساختار، از آن‌ها برای رنگزدایی مستقیم قرمز ۲۳ استفاده شد و فاکتورهای مختلف از جمله مقدار کاتالیست، زمان، pH و غلظت ماده رنگزا برای حصول بیشترین میزان رنگزدایی، مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

نیتрат روی $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ مورد استفاده، از شرکت Analytical Rasayan و استات روی خالص $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ از شرکت CDH و پلی‌وینیل‌پیرولیدین (جرم مولکولی ۳۰۰۰۰) از درجه آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک تهیه شد. سایر مواد شیمیایی به کار رفته در این مطالعه از شرکت‌های مواد شیمیایی مرک و سیگما تهیه شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. برای تعیین میزان جذب رنگزا از طیف‌سنجی مرئی- ماوراء بنفش (UV-Vis, Perkin Elmer Lambda 25)، استفاده شد. برای تعیین ساختار ترکیبات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, LEO 1455VP) و آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (Perkin-Elmer SPECTRUM ONE) استفاده شد. به منظور انجام آنالیز پراش اشعه ایکس، از (XRD, Philips PW 1730) استفاده گردید. همچنین، از لامپ UV، ۹ W فیلیپس در کلیه اندازه‌گیری‌ها استفاده شد. ساختار رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار رنگزای مستقیم قرمز ۲۳

حلال در دو ظرف جداگانه با غلظت خاصی که وابسته به ضرایب استوکیومتری واکنش مد نظر است، کاملاً حل می‌شوند [۲۲-۲۴]. سنتز احتراقی از روش‌های سنتز پایین به بالا می‌باشد که در آن احتراق توسط یک نمک فلزی، که معمولاً نیترات فلزات بوده و خود نقش اکسیدکننده دارد و یک سوخت همچون سیتریک‌اسید، گلايسين و يا گلوکز صورت می‌گیرد. این ترکیبات به آرامی حرارت داده می‌شوند تا واکنش احتراق صورت گیرد. جهت تامین انرژی گرمایی برای آغاز واکنش می‌توان از کوره، هیتر، امواج ماکروویو، شعله یا جرقه الکتریکی استفاده نمود. احتراق انجام شده جلوی رشد دانه‌ها را می‌گیرد و اندازه ذرات تولیدی به دمای واکنش که توسط نسبت سوخت به اکسیدکننده تنظیم می‌شود بستگی دارد. اکسید روی تولید شده به این روش ساختاری متخلخل داشته و اندازه ذرات در آن در حدود ۵۰ نانومتر است [۱۳، ۲۵، ۲۶]. هدف از این تحقیق، مقایسه سه روش سنتز اکسید روی دوپ شده با منیزیم و مطالعه و بررسی آن‌ها از نظر ساختاری و همچنین، بررسی و مقایسه عملکرد آن‌ها به منظور تعیین روند رنگزدایی توسط فوتوکاتالیست‌های مختلف سنتز شده می‌باشد. لذا، بدین منظور، سنتز اکسید روی دوپ شده با منیزیم به سه روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی انجام شد و سه محصول با مورفولوژی‌های مختلف تهیه گردید. در این تحقیق، به منظور مطالعه امکان دوپ شدن اکسید منیزیم در ساختار اکسید روی از پیش‌ماده نیترات منیزیم استفاده شد، تا ضمن بررسی امکان دوپ شدن، ساختار نهایی کامپوزیت تشکیل شده مورد مطالعه قرار گیرد. بدین منظور مناسب‌ترین روش سنتز جهت حصول مورفولوژی‌های مورد نظر انتخاب گردید. روش‌های احتراقی و هم‌رسوبی برای نانوذره کروی و



۲-۲-۲- آزمایشات و روشها

برای تهیه اکسید روی دوپ شده با منیزیم، از پیش ماده نیترات منیزیم استفاده شد. در هر سه روش سنتز، به نسبت ۱۰ درصد وزنی پیش ماده مربوط به روی، از نیترات منیزیم استفاده گردید.

۲-۲-۲-۱- روش هم رسوبی

در این روش ۱۰ g نیترات روی $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و ۳ g نیترات منیزیم $Mg(NO_3)_2$ و ۲ g از پلی وینیل پیرولیدون به ۳۰۰ mL آب مقطر افزوده شد. سپس، محلول هیدروکسید سدیم ۱ M به عنوان عامل تنظیم کننده شرایط فوق اشباع به طور قطره قطره اضافه گردید تا pH به ۸/۵-۹ برسد. در این مرحله رسوب دهی به دلیل توالی مراحل جوانه زنی، رشد و درشت شدن اتفاق افتاد و محصول پس از رسوب گیری و شستشو در آن در دمای $70^\circ C$ خشک شدند. پس از آن به جهت حذف آب اضافی و تبلور ساختاری، در کوره در دمای $400^\circ C$ به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی انجام شد. در دمای مذکور مواد آلی همچون پلی وینیل پیرولیدون می سوزد و اکسید می شود. لازم به ذکر است که دمای بالاتر از دمای فوق سبب رشد ذرات به دلیل ایجاد نیروی محرکه لازم برای نفوذ و مهاجرت اتمها به موقعیت های گلویی ذرات می شود. مطابق تئوری لامر [۲۷، ۲۸] افزودن تدریجی عامل قلیا می تواند محدوده هم پوشانی جوانه زنی و رشد را به حداقل برساند. این عمل سبب ایجاد جوانه های بیش تر می گردد. همچنین به دلیل همگنی بالاتر غلظت یون های فلزی در محلول، رشد کنترل شده نفوذی کنترل شده تری را فراهم می آورد. توجه به این نکته حائز اهمیت است که افزودن یکبار هیدروکسید سدیم به دلیل ایجاد شیب گرادیان غلظتی بالا از محلول به

سطح جوانه ها، سبب افزایش سرعت رشد جوانه می شود. در این روش پلی وینیل پیرولیدون به عنوان بازدارنده رشد ذرات کاربرد دارد، به طوری که از سر اکسیژن به Zn^{2+} می چسبد و وقتی هیدروکسید سدیم اضافه می شود، آنیون های هیدروکسید دور Zn^{2+} که از یک طرف به پلی وینیل پیرولیدون متصلند قرار می گیرند و به دلیل اینکه از یک طرف به پلی وینیل پیرولیدون متصل است اجازه رشد نمی دهد. همچنین وجود پلیمر خطی به شکل درهم تنیده به دلیل ایجاد دافعه استریک در اطراف سطح ذرات، مسیر نفوذی یون فلزی به سطح را بیش تر می کند که کاهش سرعت رشد را منجر می شود.

۲-۲-۲-۲- روش هیدروترمال

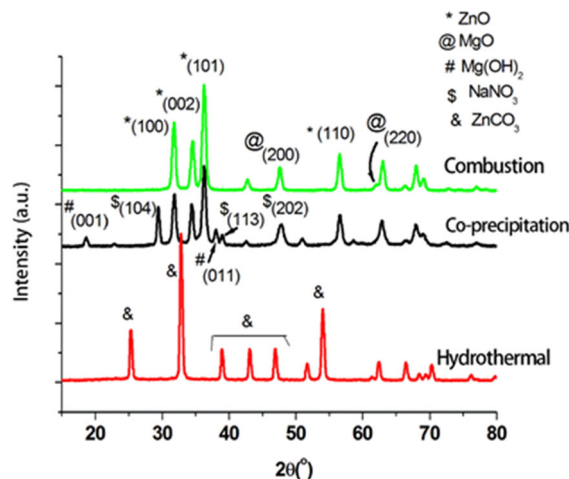
در این روش، ابتدا، ۱ g استات روی و ۲ g اوره $CO(NH_2)_2$ تهیه شده از شرکت مرک به ۱۰ mL آب مقطر افزوده شده و پس از حل شدن، به آن، ۰/۳ g نیترات منیزیم اضافه گردید، سپس، ۳۰ mL پلی اتیلن گلیکول PEG 400 به عنوان عامل فعال سطح، افزوده شد. مخلوط تهیه شده در اتوکلاو ریخته شده و به مدت ۴ ساعت در دمای $160^\circ C$ حرارت داده شد. پس از خروج از آن و به ترتیب رسوب گیری، شستشو و خشک کردن، عملیات کلسیناسیون در کوره در دمای $400^\circ C$ به مدت ۲ ساعت انجام شد.

۲-۲-۲-۳- روش احتراقی

در این روش ۵ g نیترات روی، ۱/۵ g نیترات منیزیم به همراه ۱/۵ g گلوکز تهیه شده از شرکت مرک به عنوان سوخت و ۰/۱ g گلاسیسین همگی تهیه شده از شرکت مرک به عنوان سوخت، به ۲۰ mL آب مقطر افزوده شد. در این حالت pH محلول ۳/۵ می باشد. محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در



به اکسید آن تبدیل شده است و مقدار بسیار کمی در ساختار اکسید روی دوپ شده است. در طیف XRD مربوطه، دو پیک اصلی در $31/8^\circ$ و $34/5^\circ$ وجود دارد که در مقایسه با کارت مرجع $0075-080$ ، جابه‌جایی پیک مشاهده می‌شود. این موضوع به دوپ شدن منیزیم درون ساختار نسبت داده می‌شود که سبب جابه‌جایی پیک به 2θ بالاتر می‌گردد و دارای ساختار هگزاگونال می‌باشد [۲۹، ۳۰]. همچنین، اکسید منیزیم موجود در ساختار، با کارت مرجع $001-1235$ مطابقت دارد و دارای فاز پریکلاز و ساختار مکعبی می‌باشد. پراش اشعه X مربوط به پیک‌های اصلی اکسید روی در نمونه سنتز شده به روش احتراقی با کارت مرجع $005-0664$ ، مقایسه شدند و نتایج نشان داد که در هر سه پیک، جابه‌جایی پیک ملاحظه می‌گردد که نشان‌دهنده دوپ شدن منیزیم در اکسید روی است.



شکل ۲- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه تهیه شده به سه روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی

شکل ۳، SEM مربوط به نمونه‌های سنتز شده به روش‌های هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی را نشان می‌دهد. در شکل ۳- a، تصویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط

دمای 80°C قرار داده شد تا در ابتدا آب اضافی از سیستم خارج شده و ژل تشکیل شود. در این مرحله و با ادامه فرآیند حرارت‌دهی، احتراق و تشکیل فوم سفیدرنگ انجام می‌شود که به همراه شعله و خروج دود می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز و شناسایی

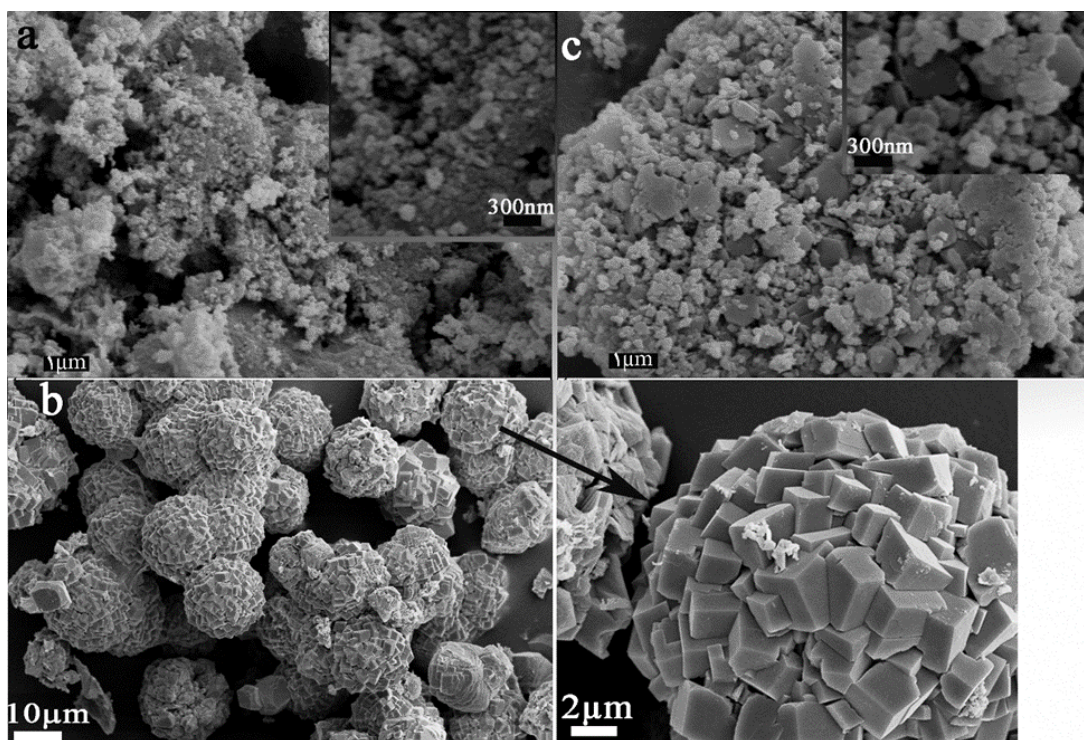
الگوی پراش اشعه X (XRD) اکسید روی دوپ شده با منیزیم به سه روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی، با یکدیگر مقایسه شدند. شکل ۲، الگوی XRD سه نمونه را نشان می‌دهد، بطوریکه، طیف‌های مربوطه، توسط نرم‌افزار X'Pert بررسی شدند. نتایج نشان داد که نمونه سنتز شده به روش هم‌رسوبی حاوی سه فاز اکسید روی، نیترات سدیم و هیدروکسید منیزیم می‌باشد که به ترتیب با کارت‌های مرجع $005-0664$ ، $036-1474$ و $01-082-2453$ همخوانی دارد.

در این روش، به دلیل گرادیان غلظتی، بخشی از یون‌های منیزیم در ساختار میزبان دوپ شده است و مابقی، به صورت فاز مجزا حضور دارند. بطوریکه، جابه‌جایی پیک‌ها در نمونه مورد نظر، به این امر نسبت داده می‌شود که دلیل بر انبساط فاصله صفحات تحت حضور دوپنت و اعوجاجات و کرنش‌های آن است. نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال، شامل فازهای کربنات روی به شماره JCPDS $023-0437$ و کربنات منیزیم به شماره کارت JCPDS $01-078-2442$ می‌باشد که هر دو فاز، الگوهای پراش بسیار شبیه به هم داشته و هر دو دارای ساختار ربموندرال می‌باشند. در نمونه سنتز شده به روش احتراقی، دو فاز اکسید روی و اکسید منیزیم شناسایی گردید. لذا می‌توان نتیجه گرفت که در این روش بخش عمده پیش‌ماده منیزیم (نیترات منیزیم) به صورت مجزا



غلظت بالا، سرعت رشد بر سرعت جوانه‌زنی پیشی گرفته و مکان‌های کم‌تر برای آغاز جوانه‌زنی وجود خواهد داشت، و بنابراین به دلیل افزایش فزاینده سرعت رشد، آگلومره‌های کروی با اندازه بزرگ ایجاد شده است [۱۸]. همچنین، شکل ۳- c، SEM مربوط به نمونه سنتز شده به روش هم‌رسوبی را نشان می‌دهد. در تصویر مربوطه، دو نوع مورفولوژی متفاوت دیده می‌شوند. ذرات ریز کروی به ابعاد حدود ۱۵۰ نانومتر در کنار ذرات درشت صفحه‌ای شکل به ابعاد حدود یک میکرون تشکیل شده‌اند. همچنین، با توجه به اینکه ذرات ریز تشکیل شده در نمونه سنتز شده به روش احتراقی، اکسید روی است که شبیه به ذرات سنتز شده به روش هم‌رسوبی می‌باشد، لذا، احتمال می‌رود این ذرات ریز تشکیل شده، نانوذرات ZnO و ذرات درشت تشکیل شده حاوی هیدروکسید منیزیم و نیترات سدیم باشد که فازهای مربوطه در XRD تشخیص داده شده‌اند.

به ساختار فومی به دست آمده توسط سنتز احتراقی نشان داده شده است. دلیل تشکیل این دسته ساختارها در فرآیند احتراقی وجود حجم بالای خروجی گازهای CO_2 ، H_2O و N_2 می‌باشد. خروج این دسته گازها ضمن ایجاد حالت اسفنجی به جوانه‌زنی مساعدتر ذرات کمک می‌کند. همانطور که مشاهده می‌شود آگلومره‌های تشکیل شده حاوی نانوذرات اکسید روی به شکل کروی هستند. اندازه ذرات بین ۸۰ تا ۱۰۰ نانومتر تخمین زده می‌شود. همانطور که در شکل ۳- b، مشخص است، ذرات مکعبی کنار هم، ذرات کروی شکل را تشکیل داده‌اند، بطوریکه، توده‌های کروی شکل به قطر حدود ۱۰ میکرون تشکیل شده است. هر کدام از این توده‌ها از ذرات مکعبی شکلی به ابعاد حدود دو میکرون تشکیل شده‌اند. پیشرفت واکنش به گونه‌ای که منجر به تشکیل مورفولوژی مذکور شده می‌تواند به دلیل غلظت بالای پیش‌ماده باشد به طوریکه به دلیل



شکل ۳- SEM نمونه تهیه شده به روش (a) احتراقی، (b) هیدروترمال، (c) هم‌رسوبی



شکل ۴، طیف IR مربوط به نمونه‌های سنتز شده به روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی را نشان می‌دهد. باند مشاهده شده در 542 cm^{-1} به دلیل حضور اکسید فلزی (ZnO) ایجاد شده و بنابراین تشکیل ZnO را تأیید می‌کند [۳۱]. باند مشاهده شده در 542 cm^{-1} در نمونه سنتز شده به روش احتراقی، دارای شدت بیش‌تری نسبت به پیک مشابه در روش هم‌رسوبی و هیدروترمال می‌باشد که نشانگر سنتز صحیح اکسید روی در نمونه مربوطه می‌باشد. جذب بزرگ در 1662 cm^{-1} ، 1628 cm^{-1} و 1638 cm^{-1} ، به دلیل حالت‌های ارتعاشی خمشی و باندهای 3369 cm^{-1} و 3435 cm^{-1} مربوط به حالت‌های ارتعاشی کششی آب و گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح نمونه مربوط می‌شود [۲۲]. باندهای ظاهر شده در 880 cm^{-1} ، 859 cm^{-1} و 877 cm^{-1} مربوط به حالت C-H خمشی و باندهای 2919 cm^{-1} و 2945 cm^{-1} به کششی نسبت داده می‌شود. باندهای 1292 cm^{-1} ، 1027 cm^{-1} ، 1261 cm^{-1} و 1042 cm^{-1} به حالت C-O کششی نسبت داده می‌شود [۳۲] و باندهای ظاهر شده در 1426 cm^{-1} و 1431 cm^{-1} به حالت ارتعاشی کششی Mg-O نسبت داده می‌شود [۳۳، ۳۴].

۳-۲- بررسی فرایند رنگدایی فوتوکاتالیستی

۳-۲-۱- مطالعه خواص رنگدایی فوتوکاتالیستی

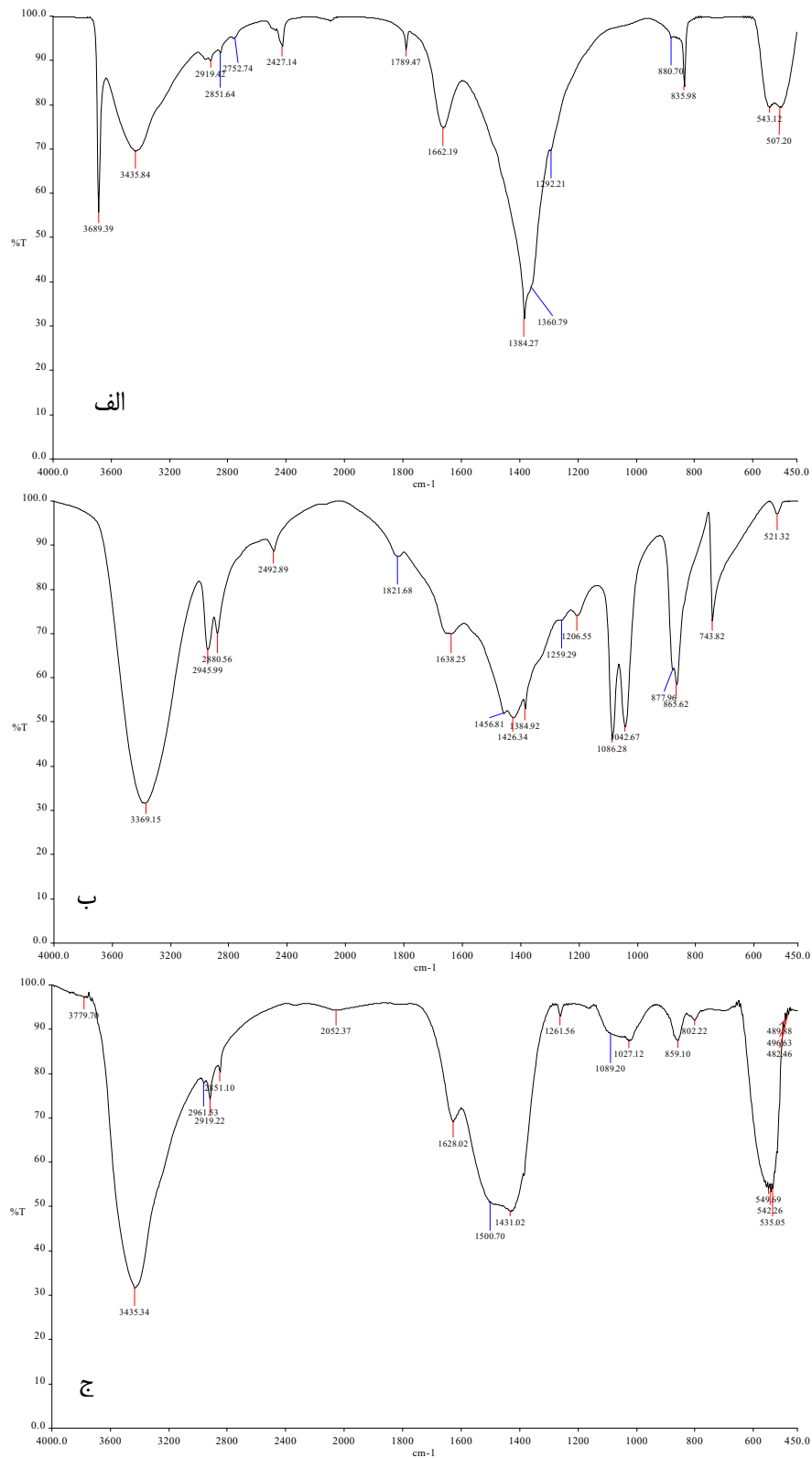
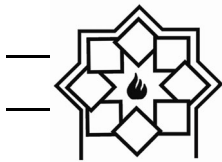
نمونه تهیه شده به روش هم‌رسوبی

در این مرحله برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده، از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، استفاده گردید و فاکتورهای موثر بر رنگدایی رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی، مقدار فوتوکاتالیست، pH، زمان و غلظت ماده رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. در شکل

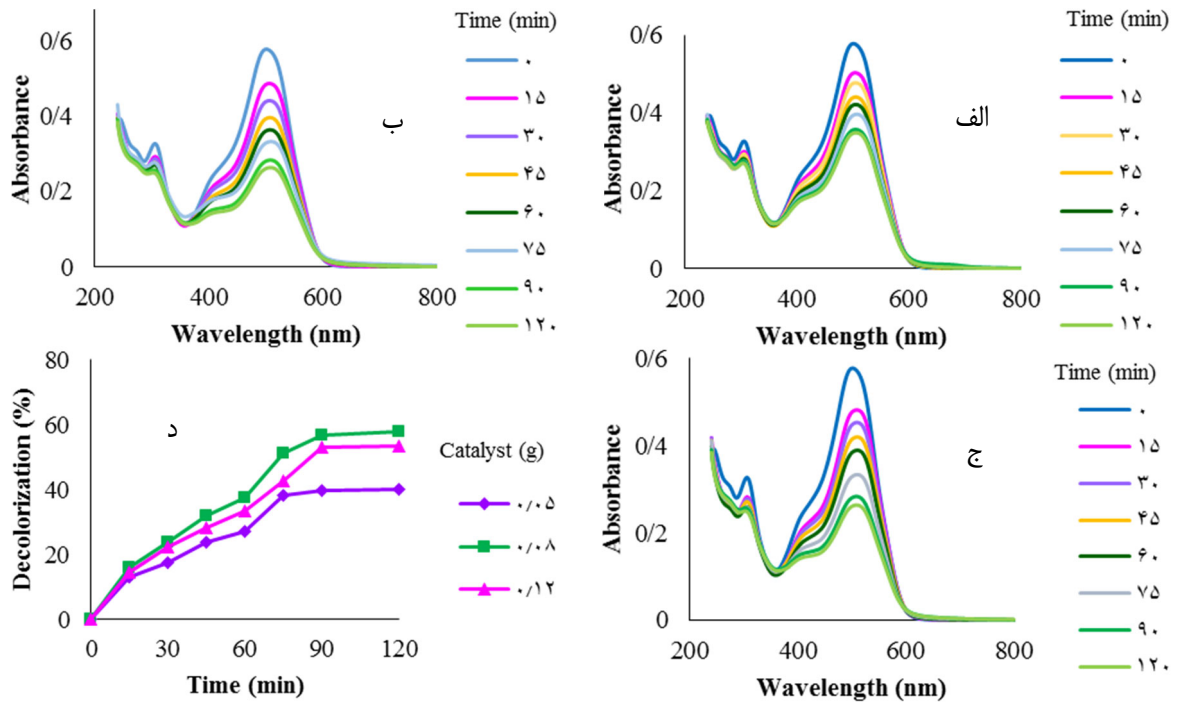
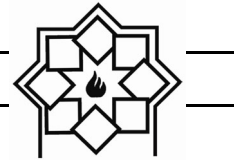
۵، میزان جذب بر حسب طول موج برای رنگدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ (500 mL) به غلظت 20 mg L^{-1} و $\text{pH} = 5/67$ ، توسط $0/05 \text{ g}$ ، $0/08$ و $0/12$ از فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هم‌رسوبی نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۵، مشهود است با افزایش زمان میزان رنگدایی افزایش می‌یابد و بر اساس شکل ۵، بیش‌ترین میزان رنگدایی با مقدار کاتالیست معادل $0/08 \text{ g}$ مشاهده شد و افزایش بیش‌تر در مقدار فوتوکاتالیست سبب کاهش میزان رنگدایی گردید. با افزایش مقدار فوتوکاتالیست بیش از مقدار اپتیمم، تغییر قابل توجهی در فرایند رنگدایی حاصل نمی‌گردد که این موضوع به نفوذ کم‌تر اشعه ماوراء بنفش در محلول رنگزا با افزایش میزان فوتوکاتالیست نسبت داده می‌شود. نتایج مشابهی در رنگدایی ردامین بی توسط نانو ذرات اکسید روی دوپ شده با منیزیم به روش هم‌رسوبی مشاهده گردید [۲۱].

از دیگر فاکتورهای بسیار مهم در رنگدایی رنگزاها، pH می‌باشد، لذا، بدین جهت جهت pHهای ۳، ۹ و pH محلول رنگزا بدون افزودن اسید و باز اضافی به عنوان یک فاکتور موثر در رنگدایی 500 mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت mg L^{-1} و مقدار فوتوکاتالیست $0/08 \text{ g}$ تحت تابش نور UV بررسی گردید.

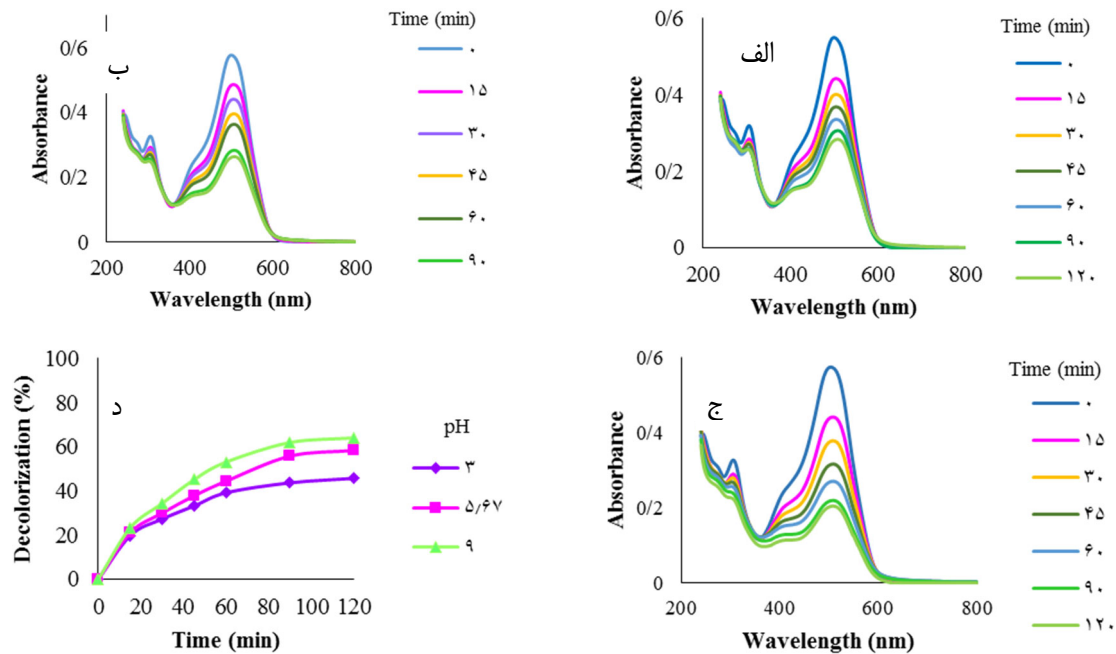
نتایج به‌دست آمده در شکل ۶، نشان داده شده است. نتایج نشان داد که در pH ۹، کم‌ترین میزان دافعه وجود دارد و در نتیجه مقدار کافی از آنیون‌های هیدروکسیل ایجاد می‌شوند که به رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل شده و بیش‌ترین میزان رنگدایی در این pH حاصل می‌شود.



شکل ۴- طیف IR اکسید روی دوپ شده با منیزیم سنتز شده به روش‌های مختلف (الف) هم‌رسوبی، (ب) هیدروترمال، (ج) احتراقی



شکل ۵- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هم رسوبی با مقادیر مختلف فوتوکاتالیست (الف) بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست بر رنگزدایی (ب) (ج) 0.12 g (د) 0.05 g



شکل ۶- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هم رسوبی با مقادیر مختلف pH (الف) (ب) بررسی اثر مقدار pH بر رنگزدایی (ج) 5.67 (د) 9



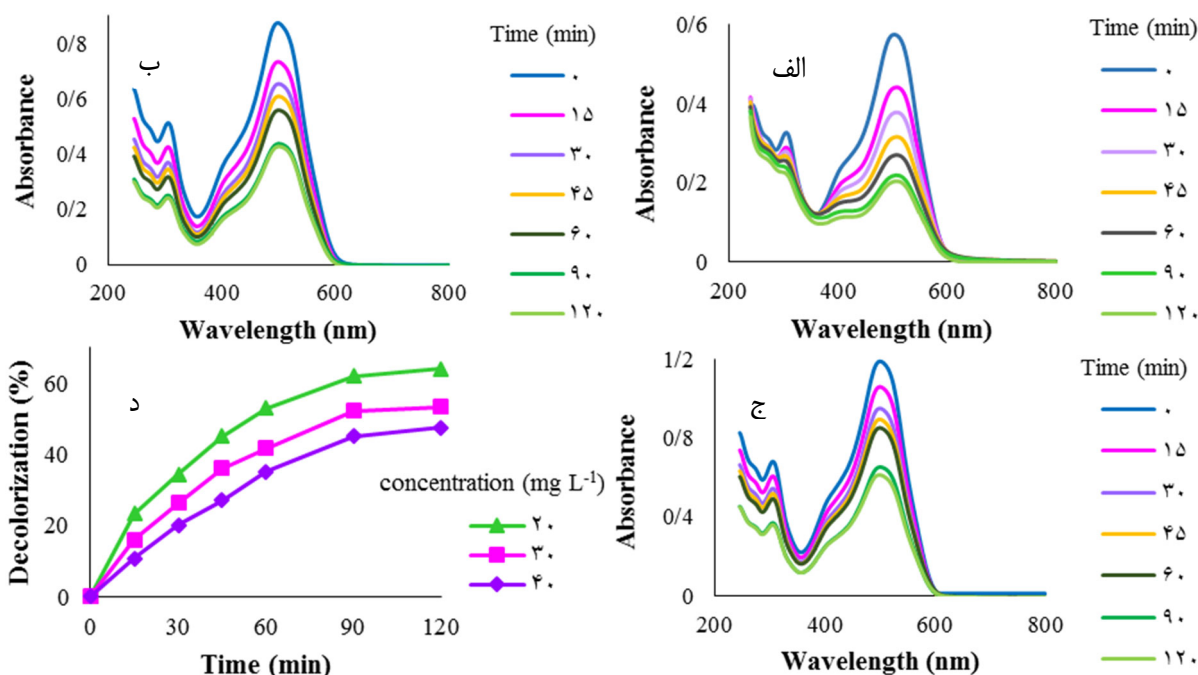
در غلظت ماده رنگزا، سبب کاهش میزان رنگزدایی می‌گردد. به منظور بررسی اثر جذب سطحی فوتوکاتالیست، آزمون‌های فوق در عدم حضور اشعه ماوراء بنفش انجام شد و میزان جذب سطحی %۲۵/۳۶ پس از ۱۲۰ min برای مقدار ۰/۰۸ g از فوتوکاتالیست در pH محلول رنگزا با غلظت 20 mg L^{-1} (۵۰۰ mL) مشاهده شد.

۳-۲-۲- مطالعه خواص رنگزدایی فوتوکاتالیستی نمونه تهیه شده به روش هیدروترمال

برای تعیین اثر فوتوکاتالیستی نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال، از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، استفاده گردید و فاکتورهای موثر بر رنگزدایی رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله نیز، برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی،

همچنین، نتایج حاصله با نتایج به دست آمده توسط محققین دیگر مطابقت دارد [۳۵]. لذا، آزمایشات بعدی در این pH انجام گردید. فاکتور غلظت ماده رنگزا به عنوان یکی از فاکتورهای مهم مورد بررسی قرار گرفت و آزمایش در شرایط بهینه به دست آمده pH و مقدار فوتوکاتالیست انجام شد. بدین منظور، ۵۰۰ mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت‌های 20 mg L^{-1} ، 30 mg L^{-1} و 40 mg L^{-1} در pH بهینه ۹ و مقدار فوتوکاتالیست ۰/۰۸ g تحت تابش نور UV واقع شد و میزان رنگزدایی در زمان‌های ۰-۱۲۰ min بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۷، آمده است.

همانطور که در شکل ۷، نشان داده شده است با افزایش زمان، میزان رنگزدایی افزایش می‌یابد و همچنین، افزایش بیش‌تر

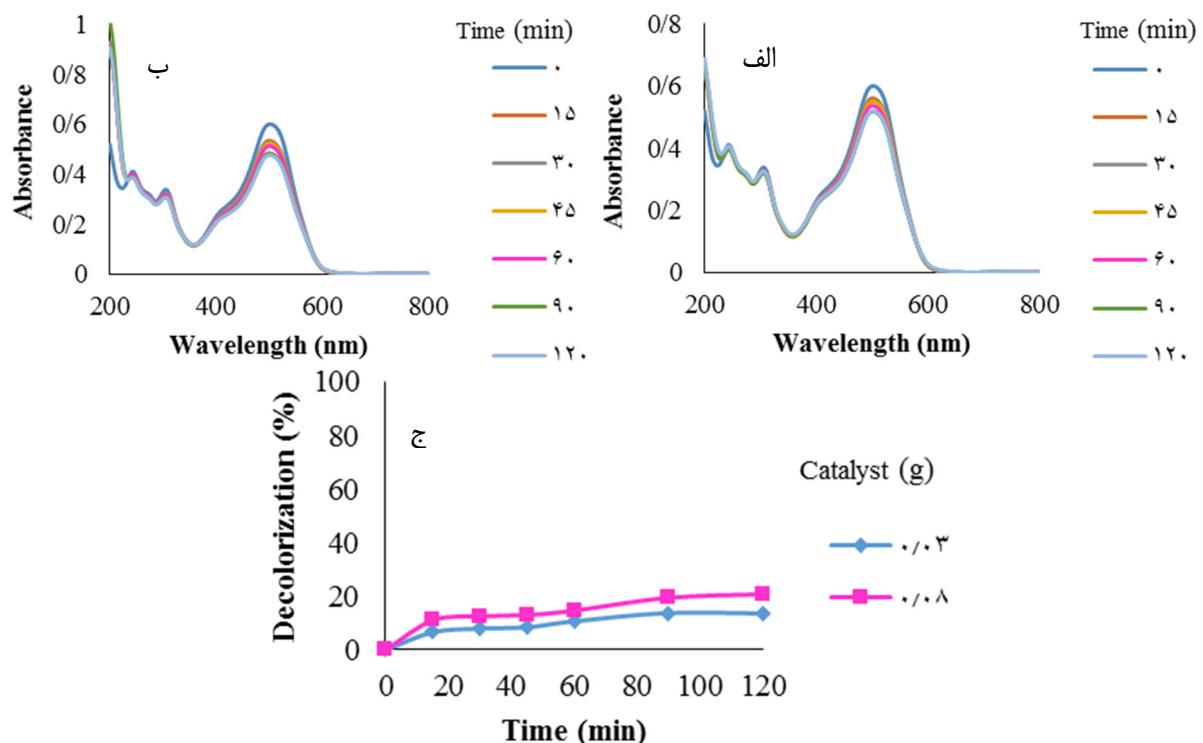


شکل ۷- رنگزدایی غلظت‌های مختلف رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هم‌رسوبی (الف) 20 mg L^{-1} (ب) 30 mg L^{-1} (ج) 40 mg L^{-1} (د) بررسی اثر میزان غلظت بر رنگزدایی.

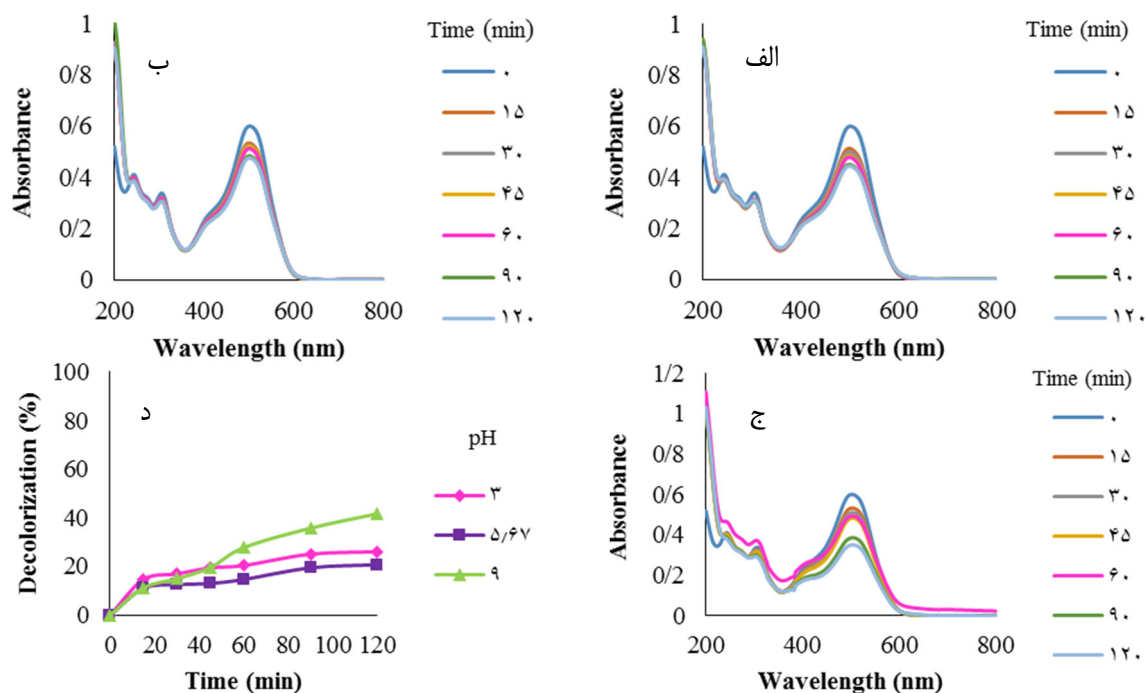


با افزایش بیش‌تر در مقدار فوتوکاتالیست، میزان رنگزدایی ثابت مانده و یا کاهش می‌یابد که این موضوع به نفوذ کم‌تر اشعه UV در محلول ماده رنگزا نسبت داده می‌شود [۳۶]. از دیگر فاکتورهای بسیار مهم در رنگزدایی رنگزاهای، pH می‌باشد، لذا، pHهای ۳، ۹ و pH محلول رنگزا بدون افزودن اسید و باز اضافی به عنوان یک فاکتور موثر در رنگزدایی ۵۰۰ mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت 20 mg L^{-1} و مقدار فوتوکاتالیست 0.08 g تحت تابش نور UV بررسی گردید. نتایج به‌دست آمده در شکل ۹، نشان داده شده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که بهترین pH برای رنگزدایی موثر رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، ۹ pH می‌باشد.

مقدار فوتوکاتالیست، pH، غلظت ماده رنگزا و زمان مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۸، میزان جذب بر حسب طول موج برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ (500 mL) به غلظت 20 mg L^{-1} و $\text{pH} = 5.67$ توسط 0.03 g و 0.08 g از فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هیدروترمال نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۸، نشان داده شده است با افزایش زمان، میزان رنگزدایی افزایش می‌یابد و بیش‌ترین میزان رنگزدایی با مقدار فوتوکاتالیست معادل 0.08 g مشاهده شد. با افزایش مقدار فوتوکاتالیست، تعداد سایت‌های فعال بر روی سطح فوتوکاتالیست افزایش یافته، به‌طوری‌که، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه، میزان رنگزدایی افزایش می‌یابد.



شکل ۸- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هیدروترمال با مقادیر مختلف فوتوکاتالیست (الف) 0.03 g (ب) 0.08 g (ج) بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست بر رنگزدایی



شکل ۹- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هیدروترمال با مقادیر مختلف pH الف) ۳ (ب) ۵/۶۷ ج) ۹ د) بررسی اثر مقدار pH بر رنگزدایی

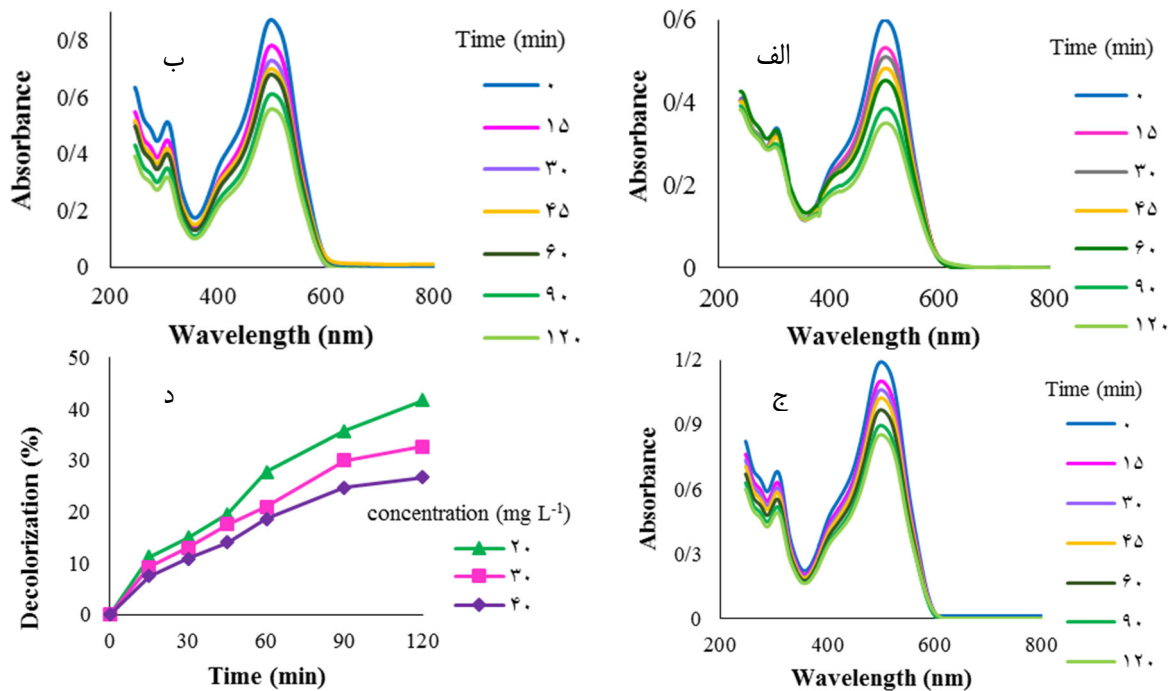
به غیر قابل دسترس بودن سایت‌های فوتوکاتالیست در اثر جذب سطحی مولکول‌های ماده رنگزا نسبت داده می‌شود. به طوریکه، سرعت نفوذ نور در اثر تجمع مولکول‌های مواد رنگزا کاهش می‌یابد و در نتیجه سبب کاهش میزان رنگزدایی می‌گردد [۳۷].

۳-۲-۳- مطالعه خواص رنگزدایی فوتوکاتالیستی نمونه تهیه شده به روش احتراقی

اثر فوتوکاتالیستی نمونه سنتز شده به روش احتراقی، برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، بررسی شد و بدین منظور، فاکتورهای موثر در رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ همانند بخش‌های پیشین، مورد بررسی قرار گرفت.

میزان جذب سطحی فوتوکاتالیست در عدم حضور اشعه ماوراء بنفش نیز مورد بررسی قرار گرفت و میزان ۳/۹٪ پس از ۱۲۰ min برای مقدار ۰/۰۸ g از فوتوکاتالیست در pH خود محلول رنگزا با غلظت 20 mg L^{-1} (۵۰۰ mL) مشاهده شد. در اینجا نیز، غلظت‌های مختلف ماده رنگزا (20 mg L^{-1} ، ۳۰، و ۴۰) برای رنگزدایی ۵۰۰ mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ در pH ۹ و مقدار فوتوکاتالیست ۰/۰۸ g مورد بررسی واقع شد و میزان رنگزدایی، تحت تابش نور UV در زمان‌های ۱۲۰-۰ بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۱۰، نشان داده شده است.

با افزایش غلظت محلول رنگزا، میزان رنگزدایی کاهش می‌یابد که این کاهش سرعت رنگزدایی در غلظت‌های بیش‌تر



شکل ۱۰- رنگزدایی غلظت‌های مختلف رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هیدروترمال (الف) بررسی اثر میزان غلظت بر رنگزدایی (ب) ۲۰ mg L⁻¹ (ج) ۳۰ mg L⁻¹ (د) ۴۰ mg L⁻¹

شده است.

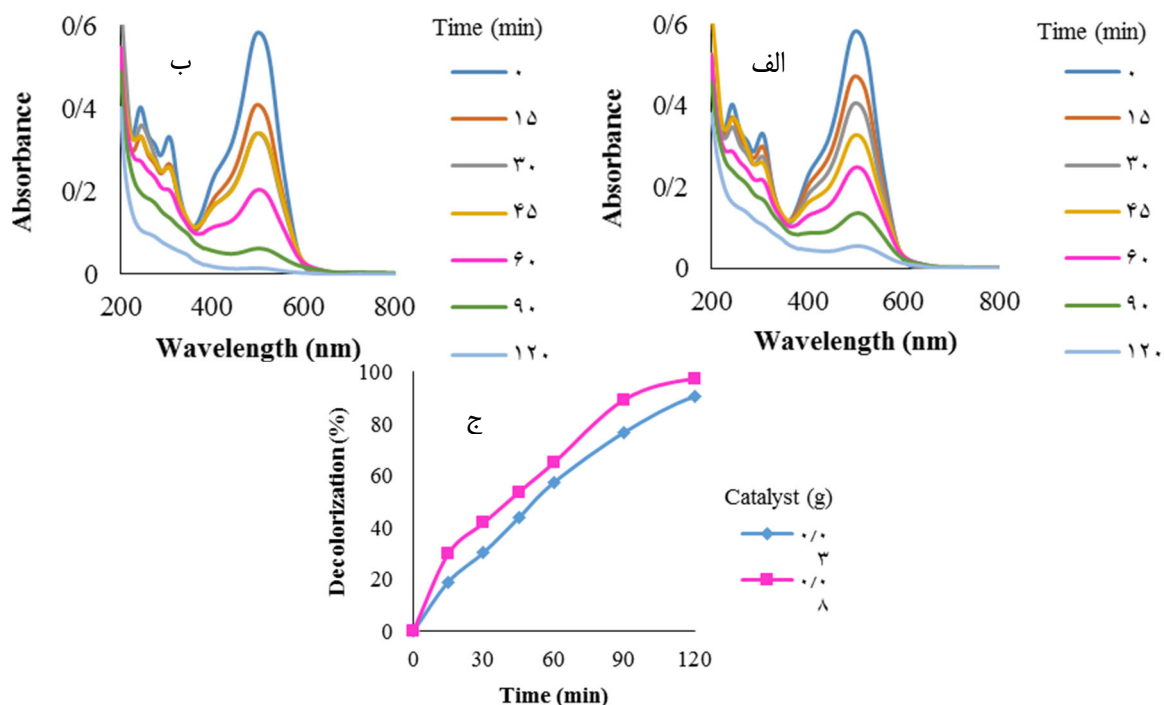
نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که بهترین pH برای رنگزدایی موثر رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، در همه زمان‌ها ۹ pH می‌باشد، اگرچه در ۳ pH، نیز بعد از زمان ۱۲۰ دقیقه مقدار رنگزدایی مطلوبی مشاهده شده است. نتایج به دست آمده در این تحقیق قابل مقایسه با مطالعات دیگر انجام شده توسط سایر محققین می‌باشد، به طوری که پس از گذشت ۹۰ دقیقه رنگزدایی ۹۹/۲۲٪ در ۹ pH حاصل شده است.

با افزایش pH محلول از ۳ به ۹، میزان رنگزدایی فوتوکاتالیستی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ افزایش می‌یابد، زیرا حفره ایجاد شده در باند والانس فوتوکاتالیست در اثر واکنش با آنیون‌های هیدروکسیل به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود.

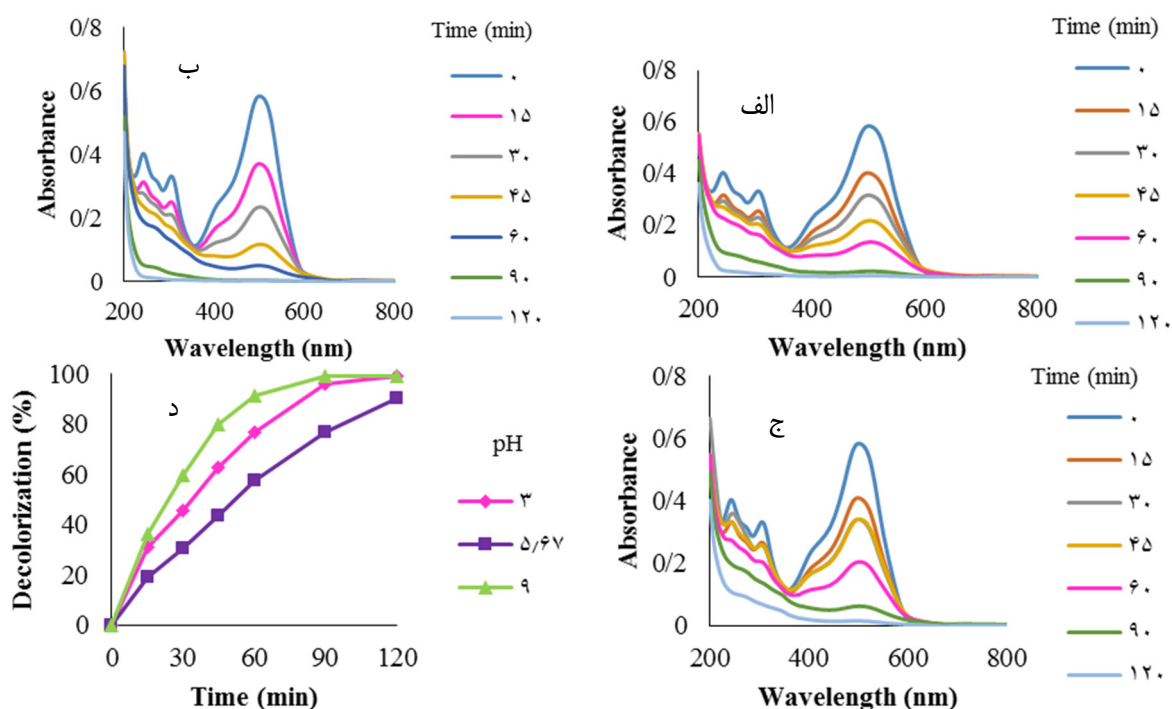
در شکل ۱۱، میزان جذب بر حسب طول موج برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ (۵۰۰ mL) به غلظت ۲۰ mg L⁻¹ و pH= ۵/۶۷، توسط ۰/۰۳ g و ۰/۰۸ از فوتوکاتالیست سنتز شده به روش احتراقی آمده است.

همانطور که در شکل ۱۱، نشان داده شده است با افزایش زمان میزان رنگزدایی افزایش می‌یابد و بیشترین میزان رنگزدایی با مقدار فوتوکاتالیست معادل ۰/۰۸ g به میزان ۹۷/۵٪ پس از ۱۲۰ دقیقه به دست آمد.

به منظور بررسی اثر pH، pHهای ۳، ۹ و pH محلول رنگزا بدون افزودن اسید و باز اضافی به عنوان یک فاکتور موثر در رنگزدایی ۵۰۰ mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت ۲۳ mg L⁻¹ و مقدار فوتوکاتالیست ۰/۰۸ g تحت تابش نور UV بررسی گردید. نتایج به دست آمده در شکل ۱۲، نشان داده



شکل ۱۱- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش احتراقی با مقادیر مختلف فوتوکاتالیست (الف) (ب) $0.1/0.3$ g (ج) بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست بر رنگزدایی

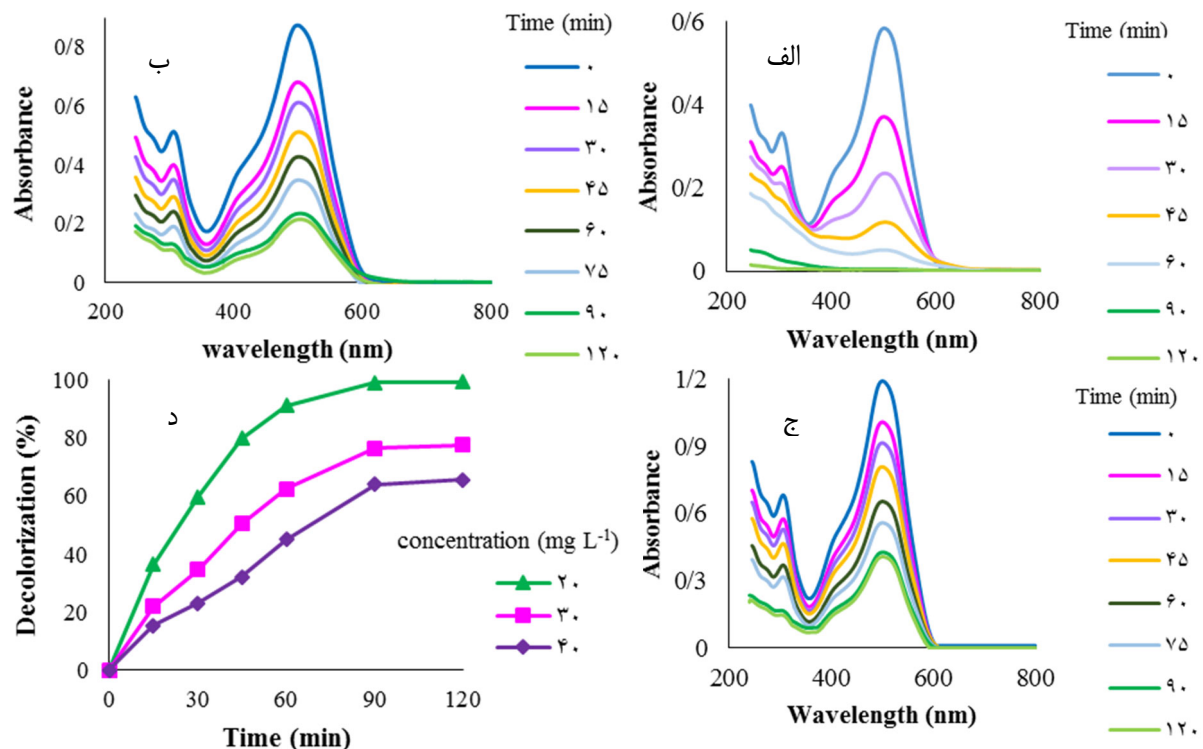


شکل ۱۲- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش احتراقی با مقادیر مختلف pH (الف) (ب) (ج) $5.67/9$ (د) بررسی اثر مقدار pH بر رنگزدایی



به همین دلیل در pHهای اسیدی رنگزا به میزان بیشتری بر روی سطح فوتوکاتالیست جذب شده و شرایط را برای حذف فوتوکاتالیستی مساعد می‌نماید. بدین منظور، در pHهای اسیدی و خنثی نیز، با گذشت زمان میزان رنگزدایی فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد [۳۸]. به منظور بررسی فاکتور غلظت ماده رنگزا، شرایط بهینه حاصل شده از مراحل پیش، برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت‌های 20 mg L^{-1} ، 30 و 40 ، تحت تابش نور UV مطالعه شد که نتایج آن در شکل ۱۳، آمده است. نتایج نشان داد که میزان رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ برای غلظت‌های 20 ، 30 و 40 ، پس از 120 min ، به ترتیب مقادیر $99/39\%$ ، $77/7$ و $65/8$

بعلاوه، در pHهای قلیایی پراکسید هیدروژن تولید می‌شود که سبب افزایش رادیکال‌های هیدروکسیل به میزان زیادی می‌گردد، در نتیجه رنگزدایی فوتوکاتالیستی در pHهای قلیایی با سرعت و میزان بیشتری نسبت به pHهای دیگر اتفاق می‌افتد. از سوی دیگر، تغییر pH سبب تغییر خواص سطحی اکسید روی دوپ شده با منیزیم می‌گردد و بنابراین، در pHهای پایین سطح فوتوکاتالیست دارای بار مثبت و در pHهای بالا سطح فوتوکاتالیست دارای بار منفی می‌باشد و لذا، با توجه به ماهیت آنیونی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ در pHهای پایین، جاذبه بیشتری برای جذب بر روی فوتوکاتالیست دارا می‌باشد.



شکل ۱۳- رنگزدایی غلظت‌های مختلف رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش احتراقی (الف) 20 mg L^{-1} (ب) 30 mg L^{-1} (ج) 40 mg L^{-1} (د) بررسی اثر میزان غلظت بر رنگزدایی



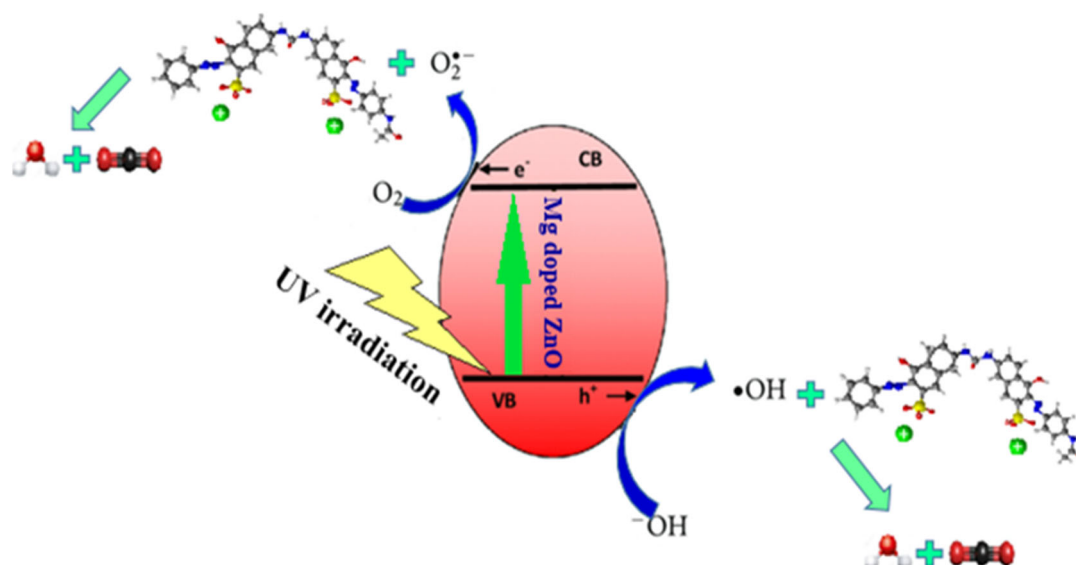
می شود (شکل ۱۴).

مکانیزم پیشنهادی برای رنگزدایی قرمز ۲۳ توسط Mg-ZnO سنتز شده به روش احتراقی به صورت زیر پیشنهاد می شود.

- 1) $Mg-ZnO + hu \rightarrow Mg-ZnO (h^+ VB + e^- CB)$
- 2) $h^+ VB + e^- CB \rightarrow heat$
- 3) $Mg-ZnO (e^- CB) + O_2 \rightarrow Mg-ZnO + O_2^- \cdot$
- 4) $Mg-ZnO (h^+ VB) + OH^- \rightarrow Mg-ZnO + OH \cdot$
- 5) $Dye + OH \rightarrow degradation\ product$
- 6) $Dye + O_2^- \rightarrow degradation\ product$

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، از سه روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی برای تهیه اکسید روی دوپ شده با منیزیم استفاده گردید و کاربرد نمونه‌های تهیه شده در رنگزدایی فوتوکاتالیستی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ مورد مطالعه واقع شد.



شکل ۱۴- شماتیک بیان کننده مکانیزم رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط Mg-ZnO سنتز شده به روش احتراقی

در شرایط بهینه به دست آمد. میزان جذب سطحی فوتوکاتالیست در عدم حضور اشعه ماوراء بنفش نیز مورد بررسی قرار گرفت و میزان %۱۱/۸۳ پس از ۱۲۰ min برای مقدار ۰/۰۳ g از فوتوکاتالیست در pH خود محلول رنگزا با غلظت 20 mg L^{-1} (۵۰۰ ml) مشاهده شد.

۳-۲-۳-۱- مکانیزم عملکرد فوتوکاتالیست Mg-ZnO سنتز شده به روش احتراقی

Mg-ZnO سنتز شده به روش احتراقی، یک فوتوکاتالیست است که در فرایندهای اکسیداسیون به کمک نور، دارای یک باند ظرفیت پر و یک باند هدایت خالی می باشد. وقتی یک فوتون با انرژی hu که با انرژی گاف نوار نیمه هادی مطابقت دارد به آن برخورد کند سبب انتقال یک الکترون از باند والانس به باند هدایت می شود و یک حفره در باند والانس بر جای می گذارد. این الکترون و حفره ایجاد شده مسئول ادامه واکنش های فوتوکاتالیستی می باشند به طوری که در نهایت محصولات تجزیه شده نظیر آب و دی اکسید کربن حاصل



- [4] F. Rahman, "Zinc oxide light-emitting diodes: a review", *Optical Engineering*, Vol. 58, pp. 010901-1-0109020, 2019.
- [5] M. Hosseinezhad, H. Shaki, "Investigation of Photovoltaic Properties of 1, 8-Naphthalimide Dyes in Dye-sensitized Solar Cells", *Progress in Color, Colorants and Coatings*, Vol. 11, pp. 253-258, 2018.
- [6] U. Ozgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Do gan, V. Avrutin, H. Morkoc-d, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *Journal of Applied Physics*, Vol. 98, pp. 041301-1-041301-103, 2005.
- [7] H.S. Al-Salman, M. Abdullah, "Preparation of ZnO nanostructures by RF-magnetron sputtering on thermally oxidized porous silicon substrate for VOC sensing application", *Measurement*, Vol. 59, pp. 248-257, 2015.
- [8] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 81, pp. 536-551, 2018.
- [9] T.J. Athauda, J.G. Neff, L. Sutherland, U. Butt, R.R. Ozer, "Systematic study of the structure-property relationships of branched hierarchical TiO₂/ZnO nanostructures", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 4, pp. 6917-6926, 2012.
- [10] Y. Wang, P.J. Thomas, P. O'Brien, "Optical properties of ZnO nanocrystals doped with Cd, Mg, Mn, and Fe ions", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, pp. 21412-21415, 2006.
- [11] J. Yang, Y. Wang, J. Kong, M. Yu, H. Jin, "Synthesis of Mg-doped hierarchical ZnO nanostructures via hydrothermal method and their optical properties", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 657, pp. 261-267, 2016.
- [12] M. Li, X. Lv, X. Ma, F. Sun, L. Tang, Z. Wang, "Direct synthesis of monodispersed ZnO nanoparticles in an aqueous solution", *Materials letters*, Vol. 61, pp. 690-693, 2007.
- [13] Y. Wang, X. Zhao, L. Duan, F. Wang, H. Niu, W. Guo, A. Ali, "Structure, luminescence and photocatalytic activity of Mg-doped ZnO nanoparticles prepared by auto combustion method", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 29, pp. 372-379, 2015.
- [14] S.S. Manoharan, S. Arora, "Photoluminescent

کم‌ترین میزان رنگزدایی برای نمونه تهیه شده به روش هیدروترمال مشاهده گردید. به طوریکه، نمونه تهیه شده به این روش، دارای فاز کرنات روی دوپ شده با کرنات منیزیم می‌باشد و عدم میزان رنگزدایی مناسب توسط این فوتوکاتالیست (۴۱/۶۷٪) در مقایسه با سایر موارد، به عدم تشکیل اکسید روی نسبت داده می‌شود. نمونه سنتز شده به روش هم‌رسوبی، علاوه بر اکسید روی، حاوی فازهای نیترا ت سدیم و هیدروکسید منیزیم می‌باشد، لذا، به دلیل تشکیل فوتوکاتالیست اکسید روی، میزان رنگزدایی فوتوکاتالیستی آن در ۹ pH معادل ۶۱/۹۳٪ به دست آمد. با توجه به اینکه، نمونه سنتز شده به روش احتراقی، دارای مقدار تقریبی ۹۰٪ اکسید روی و ۱۰٪ اکسید منیزیم می‌باشد، به همین دلیل، بالاترین میزان تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط نانوذره فومی سنتز شده به روش احتراقی با درصد رنگزدایی ۹۹/۲۲٪ در ۹ pH پس از ۹۰ دقیقه حاصل گردید. لذا، روش احتراقی به عنوان روشی ساده و ارزان برای سنتز منیزیم دوپ شده در اکسید روی با درصد رنگزدایی حداکثری پیشنهاد می‌گردد.

مراجع

- [1] M.R. Sohrabi, M. Ghavami, "Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters", *Journal of hazardous materials*, Vol. 153, pp. 1235-1239, 2008.
- [2] V.S. Bhati, M. Hojamberdiev, M. Kumar, "Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review", *Energy Reports*, Vol. 6, pp. 46-62, 2020.
- [۳] ن. ملاحسنی، "سنتز، شناسایی و بررسی خواص نوری و فوتوکاتالیستی نانو اکسیدهای روی در سه مورفولوژی مختلف میله‌ای، کروی و صفحه‌ای، علم و مهندسی سرامیک، جلد ۱۰، صفحه ۴۵-۵۸، ۱۴۰۰.



- photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres", *Environmental Science & Technology*, Vol. 42, pp. 4902-4907, 2008.
- [24] H. Guo, W. Zhang, Y. Sun, T. Zhou, Y. Qiu, K. Xu, B. Zhang, H. Yang, "Double disks shaped ZnO microstructures synthesized by one-step CTAB assisted hydrothermal methods", *Ceramics international*, Vol. 41, pp. 10461-10466, 2015.
- [25] L. Nehru, V. Swaminathan, C. Sanjeeviraja, "Rapid synthesis of nanocrystalline ZnO by a microwave-assisted combustion method", *Powder technology*, Vol. 226, pp. 29-33, 2012.
- [۲۶] س. رسولی، ا. اعرابی، ش. جلی معین، "تهیه نانو رنگدانه سبز اکسید روی تقویت شده با کبات به روش احتراقی"، *علوم و فناوری رنگ*، جلد ۵ (۲)، صفحه ۱۱۷-۱۱۱، ۱۳۹۰.
- [27] S. Arshadi, J. Moghaddam, M. Eskandarian, "LaMer diagram approach to study the nucleation and growth of Cu₂O nanoparticles using supersaturation theory", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 31, pp. 2020-2026, 2014.
- [28] N.T. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, "Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution", *Chemical reviews*, Vol. 114, pp. 7610-7630, 2014.
- [29] M. Arshad, M.M. Ansari, A.S. Ahmed, P. Tripathi, S. Ashraf, A. Naqvi, A. Azam, "Band gap engineering and enhanced photoluminescence of Mg doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route", *Journal of luminescence*, Vol. 161, pp. 275-280, 2015.
- [30] İ. Polat, S. Yılmaz, E. Bacaksız, Y. Atasoy, M. Tomakin, "Synthesis and fabrication of Mg-doped ZnO-based dye-sensitized solar cells", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 25, pp. 3173-3178, 2014.
- [31] R. Kumar, G. Kumar, A. Umar, "ZnO nano-mushrooms for photocatalytic degradation of methyl orange", *Materials letters*, Vol. 97, pp. 100-103, 2013.
- [32] R. Georgekutty, M.K. Seery, S.C. Pillai, "A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, pp. 13563-13570, 2008.
- [33] J. Singh, M. Hudson, S. Pandey, R. Tiwari, O. Srivastava, "Structural and hydrogenation studies of ZnO and Mg doped ZnO properties of Mg doped ZnO by microwave combustion and microwave polyol method", *Materials Science & Engineering B*, Vol. 162, pp. 68-73, 2009.
- [15] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, "Mg_xZn_{1-x}O as a II-VI widegap semiconductor alloy", *Applied Physics Letters*, Vol. 72, pp. 2466-2468, 1998.
- [16] C.Y. Lee, T.Y. Tseng, S.Y. Li, P. Lin, "Single-crystalline Mg_xZn_{1-x}O (0 ≤ x ≤ 0.25) nanowires on glass substrates obtained by a hydrothermal method: growth, structure and electrical characteristics", *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. 1105, 2005.
- [17] W. Zeng, X. Yang, M. Shang, X. Xu, W. Yang, H. Hou, "Fabrication of Mg-doped ZnO nanofibers with high purities and tailored band gaps", *Ceramics international*, Vol. 42, pp. 10021-10029, 2016.
- [18] S.G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N.-M. Hwang, J.-G. Park, T. Hyeon, "Kinetics of monodisperse iron oxide nanocrystal formation by "heating-up" process", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 129, pp. 12571-12584, 2007.
- [19] G. Rani, P. Sahare, "Structural and spectroscopic characterizations of ZnO quantum dots annealed at different temperatures", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 29, pp. 1035-1039, 2013.
- [20] B. Ghaemi, G. Zhao, G. Jie, H. Xi, X. Li, J. Wang, G. Han, "A study of formation and photoluminescence properties of ZnO quantum dot doped zinc-alumino-silicate glass ceramic", *Optical materials*, Vol. 33, pp. 827-830, 2011.
- [21] K. Pradeev raj, K. Sadaiyandi, A. Kennedy, S. Sagadevan, Z.Z. Chowdhury, M.R.B. Johan, F.A. Aziz, R.F. Rafique, R. Thamiz Selvi, R. Rathina bala, "Influence of Mg Doping on ZnO Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Evaluation and Antibacterial Analysis", *Nanoscale research letters*, Vol. 13, pp. 229, 2018.
- [22] L. Wu, Y. Wu, L. Wei, "Preparation of ZnO nanorods and optical characterizations", *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 28, pp. 76-82, 2005.
- [23] J. Yu, X. Yu, "Hydrothermal synthesis and



- nanowires", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 3748-3754, 2012.
- [34] R. Viswanatha, T. Venkatesh, C. Vidyasagar, Y.A. Nayaka, "Preparation and characterization of ZnO and Mg-ZnO nanoparticle", Archives of applied science research, Vol. 4, pp. 480-486, 2012.
- [35] E. Parvizi, R. Tayebee, E. Koushki, M.F. Abdizadeh, B. Maleki, P. Audebert, L. Galmiche, "Photocatalytic efficacy of supported tetrazine on MgZnO nanoparticles for the heterogeneous photodegradation of methylene blue and ciprofloxacin", RSC advances, Vol. 9, pp. 23818-23831, 2019.
- [36] E. Binaeian, N. Seghatoleslami, M.J. Chaichi, H.-a. Tayebi, "Preparation of titanium dioxide nanoparticles supported on hexagonal mesoporous silicate (HMS) modified by oak gall tannin and its photocatalytic performance in degradation of azo dye", Advanced Powder Technology, Vol. 27, pp. 1047-1055, 2016.
- [37] N. Jamal, A. Radhakrishnan, R. Raghavan, B. Bhaskaran, "Efficient photocatalytic degradation of organic dye from aqueous solutions over zinc oxide incorporated nanocellulose under visible light irradiation", Main group metal chemistry, Vol. 43, pp. 84-91, 2020.
- [38] G. Kumar, R. Kumar, S.W. Hwang, A. Umar, "Photocatalytic degradation of direct red-23 dye with ZnO nanoparticles", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 14, pp. 7161-7166, 2014.

Comparison of Different Synthesis Methods to Obtain Mg-Doped ZnO and Investigation of Photocatalytic Degradation of Direct Red 23

Nargess Yousefi-Limaee^{1*}, Niyaz Mohammad Mahmoodi¹, Mehdi Ghahari², AmirMasoud Arabi³

¹Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran.

²Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran.

³Department of Inorganic Pigments and Glazes, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran.

* yousefi-n@icrc.ac.ir

Abstract: In this work, the photocatalytic degradation of organic dyes was studied employing magnesium-doped zinc oxide nanoparticles. In this purpose, Mg-doped ZnO nanoparticles were synthesized using three different procedures including co-precipitation, hydrothermal and combustion methods. The samples were characterized by SEM, XRD, IR and UV-Vis spectrophotometer. Afterwards, the prepared samples were utilized for the photocatalytic degradation of Direct Red 23 (DR23). The effect of operational parameters containing photocatalyst amount, time, pH and dye concentration were investigated as effective factors on photocatalytic degradation process. The results represented that the particles synthesized by combustion method was the appropriate one for the decolorization of DR23. In this regards, the decolorization percentage of 99.22% was attained using 0.08 g photocatalyst and dye concentration of 20 mg L⁻¹ after 90 min at pH 9.

Keywords: Photocatalyst, Mg-doped ZnO, Direct Red 23, Combustion method.

بررسی اثر افزایشده‌های سرامیکی نانو آلومینا و نانو گرافن بر عملکرد سیال ضد یخ / یخ‌زدای بدنه هواپیما

نوع مقاله: علمی پژوهشی

نسیم نایب‌پاشایی^{۱*}، سید محمد مهدی هادوی^۲

^۱گروه مکانیک و فلزشناسی، پژوهشکده فناوری و مهندسی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران
^۲گروه خوردگی و حفاظت از فلزات، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

*n.nayebpashae@standard.ac.ir

چکیده:

در پژوهش حاضر، اثر افزودنی‌های نانو آلومینا و نانو گرافن در بهینه‌سازی عملکرد و بهبود ویژگی‌های سیال ضد یخ/ یخ‌زدا بررسی شد. غلظت نانوذرات در این تحقیق ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ درصد حجمی لحاظ گردید و دماهای مورد آزمایش در بازه دمائی ۲۹۳-۲۵۳ کلوین انتخاب شد. بررسی ریخت و ریز ساختار نانوذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شد. تشخیص فازهای موجود در نانوذرات به وسیله آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) انجام شد. هدایت حرارتی، کشش سطحی و ویسکوزیته دینامیک نانوسیالات هیبریدی اندازه‌گیری و با سیال پایه مقایسه شد. نتایج نشان‌دهنده آن است که خواص هدایت حرارتی و در نتیجه کارایی سیال ضد یخ/ یخ‌زدا با افزودن ذرات نانو در کسر حجمی مشخص بهبود می‌یابد. با در نظر گرفتن نحوه عملکرد سیال ضد یخ/ یخ‌زدای بدنه هواپیما، افزایش کشش سطحی سیال، به بهبود عملکرد آن در پوشاندگی سطوح هواپیما در مقابل نشست قطرات باران و شبنم سرد و برف کمک می‌کند. در نتیجه عملکرد ضد یخ/ یخ‌زدایی سیال را تقویت می‌کند. بر مبنای نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویسکوزیته دینامیک نانوسیال هیبریدی آب- ضد یخ/ یخ‌زدا/ نانو گرافن- نانو آلومینا، افزودن نانوذرات در محدوده کسر حجمی ۰ تا ۰/۵ درصد، علاوه بر افزایش ویسکوزیته، رفتار غیر نیوتنی رقیق گردانی برش سیال پایه، که لازمه اصلی عملکرد سیال ضد یخ/ یخ‌زدای بدنه هواپیما می‌باشد را حفظ می‌کند ولی در غلظت‌های بالاتر نانوسیال هیبریدی رفتار متمایل به رفتار غیر نیوتنی ضخیم‌شونده برش را نشان می‌دهد. بنابراین افزودن این دو نوع نانوذرات در کسرهای حجمی زیر ۰/۵ درصد به تقویت عملکرد سیال ضد یخ/ یخ‌زدا کمک می‌کند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۰ مهر ۱۴۰۰
پذیرش: ۱۴ اسفند ۱۴۰۰
صفحه ۸۶ تا صفحه ۱۰۵
در دسترس در نشانی:
www.ijcse.ir
زبان نشریه: فارسی
شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲
شاپا الکترونیکی:
۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

سیال ضد یخ/ یخ‌زدای بدنه هواپیما، نانوسیال هیبریدی، نانوذرات آلومینا، نانوصفحات گرافن.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.24.7

DOR:

آسمانی یکی از الزامات پیش از پرواز است تا از بروز حادثه یا سانحه جلوگیری شود [۱]. عدم موفقیت در از بین بردن سطوح یخ‌زده پیش از پرواز باعث از دست‌دادن کنترل هواپیما

یخ‌زدایی از بدنه هواپیماها در هوای سرد و هنگام بارش‌های

۱- مقدمه



هوایما می‌گردند [۱، ۶]. همچنین در صورت انباشت و جدا شدن یخ در قسمت دهانه ورودی هوا به داخل موتورهای توربینی و برخورد آن‌ها با تیغه‌های داخل کمپرسور موتور و یا جدا شدن آن‌ها، در اثر گردش و سرعت زیاد ملخ‌ها احتمال برخورد آن‌ها با بدنه وجود دارد و منجر به آسیب به سازه بدنه هوایما خواهد شد. این سطوح یخ‌زده ممکن است موجب گرفتگی و انسداد و از کار افتادن سنجشگرهای گوناگون هوایما همچون لوله‌های سنجشگر پیتوت-استاتیک^۴ شود که فشار دینامیکی و استاتیک هوای مورد نیاز نشانگرهای ارتفاع‌سنج، سرعت‌سنج هوایما و غیره را تامین می‌نماید و این مسئله باعث اشتباه نشان دادن اطلاعات سرعت و ارتفاع و همچنین اطلاعات قدرت تولیدی توسط موتور به خلبان می‌گردند [۴]. از دیگر عوارض نامطلوب یخ‌زدگی می‌توان به کاهش دید اعضاء گروه پرواز و کاهش استحکام شیشه جلوی کابین پرواز در برابر برخورد اشیاء خارجی همانند برخورد پرندگان با شیشه‌های جلوی هوایما^۵ نام برد. بدیهی است که بروز هر یک از موارد یاد شده، ظرفیت به مخاطره انداختن ایمنی پرواز هوایما را دارا می‌باشند. بنابراین به منظور افزایش کارائی سطوح آیرودینامیکی و کاهش ریسک پرواز، لازم است هر گونه آلودگی از جمله یخ و برف از روی هوایما پاک شود. این مفهوم اصطلاحاً CAC^۶ نامیده می‌شود [۷، ۸].

به طور کلی محلول‌های ضدیخ/ یخ‌زدای بدنه هوایما از موادی بر پایه اتیلن‌گلیکول [۱]، دی‌اتیلن‌گلیکول [۸] یا پروپیلن‌گلیکول [۱] تشکیل شده‌اند که با آب رقیق شده و

اندکی پس از برخاستن و بروز سانحه/ حادثه می‌گردد [۱، ۲]. مروری بر تاریخچه سوانح و حوادث هوایی در صنعت حمل و نقل هوایی نشان می‌دهد که شمار قابل توجهی از این حوادث مربوط به عملیات زمستانی می‌باشد [۳]. یخ‌زدگی بر روی سطوح مختلف هوایما ناشی از وجود قطرات آب با دمای بسیار پایین در هوای اتمسفر است که در اثر برخورد با قسمت‌های مختلف هوایما همانند بال‌ها، ملخ‌ها و ورودی‌های هوا به موتور و پیشرانه آن، انرژی گرمایی خود را به چنین سطوحی منتقل می‌نمایند و بلافاصله پس از برخورد با آن‌ها منجمد می‌شوند [۴].

طبق آزمایش‌هایی که در تونل‌های باد صورت گرفت، افزایش و انباشت هر چه بیش‌تر میزان یخ بر روی سطوح هوایما از جمله در قسمت لبه جلویی بال، روی سطح بال و دم هوایما، در اثر گذشت زمان منجر به عوارض نامطلوب همچون از دست رفتن حدود ۴۰ درصد نیروی بالابرنده^۱ و افزایش ۳۰ درصدی نیروی پسا^۲ می‌گردد [۱، ۵]. این تغییرات باعث بالا رفتن سرعت واماندگی^۳ هوایما (سرعتی که در آن جریان هوا از روی بال‌های هوایما جدا شده و هوایما دیگر قادر به تولید نیروی بالابرنده نمی‌باشد) و از دست دادن کنترل فرامین هوایما به دلیل یخ‌زدگی سطوح و دشواری حرکت سکان‌های پرواز می‌شوند. یخ شکل گرفته بر روی بال‌های هوایما، به ویژه در هوایماهایی نظیر بویینگ MD و فوکر ۱۰۰ که موتور آن‌ها در قسمت دم هوایما قرار دارد، در حین پرواز و به دلیل جدا شدن این یخ‌های شکل گرفته، به داخل موتور پرتاب می‌شوند و باعث از دست رفتن نیروی پیشرانه

^۴ Pitot-static tube blockage

^۵ Bird strike

^۶ Clean aircraft concept

^۱ Lift force

^۲ Drag force

^۳ Stall speed



تحقیقات به ویژه به منظور افزایش سرعت انتقال حرارت در کاربردهای گرمایش، در دماهای متوسط و بالا انجام شده است. به دلیل عدم وجود مطالعات در زمینه کاربرد نانوسیالات در دماهای پایین (زیر صفر)، کاربرد و بازاریابی استفاده از نانوسیالات در مصارف صنعتی خنک‌کننده پیشرفت نکرده است [۱۱].

در این مطالعه برای نخستین بار، با استفاده از افزودنی‌های نانویی، امکان بهبود خواص فیزیکی و رئولوژیکی سیال ضدیخ/ یخ‌زدای بدنه هواپیما بررسی شد. اثر افزودنی‌های نانو (سازگار با جنس بدنه هواپیما) شامل گرافن و آلومینا بر سیال پایه^۹ شامل مخلوط آب- اتیلن گلیکول با نسبت ۵۰:۵۰ درصد حجمی مورد مطالعه قرار گرفت. بر مبنای اطلاعات فعلی نویسندگان تاکنون مطالعه‌ای بر روی سیستم نانوسیال هیبریدی آب- سیال ضدیخ هواپیما/ نانوالومینا- نانوگرافن انجام نشده است. بنابراین با مطالعه سایر تحقیقات انجام شده در زمینه نانوسیالات دامنه ۲/۵-۲/۵ درصد حجمی به‌عنوان غلظت نانوذرات در نظر گرفته شد تا محدوده غلظت مناسب نانوذرات تعیین شود. دامنه کاربرد سیال یخ‌زدایی بدنه هواپیما ۲۹۳-۲۵۳ کلوین می‌باشد. بنابراین محدوده دمائی مطالعات در این مقاله ۳۰۵-۲۶۰ کلوین انتخاب شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- تهیه نانوسیال

اولین قدم در انجام مطالعه حاضر، آماده‌سازی نانوسیال و تعلیق پایدار نانوذرات درون سیال پایه می‌باشد. در این تحقیق برای آماده‌سازی نانوسیال از روش دومرحله‌ای استفاده

نیز شامل افزودنی‌های بازدارنده از خوردگی^۷ [۹]، مواد خیس‌کننده^۸ [۱۰] و مواد ضدکف [۹] می‌باشند. مایعات مورد استفاده در عملیات یخ‌زدایی هواپیما چهار نوع می‌باشند: نوع اول (I-Type)، نوع دوم (II-Type)، نوع سوم (III-Type) و نوع چهارم (IV-Type) [۵، ۱].

نانوسیال هیبریدی با افزودن ذرات در مقیاس نانو (۱۰۰ نانومتر) به یک سیال پایه با هدف بهبود انتقال حرارت حاصل می‌شود. نانوسیالات مخلوط جامد- مایع هستند که شامل یک سیال پایه و ذرات نانو است [۹]. یکی از کاربردهای نانوسیالات، استفاده در کاربردهای هدایت حرارت می‌باشد. پژوهش‌ها نشان می‌دهند که ضریب هدایت حرارتی نانوسیالات نسبت به سیالات متداول افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد. این رفتار به عواملی چون شکل نانوذرات، توزیع اندازه و کسر حجمی آن‌ها، دما، ضریب هدایت حرارتی نانوذرات و سیال پایه بستگی دارد [۹، ۱۰]. مطالعات مختلف نشان می‌دهد که هر چه اندازه نانوذرات کوچک‌تر باشد هدایت حرارتی مؤثر آن‌ها بالاتر خواهد بود [۱۱]. همچنین گزارش شده است که هدایت حرارتی مؤثر نانوسیالات با افزایش نانوذرات افزایش می‌یابد [۱۲]. هدایت حرارتی مؤثر نانوسیالات و حرکات براونی آن‌ها با افزایش دما، افزایش می‌یابد [۱۳].

طی یک دهه گذشته، ویژگی انتقال حرارت نانوسیالات به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. این امر با استفاده از سیستم‌های نانوسیال برای کاربردهای مختلف مورد توجه قرار گرفته است. در مباحث مرتبط با انتقال حرارت، ویسکوزیته نانوسیالات بسیار مهم است. با این حال، بیش‌تر

^۹ base fluid

^۷ Corrosion inhibitors

^۸ Wetting agent



نانوآلومینا و گرافن تشکیل شده بودند در مقدار معینی از مخلوط آب/ محلول ضدیخ سنتز شده تعلیق شدند. مقادیر مورد نیاز نانوذرات Al_2O_3 و گرافن برای تهیه نمونه‌های نانوسیال ترکیبی از معادله ۱ بدست آمد:

$$\varphi = \left[\frac{\left(\frac{W}{\rho}\right)_{Al_2O_3} + \left(\frac{W}{\rho}\right)_{\text{گرافن}}}{\left(\frac{W}{\rho}\right)_{Al_2O_3} + \left(\frac{W}{\rho}\right)_{\text{گرافن}} + \left(\frac{W}{\rho}\right)_{EG} + \left(\frac{W}{\rho}\right)_{\text{آب}}} \right] \times 100 \quad (1)$$

جایی که φ درصد کسر حجمی نانوذرات (مجموع کسر حجمی نانوذرات آلومینا و گرافن) است، ρ دانسیته بر حسب کیلوگرم در متر مکعب و W جرم بر حسب کیلوگرم است. مقادیر نانوذرات، محلول ضدیخ/ یخزدا و آب مورد استفاده برای تهیه حجم ۴۰۰ میلی‌لیتر نانوسیال هیبریدی محاسبه و در جدول ۲ گزارش شده است. غلظت سورفکتانت برای همه نمونه‌ها ثابت بود. در تحقیق حاضر، نانوسیالات با استفاده از روش دو مرحله‌ای تهیه شدند. در این روش ابتدا نانوذره یا سایر نانومواد که قرار است در سیال پراکنده شوند، به صورت پودرهای خشک تهیه شده و در مرحله بعد نانوماده تولیدی در داخل سیال پراکنده می‌گردد. جهت شکستن تجمع ذرات و تعلیق یکنواخت از دستگاه همزن التراسونیک پرایی به مدت ۱۸۱ دقیقه استفاده گردید.

۲-۲- مشخصه‌یابی نانوذرات

به منظور شناسایی فازهای موجود در نمونه از دستگاه پراش اشعه ایکس XRD با ولتاژ ۱۰ و ۴۰ کیلوولت، شدت جریان ۲۵ و ۳۰ میلی‌آمپر، طول موج اشعه $1/\lambda$ آنگستروم و لامپ کاتد مسی و فیلتر نیکل استفاده شد. دستگاه به کار رفته دستگاه مدل Philips PW1730 است. برای این منظور نمونه‌های در نظر گرفته شده برای بررسی‌های فازی و سطحی تحت آنالیز قرار گرفتند.

می‌شود. برای انجام آزمایش‌هایی با کم‌ترین خطا در اختیار داشتن نمونه‌های پایدار و همگن مهم‌ترین شرط است. کلوخه شدن یا عدم تعلیق مناسب نانوذرات در سیال پایه می‌تواند خطای زیادی در اندازه‌گیری ایجاد کند. برای جلوگیری از این پدیده روش‌های مختلفی وجود دارد. استفاده از سورفکتانت یکی از راهکارهای موثر در این زمینه می‌باشد.

در این مطالعه، در بررسی‌های آزمایشگاهی، سیال ضدیخ/ یخزدا سنتز شده به عنوان سیال پایه مورد مطالعه قرار گرفت. آب/ محلول ضدیخ سنتز شده با نسبت ۵۰:۵۰ درصد حجمی در دمای ۲۹۸ کلون به عنوان سیال پایه در نظر گرفته شدند. همچنین به میزان ۰/۲ درصد حجمی اولئیک‌اسید (OA) و ۰/۲ درصد وزنی سدیم‌دودسیل سولفونات (SDS) به عنوان سورفکتانت برای تثبیت و پراکندگی نانوذرات به سیال پایه اضافه شدند. خواص فیزیکی و شیمیایی اولئیک‌اسید در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- اطلاعات فیزیکی و شیمیایی اولئیک‌اسید [۱۴-۱۶]

مقدار	مشخصه
$C_{18}H_{34}O_2$	فرمول شیمیایی
۲۸۶/۱۵ K	نقطه ذوب
۲۷۷/۱۵ K	نقطه انجماد
$293/15 \pm 1$ K	نقطه ابری شدن ^{۱۰}
$273/15 \pm 1$ K	نقطه ریزش ^{۱۱}
۳۸/۸۰ mPa.s	ویسکوزیته

کسر حجمی نانوذرات در این تحقیق ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ درصد حجمی لحاظ گردید و همچنین جهت بررسی اثر دما، دماهای مورد آزمایش در بازه دمایی ۲۹۳-۲۵۳ کلون قرار داده شد. نانوذرات که از حجم مساوی

^{۱۱} Pour point

^{۱۰} Cloud point



جدول ۲- مقادیر نانوذرات، سیال ضدیخ / یخزدا و آب مورد استفاده برای تهیه حجم ۴۰۰ میلی لیتر نانوسیال هیبریدی

درصد حجمی جامد (%)	جرم (g) [±۰/۰۰۱]			
	Al ₂ O ₃	گرافن	سیال ضدیخ / یخزدا	آب
۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۱۹۹/۶۴۲	۲۲۲/۶۴۰
۰/۰۵	۰/۳۸۹	۰/۰۲۳	۱۹۹/۵۴۲	۲۲۲/۵۲۹
۰/۱	۰/۷۷۸	۰/۰۴۶	۱۹۹/۴۴۲	۲۲۲/۴۱۷
۰/۵	۳/۸۹۰	۰/۲۳۰	۱۹۸/۶۴۴	۲۲۱/۵۲۷
۱	۷/۷۸۰	۰/۴۶۰	۱۹۷/۶۴۶	۲۲۰/۴۱۴
۱/۵	۱۱/۶۷۰	۰/۶۹۰	۱۹۶/۶۴۷	۲۱۹/۳۰۰
۲	۱۵/۵۶۰	۰/۹۲۰	۱۹۵/۶۴۹	۲۱۸/۱۸۷
۲/۵	۱۹/۴۵۰	۱/۱۵۰	۱۹۴/۶۵۱	۲۱۷/۰۷۴

ارزیابی پایداری نانوسیالات استفاده شد. پتانسیل زتای نانوسیالات هیبریدی در دمای ۲۹۸ کلون با استفاده از دستگاه Zetasizer Nano SZ100 ساخته شده توسط شرکت Horiba ژاپن اندازه گیری شد.

۲-۳-۲- اندازه گیری ضریب هدایت حرارتی

در این تحقیق از دستگاه آنالایزر حرارتی KD2 Pro و سنسور KS-1 جهت تعیین ضریب هدایت حرارتی نانوسیال استفاده شد. این دستگاه مجهز به یک حمام آب جهت ثابت نگه داشتن دما و همچنین سیرکولاسیون آب حول ظرف دوجداره که حاوی نمونه است، بود. در این بررسی سنسور KS-1 با قطر ۱/۳ میلی متر و طول ۶۰ میلی متر انتخاب گردید. با انتخاب این سنسور، میزان هدایت حرارتی نانوسیال در بازه 0.02 W/(mK) تا 0.2 W/(mK) با دقت $\pm 0.01 \text{ W/(mK)}$ اندازه گیری شد.

پیش از اندازه گیری هدایت حرارتی نانوسیالات هیبریدی، جهت اندازه گیری دقیق هدایت حرارتی نانوسیال های مورد بررسی، کالیبراسیون دستگاه انجام شد. برای اطمینان از دقت ابزار KD2 pro، قبل از اندازه گیری میزان هدایت حرارتی

در نهایت الگوی پراش اشعه X از سطح نمونه ها تهیه و بر اساس الگوی به دست آمده شناسایی فازها با استفاده از کارت های استاندارد انجام شد.

از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Vega Tescan، مجهز به آشکارساز EDS (Inca OXFORD) برای بررسی و تعیین ریخت و اندازه نانوذرات استفاده گردید. خروجی این آنالیز تصاویری هستند که می توانند در فهم بهتر توپوگرافی سطح نمونه ها به کار روند. دستگاه به کار گرفته شده برای این آنالیز ساخت شرکت TE-SCAN است و از دقت بالایی برخوردار است. تصاویر حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به منظور بررسی ریخت و بررسی ریزساختاری نانوذرات مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه مورد استفاده برای این آنالیز Philips CM120 است.

۲-۳-۲- مشخصه یابی نانوسیالات

۲-۳-۱- آنالیز پایداری نانوسیالات

در این مطالعه، از پتانسیل زتا به عنوان یکی از روش های



تجهیزات Surf-S1 اندازه‌گیری شد. دستگاه برای اولین بار با اندازه‌گیری کشش سطحی استون در ۲۹۸/۱۵ کلون تنظیم و کالیبره شد. کشش سطحی نانوسیال‌های هیبریدی آماده شده در دماهای مختلف ثابت از ۲۵۸/۱۵ K تا ۲۸۳/۱۵ کلون اندازه‌گیری شد. کشش سطحی در دماهای مختلف با استفاده از محفظه مخصوص که شامل یک محفظه دمای ثابت، حمام گردش آب و محفظه گردش آب است، اندازه‌گیری شد. هر مقدار گزارش شده به طور متوسط نتیجه سه اندازه‌گیری با عدم قطعیت ۰/۱ میلی‌آمپر در متر است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج مشخصه‌یابی نانوذرات

الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات پودر آلومینا Al_2O_3 و نانوصفحات گرافن همراه با پیک‌های استاندارد در شکل ۱ ارائه شده است. مطابق با شکل ۱-الف پیک‌های پراش نانوذرات $\gamma-Al_2O_3$ در ۳۲/۸۱ درجه، ۳۶/۷۲ درجه، ۴۵/۳۸ درجه و ۶۷/۲۴ درجه در فواصل ۲/۷۲۶، ۲/۴۴۶، ۱/۹۹۶ و ۱/۳۹۱ مشاهده شده است. این قله‌ها به ترتیب با صفحات کریستالوگرافی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰) و (۴۴۰) مطابقت دارند. با استفاده از معادله شرر (معادله ۲) اندازه متوسط بلوری برابر با ۱۲ نانومتر برای نانوذرات آلومینا بدست می‌آید:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

که در آن λ طول موج اشعه ایکس، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) و θ زاویه پراش براگ است. الگوی XRD نانو صفحات گرافن در شکل ۱-ب نشان داده شده است. پیک تیز و باریک در زاویه ۲۶/۴۲ درجه و برخی از پیک‌های کوتاه در ۴۳/۳۴۸ درجه، ۵۴/۴۸۴ درجه، ۷۷/۴۲۱ درجه

نانوسیال‌های هیبریدی، هدایت حرارتی مخلوط‌های آب اتیلن گلیکول (W: EG / 50: 50 % vol) در دماهای مختلف توسط KD2 pro اندازه‌گیری شد و با داده‌های ارائه شده در ASHRAE [۱۷] مقایسه شد. در محدوده دمایی ذکر شده رسانایی حرارتی سیال پایه که به طور آزمایشگاهی تعیین شده است، با داده‌های ASHRAE مطابقت خوبی دارد و اختلاف جزئی (کمتر از ۰/۵ درصد) با داده‌های مشاهده می‌شود. در نتیجه میزان خطای دستگاه در محدوده قابل قبول می‌باشد. اندازه‌گیری میزان هدایت حرارتی برای هر نانوسیال سه بار تکرار و در نهایت میزان هدایت حرارتی نانوسیال در هر دما و غلظت برابر میانگین سه اندازه‌گیری گزارش شد.

۳-۲-۳- اندازه‌گیری ویسکوزیته نانوسیالات

ویسکوزیته نانوسیالات هیبریدی با کسرهای حجم جامد از ۰/۰۵ تا ۲/۵ درصد در دامنه دمایی از ۲۶۳/۱۵ تا ۳۰۳/۱۵ کلون اندازه‌گیری شد. از یک ویسکومتر بروکفیلد با مخزن دمایی برای اندازه‌گیری ویسکوزیته‌های نانوسیال‌ها در محدوده نرخ برش ۰/۳ دور در دقیقه تا ۷۰ دور در دقیقه استفاده شد. دامنه‌های تکرار و دقت ویسکومتر به ترتیب 0.2 ± 1.0 است. قبل از استفاده از ویسکومتر برای اندازه‌گیری ویسکوزیته دینامیکی نانوسیالات هیبریدی، ویسکومتر با مخلوط آب خالص و اتیلن گلیکول (۵۰:۵۰) در دماهای مختلف مورد آزمایش قرار گرفت. مطابقت منطقی بین داده‌های اندازه‌گیری شده و داده‌های گزارش شده در منبع ASHRAE [۱۷] وجود دارد. میانگین انحراف مطلق بین داده‌های ASHRAE و داده‌های تجربی در این مطالعه کمتر از ۲٪ است.

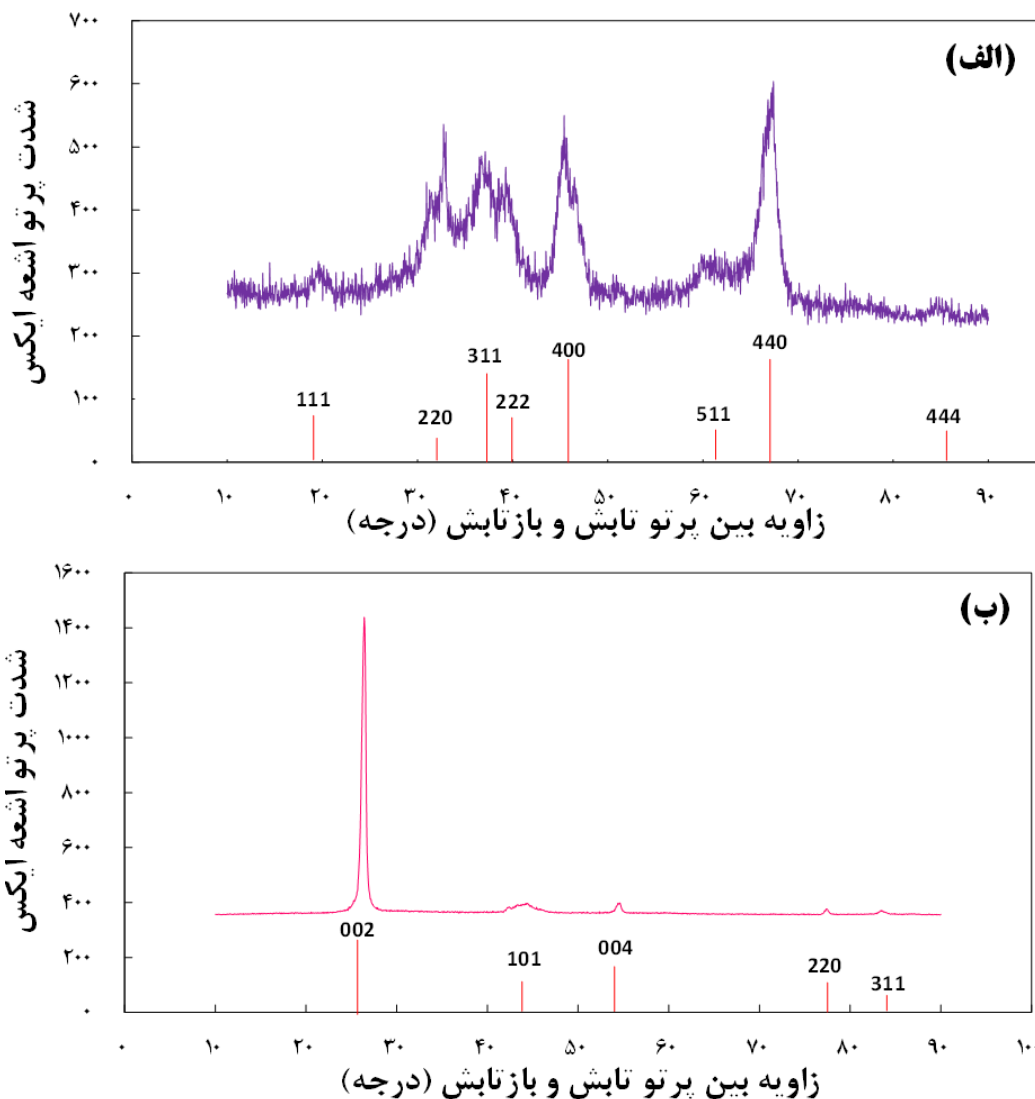
۳-۲-۴- اندازه‌گیری کشش سطحی نانوسیالات

در مطالعه حاضر، کشش سطحی نانوسیالات با استفاده از



بیشتر به شکل کروی است. همانطور که در شکل ۲-الف مشاهده می‌شود، پودرهای نانو تا حدی آگلومره شده‌اند. تشکیل تجمع ذرات (آگلومراسیون) به دلیل نسبت سطح به حجم بسیار زیاد نانوذرات است. مشاهدات SEM (شکل ۲-ب) نشان می‌دهد که نانوصفحات گرافن از ورقه‌های کوتاه لایه‌های گرافن تشکیل شده‌اند.

و $83/478$ درجه را می‌توان در طیف XRD نانوصفحات گرافن مشاهده کرد. پیک اصلی در $\theta = 42/26$ با فاصله صفحه $d = 370/3 \text{ \AA}$ مربوط به صفحه بلوری (۰۰۲) از مشخصه‌های اصلی نانوصفحات گرافن است [۱۹، ۲۰]. ریخت نانوذرات Al_2O_3 و نانو صفحات گرافن توسط SEM بررسی شد (شکل ۲). شکل ۲-الف تصویر SEM از نانوذرات Al_2O_3 را نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود ریخت نانوذرات آلومینا



شکل ۱- الگوی XRD مربوط به الف) نانوذرات Al_2O_3 و ب) نانوصفحات گرافن همراه با پیک‌های استاندارد



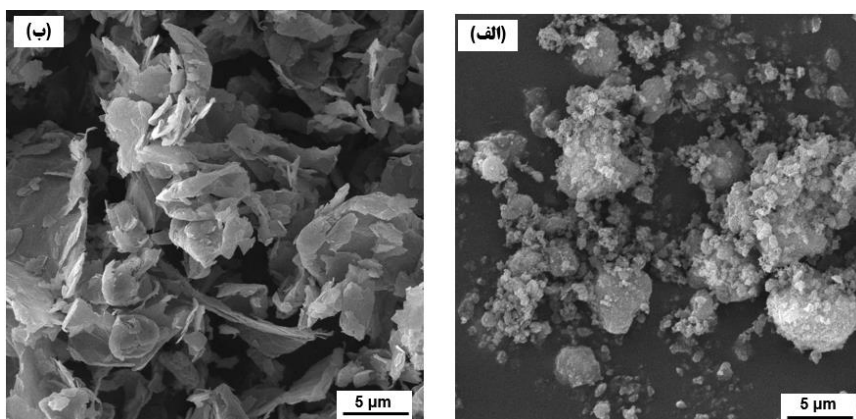
۳-۲- نتایج بررسی پایداری نانوسیال

برای تأیید پایداری نانوسیالات هیبریدی، آنالیز پتانسیل زتا انجام شد. مرز پایداری و ناپایداری سوسپانسیون را می‌توان برحسب پتانسیل زتا تعیین نمود. ذراتی که پتانسیل زتای آن‌ها از ۳۰ میلی‌ولت بیشتر و یا از -۳۰ میلی‌ولت کمتر باشد، پایدار هستند [۱۸].

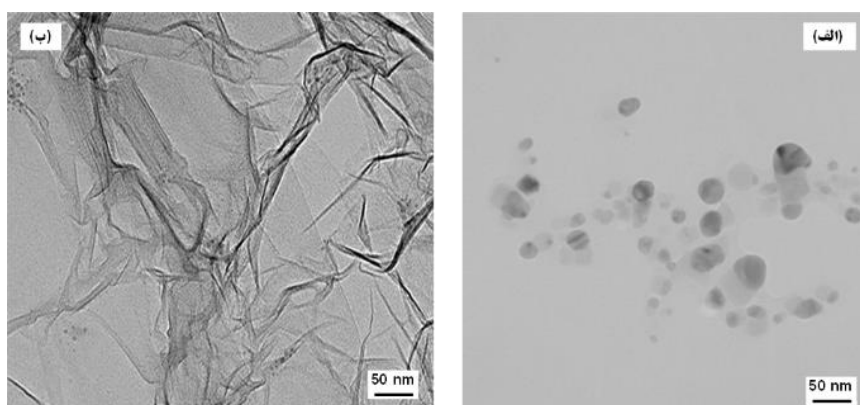
پتانسیل زتای نانوسیالات هیبریدی به عنوان تابعی از کسر حجمی جامد و زمان در دمای ۲۹۸ کلوین در شکل ۴ نشان داده شده است.

ورقه‌های گرافن روی هم جمع شده و مانند کاغذهای نازک چروکیده به نظر می‌رسند.

بررسی‌های بیشتر در مورد اندازه و شکل ذرات نانو با استفاده از تصاویر TEM به دست آمد. تصاویر TEM از نانوذرات γ - Al_2O_3 در شکل ۳-الف نشان داده شده است. همه ذرات شکل کروی را نشان می‌دهند. شکل ۳-ب تصویر TEM از نانوصفحات گرافن است که بسیاری از چین و چروک‌ها^۱ و مناطقی تا شده^۲ را نشان می‌دهد که ساختار معرف نانوصفحات گرافن است.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) γ - Al_2O_3 و (ب) نانوصفحات گرافن



شکل ۳- تصاویر TEM از (الف) نانوذرات γ - Al_2O_3 و (ب) نانوصفحات گرافن.

^۲ folded regions

^۱ wrinkles

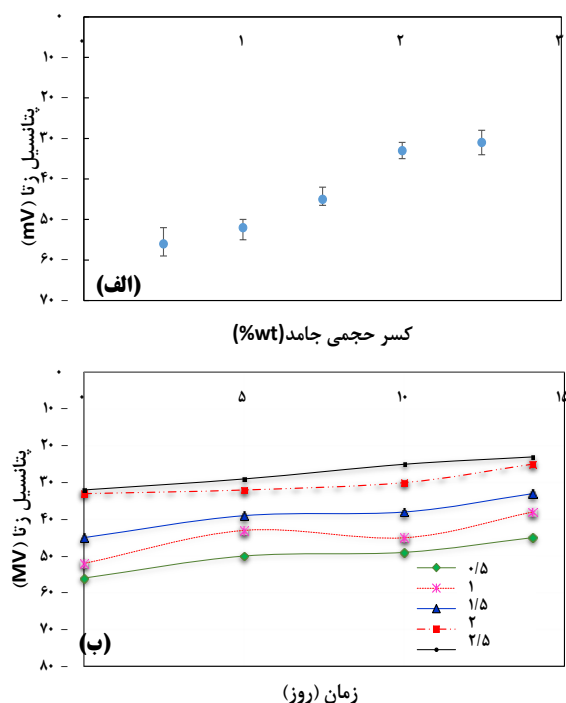


قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد. به همین دلیل کاربرد نانوسیالات در مبدل‌های حرارتی بسیار مناسب است. نانوسیالاتی که خواص انتقال حرارتی بهتر و هدایت حرارتی بالاتری را داشته باشند در افزایش ضریب انتقال حرارت سیال پایه مناسب‌تر خواهند بود. در این مطالعه، اندازه‌گیری‌های هدایت حرارتی نانوسیالات هیبریدی در محدوده دمائی از $30.3/15$ تا $273/15$ کلون برای سوسپانسیون‌های با کسر حجمی جامد $0.5/0$ ، $1/0$ ، $5/0$ ، $1/5$ ، $2/5$ و $2/5$ درصد انجام شد.

شکل ۵ هدایت حرارتی نانوسیالات هیبریدی را بر حسب کسر حجمی جامد در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، رسانایی گرمایی نانوسیال هیبریدی با کسر حجمی نانوذرات افزایش می‌یابد. با فرض تعلیق یکنواخت، در کسر حجمی بالای جامد، تعداد ذرات موجود در حجم معینی از نانوسیال هیبریدی بیش‌تر است و فاصله بین ذرات جامد در سیال پایه نسبتاً کم‌تر از غلظت‌های پایین‌تر است. با افزایش دما، انرژی جنبشی ذرات افزایش یافته و تعداد برخورد تصادفی بین ذرات افزایش می‌یابد. افزایش برخورد نانوذرات باعث افزایش تبادل انرژی بین ذرات می‌شود. این امر هدایت حرارتی سیال پایه را افزایش می‌دهد. این افزایش در نانوسیالات هیبریدی با غلظت بالاتر چشمگیرتر است. فاصله زیاد بین ذرات از افزایش قابل توجه هدایت حرارتی در غلظت‌های پایین جلوگیری می‌کند.

افزایش غلظت نانوذرات، هدایت حرارتی را افزایش می‌دهد، اما از سوی دیگر، می‌تواند موجب افزایش احتمال آگلومراسیون نانوذرات شود. هرچه تجمع ذرات بیش‌تر باشد لذا تشکیل

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، مقادیر پتانسیل زتای نانوسیالات هیبریدی از -31 تا -50 میلی‌ولت متغیر است که نشان‌دهنده پایداری قابل قبول نانوسیال و عملکرد مناسب سورفکتانت‌ها در جلوگیری از کلوخه‌ای شدن^۱ نانوذرات است. مطابق با شکل ۴- ب مقادیر پتانسیل زتای نانوسیالات با افزایش زمان کاهش می‌یابد. با توجه به گرانش و حرکت براونی، ذرات نانو به تدریج با گذشت زمان تمایل به آگلومراسیون و تشکیل تجمع دارند [۱۹].



شکل ۴- پتانسیل زتای نانوسیالات هیبریدی بر حسب (الف) کسر حجمی جامد و (ب) زمان.

۳-۳- نتایج اندازه‌گیری هدایت حرارتی نانوسیالات

هدایت حرارتی نانوسیال، به دلیل پایداری بالا، اندازه ذرات و ماهیت ذاتی هدایت حرارتی در جامدات به‌طور

^۱ agglomeration



این تغییرات مثبت بیش تر است. این بدان معنی است که در دماهای بالاتر، بازده حرارتی نانوسیال ترکیبی بهبود یافته است. همانگونه که در شکل ۵ دیده می شود، در کسرهای حجمی جامد بالاتر (۲/۵-۱ درصد حجمی)، اثر دما بر هدایت حرارتی نانوسیال هیبریدی چشمگیرتر است. هدایت حرارتی بر اساس حرکت براونی و برخورد بین ذرات نانو است. در غلظت های زیاد، اثر دما ملموس تر است.

نتایج هدایت حرارتی نانوسیال هیبریدی آب-ضدیخ: یخزدا/نانوگرافن-نانوآلومینا نشان دهنده آن است که خواص هدایت حرارتی و در نتیجه کارایی سیال ضدیخ/یخزدا با افزودن ذرات نانو در محدوده ۲/۵-۰/۵ درصد حجمی بهبود می یابد. همانگونه که پیش تر اشاره شد این افزایش تا زمانی وجود دارد که مشخصه ی اصلی نانوسیال یعنی تعلیق پایدار ذرات ممکن باشد.

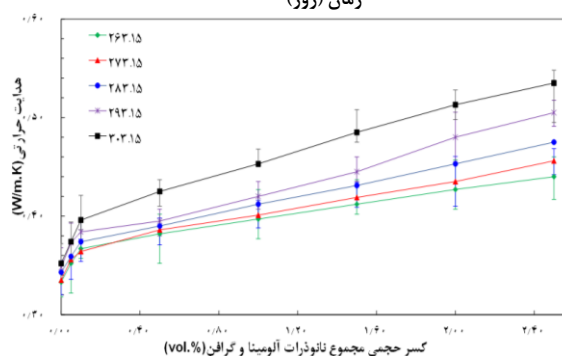
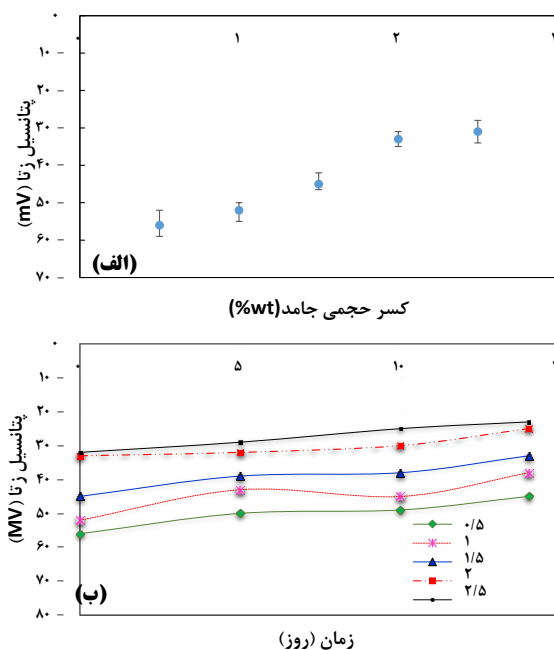
۳-۴- نتایج اندازه گیری ویسکوزیته

اندازه گیری های ویسکوزیته دینامیکی نانوسیال هیبریدی در محدوده دمائی از ۲۶۳/۱۵ تا ۲۹۳/۱۵ کلوین برای نانوسیال با کسر حجمی جامد ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ درصد انجام شد. برای بررسی ویسکوزیته یک نانوسیال هیبریدی، ابتدا باید رفتار نیوتنی یا غیرنیوتنی نانوسیال مطالعه شود. مایعات نیوتنی از قانون ویسکوزیته نیوتن تبعیت می کنند. تنش برشی در این مایعات مستقل از میزان برش است. رابطه (۳) مشخصه آن است:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (3)$$

که در آن μ ویسکوزیته، τ تنش برشی و $\dot{\gamma}$ نرخ برش بر حسب s^{-1} است. مایعات غیرنیوتنی از قانون نیوتن تبعیت نمی کنند و تنش برشی آن ها با نرخ برشی رابطه خطی ندارد. رابطه (۴)

زنجیره ها بیش تر شده و هدایت حرارتی بهبود می یابد.



شکل ۵- تغییرات هدایت حرارتی نانوسیالات هیبریدی بر حسب کسر حجمی جامد در دماهای مختلف

این افزایش تا زمانی وجود دارد که نانوسیال دارای تعلیق پایدار ذرات باشد. چنانچه ذرات به یکدیگر چسبیده و خوشه هایی را تشکیل دهند که دیگر پایدار نباشد و رسوب کند باعث کاهش ضریب هدایت حرارتی می گردد.

آگومراسیون نانوذرات، هدایت حرارتی را کاهش می دهد [۲۰]. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزایش دما، هدایت حرارتی افزایش می یابد. در دماهای بالاتر، شیب



به ازای $n \neq 1$ رفتار غیر نیوتنی را نشان می‌دهد:

$$\tau = m\dot{\gamma}^n \quad (4)$$

که در آن τ تنش برشی، $\dot{\gamma}$ نرخ برش، m شاخص ثبات سیال^۲ و n ($n \neq 1$) شاخص رفتار جریان^۳ است. وقتی $n < 1$ ، رفتار رقیق‌گردانی برش^۴ تعریف می‌شود. سیال ضخیم‌شونده برش^۵ با $n > 1$ مرتبط است.

در شکل ۶ ویسکوزیته دینامیکی بر حسب سرعت برشی در دمای ۲۹۸ کلون برای مقادیر مختلف کسر حجمی جامد نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، ویسکوزیته نانوسیالات هیبریدی با کسرهای حجمی جامد از ۰/۵ تا ۲/۵ وابسته به سرعت برشی است. در نانوسیالات با کسر حجمی ۰ تا ۰/۵ درصد، هنگامی که دما ثابت است، افزایش سرعت برشی منجر به کاهش غیر خطی ویسکوزیته می‌شود که نشان دهنده رفتار غیر نیوتنی سیال مورد مطالعه است. همچنین می‌توان دریافت که مقادیر n کم‌تر از ۱ است که نشان می‌دهد نانوسیالات هیبریدی در غلظت‌های بالا دارای رفتار رقیق‌گردانی برش هستند. نمونه‌هایی با کسرهای حجمی جامد بیش‌تر از ۰/۵ درصد رفتار رئولوژیکی متفاوتی را نشان می‌دهد. در نمونه‌های با کسر حجمی جامد در بازه ۲/۵-۰/۵ درصد، افزایش نرخ برشی منجر به افزایش نسبی ویسکوزیته می‌شود و نانوسیال هیبریدی رفتار متمایل به رفتار غیرنیوتنی Shear-thickening را نشان می‌دهد.

مطابق با استاندارد AMS 1428 [۲۱] سیال یخ‌زدائی و ضدیخ هواپیما نوع دوم (سیال سنتز شده در این مطالعه) سیال غیرنیوتونی سودوپلاستیک^۶ است که به منظور ماندگاری بر

روی سطوح بال هواپیما برای جلوگیری از یخ‌زدگی آن سطوح طراحی شده است. این لایه بتدریج با گذشت زمان و هنگامی که سرعت هواپیما به حد معینی برسد (حدود ۱۰۰ knots)، از روی سطوح جدا می‌شود [۱]. محلول مورد استفاده باید قبل از برخاست از روی سطوح جدا شود تا بر عملکرد آیرودینامیکی هواپیما تاثیر منفی نداشته باشد. افزودن نانوذرات در محدوده کسر حجمی ۰ تا ۰/۵ درصد، علاوه بر افزایش ویسکوزیته، رفتار غیرنیوتنی رقیق‌گردانی برش نانوسیال پایه، که لازمه اصلی عملکرد سیال ضدیخ/ یخ‌زدای بدنه هواپیما می‌باشد، را حفظ می‌کند ولی در غلظت‌های بالاتر نوع رفتار رئولوژیکی سیال متمایل به رفتار ضخیم‌شونده برش است. بنابراین افزودن این دو نوع نانوذرات در کسرهای حجمی زیر ۰/۵ درصد به تقویت عملکرد سیال ضدیخ/ یخ‌زدا کمک می‌کند.

مطابق با شکل ۶، با افزایش کسر حجمی جامد، تعداد نانوذرات افزایش می‌یابد و در نتیجه حرکات خود به خودی نانوذرات و برخورد با مولکول‌های سیال پایه ایجاد می‌شود. در مقابل، افزایش تعداد نانوذرات (افزایش غلظت نانوذرات) باعث کاهش فاصله بین ذرات نانو و احتمال تجمع ذرات نانو می‌شود. با افزایش کسر حجمی نانوذرات، برخورد بین ذرات افزایش یافته و احتمال آگلومراسیون افزایش می‌یابد و باعث افزایش ویسکوزیته و شاخص ثبات سیال می‌شود. افزودن نانوذرات حتی در کسر حجمی کم به سیال پایه، باعث افزایش ویسکوزیته به طور قابل توجهی می‌شود. ویسکوزیته عامل اصلی انتقال حرکت بین لایه‌های سیال است.

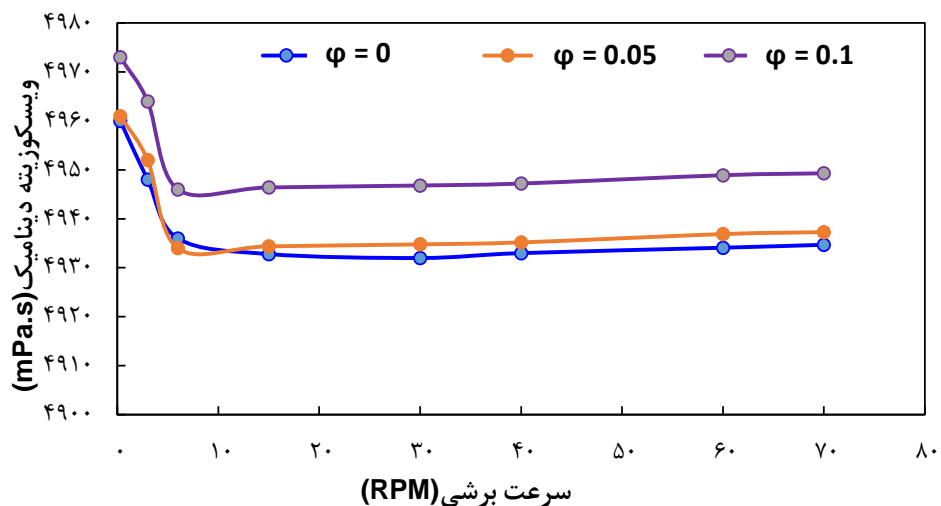
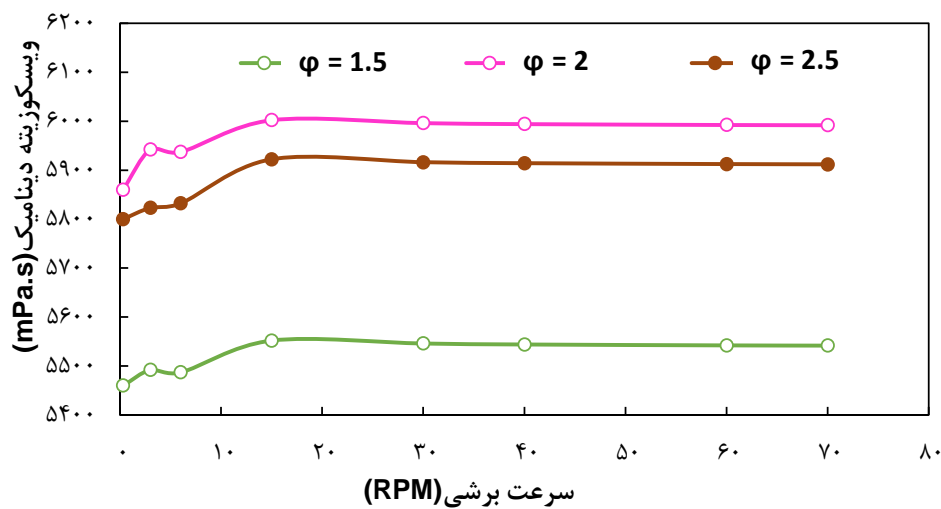
^۵ Shear-thickening

^۶ Pseudoplastic

^۲ consistency index

^۳ power law index

^۴ shear-thinning



شکل ۶- تغییرات ویسکوزیته نانوسیال به ازای تغییرات نرخ برش و درصد حجمی جامد در دمای ۲۹۸ کلون

که برخی از مخلوط‌ها اثر روانکاری دارند و در نتیجه باعث کاهش ویسکوزیته می‌شوند. مشخص شد که این اثر روانکاری وابسته به غلظت است و در غلظت‌های کم بارزتر است [۲۲].

دما مهم‌ترین و تأثیرگذارترین پارامتر در ویسکوزیته است. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، ویسکوزیته نانوسیال هیبریدی با افزایش دما کاهش می‌یابد. این امر به این دلیل است که با افزایش دما، جاذبه بین مولکولی بین

به دلیل فعل و انفعالات بین ذرات نانو و سیال پایه، با افزودن ذرات نانو، ویسکوزیته سیال پایه افزایش می‌یابد. تأثیر غلظت نانوذرات بر روی ویسکوزیته به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین باید توجه داشت که رابطه بین ویسکوزیته و غلظت نانوذرات مشخص نیست.

اکثر مطالعات تجربی موجود نشان می‌دهد که افزایش غلظت ذرات باعث افزایش ویسکوزیته نانوسیالات هیبریدی می‌شود. با این حال، برخی گزارش‌ها ادعا می‌کنند



تعیین کننده و مهم در کاربردهای نانوسیال هیبریدی است، اما به ندرت مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۶، ۲۷] در مطالعات انجام شده پیرامون تغییر در کشش سطحی ناشی از افزودن نانوذرات، نتایج متناقضی گزارش شده است [۲۷-۲۹]. مشخص نیست که آیا افزایش کسر حجمی جامد باعث کاهش یا افزایش کشش سطحی می شود و علل این نوع رفتار چیست. هدف این قسمت پرداختن به این موضوع است.

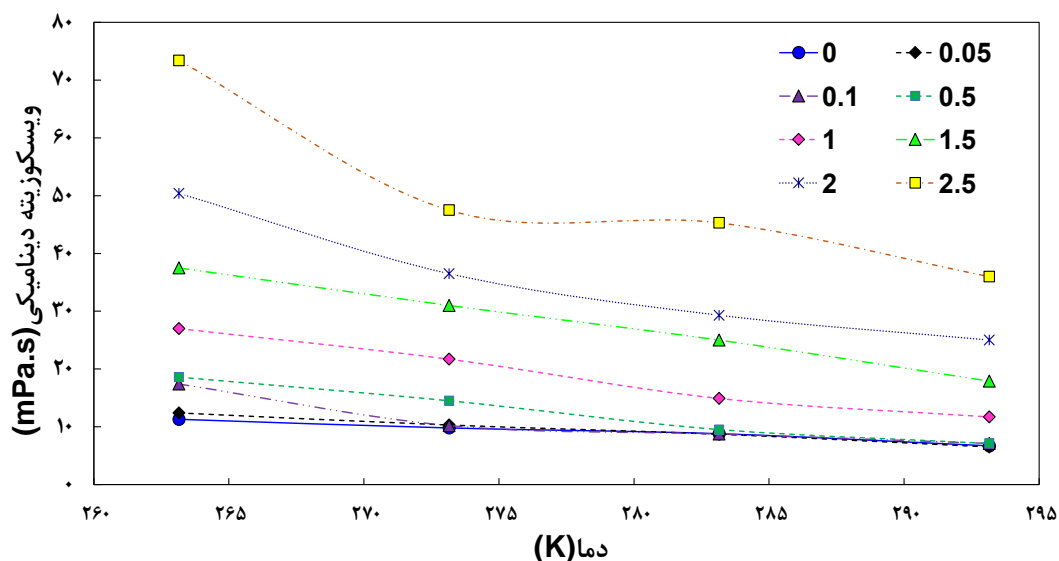
کشش سطحی نانوسیال هیبریدی آب-ضدیک: یخزدا/نانوگرافن-نانوآلومینا در کسر حجمی نانوذرات در دامنه کسر حجمی جامد ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ درصد و در دماهای مختلف از ۲۵۳/۱۵ تا ۲۸۳/۱۵ کلون اندازه گیری شد. شکل ۷ مقادیر کشش سطحی سیال پایه حاوی سورفکتانت، سیال پایه بدون سورفکتانت و نانوسیالات هیبریدی را به عنوان تابعی از غلظت حجمی نانوذرات و دما نشان می دهد.

مطابق با شکل ۸ وجود سورفکتانت باعث کاهش کشش سطحی سیال پایه می شود.

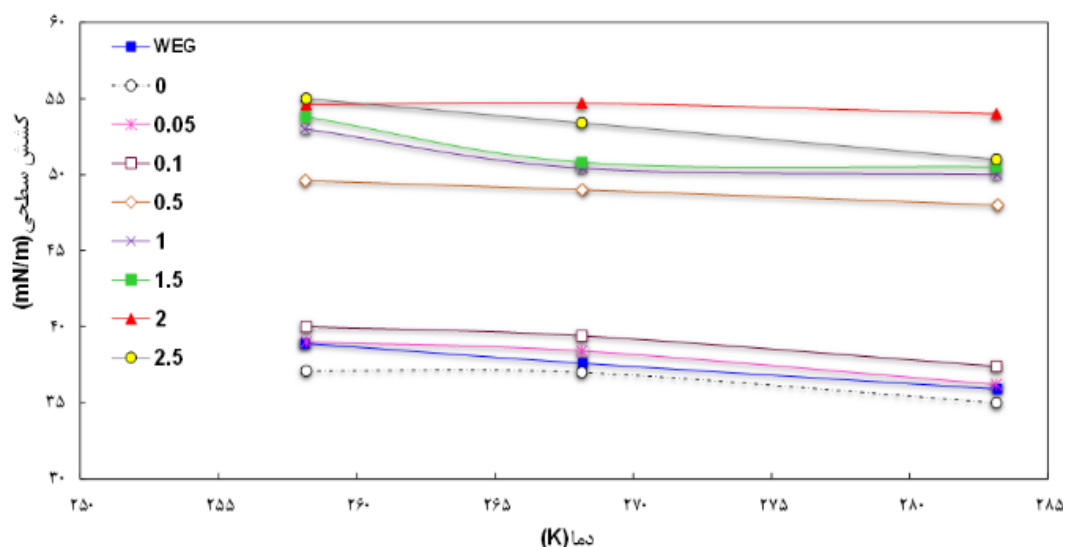
نانوذرات و سیال پایه آن ها ضعیف می شود. اکثر مطالعات انجام شده روند کاهش ویسکوزیته را با افزایش دما بیان کرده اند [۲۳، ۲۴]. اگرچه، برخی از پژوهشگران [۲۵] دریافتند که افزایش دما تاثیری بر ویسکوزیته نسبی ندارد. Zao و همکاران [۲۳] ویسکوزیته نانوسیالات آب/آلومینا را با کسرهای مختلف حجمی ($\phi = 1/31, 2/72, 4/25, 5/92$) تحت دماهای مختلف از ۲۹۶ تا ۳۱۳ کلون مطالعه کرده و گزارش دادند که گر انرژی بسیار به کسر حجمی نانوذرات Al_2O_3 وابسته است ولی با تغییر دما، ویسکوزیته ثابت می ماند. Chen و همکاران [۲۶] در مطالعات خود بر روی نانوسیال اتیلن گلیکول / TiO_2 در محدوده دمایی ۲۹۳ تا ۳۳۳ کلون هیچ تفاوتی در ویسکوزیته نسبی با افزایش دما گزارش نکردند.

۳-۵- نتایج اندازه گیری کشش سطحی

کشش سطحی به نیرویی گفته می شود که در واحد طول سطح مایع عمود بر نیرو عمل می کند. کشش سطحی یک عامل



شکل ۷- مقادیر تجربی ویسکوزیته نانوسیال برای غلظت های مختلف حجمی بر حسب دما.



شکل ۸- کشش سطحی سیال پایه بدون سورفکتانت (WEG)، سیال پایه حاوی سورفکتانت ($\varphi=0$) و نانوسیالات هیبریدی با کسرهای مختلف حجمی جامد به صورت تابعی از دما.

سیال پایه، مولکول‌های نانوذرات و سیال پایه با یکدیگر برهمکنش می‌کنند. در نتیجه، نیروهای مابین نانوذرات و ذرات مجاور و همچنین نیروهای مولکول مایع، در سطوح مایع دخالت می‌کنند. از اینرو، نیروهای جاذبه و اندروالس ظاهر می‌شوند که انرژی آزاد سطح را افزایش می‌دهند و کشش سطحی را بهبود می‌بخشند [۳۳].

مطابق با شکل ۸، کشش سطحی نانوسیال هیبریدی تا غلظت ۲٪ حجمی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که افزایش کشش سطحی یک حد بهینه دارد. وقتی کسر حجمی نانوذرات به زیر این آستانه برسد، کشش سطحی افزایش می‌یابد، اما وقتی بیش‌تر از این مقدار بحرانی باشد، عکس این حالت اتفاق می‌افتد. روندهای مشاهده شده در ادامه توضیح داده خواهد شد تا مشخص شود که ترکیب ذرات نانو چگونه می‌تواند انرژی سطحی فصل مشترک مایع و گاز را تغییر دهد و در نتیجه کشش سطحی ایجاد شود.

اثر جاذبه گیس بر مولکول‌های سورفکتانت موجود در محلول حاکم است و سعی در تولید یک لایه در فصل مشترک دارد و باعث کاهش کشش سطحی سیستم می‌شود. خصوصیات جذب سورفکتانت‌ها در منابع [۱۶، ۳۰، ۳۱] گزارش شده است. نتایج کاهش کشش سطحی در اثر افزودن سورفکتانت‌ها با یافته‌های Banisharif و همکاران [۱۶، ۳۲] سازگار است. در مطالعه انجام شده توسط Banisharif و همکاران [۱۶، ۳۲] اثرات OA و SDS بر پایداری نانوذرات Fe_2O_3 در سیال پایه متشکل از آب و اتیلن‌گلیکول بررسی شده و گزارش شده است که وجود سورفکتانت‌ها به طور قابل توجهی کشش سطحی سیال پایه را کاهش می‌دهد. Radiom و همکاران [۲۹] اثر OA را بر پایداری نانوذرات TiO_2 در آب بررسی کرد و نتایج مشابهی را یافت.

در شکل ۸ مشاهده می‌شود که با افزودن ذرات نانو به سیال پایه، کشش سطحی افزایش می‌یابد. با افزودن ذرات نانو به



۰/۰۵ و ۰/۱٪ در دامنه دمایی ۲۵۳/۱۵ تا ۲۹۳/۱۵ به نتیجه مخالف رسید و ادعا کرد که با افزایش غلظت حجمی نانوذرات، کشش سطحی نانوسیالات افزایش می‌یابد. این با یافته‌های Bhuiyan و همکاران [۳۷]، که اثر نانوذرات Al_2O_3 ، TiO_2 و SiO_2 را در آب مقطر در کسرهای مختلف حجمی نانوذرات مختلف از ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ درصدی بررسی کردند، سازگار است. این تناقض در نتایج گزارش شده توسط محققین ممکن است ناشی از استفاده از انواع مختلف نانو ذرات با کشش‌های سطحی متفاوت، غلظت‌های مختلف نانو ذرات، سورفکتانت‌های مختلف و یا سیالات پایه مختلف باشد. تفاوت در کشش سطحی ناشی از ترشوندگی ذرات نانو است. نانوذرات آبگریز می‌توانند به فصل مشترک متصل شده و در سطح آزاد جمع شوند. در نتیجه، نیروی دافعه بین مولکول‌های آب و نانوذرات قویتر می‌شود، باعث افزایش فاصله بین مولکولی در فصل مشترک و کاهش نیروی جاذبه مولکول‌های آب در داخل سیال و در سطح آزاد شده و در نتیجه باعث کاهش کشش سطحی می‌شود [۳۴، ۳۶].

به دلیل حرکت براونی، نانوذرات آب دوست تمایل بیشتری دارند که در سیال پایه باقی بمانند، فقط تعدادی از این ذرات به ناحیه بین سطح منتقل می‌شوند. وقتی نانوذرات آب دوست وجود داشته باشد، فعل و انفعال نانوذرات با آب از تعامل بین مولکول‌های آب بیشتر می‌شود. فاصله بین مولکولی به دلیل جذب بین ذرات نانو و مولکول‌های آب کاهش می‌یابد و باعث افزایش کشش سطحی می‌شود. با توجه به نتایج ذکر شده در بالا، می‌توان پیشنهاد کرد که یک حد بحرانی برای غلظت نانوذرات وجود دارد. در یک درجه حرارت معین، کشش سطحی سیالات پایه با افزودن نانوذرات افزایش می‌یابد و

غلظت ذرات در سطح گاز/ مایع بالاتر از نانوسیال است زیرا به نظر می‌رسد ذرات نانو در فصل مشترک گاز- مایع تجمع می‌یابند. نیروهای جاذبه و دافعه بین ذرات و تشکیل لایه‌ای از سورفکتانت بین یک ذره و مولکول‌های سیال اطراف، می‌توانند به طور بالقوه انرژی آزاد سطح را در فصل مشترک گاز- مایع تغییر دهند [۳۱]. با افزایش غلظت ذرات، ذرات به یکدیگر نزدیک‌تر می‌شوند که منجر به افزایش نیروی وندروالس می‌شود. این امر باعث افزایش انرژی آزاد در سطح و در نتیجه افزایش کشش سطحی نانوسیال هیبریدی برای کسرهای حجمی جامد کم‌تر از ۲٪ حجمی می‌شود.

توضیحات زیر را می‌توان در مورد کاهش کشش سطحی ناشی از افزایش غلظت نانوذرات بیش از ۲٪ حجمی ارائه داد. به دلیل خصوصیت آبگریزی گرافن، جذب ذرات نانو در فصل مشترک گاز و مایع باعث می‌شود که با افزایش غلظت، کشش سطحی نانوسیال کاهش یابد [۳۴]. همچنین لازم به ذکر است که رابطه بین کشش سطحی و غلظت نانوذرات بطور روشن مشخص نشده است. در مطالعات انجام شده، الگوهای مختلفی برای تأثیر غلظت نانوذرات بر کشش سطحی نانوسیال گزارش شده است [۳۵، ۳۶]. نتایج مطالعه Zhou و همکاران [۲۸] بر روی نانوسیال $H_2O-Al_2O_3$ با کسرهای حجمی مختلف ۲/۵-۱ درصد حجمی و دماهای مختلف از ۱۸ درجه سانتی‌گراد تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که هرچه کسر حجمی نانوذرات بیشتر باشد، کشش سطحی کاهش می‌یابد. آزمایش‌های انجام شده توسط Banisharif و همکاران [۱۶، ۳۲] بر روی نانوسیالات مبتنی بر مخلوط آب اتیلن‌گلیکول حاوی نانوذرات Fe_2O_3 با غلظت حجمی ۰/۰۱،



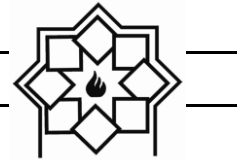
هنگامی که غلظت نانو ذرات جامد از غلظت بحرانی مربوطه افزایش یابد، کشش سطحی سیال پایه کاهش می‌یابد. همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، با افزایش دما، کشش سطحی نانوسیال هیبریدی کاهش می‌یابد. به دلیل افزایش دما حرکت ترمودینامیکی مولکولی و حرکت براونی تشدید شده و موجب کاهش کشش سطحی نانوسیال می‌شود. کشش سطحی توسط نیروهای بین مولکولی تعیین می‌شود. اگر دما افزایش یابد، مولکول‌های سیال پایه بیش‌تر درگیر می‌شوند و سریع‌تر حرکت می‌کنند. در نتیجه، نیروهای جاذبه بین مولکول‌ها ضعیف شده و جاذبه بین ذرات نانو کاهش می‌یابد [۳۱، ۳۴].

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، اثر افزودنی‌های نانو به صورت ذراتی که می‌توانند در بهینه‌سازی عملکرد و بهبود ویژگی‌های ترموفیزیکی ماده ضدیخ/ یخزدا موثر باشند، بررسی شد. به منظور سنتز نانوسیال هیبریدی، سیال ضدیخ/ یخزدا سنتز شده در مرحله نخست پژوهش، مورد استفاده قرار گرفت. در تهیه نانوسیال هیبریدی، مخلوط آب- مایع ضدیخ/ یخزدا با نسبت ۵۰:۵۰ درصد حجمی در دمای ۲۹۸ کلوین به عنوان سیال پایه در نظر گرفته شد. نانوذرات که از حجم مساوی نانو ذرات آلومینا و نانوصفحات گرافن تشکیل شده بودند در مقدار معینی از سیال پایه تعلیق شدند. همچنین به میزان ۰/۲ درصد حجمی اولئیک اسید (OA) و ۰/۲ درصد وزنی سدیم دودسیل سولفونات (SDS) به عنوان سورفکتانت برای تثبیت و پراکندگی نانوذرات به سیال پایه اضافه شدند. نانوسیالات با استفاده از روش دو مرحله‌ای تهیه شدند. کسر حجمی نانوذرات در این تحقیق ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ درصد

حجمی لحاظ گردید و همچنین جهت بررسی اثر دما، دماهای مورد آزمایش در بازه دمایی ۲۹۳-۲۵۳ کلوین طراحی شد. بررسی ریخت و ریزساختار نانوذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شد. پس از سنتز نانوسیال هیبریدی آب- ضد یخ: یخزدا/ نانوگرافن- نانوالومینا، هدایت حرارتی، کشش سطحی و ویسکوزیته دینامیک نانوسیالات هیبریدی اندازه‌گیری و با سیال پایه مقایسه شد و نتایج زیر حاصل شد:

- ۱) نتایج نشان داد که خصوصیات ترموفیزیکی نانوسیال هیبریدی آب- ضدیخ: یخزدا/ نانوگرافن- نانوالومینا خصوصاً در دماهای زیر صفر به شدت به دما و غلظت نانوذرات وابسته است.
- ۲) هدایت حرارتی نانوسیال هیبریدی آب- ضدیخ: یخزدا/ نانوگرافن- نانوالومینا به غلظت نانوذرات و دما وابسته است. نتایج نشان داد که افزایش دما و غلظت حجمی نانوذرات موجب افزایش هدایت حرارتی نانوسیالات هیبریدی می‌شود.
- ۳) نتایج اندازه‌گیری کشش سطحی نشان داد که با افزودن سورفکتانت به سیال پایه، کشش سطحی ابتدا کاهش می‌یابد، اما پس از آن با افزایش غلظت ذرات نانو، کشش سطحی افزایش می‌یابد. علاوه بر این، با افزایش دما، کشش سطحی نانوسیال هیبریدی کاهش می‌یابد.
- ۴) نتایج اندازه‌گیری ویسکوزیته دینامیکی نانوسیال هیبریدی نشان داد که نمونه‌های با کسرهای



نانوسیال پایه، که لازمه اصلی عملکرد سیال ضدیخ/ یخزدای بدنه هواپیما می‌باشد، را حفظ می‌کند ولی در غلظت‌های بالاتر نوع رفتار رئولوژیکی سیال تغییر می‌کند. بنابراین افزودن این دو نوع نانوذرات در کسرهای حجمی زیر ۰/۵ درصد به تقویت عملکرد سیال ضدیخ/ یخزدا کمک می‌کند.

منابع مالی / حمایت‌ها

این پژوهش تحت حمایت صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور - معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری با شماره طرح ۹۷۰۱۷۹۶۴ انجام شده است.

مراجع

- [1] C. A. Authority, Aircraft icing handbook. Safety Education and Publishing Unit: New Zealand, 2000.
- [2] Transport Canada, Guidelines for Aircraft Ground Icing Operations (Chapter 13), 2005, 74.
- [3] Ground De-/Anti-Icing of Aeroplanes; Intake/Fan-blade Icing and effects of fluid residues on flight controls, EASA Safety Information Notice (SIN) 2008, 29.
- [4] Getting to grips with cold weather operations, Flight Operations Support and Line Assistance, Airbus, 2000.
- [5] Transport Canada, Deicing/Anti-icing Fluids, TP 10643E When Doubt. Small Large Aircr. Aircr. Crit. Surf. Contam. Train. Aircrew Groundcrew, 2004.
- [6] Training Recommendations and Background Information for De-Icing /Anti-Icing of Aeroplane on the Ground, 12th Edition, August 2015.
- [7] Federal Aviation Administration, Standardized international aircraft ground deice program (SIAGDP), Faa, 2010, 1-36.
- [8] Leroux, Jacques. "Guide to Aircraft Ground Deicing." SAE G-12 Steering Group, 2017,

حجمی جامد کم‌تر از ۰/۵٪ حجمی رفتار غیرنیوتنی Shear-thinning داشتند، در حالی که نمونه‌های با غلظت بالاتر (۲/۵ - ۰/۵ = ϕ) رفتار غیرنیوتنی Shear-thickening داشتند و از قانون نیوتن پیروی می‌کردند.

(۵) نانوسیال هیبریدی آب-ضدیخ: یخزدا/ نانوگرافن- نانوالومینا در دمای زیر صفر و غلظت کم نانوذرات، رفتار رئولوژیکی و ترموفیزیکی شگفت‌انگیزی را نسبت به سایر محدوده بازه دمائی و غلظتی نشان می‌دهند که به وجود اسیداولئیک و نانوصفحات گرافن نسبت داده شود.

(۶) نتایج هدایت حرارتی نانوسیال هیبریدی آب-ضدیخ: یخزدا/ نانوگرافن- نانوالومینا نشان‌دهنده آن است که خواص هدایت حرارتی و در نتیجه کارائی سیال ضدیخ/ یخزدا با افزودن ذرات نانو بهبود می‌یابد.

(۷) با در نظر گرفتن نحوه عملکرد سیال ضدیخ/ یخزدای بدنه هواپیما، افزایش کشش سطحی سیال، به بهبود عملکرد آن در پوشاندگی سطوح هواپیما در مقابل نشست قطرات باران و شبنم سرد و برف کمک می‌کنند در نتیجه عملکرد ضدیخ/ یخزدائی سیال را تقویت می‌کند.

(۸) بر مبنای نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویسکوزیته دینامیک نانوسیال هیبریدی آب-ضدیخ: یخزدا/ نانوگرافن- نانوالومینا، افزودن نانوذرات در محدوده کسر حجمی ۰ تا ۰/۵ درصد، علاوه بر افزایش ویسکوزیته، رفتار غیرنیوتنی Shear-thinning



- [20] M.U. Sajid, H.M. Ali, Thermal conductivity of hybrid nanofluids: A critical review, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2018, 126 211–234.
- [21] Standard, SAE Aerospace. "Standard Test Method for Aerodynamic Acceptance of SAE AMS 1424 and SAE AMS 1428 Aircraft Deicing/Anti-icing Fluids." AS5900 Rev. A., 2003.
- [22] P.C. Mishra, S. Mukherjee, S.K. Nayak, A. Panda, A brief review on viscosity of nanofluids, *Int. Nano Lett.*, 2014, 4 109–120.
- [23] I.M. Mahbulbul, R. Saidur, M.A. Amalina, Latest developments on the viscosity of nanofluids, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2012, 55 874–885.
- [24] M. Afrand, D. Toghraie, B. Ruhani, Effects of temperature and nanoparticles concentration on rheological behavior of Fe₃O₄-Ag/EG hybrid nanofluid: An experimental study, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2016, 77 38–44.
- [25] N. Zhao, Z. Li, Experiment and artificial neural network prediction of thermal conductivity and viscosity for alumina-water nanofluids, *Materials (Basel)*, 2017, 10(5) 552.
- [26] L.S. Sundar, K. V. Sharma, M.T. Naik, M.K. Singh, Empirical and theoretical correlations on viscosity of nanofluids: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2013, 25 670–686.
- [27] R. Kumar, D. Milanova, "Effect of surface tension on nanotube nanofluids." *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(7) 073107.
- [28] Z. Y. Zhou, D.Q. Qian, L. Bin, Y.M. Xiao and H.C. Bi. "Experimental study on the surface tension of Al₂O₃-H₂O nanofluid." In *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 2016, 852 394-400.
- [29] M. Radiom, C. Yang, W.K. Chan. "Characterization of surface tension and contact angle of nanofluids." In *Fourth International Conference on Experimental Mechanics*, International Society for Optics and Photonics, 2010, 7522 75221D.
- [30] Lu, Gui, Yuan-Yuan Duan, and Xiao-Dong Wang. "Surface tension, viscosity, and rheology of water-based nanofluids: a microscopic interpretation on the molecular level." *J. Nanopart. Res.*, 2014, 16(9) 1-11.
- [31] A. Huminic, G. Huminic, C. Fleaca, F. Dumitrache, "Thermal conductivity, viscosity and surface tension of nanofluids based on FeC nanoparticles." *Powder Technol.*, 2015, 134.
- [9] S. P. Chauhan, M. S. Roshon, W. D. Samuels, and E. S. Berman. *Environmentally Benign Aircraft Anti-icing and Deicing Fluids Based on Cost Effective, Bio-based Ingredients*. BATTELLE MEMORIAL INST COLUMBUS OH, 2012.
- [10] C.H.M. Hill, *ACRP Web-Only Document 4: Aircraft Deicing and Airfield Anti-Icing Formulations: Aquatic Toxicity and Biochemical Oxygen Demand*, 2008.
- [11] Doc 9640 - *Manual of A/C Ground De-Icing/Anti-Icing Ops (Doc 9640)*, International Civil Aviation Organization (ICAO), Second edition, 2000.
- [12] N.R. Karthikeyan, J. Philip, B. Raj, Effect of clustering on the thermal conductivity of nanofluids, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, 109 50–55.
- [13] M. Hemmat Esfe, The investigation of effects of temperature and nanoparticles volume fraction on the viscosity of Copper Oxide-ethylene Glycol Nanofluids, *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 2018, 62 43–50.
- [14] N. Salih, J. Salimon, E. Yousif, The physicochemical and tribological properties of oleic acid based triester biolubricants, *Ind. Crops Prod.*, 2011, 34 1089–1096.
- [15] D.R. Lide, *Hardness of Minerals and Ceramics*, *CRC Handb. Chem. Phys.* (2005) 2313–2314. <http://www.hbcpnetbase.com>.
- [16] A. Banisharif, M. Aghajani, S. Van Vaerenbergh, P. Estellé, A. Rashidi, Thermophysical properties of water ethylene glycol (WEG) mixture-based Fe₃O₄ nanofluids at low concentration and temperature, *J. Mol. Liq.* 302 (2020) 112606. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112606>.
- [17] M. S. Owen, *ASHRAE Handbook: Fundamentals*, Inch-Pound Ed., 30329(404), 2009, pp.31.9.
- [18] S.N.M. Zainon, W.H. Azmi, Recent progress on stability and thermo-physical properties of mono and hybrid towards green nanofluids, *Micromachines*, 2021, 12 1–35.
- [19] M. Zareei, H. Yoozbashizadeh, H.R. Madaah Hosseini, Investigating the effects of pH, surfactant and ionic strength on the stability of alumina/water nanofluids using DLVO theory, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2019, 135 1185–1196.



284 78-84.

- [32] A. Banisharif, M. Aghajani, S. Van Vaerenbergh, P. Estellé, Low Temperature Viscosity of Nanofluids with Water : Ethylene Glycol Base Fluid, In 1st International Conference on Nanofluids (ICNF2019) & 2nd European Symposium on Nanofluids (ESNF2019). 2019.
- [33] S.Tanvir, and L. Qiao. "Surface tension of nanofluid-type fuels containing suspended nanomaterials." *Nanoscale. Res. Lett.*, 2010, 7(1) 1-10.
- [34] N Ahammed, LG Asirvatham, S Wongwises, "Effect of volume concentration and temperature on viscosity and surface tension of graphene–water nanofluid for heat transfer applications." *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, 123(2) 1399-1409.
- [35] M.H.U. Bhuiyan, R.Saidur, M.A.Amalina, R.M. Mostafizur and A.K.M.S. Islam, "Effect of nanoparticles concentration and their sizes on surface tension of nanofluids.", *Procedia Engineering*, 2015, 105 431-437.
- [36] A.R. Harikrishnan, P. Dhar, P.K. Agnihotri, S. Gedupudi and S.K. Das, "Effects of interplay of nanoparticles, surfactants and base fluid on the surface tension of nanocolloids." *Eur Phys J E Soft Matter .*, 2017, 40(5) 1-14.

Study the Effect of Nano Al₂O₃ and Nano Graphene Ceramic Additives on the Aircraft Anti-Icing/De-Icing Fluids

N. Nayebpashae^{1,*}, S.M.M.Hadavi²

¹Department of Metallurgy and Mechanical Engineering, Technology and Engineering Research Center, Standard Research Institute (SRI), Karaj, Iran

²Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

* n.nayebpashae@standard.ac.ir

Abstract: In the present study, the effect of nano Al₂O₃ and nano graphene ceramic additives in optimizing performance and improving thermophysical properties of aircraft anti-icing/de-icing fluids was investigated. Nanoparticles were characterized by TEM, SEM and XRD methods. The thermal conductivity, surface tension and dynamic viscosity of the hybrid nanofluids were experimentally assessed for temperatures between 253 and 303K and results were compared with some existing theoretical models. Results revealed that the thermal conductivity properties and thus the efficiency of aircraft anti-icing/de-icing fluids are improved by the addition of nanoparticles. Considering the performance of the aircraft anti-icing/de-icing fluids, increasing the surface tension of the fluid helps to improve its performance in covering the aircraft surfaces against the precipitation of super cooled raindrops and snow, resulting in better performance of aircraft anti-ice/de-ice fluid. Based on the results of measuring the dynamic viscosity of graphene-Al₂O₃/ aircraft anti-icing/de-icing -water hybrid nanofluid, the addition of nanoparticles in the volume fraction ranges from 0 to 0.5%, in addition to increasing the viscosity, show non-newtonian behavior Shear-thinning nanofluid the base, which is the main requirement for the performance of the aircraft anti-icing/de-icing fluid. However, at higher concentrations, the hybrid nanofluid shows a tendency to non-Newtonian shear-thickening behavior. Therefore, the addition of these two types of nanoparticles in volume fractions below 0.5% helps to enhance the performance of aircraft anti-icing/de-icing fluid.

Keywords: Aircraft anti-icing/de-icing fluid, Hybrid nanofluid, Al₂O₃ nanoparticle; Graphene nanoplate.

سنتر کربن مشتق شده از کاربید کلسیم به روش واکنش مکانوشیمیایی کاربید کلسیم با گوگرد، سولفید آهن و اکسید روی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهسا رسولی ثمر، صمد قاسمی، اکبر حیدرپور

گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان

*Mahsa.rasoulisamar@gmail.com

چکیده:

در این مطالعه سنتر مکانوشیمیایی کربن مشتق شده از کاربید کلسیم ($\text{CaC}_2\text{-CDC}$) در دمای محیط متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات ترمودینامیکی تایید کننده‌ی امکان‌پذیری واکنش کاربید کلسیم با گوگرد، سولفید آهن و اکسید روی در دمای محیط به منظور سنتر کربن مشتق از کاربید کلسیم بود. سنتر CDC به روش واکنش مکانوشیمیایی کاربید کلسیم و واکنش‌دهنده‌ها با نسبت استوکیومتری در آسیای سیاره‌ای پر انرژی انجام شد. آسیاکاری با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰ به ۱ و در مدت زمان ۱، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ ساعت برای واکنش کاربید کلسیم و گوگرد و مدت زمان ۱۰ ساعت برای واکنش کاربید کلسیم و سولفید آهن و اکسید روی انجام شد. به منظور حذف سولفید کلسیم و اکسید کلسیم همراه با CDC در محصولات واکنش مکانوشیمیایی، مخلوط‌های آسیا شده در اسید کلریدریک ۵٪ تحت انحلال قرار گرفتند و CDC با شستشوی مکرر با آب مقطر و فیلتراسیون بدست آمد. برای مشخصه‌یابی مواد اولیه و محصولات از روش‌های XRD ، SEM ، Raman و FTIR استفاده شد. الگوهای پراش مخلوط‌های آسیا شده نشان‌دهنده‌ی انجام واکنش بین کاربید کلسیم و گوگرد تنها در مدت زمان ۱۰ ساعت بود. در واکنش‌های دیگر نیز الگوهای پراش نشان از انجام واکنش‌ها در زمان ۱۰ ساعت بودند. پس از اسیدشویی، سولفید کلسیم در واکنش کاربید و گوگرد و سولفید آهن و همچنین اکسید کلسیم در واکنش کاربید و اکسید روی حل شده و فقط پیک‌های مربوط به کربن در الگوی پراش مشخص شدند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی نشان‌دهنده‌ی تخلخل‌های نانومتری با تعداد زیاد بودند. طبق نتایج Raman کربن‌های به دست آمده با درجه‌ی گرافیت بالا بودند و همچنین نتایج FTIR تشکیل پیوندهای کربن را تایید کرد. همچنین طبق نتایج درجه‌ی گرافیتی شدن در واکنش با گوگرد بیش‌ترین و سولفید آهن کم‌ترین بود. به همین ترتیب کم‌ترین بی‌نظمی مربوط به CDC سنتر شده از کاربید کلسیم و گوگرد و بیش‌ترین مربوط به واکنش کاربید کلسیم و سولفید آهن بود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ مهر ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۵ اسفند ۱۴۰۰

صفحه ۱۰۶ تا صفحه ۱۱۹

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

سنتر، کربن مشتق از کاربید، کاربید کلسیم، واکنش مکانوشیمیایی.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.25.8

۱- مقدمه

داشتن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد،

کاربردهای گسترده‌ای مانند کاربرد در ساخت باتری [۱، ۲]،

مواد کربنی (CM)^۱ در سال‌های اخیر به دلیل

^۱ Carbon Materials



نشان داد [۸، ۹، ۱۴]. برای ساخت CDC می‌توان از انواع کاربیدها مانند TiC [۱۸-۱۵]، ZrC [۱۹]، VC [۲۰]، SiC [۲۱]، Mo₂C [۲۲] و Ti₂Al [۲۳] استفاده نمود. به عنوان مثال Yuri Gogotsi [۲۴] و همکاران علت ظرفیت بسیار بالای کربن مشتق شده از TiC را به کنترل دقیق توزیع اندازه منافذ نسبت دادند که این امر ناشی از مطابقت دقیق اندازه یون‌های الکترولیت تخلیه شده با اندازه منافذ کربن در الکتروود است. همچنین Presser و همکاران [۹] افزایش ظرفیت غیر عادی CDC را هنگامی که اندازه منافذ کم‌تر از ۱ nm بود گزارش کردند که می‌تواند دلیل بر این نکته باشد که CDC با خواص الکتریکی عالی خود یکی از مناسب‌ترین گزینه‌ها برای کاربردهای مرتبط با انرژی است.

به منظور سنتز CDC، کاربیدها به طور معمول در واکنش با گاز کلر یا ذوب کلرید قرار می‌گیرند و منجر به تشکیل کلرید فلز یا کلرید عناصر شبه‌فلزی قابل حذف می‌شوند. در نتیجه‌ی این واکنش‌ها، کربن بسیار ریز با تخلخل بالا تشکیل می‌شود [۲۵]. علاوه بر این، تحقیقات نشان می‌دهد که توزیع اندازه منافذ CDC می‌تواند در ابعاد زیر نانومتر یا حتی نانومتر با بهینه‌سازی دمای کلریناسیون تنظیم شود [۲۶]. به عنوان مثال Jun Chen و همکاران [۲۷] موفق به سنتز کربن مشتق شده از کاربونیترید TiC_{0.5}N_{0.5} با تخلخل‌های با اندازه ۲-۴ نانومتر (مزوپور) و تخلخل‌های میکروپور فراوان شدند. این کربن همچنین ظرفیت بار ویژه بالا (۲۷۹ Fg⁻¹) از خود نشان داد. با وجود مزایای ذکر شده، بیش‌تر کاربیدهای قابل استفاده در

جاذب‌ها [۵-۳] و کاتالیست‌ها [۶، ۷] یافته است. کربن به دست آمده از استخراج عناصر فلزی و شبه فلزی از مواد کاربیدی، کربن مشتق شده از کاربید (CDC^۱) نام دارد. از این روش برای سنتز مورفولوژی‌های مختلف کربن همچون کربن آمورف، گرافیت، نانولوله‌های کربنی و گرافن استفاده می‌شود. تحقیقات نشان داده است که سنتز کربن مشتق شده از کاربید با استفاده از روش‌های مختلفی همچون هالوژناسیون، اکسیداسیون انتخابی، تجزیه تحت خلا و روش مکانوشیمیایی می‌تواند صورت گیرد [۸، ۹]. سطح ویژه، اندازه منافذ، شیمی سطح و درجه گرافیت‌شدگی از پارامترهای مهمی هستند که در انواع مختلف کاربردها بر عملکرد کربن‌های متخلخل تأثیرگذار است. به طور خاص CDC متخلخل به دست آمده توسط فرآیند کلریناسیون به دلیل سطح ویژه بالا و اندازه منافذ قابل تنظیم و همچنین توزیع اندازه منافذ کم، به طور گسترده‌ای برای کاربردهای ابرخازن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است [۹]. Kou و همکاران [۱۳-۱۰] کاربرد کربن مشتق شده از Mo₂C با اندازه تخلخل متوسط (مزوپور) با دیواره‌های گرافن چند لایه را به عنوان ماده الکتروودی برای LIB^۲ SCs^۳ بررسی کرده است [۱۰]. همچنین در گزارش‌های دیگری، محققین موفق به سنتز کربنی مشتق شده از کاربید با تخلخل بالا از روش هالوژناسیون شدند که این کربن قابلیت بالایی را در ذخیره انرژی الکتروشیمیایی (EES) با ظرفیت شارژ بالای ۷۳۳ mA hg⁻¹ با سرعت ۰/۵ Ag⁻¹ بعد از گذشت ۱۰۰ چرخه و ظرفیت ویژه بالا ۲۵۰ Fg⁻¹ را در همان سرعت در محلول ۱ M H₂SO₄ از خود

^۲ Lithium Ion Batteries

^۱ Carbide Derived Carbon

^۳ Super Capacitors



تولید CDC گران قیمت هستند [۲۸]. علاوه بر این، بیش تر روش های سنتز CDCها به شدت به کلر به عنوان ماده استخراج کننده فلز متکی هستند که گازی خطرناک بوده و به تجهیزات ویژه ای برای کار با گاز کلر نیاز است [۲۹]. کاربید کلسیم (CaC_2)، یک کاربید فلزی معمولی ارزان قیمت و از نظر تجاری در دسترس است که در نتیجه آن می تواند به عنوان یک پیش ماده ایده آل برای تولید CDC به شمار رود. گزارش های بسیاری از تولید CDC از کاربید کلسیم و گاز کلر وجود دارد، ولی گاز خطرناک کلر باعث پیچیده شدن مسیر تولید می شود. در نتیجه استفاده از یک روش کارآمد، مقرون به صرفه و غیر کلری برای تبدیل کاربید کلسیم به CDC از اهمیت بالایی برخوردار است. علاوه بر مزایای ذکر شده، کاربید کلسیم واکنش پذیری بالاتری نسبت به سایر کاربیدها دارد که آن را تبدیل به ماده ای ایده آل برای تولید کربن مشتق از کاربید کرده است [۳۰]. به عنوان مثال Xie و همکاران [۳۱] موفق به سنتز CDCها با واکنش CaC_2 با CH_2Cl_2 ، CHCl_3 یا CCl_4 (یا اسید اگزالیک در دمای $250-300^\circ\text{C}$) شدند. Li و همکاران [۳۲] نیز از واکنش کاربید کلسیم و گوگرد خالص در دمای 500°C موفق به سنتز کربن مشتق شده از CaC_2 با درجه گرافیت شدگی بالا شدند.

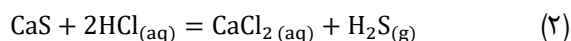
تمامی CDCهای ذکر شده از طریق واکنش ترموشیمیایی CaC_2 با واکنش دهنده های مختلف سنتز می شوند و برخی از آنها در شرایط خطرناک که در آن احتمال انفجار وجود دارد، انجام می شوند. بنابراین دما و فشار در این واکنش ها قابل کنترل نیستند و نمی توان در تولید در مقیاس انبوه از آنها استفاده کرد. همچنین به دلیل انرژی شبکه بالای کاربید کلسیم، واکنش این کاربید

محدود می شود و امکان عدم حلالیت و دسترسی به آنیون های C_2^{2-} وجود دارد. در نتیجه به منظور واکنش این کاربید لازم است که شبکه آن شکسته شود و قابلیت دسترسی به آنیون های C_2^{2-} امکان پذیر باشد و برخورد موثر آن با سایر واکنش دهنده ها افزایش یابد. این امر به سهولت در یک دستگاه آسیا گلوله ای امکان پذیر است. در همین راستا، Xu و همکاران [۳۳] موفق به سنتز مواد کربنی از طریق واکنش CaC_2 با پلیمرهای کلر از دو طریق مکانوشیمیایی و ترموشیمیایی شدند. مطالعات آنها نشان داد روش مکانوشیمیایی برای تولید گسترده مواد کربنی مناسب تر است و همچنین دارای سطح ویژه بالاتر و خاصیت بهتر در جذب جیوه از آب است.

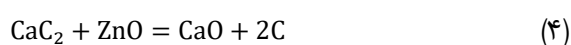
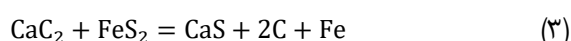
به منظور توسعه CDCهای جدید، هزینه منطقی و شرایط آماده سازی ملایم تر، در این تحقیق از روش واکنش مکانیکی شیمیایی کاربید کلسیم و واکنش دهنده های غیر کلریدی (گوگرد، سولفید آهن و اکسید روی) استفاده شده است. بدین صورت که مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق ارزان و از نظر تجاری فراوان است و در طی فرآیند سنتز هیچ ماده خطرناکی در محیط منتشر نمی شود. همچنین فرآیند مکانوشیمیایی می تواند به عنوان یک روش سنتز سبز، کارآمد و مقرون به صرفه برای سنتز CDCها در نظر گرفته شود.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از کاربید کلسیم با خلوص صنعتی و ابعاد ۳۰-۵۰ میلی متر استفاده شد. خلوص این سنگ بیش از ۹۵ درصد بوده و ناخالصی های عمده ای آن عبارت از سیلیکا و آلومینا بود. جدول ۱، ترکیب شیمیایی کاربید کلسیم مورد



در سنتز CDC از واکنش کاربید کلسیم و سایر واکنش دهنده‌ها، ذرات خرد شده کاربید کلسیم به همراه FeS_2 با نسبت مولی استوکیومتری $\text{Ca}:\text{FeS}_2=1:2$ و ZnO با نسبت استوکیومتری $\text{Ca}:\text{ZnO}=1:1$ طبق واکنش‌های زیر مخلوط شدند:



سپس ۱۰ گرم از هر یک از این مخلوط‌ها همانند نمونه قبل در مدت زمان ۱۰ ساعت در دمای محیط با سرعت چرخش ۳۰۰ RPM و به ازای هر ۱ ساعت چرخش ۱۰ دقیقه توقف آسیاکاری شد.

پس از اسیدشویی نمونه‌های سنتز شده به روش مکانوشیمیایی، ذرات کربنی به دست آمده فیلتر شده و دو بار توسط آب مقطر شستشو داده شد و نهایتاً فیلتر شد. کربن به دست آمده از فیلتراسیون در اتمسفر هوا در آون ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. برای مشخصه‌یابی نمونه تولید شده قبل و بعد از اسیدشویی از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) ASENWARE مدل AW_XDM300 و همچنین دستگاه طیف‌سنجی RAMAN مدل TakRam NI-541 استفاده شد. همچنین به منظور بررسی ریزساختار کربن تولید شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Quanta 200 استفاده گردید. به منظور بررسی پیوند کربن در CDC از دستگاه FTIR مدل Bruker استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش‌های کاربید کلسیم با گوگرد (واکنش ۱)، سولفید آهن (واکنش ۳) و اکسید روی (واکنش

استفاده را نشان می‌دهد. کاربید کلسیم ابتدا توسط سنگ‌شکن تا دانه‌بندی کمتر از یک میلی‌متر خرد شد. ذرات خرد شده کاربید کلسیم به همراه گوگرد با نسبت مولی استوکیومتری $\text{Ca}:\text{S}=1:1$ مطابق واکنش زیر مخلوط شد:



جدول ۱- ترکیب شیمیایی مواد اولیه‌ی مورد استفاده در

این تحقیق

ماده اولیه	خلوص و ترکیب شیمیایی	شرکت تولید کننده
کاربید کلسیم	MgO: ۰/۱۳ درصد Fe ₂ O ₃ : ۰/۲۹ درصد CaC ₂ : ۹۵ درصد	ایران کاربید
گوگرد	بالای ۹۹ درصد	استهبان کیمیا
اکسید روی	۹۹/۵ درصد	سپید مهر قم
سولفید آهن	بالای ۹۹ درصد	مرک

۱۰ گرم از این مخلوط در آسیای سیاره‌ای مدل RetchPM100 با محفظه از جنس فولاد زنگ‌نزن ریخته شد و ۲۰۰ گرم گلوله‌ی فولاد زنگ‌نزن با قطرهای ۱۰ و ۲۰ میلی‌متر نیز به محفظه اضافه شد. آسیاکاری این مخلوط به مدت زمان ۱، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ ساعت در دمای محیط با سرعت چرخش ۳۰۰ RPM و به ازای هر ۱ ساعت چرخش ۱۰ دقیقه توقف انجام شد. بعد از پایان آسیاکاری در زمان‌های ذکر شده، نمونه‌ها از محفظه‌ی آسیا تخلیه شدند و در ظرف در بسته در غیاب رطوبت هوا نگهداری شدند. نمونه‌ها از هر مخلوط در زمان‌های داده شده تحت آزمون XRD قرار گرفتند. نمونه آسیاکاری شده در مدت زمان ۱۰ ساعت توسط هیدروکلریک اسید و آب دو بار تقطیر جهت انحلال سولفید کلسیم طبق واکنش زیر تحت اسیدشویی قرار گرفت:



(۴) به ترتیب برابر با $410/418 \text{ kJ}$ ، $-211/275 \text{ kJ}$ و $641/33 \text{ kJ}$ در دمای 25 درجه سانتی‌گراد محاسبه شد. بنابراین محدودیت ترمودینامیکی برای انجام این واکنش‌ها در دمای محیط وجود ندارد و با انجام آزمایش‌های سنتز مکانوشیمیایی، انجام واکنش در دمای محیط و به روش مکانوشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت.

نظریه انجام واکنش از طریق واکنش مکانوشیمیایی بدین صورت است که این روش احتمالاً از فعال‌سازی مکانیکی CaC_2 از طریق آسیاب کردن و شکستن کریستال‌های بزرگ آن به نانوذرات آمورف آغاز می‌شود که به موجب آن آنیون‌های استیلن (C_2^{2-}) از شبکه جدا شده و آماده شرکت در واکنش جابجایی با سایر واکنش دهنده‌های در دسترس می‌شوند. در همین حال، اندازه ذرات با گذشت زمان به صورت تصاعدی کاهش می‌یابد، و بر این اساس، واکنش‌پذیری آن ممکن است تا حد زیادی افزایش یابد، زیرا از محدودیت انرژی شبکه که سد اولیه برای انجام واکنش است، آزاد می‌شود. واکنش عمدتاً توسط انرژی مکانیکی پیش می‌رود و دما نقش زیادی ندارد به این دلیل که دمای واکنش در محدوده دمای محیط باقی می‌ماند.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کاربرد کلسیم + گوگرد آسیابکاری شده در زمان‌های ۱ تا ۱۰ ساعت در شکل ۱ مشاهده می‌شود. در الگوی XRD قبل از انجام آسیابکاری انتظار می‌رود که فقط پیک‌های گوگرد و کاربرد کلسیم دیده شود که این نکته کاملاً در الگو مشهود است. الگوی پراش نمونه‌های آسیابکاری شده در مدت زمان ۱، ۳، ۵، ۷ نشان‌دهنده‌ی پیک‌های کاربرد کلسیم و گوگرد می‌باشد که حضور این فازها نشان از عدم انجام واکنش در

مدت زمان‌های ذکر شده است. عدم واکنش در زمان‌های گفته شده نشان می‌دهد که زمان نقش مهمی در فراهم کردن انرژی مکانیکی برای شکستن شبکه CaC_2 ایفا کرده است و برای انجام واکنش در سرعت ثابت در این گزارش یک مقدار آستانه وجود دارد که فراتر از آن واکنش می‌تواند به راحتی انجام شود. پیک مشاهده شده در زاویه 17 درجه مربوط به CaO است و علت تشکیل این فاز به دلیل افزایش سطح ویژه‌ی کاربرد کلسیم در حین آسیابکاری و در نتیجه افزایش واکنش‌پذیری کاربرد کلسیم با رطوبت محیط است. بنابراین با خارج کردن نمونه از آسیاب، کاربرد کلسیم بدون درنگ با رطوبت محیط واکنش داده و آهک تولید می‌شود.

الگوی پراش نمونه‌ی آسیابکاری شده در مدت زمان ۱۰ ساعت، فقط نشان‌دهنده‌ی پیک‌های سولفید کلسیم مطابق واکنش ۱ می‌باشد. تشکیل سولفید کلسیم، تاییدکننده‌ی انجام واکنش بین کاربرد کلسیم و گوگرد در فرایند آسیابکاری پر انرژی است. این واکنش در دمای محیط و بصورت مکانوشیمیایی انجام شده است. از انجام نشدن واکنش در زمان‌های ۱ تا ۷ ساعت نتایج می‌توان نتیجه گرفت که واکنش کاربرد کلسیم و گوگرد نه به صورت تدریجی بلکه به صورت ناگهانی انجام شده است. در شکل ۱، الگوی پراش نمونه‌ی ۱۰ ساعت آسیاب شده و اسیدشویی شده نیز ارائه شده است که تولید کربن مشتق از کاربرد کلسیم بر اساس واکنش ۱ را تایید می‌کند.

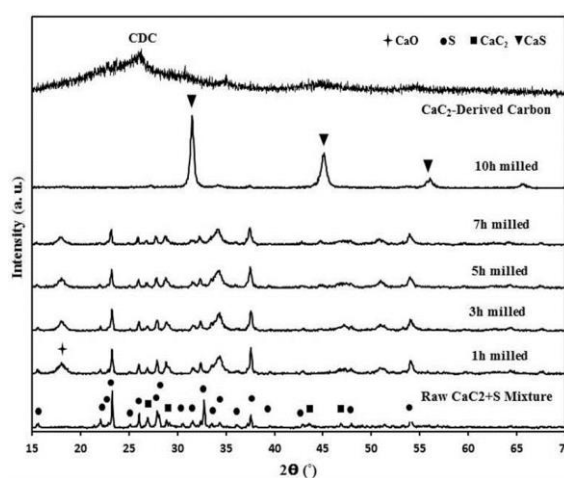
الگوی پراش پرتو ایکس سه نمونه CDC حاصل از واکنش کاربرد کلسیم با گوگرد (CDC_S)، سولفید آهن (CDC_F) و اکسید روی (CDC_Z) در شکل ۲ ارائه شده است. پیک‌های اصلی مشخصه کربن آمورف هستند. کربن آمورف نوعی



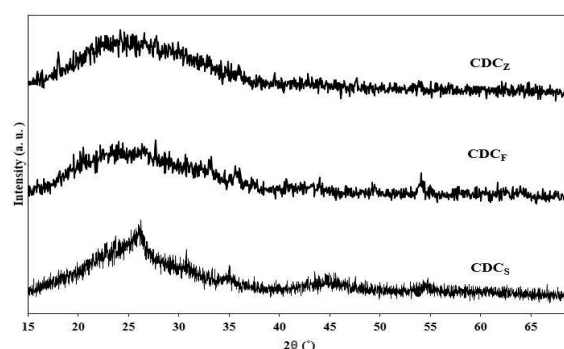
فاصله بین صفحه‌ای (۰۰۲) با استفاده از قانون براگ برابر با 0.338 nm محاسبه شد که مشابه با فاصله اندازه‌گیری شده در صفحات گرافیت است. همچنین بازتاب‌های ضعیفی نیز در 44° درجه مشاهده می‌شود که مربوط به صفحه (۱۰۱) گرافیت شش ضلعی است. نتایج مشابه XRD همچنین برای مواد کربنی مشتق شده از CaC_2 و هیدروکربن‌های پلی‌هالوژنه با واکنش‌های مکانوشیمیایی سطحی توسط Yingjie Li و همکاران [۳۶] نیز گزارش شده است. همچنین Tao Li و همکاران [۳۲] نیز موفق به تولید کربن با درجه گرافیتی بالا با استفاده از واکنش گوگرد و کاربید کلسیم به روش اچ کردن انتخابی در دمای 500°C شدند. نتایج آن‌ها نیز مشابه با الگوی XRD در این آزمایش بود.

پیک بازتابی در زاویه $54/2^\circ$ درجه ناشی از بازتاب صفحه (۰۰۴) است. بعلاوه پیک‌های تشکیل شده (۰۰۲) نسبتاً پهن هستند که ساختار بی‌شکل آن‌ها را نشان می‌دهد. در مقابل، پیک CDCs در (۰۰۲) دارای پهنای کمتری است و این بدان معنی است که درجه بلوری این کربن نسبت به سایر بیشتر است در نتیجه درجه گرافیتی شدن آن بالاتر است و اتم‌های کربن با نظم بالاتری قرار گرفتند. این نکته را همچنین می‌توان از نامحسوس بودن پیک در 44° درجه نیز متوجه شد. همانطور که مشاهده می‌شود شدت این پیک در دو نمونه حاصل از سنتز کاربید کلسیم و روی و پیریت کم‌تر است و تمایل پایین کربن مشتق شده حاصل از این واکنش‌ها را برای گرافیتی شدن نشان می‌دهد. همچنین در نمونه کربنی مشتق شده از واکنش کاربید کلسیم و سولفید آهن بعضی از بازتاب‌های فاز Fe_2O_3 نیز دیده می‌شود که

کربن گرافیتی در نظر گرفته می‌شود. علت این امر این است که این نوع کربن نیز از بلورهای گرافیتی تشکیل شده ولی با این تفاوت که این بلورها به صورت تصادفی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. کربن‌های آمورف دو نوع هستند: گرافیتی و غیرگرافیتی [۳۴]. این پیک‌ها در زاویه‌های $2\theta = 26^\circ$ و 44° درجه قرار دارند که به ترتیب مربوط به پیک‌های مشخصه (۰۰۲) و (۱۰۱) گرافیت است [۳۵].



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس از: الف-ه) نمونه حاصل از آسیابکاری کاربید کلسیم و گوگرد به مدت ۱، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ ساعت، ز) نمونه حاصل از اسیدشویی نمونه‌ی ۱۰ ساعت در هیدروکلریک اسید.

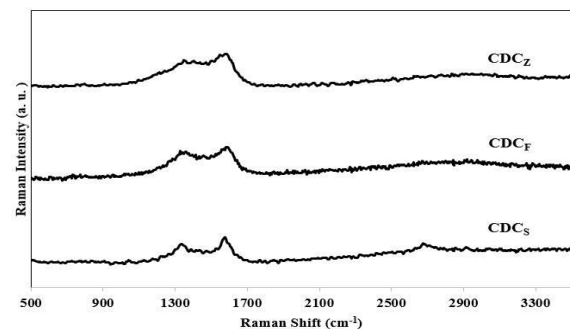


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های CDC_F ، CDC_S و CDC_Z



ارتعاشات مرتبط به پیوند G نیز در 1584 cm^{-1} مشاهده می‌شود. ارتعاشاتی که منجر به شدت گرفتن پیک G می‌شود به دلیل حالت‌های کششی کربن‌هایی است که به صورت هیبریداسیون sp^2 با یکدیگر پیوند برقرار کرده‌اند که این پیک در گرافیت بلوری متقارن در 1580 cm^{-1} نمایان می‌شود. برای نمایان شدن این پیک نیازی به وجود قطعی حلقه شش ضلعی کربن نیست بنابراین در همه پیوندهایی که به صورت sp^2 هستند، رخ می‌دهد. هنگامی که حلقه‌های گرافیت شکسته می‌شوند و زنجیرهای خطی تشکیل می‌شوند، موقعیت پیک G به سمت انرژی بالاتر می‌رود. حضور پیک G نشان از حضور پیوندهای sp^2 به صورت C=C دارد. این پیوندها هم به صورت حلقه‌ای می‌توانند باشند و هم زنجیری ولی حضور پیک D احتمال زنجیری بودن این پیوندها را بالا می‌برد [۳۹]. همانطور که در شکل نشان داده شده است، تمام CDCها طیف مشابهی را صرف نظر از واکنش‌دهنده‌های استفاده شده نشان می‌دهند. با توجه به این شکل، پیک‌هایی در حدود 1380 cm^{-1} (باند D) و 1600 cm^{-1} (باند G) به وجود آمده است. بعد از آسیاکاری نمونه‌ها انتظار می‌رود پیک D و پیک پهن‌تر G با شدت بالاتر دیده شوند [۴۰]. هر دو این باندها مربوط به کربن است که 1380 cm^{-1} نشان از نقص و ساختارهای بی‌نظم مواد جامد کربنی است، در حالی که پیک تشکیل شده در 1600 cm^{-1} (باند G) به حالت‌های منظم گرافیت نسبت داده می‌شود. پیک دیگر در 2709 cm^{-1} در این کربن‌ها دیده می‌شود. حضور پیک در این محدوده نشان‌دهنده ارتعاشات گروه آلکینیل است که همان کربن به صورت

دلیل حضور آن ممکن است به علت وجود آهن واکنش نداده بعد از آسیاکاری است که با اسید شستشو داده نشده در CDC_F باقی مانده است. ساختار کربن‌های به دست آمده توسط طیف سنجی رامان نیز مشخصه‌یابی شد. شکل ۳ نشان‌دهنده نتایج طیف‌سنجی رامان نمونه‌های CDC_S ، CDC_F و CDC_Z است. پارامتر اصلی در توصیف مواد کربنی با استفاده از طیف‌سنجی رامان، حضور و همچنین جایگاه پیک‌های موسوم به D (بی‌نظم) و G (گرافیتی)، نسبت شدت‌های این دو پیک (I_D/I_G)، عرض کامل در نیمی از حداکثر (FWHM)^۱ و پیوند فرعی آن‌ها ($2D$) است [۳۷]. به طور کلی پیوند D در شدت تقریباً 1340 cm^{-1} نمایان می‌شود.



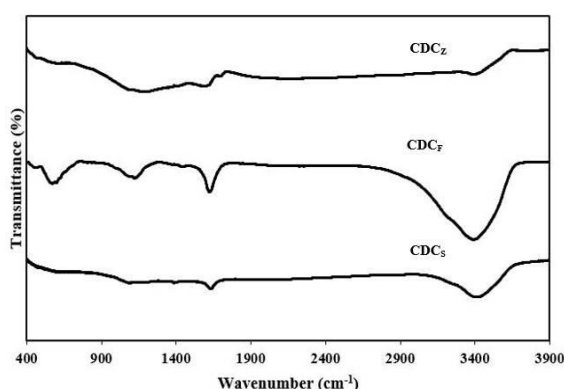
شکل ۳- نتایج طیف‌سنجی رامان نمونه‌های CDC_S ، CDC_F و CDC_Z

در گرافیت بلوری به دلیل محدودیت‌های تقارن و نظم شش ضلعی بین اتم‌های کربن، این پیک در طیف رامان وجود ندارد. اما هنگامی که لایه‌های گرافیتی به واحدهای کوچک‌تر تقسیم و شکسته می‌شوند، این پیک دوباره ظاهر می‌شود. بنابراین می‌توان از شدت باند D به عنوان شاخصی برای تعیین درجه نظم در کربن‌های بی‌نظم استفاده کرد [۳۸].

^۱ Full Width at Half Maximum



ارایه شده است. پیک در حدود 3400 cm^{-1} مربوط به پیوند O-H از گروه هیدروکسیل و یا جذب شیمیایی رطوبت یا آب است. پیک در حدود 1630 cm^{-1} از مشخصه ارتعاشات کششی گروه‌های آلکینیل C=O است [۴۷] اما می‌تواند نشان از حضور C=C نیز باشد [۴۸] که به صورت حلقه‌های کربنی هستند.



شکل ۴- طیف FTIR نمونه‌های CDCz و CDCF، CDCs

پیک در حدود 1089 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O است که گروه آلكوكسى^۱ (-O-) برای هیبریداسیون کربن به صورت sp^2 را نشان می‌دهد. این پیک‌ها زمانی بوجود می‌آید که اوربیتال π که اوربیتال‌های اصلی گرافیت هستند از بین رفته و گروه‌های CO جایگزین آن شده‌اند [۴۹، ۵۰]. حضور اکسیژن در نمونه‌ها می‌تواند به دلیل ناخالصی در مواد اولیه و یا قرار گرفتن کربن بعد از آسیاکاری در معرض هوا باشد و غیر قابل اجتناب است. اما موقعیت جدید نمونه CDCF نسبت به نمونه‌های دیگر در $573/46 \text{ cm}^{-1}$ می‌شود. این پیک همانطور که انتظار می‌رفت و در نتایج XRD کربن پس از

هیبریداسیون sp یا کربن با پیوند سه‌گانه است. نام این پیک در اصل پیک دوم D یا 2D به نام G^۱ نیز نامیده می‌شود زیرا در کربن‌های گرافیتی بیش‌تر دیده می‌شود. این پیک حاکی از ریز بلورهای گرافیت در مواد CDC است [۴۱]. در میان این CDCها، CDCs دارای پیک 2D تیزتری در 2650 cm^{-1} است که نشانگر درجه بالاتری از گرافیتی شدن آن است، که با نتایج XRD نیز سازگار است [۴۱]. با محاسبه I_D/I_G می‌توان نقص گرافیتی شدن مواد کربنی را محاسبه کرد [۴۲، ۴۳]. با کم شدن تعداد لایه‌های گرافیت در ماده، این نسبت افزایش می‌یابد زیرا حالت D فعال‌تر می‌شود. دلیل این امر را می‌توان از معادله ریاضی T-K دریافت [۴۴]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}$$

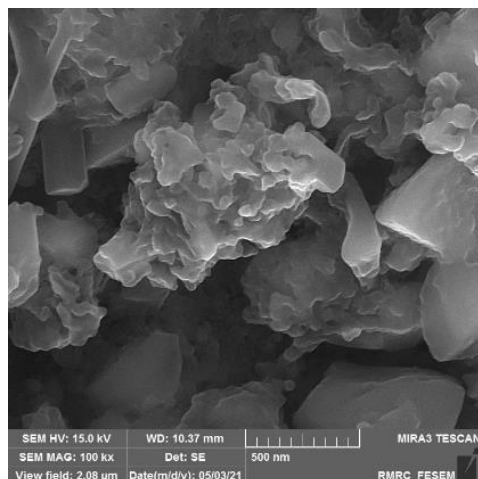
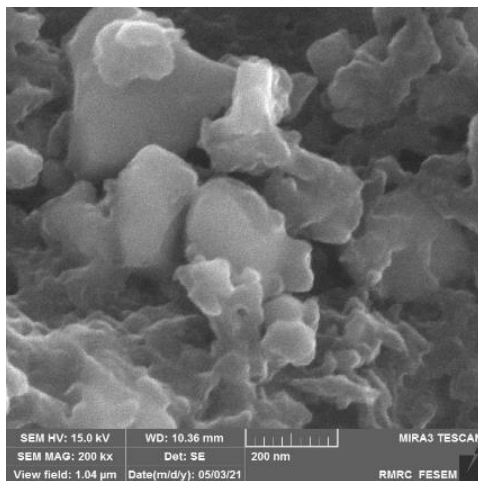
که I_D و I_G شدت دو پیک هستند و C پارامتری وابسته به طول موج است و L_a اندازه بلورهای بین صفحه‌ای گرافیت است. این نسبت در CDCs کم‌ترین مقدار (۰/۸۵۵) است که نشان دیگری از درجه گرافیتی شدن بالاتر بودن این کربن نسبت به سایر نمونه‌ها است [۴۱]. این نتیجه با مقایسه با نتایج به دست آمده توسط Bae و Xie [۳۰، ۴۵] به دست آمد. با توجه به این نکته که عرض کامل در نیمی از حداکثر (FWHM) با افزایش بی‌نظمی می‌یابد [۴۶]، با مقایسه FWHM کربن‌های مشتق شده از کاربرد می‌توان به این نکته پی برد که بی‌نظمی در نمونه CDCF و CDCz که به ترتیب 77 cm^{-1} و 67 cm^{-1} است بیش‌تر از نمونه CDCs (57 cm^{-1}) است.

طیف FTIR نمونه‌های CDCz و CDCF، CDCs در شکل ۴

^۱ Alkoxy

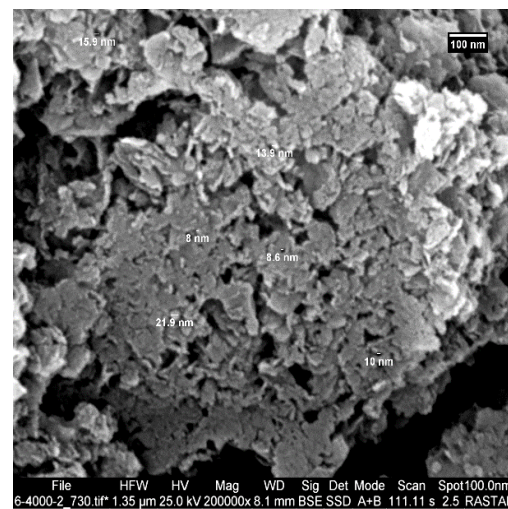
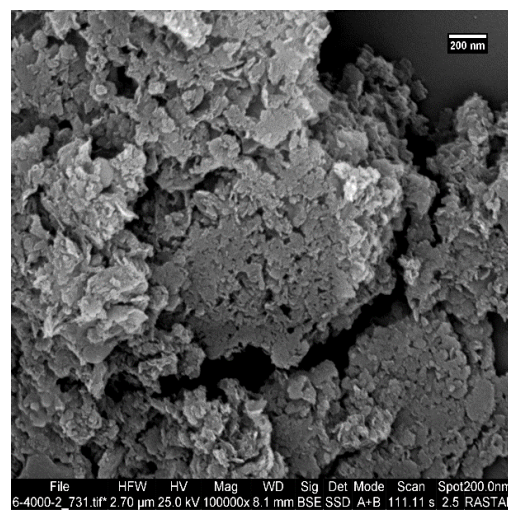


بدیهی است که CDCها از توده‌هایی از نانوذرات با اندازه ذرات اولیه مختلف تشکیل شده‌اند. در میان آنها، CDC_F بالاترین درجه توده‌ای شدن را نشان می‌دهد، در حالی که CDC_Z و CDC_S ساختار سست‌تری دارند. همچنین همانطور که در تصویر مشاهده می‌شود، اندازه ذرات و مورفولوژی CDC_Z و CDC_S کوچک‌تر و یکنواخت‌تر از CDC_F است بنابراین توزیع اندازه ذرات در این نمونه بیش‌تر است. در سطح CDC_F، برخی ذرات کوچک با قطر حدود ۵۰۰ نانومتر قابل مشاهده هستند.



شکل ۶- - میکروگراف حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصول واکنش کاربید کلسیم و سولفید آهن در بزرگنمایی: الف) ۱۰۰۰۰۰ برابر، ب) ۲۰۰۰۰۰ برابر

اسیدشویی نیز مشاهده شد مربوط به اکسید آهن (Fe_2O_3) است [۵۱]. همچنین در گزارشی دیگر نیز نتیجه مشابهی به دست آمد و نتیجه بر این شد که برای سنتز CDC در صورت وجود آهن در واکنش دهنده‌ها نیاز به دمای بالا است زیرا این فازها به شدت پایدار هستند [۵۲]. میکروگراف حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از CDCهای تولید شده در این تحقیق در شکل ۵ تا ۷ در بزرگنمایی‌های مختلف دیده می‌شود.



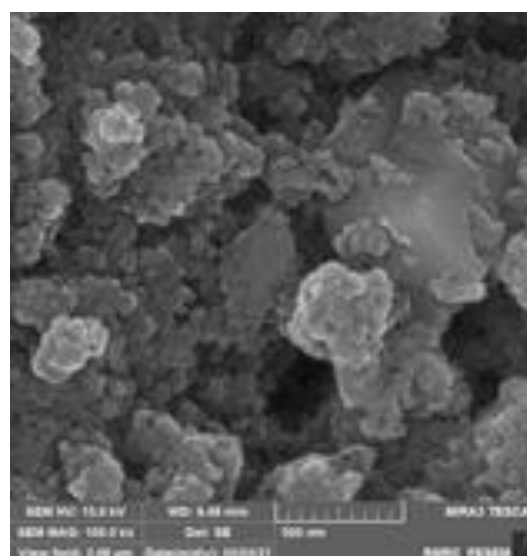
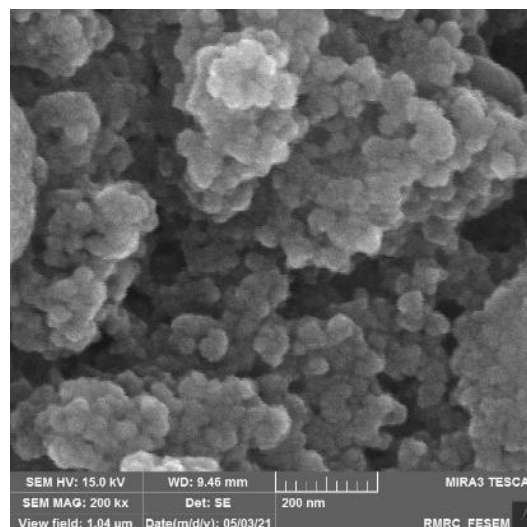
شکل ۵- میکروگراف حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصول واکنش کاربید کلسیم و گوگرد در بزرگنمایی: الف) ۱۰۰۰۰۰ برابر، ب) ۲۰۰۰۰۰ برابر.



بالای CDC تولید شده است و بنابراین این ماده می‌تواند گزینه مناسبی برای ابرخازن‌ها، مواد کربنی باتری‌های یون لیتیم و نیز جاذب فلزات سنگین از پساب‌ها باشد. همچنین CDCهای تولیدی دارای اندازه متفاوت ذرات در حد نانومتر هستند.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق از روش واکنش مکانوشیمیایی در دمای محیط برای سنتز CDC از CaC_2 که یک کاربرد ارزان قیمت و در دسترس است، استفاده شد. واکنش مورد استفاده، روشی ساده و بدون حضور کلر برای تبدیل موثر CaC_2 به مواد کربنی متخلخل است. واکنش CaC_2 با واکنش‌دهنده‌های گوگرد، سولفید آهن و اکسید روی انجام گرفت. نتایج نشان داد زمان لازم برای انجام واکنش مکانوشیمیایی بین کاربرد کلسیم و گوگرد ۱۰ ساعت است. از ویژگی‌های کربن مشتق شده از CaC_2 درجه گرافیتی شدن بالا بود که در تمام واکنش‌ها اتفاق افتاد. با این حال بیش‌ترین مقدار درجه گرافیتی شدن مربوط به نمونه سنتز شده از گوگرد و کم‌ترین مربوط به نمونه سنتز شده از کاربرد کلسیم و سولفید آهن بود. نتایج رامان و FTIR نیز تاییدکننده‌ی تشکیل CDC با درجه‌ی گرافیت‌شدگی مناسب بود. این کربن‌های آمورف عمدتاً از تخلخل‌های با اندازه‌های متفاوت تشکیل شده‌اند که نشان از درجه بالای توزیع اندازه ذرات در این نمونه است. بیش‌ترین بی‌نظمی مربوط به CDC سنتز شده از کاربرد کلسیم و سولفید آهن و کم‌ترین بی‌نظمی مربوط به نمونه سنتز شده از واکنش کاربرد کلسیم با گوگرد بود. بررسی‌های میکروسکوپی نشان‌دهنده‌ی تخلخل با ابعاد ریز و درصد تخلخل بالا در کربن تولیدی بود که از مشخصه‌های مهم کربن مشتق از کاربرد می‌باشد. انجام تحقیقات بیش‌تر در این



شکل ۷- میکروگراف حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصول واکنش کاربرد کلسیم و اکسید روی در بزرگنمایی: الف) ۱۰۰۰۰۰ برابر، ب) ۲۰۰۰۰۰ برابر

این ذرات، اکسید آهن هستند و حذف چنین نوع فازی توسط اسید رقیق سخت است. بر اساس این تصاویر در همه CDCها تخلخل بسیار بالا و اشکال نامنظم مشاهده می‌شود که از اصلی‌ترین ویژگی‌های CDC سنتز شده به روش آسیاکاری است. وجود تخلخل‌های نانومتری با تعداد زیاد نشان از سطح ویژه‌ی



- J. Zhang et al., "Molybdenum carbide-derived chlorine-doped ordered mesoporous carbon with few-layered graphene walls for energy storage applications", ACS. Appl. Mater. Inter. 9[4] 3702–3712 (2017).
- [11] A. Tolosa, B. Krüner, S. Fleischmann, N. Jäckel, M. Zeiger, M. Aslan, I. Grobelseka and V. Presser, "Niobium carbide nanofibers as a versatile precursor for high power supercapacitor and high energy battery electrodes", J. Mater. Chem. A. 4[41] 16003–16016 (2016).
- [12] E. Zera, W. Nickel, G. P. Hao, L. Vanzetti, S. Kaskel and G. D. Sorarù, "Nitrogen doped carbide derived carbon aerogels by chlorine etching of a SiCN aerogel", J. Mater. Chem. A. 4[12] 4525–4533 (2016).
- [13] J. Xu, C. Wu, P. Yan, J. Wang, R. Zhang, X. Zhang and J. Jin, "Enhanced electrochemical performance of graphitized carbide-derived carbon in alkaline electrolyte", Electrochim. Acta. 174 411–416 (2015).
- [14] W. Gu and G. Yushin, "Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene", Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, vol. 3, no. 5. John Wiley and Sons Ltd, 424–473 (2014).
- [15] M. Arulepp, J. Leis, M. Lätt, F. Miller and K. Rumma, "The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor", J. Power Sources. 162[2] 1460–1466 (2006).
- [16] L. L. Zhang, Y. Gu, and X. S. Zhao, "Advanced porous carbon electrodes for electrochemical capacitors", J. Mater. Chem. A. 1[33] 9395–9408 (2013).
- [17] S.H. Yeon, D.H. Kim, S.H. Lee, S.S. Nam, S.K. Park and J.Y. So, "High microporosity of carbide-derived carbon prepared from a vacuum-treated precursor for energy storage devices", Carbon. 118 327–338 (2017).
- [18] H. Christians, K. Brunnengräber, J. Gläsel, and B. J. M. Etzold, "Mesoporous and crystalline carbide-derived carbons: Towards a general correlation on synthesis temperature and precursor structure influence", Carbon. 175 215–222 (2021).
- [19] R. K. Dash, G. Yushin, and Y. Gogotsi, "Synthesis, structure and porosity analysis of

زمینه به منظور بررسی کاربردهای مختلف CaC_2 -CDC مانند کاربرد در باتری‌های یون لیتیم پیشنهاد می‌شود.

مراجع

- [1] M. Sevilla, W. Gu, C. Falco, M. M. Titirici, A. B. Fuertes and G. Yushin, "Hydrothermal synthesis of microalgae-derived microporous carbons for electrochemical capacitors", J. Power. Sources. 267[1]: 26–32 (2014).
- [2] R. He, Z. Wang and X. Jin, "Preparation of graphitic carbon nanosheets by reaction between CO_2 and CaC_2 for lithium-ion batteries", Carbon. 116[6] 246–254 (2017).
- [3] N. Farzin Nejad, E. Shams, M. K. Amini and J. C. Bennett, "Ordered mesoporous carbon CMK-5 as a potential sorbent for fuel desulfurization: Application to the removal of dibenzothiophene and comparison with CMK-3", Micropor. Mesopor. Mat. 168[1] 239–246 (2013).
- [4] M. F. Yardim, T. Budinova, E. Ekinici, N. Petrov, M. Razvigorova and V. Minkova, "Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural", Chemosphere. 52[5] 835–841 (2003).
- [5] W. Li, Y. Li, Y. Chen, Q. Liu, Y. Lu, H. Meng and C. Li, "Adsorptive Desulfurization of Diesel Oil by Alkynyl Carbon Materials Derived from Calcium Carbide and Polyhalohydrocarbons", Energ. Fuel. 31[9] 9035–9042 (2017).
- [6] W. Qi, W. Liu, B. Zhang, X. Gu, X. Guo and D. Su, "Oxidative Dehydrogenation on Nanocarbon: Identification and Quantification of Active Sites by Chemical Titration", Angew. Chem Int. Edit. 52[52] 14224–14228 (2013).
- [7] B. Frank, R. Blume, A. Rinaldi, A. Trunschke and R. Schlögl, "Oxygen Insertion Catalysis by sp^2 Carbon", Angew. Chem Int. Edit. 50[43] 10226–10230 (2011).
- [8] Y. Gogotsi and V. Presser, "Carbon Nanomaterials", Boca Raton: Taylor & Francis, 2013.
- [9] V. Presser, M. Heon and Y. Gogotsi, "Carbide-derived carbons - from porous networks to nanotubes and graphene", Adv. Funct. Mater. 21[5] 810–833 (2011).
- [10] Z. Kou, B. Guo, Y. Zhao, S. Huang, T. Meng,



- carbon spheres containing well-ordered graphite”, *Carbon*. 48[7] 2023-2029 (2010).
- [31] Y. Xie, Q. Huang and B. Huang, “Low temperature synthesis of high quality carbon nanospheres through the chemical reactions between calcium carbide and oxalic acid”, *Mater. Chem. Phys.* 124(1) 482-487 (2010).
- [32] T. Li, X. Bai, U. Gulzar, C. Capiglia, Y. J. Bai and R. Proietti Zaccaria, “Facile Synthesis of Highly Graphitized Carbon via Reaction of CaC_2 with Sulfur and Its Application for Lithium/Sodium-Ion Batteries”, *ACS Omega*. 4[5] 8312–8317 (2019).
- [33] X. Xu, Y. Lu, H. Meng and C. Li, “Structure and adsorptive property of carbon materials derived from thermal and mechanochemical reaction of CaC_2 and chlorinated polymers”, *Chem. Eng. J.* 372 181–190 (2019).
- [34] L. R. Radovic, “Chemistry and Physics of Carbon”, New York: Marcel Dekker (2001).
- [۳۵] ن. باقری، ع. باقری، م. یگانه قطبی و ا. مرزبان راد، “بررسی رفتار الکتروشیمیایی کربن اکتیو و کامپوزیت‌های کربن اکتیو/ اکسید نیکل به عنوان الکتروود”، علم و مهندسی سرامیک، ۱۳ [۱] ۵۵–۶۴ (۱۳۹۳).
- [36] Y. Li, Q. Liu, W. Li, H. Meng, Y. Lu and C. Li, “Synthesis and supercapacitor application of alkynyl carbon materials derived from CaC_2 and polyhalogenated hydrocarbons by interfacial mechanochemical reactions”, *ACS. Appl. Mater. Inter.* 9[4] 3895–3901 (2017).
- [37] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon”, *Phys. Rev. B*. 64[7] 075414 (2001).
- [38] D. Roy et al., “Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy”, *Chem. Phys. Lett.* 373[1-2] 52–56 (2003).
- [39] Y. Li, Q. Liu, W. Li, H. Meng, Y. Lu and C. Li, “Synthesis and supercapacitor application of alkynyl carbon materials derived from CaC_2 and polyhalogenated hydrocarbons by interfacial mechanochemical reactions”, *ACS. Appl. Mater. Inter.* 9[4] 3895–3901 (2017).
- [40] S. Ratso, A. Zitolo, M. Käärik, M. Merisalu and A. Kikas, “Non-precious metal cathodes for anion exchange membrane fuel cells from ball-milled iron and nitrogen doped carbide-derived carbons”, *Renew. Energ.* 167 800-810 (2021).
- [41] Y. Li, W. Li, Q. Liu, H. Meng, Y. Lu and C. microporous and mesoporous carbon derived from zirconium carbide”, *Micropor. Mesopor. Mat.* 86[1-3] 50–57 (2005).
- [20] J. Xu, R. Zhang, P. Chen, D. Shen, X. Ye, and S. Ge, “Mechanism of formation and electrochemical performance of carbide-derived carbons obtained from different carbides”, *Carbon*. 64 444–455 (2013).
- [21] I. Palm, E. Kibena-Pöldsepp and U. Mäeorg, “Silicon carbide-derived carbon electrocatalysts dual doped with nitrogen and phosphorus for the oxygen reduction reaction in an alkaline medium”, *Electrochem. commun.* 125 106976 (2021).
- [22] A. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig and E. Lust, “Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide”, *Carbon*. 47[1] 23–29 (2009).
- [23] A. Heidarpour, H. Aghamohammadi and S. Ghasemi, “Structural and morphological characterization of the layered carbide-derived-carbon nanostructures obtained by HF etching of Ti_2AlC ”, *Synthetic. Met.* 267 116478 (2020).
- [24] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon and P. L. Taberna, “Anomalous increase in carbon at pore sizes less than 1 nanometer”, *Science*. 313[5794] 1760–1763 (2006).
- [25] C. Dai, X. Wang, Y. Wang and N. Li, “Synthesis of nanostructured carbon by chlorination of calcium carbide at moderate temperatures and its performance evaluation”, *Mater. Chem. Phys.* 112[2] 461-465 (2021).
- [26] P. C. Gao et al., “Graphene-like carbide derived carbon for high-power supercapacitors”, *Nano. Energy*. 12 197–206 (2015).
- [27] H. Su et al., “In Situ Direct Method to Massively Prepare Hydrophilic Porous Carbide-Derived Carbons for High-Performance Supercapacitors”, *ACS. Appl. Energy Mater.* 1[8] 3544–3553 (2018).
- [28] X. Sun and Y. Li, “Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles”, *Angew. Chem Int. Edit.* 43[5] 597–601 (2004).
- [29] G. Yushin, A. Nikitin and Y. Gogotsi, “Carbide-Derived Carbon”, in *Nanomaterials Handbook*, CRC Press (2006).
- [30] Y. Xie and Q. Huang, “Chemical reactions between calcium carbide and chlorohydrocarbon used for the synthesis of



- Li, "Alkynyl carbon materials as novel and efficient sorbents for the adsorption of mercury(II) from wastewater", *J. Environ. Sci-China*. 68 169–176 (2018).
- [42] S. Zhang et al., "Nitrogen-Doped Graphdiyne Applied for Lithium-Ion Storage", *ACS. Appl. Mater. Inter.* 8[13] 8467–8473 (2016).
- [43] M. S. Mahmoudi Jozee, S. Sanjabi and O. Mirzaee, "Electrophoretic deposition of TiO₂-multi-walled carbon nanotube composite coatings: Morphological study", *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 13[3] 39–44 (2016).
- [44] F. Tuinstra and J. Koenig, "Raman Spectrum Of Graphite", *J. Chem. Phys.* 53[3] 1126–1130 (1970).
- [45] J. S. Bae, T. X. Nguyen and S. K. Bhatia, "Influence of synthesis conditions and heat treatment on the structure of Ti₃SiC₂-derived carbons", *J. Phys. Chem. C*. 114[2] 1046–1056 (2010)
- [46] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon", *Phys. Rev. B*. 64[7] 75414 (2001).
- [۴۷] ف. حیدری، م. منطقیان و س. سیدسلیمان، "سنتز نانوذرات کامپوزیتی حاوی نانولوله‌های کربنی- پلی آنیلین- فریت نیکل و بررسی خواص ساختاری آن"، *علم و مهندسی سرامیک*، ۵ [۲] ۳۵-۴۶ (۱۳۹۵).
- [48] M. Käärik et al., "Characterisation of steam-treated nanoporous carbide-derived carbon of TiC origin: structure and enhanced electrochemical performance", *J. Porous. Mater.* 25[4] 1057–1070 (2018).
- [49] V. Țucureanu, A. Matei and A. M. Avram, "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study", *Crit. Rev. Anal. Chem.* 46[6] 502–520 (2016).
- [50] A. M. Zahedi, H. R. Rezaie and J. Javadpour, "The effect of carbon nanotubes on the sintering behavior of zirconia based materials", *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 12[4] 1–8 (2015).
- [51] A. Abbasi Pirouz, R. Abedi Karjiban, F. Abu Bakar and J. Selamat, "A Novel Adsorbent Magnetic Graphene Oxide Modified with Chitosan for the Simultaneous Reduction of Mycotoxins" *Toxins*. 10[9] 361 (2018).
- [52] K. Zhang, S. Tao, X. Xu, H. Meng, Y. Lu, and C. Li, Preparation of mesoporous carbon materials through mechanochemical reaction of calcium carbide and transition metal chlorides, vol. 57, no. 18 p. 6180-6188 (2018).

Synthesis of calcium carbide derived carbon through mechanochemical reaction between calcium carbide and sulfur, iron sulfide and zinc oxide

Mahsa Rasouli Samar¹, Samad Ghasemi², Akbar Heidarpour³

¹MSc student, Department of Metallurgy and materials engineering, Hamedan university of technology, Hamedan, Iran.

²Assistant professor, Department of Metallurgy and materials engineering, Hamedan university of technology, Hamedan, Iran.

³Associate professor, Department of Metallurgy and materials engineering, Hamedan university of technology, Hamedan, Iran.

* Mahsa.rasoulisamar@gmail.com

Abstract: In this study, the mechanochemical synthesis of carbon derived from calcium carbide (CaC₂-CDC) was investigated at ambient temperatures. Thermodynamic calculations confirmed the possibility of calcium carbide reaction with sulfur, iron sulfide and zinc oxide at ambient temperature for the synthesis of CaC₂-CDC. The synthesis of CDC was carried out by mechanochemical reaction method of calcium carbide and reactants with stoichiometric ratio in a high energy planetary ball mill. Grinding with a rotation speed of 300 rpm and with a weight ratio of pellets to powder of 20 to 1 and for a period of 1, 3, 5, 7 and 10 hours for the reaction of calcium carbide and sulfur and a period of 10 hours for the reaction of calcium carbide and iron sulfide and zinc oxide was performed. In order to remove calcium sulfide and calcium oxide from the synthesized CDC, the ground mixtures were dissolved in 5% hydrochloric acid and CDC was obtained by repeated washing with distilled water and filtration. XRD, SEM, Raman and FTIR methods were used to characterize raw materials and products. The diffraction patterns of the milled mixtures indicated the reaction between calcium carbide and sulfur in 10 hours. In other reactions, the diffraction patterns showed that the reactions were carried out in 10 hours. After acid washing, calcium sulfide dissolved in the reaction of carbide and sulfur and iron sulfide, as well as calcium oxide in the reaction of carbide and zinc oxide, and only peaks related to carbon were identified in the diffraction pattern. Electron microscopic images showed large number of nanometer pores. According to the Raman results, the obtained carbons were of high graphite grade and also the FTIR results confirmed the formation of carbon bonds. Also, according to the results, the degree of graphitization was the highest in the reaction with sulfur and the lowest with iron sulfide. In the same way, the lowest irregularity was related to CDC synthesized from calcium carbide and sulfur, and the highest was related to the reaction of calcium carbide and iron sulfide.

Keywords: carbide derived carbon, calcium carbide, mechanochemical reaction.

واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

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

^۱ مترادف



chemical stoneware	سنگینه شیمیایی/داشخال شیمیایی	۱۳-۱
earthenware	رسینه	۱۴
sanitary earthenware	رسینه بهداشتی	۱۴-۱
vitreous china	چینی شیشه‌ای، چینی زجاجی	۱۶
vitreous china sanitaryware	چینی شیشه‌ای بهداشتی، چینی زجاجی بهداشتی	۱۶-۱
slip	دوغاب	۱۷
slip casting	ریخته‌گری دوغابی	۱۷-۱
drain casting	ریخته‌گری توخالی	۱۸
solid casting	ریخته‌گری توپر	۱۹
pressure casting	ریخته‌گری فشاری	۲۰
centrifugal casting	ریخته‌گری مرکز‌گریز	۲۱
plastic forming	شکل‌دهی موم‌سان	۲۲
deflocculation	لخته‌زدایی، روان‌سازی	۲۳
deflocculant	لخته‌زدا، روان‌ساز	۲۳-۱
glaze	لعاب	۲۴
glazing	لعاب‌دهی	۲۴-۱
mat glaze	لعاب مات	۲۴-۲
opaque glaze	لعاب کدر	۲۴-۳
raw glaze	لعاب خام	۲۴-۴
glaze firing	پخت لعاب	۲۴-۵
crackle glaze	لعاب ترک	۲۴-۶
on-glaze decoration	تزیین رولعابی	۲۵
in-glaze decoration	تزیین تولعابی	۲۶
underglaze decoration	تزیین زیرلعابی	۲۷
enamel	لعاب، لعاب‌فلز	۲۸
glass enamel	مینای شیشه	۲۸-۱
enamel firing	پخت تزیین	۲۸-۲
frit ¹	فریت	۲۹
frit ²	فریت‌سازی	۳۰
fritted glaze	لعاب فریت‌شده	۳۱
biscuit	بیسکویت	۳۲
biscuit firing	پخت بیسکویت	۳۲-۱



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



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

راهنمای تهیه مقاله

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

موضوعات پذیرش مقاله شامل موارد ذیل است: مواد اولیه، کاشی، سیمان، شیشه و شیشه سرامیک‌ها، چینی، لعاب و رنگ، دیرگداز، مدیریت راهبردی در صنعت سرامیک، 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.

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 11, No. 1, 2022

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