



نشریه علمی

(علمی)

دوره‌ی دهم شماره‌ی ۴ زمستان ۱۴۰۰

ISSN: 2322-2352

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

صاحب امتیاز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول:

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سر دبیر:

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

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

نشانی: تهران، نارمک، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دفتر انجمن سرامیک ایران

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

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

داوران این شماره:

- ◀ دکتر جعفر جوادپور - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر آدرینه ملک خاچاطوریان - دانشگاه صنعتی شریف
- ◀ دکتر سوسن رسولی - پژوهشگاه رنگ
- ◀ دکتر سهیل مهدوی - دانشگاه اردبیل
- ◀ دکتر بهروز موحدی - دانشگاه اصفهان
- ◀ دکتر هاجر قنبری - دانشگاه علم و صنعت ایران

فهرست مقالات

۱	<p>ویژگی‌های فنی لعاب‌های آبی و سفید صفوی: مطالعات آزمایشگاهی بر روی نمونه‌های مکشوفه از گنبدخانه مسجد جامع سلطان حسن تبریز منیژه هادیان دهکردی، بهروز عمرانی</p>
۱۸	<p>تأثیر زمان پوشش‌دهی بر رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی ایجاد شده حاوی نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ منیزیمی AZ31 در محلول شبیه‌ساز بدن راضیه چهارمحالی، آرش فتاح‌الحسینی</p>
۳۰	<p>بررسی تاثیر ترکیب شیمیایی پریفورم بر روی سنتز مکس فاز نانولایه Ti_3SiC_2 با استفاده از فرآیند مذاب‌خورانی واکنشی (RMI) سید علی حسینی‌زاده، حمیدرضا بهاروندی، حمزه فراتی‌راد، ناصر احسانی</p>
۴۵	<p>سنتز و بررسی خواص نانوذرات TiB_2 تولید شده به روش سل-ژل ابوالحسن نجفی، غلامرضا خلیج، عیسی احمدی راد</p>
۵۵	<p>تأثیر عامل کیلیت‌ساز اسیدسیتریک بر مورفولوژی ذرات اکسید روی تهیه‌شده به روش گرمایی میترا تقی‌خانی، جعفر جوادپور، حمیدرضا رضایی</p>
۶۵	<p>اثر افزودن نانوذرات SiC بر خواص مکانیکی و مقاومت به سایش کاربیدهای سممانته فرآوری‌شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای مونا قیامانی، محمد معظمی گودرزی، ارغوان کاظمی</p>
۷۶	<p>بررسی رفتار ترشوندگی نانوکامپوزیت فوتوکاتالیست $Cu_xO/blackTiO_2$ بر روی فوم مسی توسط تلفیق روش‌های آندایزینگ و سل-ژل کتایون محمدی، مهدی دیواندری، سعید شبستری</p>

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.

ویژگی‌های فنی لعاب‌های آبی و سفید صفوی: مطالعات آزمایشگاهی بر روی نمونه‌های مکشوفه از گنبدخانه مسجد جامع سلطان حسن تبریز

نوع مقاله: علمی پژوهشی

منیژه هادیان دهکردی^{۱*}، بهروز عمرانی^۲

عضو هیات علمی پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری

*m.hadian@richt.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ تیر ۱۴۰۰

پذیرش: ۲۰ شهریور ۱۴۰۰

صفحه ۱ تا صفحه ۱۷

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

چکیده:

مجموعه عمارت نصریه (ساخته ۸۸۲ ه.ق) که به نام‌های مسجد جامع سلطان حسن و مدرسه حسن پادشاه نیز معروف است، به همراه اکثر بناهای تاریخی تبریز در زلزله ۱۱۹۴ هجری قمری تخریب شدند. در گمانه‌زنی‌های سال ۱۳۸۵ در این مجموعه دو قطعه چینی آبی و سفید طی خاکبرداری گنبدخانه مسجد جامع سلطان حسن کشف شد. از آنجا که شهر تبریز به لحاظ موقعیت جغرافیایی یک مرکز تجاری مهم در مسیر راه ابریشم شناخته شده و نقش مهمی در گسترش ارتباطات با آسیای شرق دور و خصوصاً چین داشته، به همین دلیل یکی از کالاهای مورد تقاضای چین در ایران و تبریز چینی‌های آبی و سفید بوده است. لذا اصالت و منشاء دو قطعه سفال مکشوفه از نظر دوره تاریخی و محل ساخت آن‌ها سوالات اصلی این تحقیق هستند. برای پاسخ به این سوالات از روش‌های آزمایشگاهی سالیابی ترمولومینسانس (TLD)، میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM/EDS) و پتروگرافی استفاده شد. علاوه بر این نقوش و نشانه‌های روی این سفال‌ها با نمونه‌های مشابه و شاهد مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. نتایج بدست آمده از این مطالعات نشان می‌دهد سفالینه‌های مورد مطالعه مربوط به اواخر دوره صفوی (۱۰۵۸-۱۰۵۰ هجری شمسی) هستند. طبق نتایج پتروگرافی و تجزیه عنصری این دو نمونه چینی با معدن خاک رس زنوز واقع در شمال غرب تبریز نشان می‌دهد احتمال استفاده از خاک این منطقه برای ساخت این سفالینه‌ها را زیاد است. همچنین لعاب این سفال‌ها از نوع زیر رنگی و قلیایی بوده و عناصر سازنده رنگدانه‌ی آبی آن‌ها کبالت و آهن و رنگ آبی روشن یا خاکستری در آن‌ها از عناصر کروم، کبالت و آهن تشکیل شده است. بر اساس درصد بالای آهن در این رنگدانه‌ها همچنین درصد کم آلومینیم در آن‌ها می‌توان نتیجه گرفت که برخلاف سفال‌های ساخته شده در چین که جوهر رنگ آبی آن‌ها آلومینات کبالت است جوهر آبی در این نمونه‌ها از نوع سیلیکات کبالت می‌باشد. شکل و فرم نشان پشت یکی از این سفالینه‌ها از نوع «نشان‌های ویژه» است که سفالگران دوره‌ی صفوی روی تولیدات کارگاه خود نقش می‌زدند. نقوش روی یکی از سفال‌ها (دارای نشان) از نوع گیاهی، حیوانی و هندسی و با ظرافت بیشتر به رنگ آبی تیره و خاکستری است، در حالیکه نقش قطعه سفال دوم از نوع انسانی (روایتی) با رنگ آبی تیره و روشن است. در مجموع می‌توان گفت این سفالینه‌ها در دوره صفوی هستند که به احتمال زیاد در تبریز ساخته شده‌اند.

کلیدواژه:

مسجد جامع سلطان حسن،

چینی‌های آبی و سفید،

صفوی، لعاب، پسران.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.15.8

کد DOR:



۱- مقدمه

در گمانه‌زنی‌های سال ۱۳۸۵ در این مجموعه دو قطعه چینی آبی و سفید طی خاکبرداری گنبد خانه مسجد جامع سلطان حسن کشف شد که اصالت و منشاء آن‌ها از نظر دوره تاریخی و محل ساخت مورد سوال قرار گرفتند. در این تحقیق با استفاده از شیوه‌های آزمایشگاهی و بررسی ویژگی‌های ظاهری آن‌ها قدمت، نوع لعاب، ترکیب بدنه و نقوش این دو قطعه در مقایسه با نمونه‌های مشابه چینی بررسی شده است. هدف از این مطالعات روشنگری وارداتی بودن یا ساخت داخلی آن‌ها توسط سفالگران ایرانی و پیشینه ساخت این نوع فراورده‌های سرامیکی در ایران است.

۲- پیشینه لعاب‌های آبی و سفید در ایران

اوج شکوفایی ساخت ظروف چینی در زمان سلسله «سونگ» (۱۲۷۹-۹۶۰ میلادی) همزمان با دوره سلجوقیان در ایران است و مبداء ظروف چینی آبی و سفید نیز به کشور چین نسبت داده شده، هرچند طبق منابع ساخت ظروف سفید رنگ با نقوش آبی قبلا در ایران متداول بوده است (شکل ۱) و بطور قطع نمی‌توان خاستگاه این نوع ظروف را چین دانست [۲].

در دوره مغول چین یعنی سلسله «یوان» (۱۳۶۸-۱۲۷۹ میلادی) از آنجا که دو کشور چین و ایران به ترتیب به وسیله دو برادر مغولی قویلیای قآن و هولاکوخان اداره می‌شد ارتباط دو کشور بسیار گسترده و استفاده از ظروف چینی آبی و سفید در ایران رواج پیدا کرد (سایت استان قدس). در این دوران از طریق «جاده ابریشم» کارگران زبردست و هنرمندان چینی به خدمت ایلخانان مغول درآمدند و در نتیجه ظروف چینی در بازارهای مراغه، تبریز و سلطانیه رواج کامل یافت [۳]. لذا شهر تبریز به لحاظ

با شکست آخرین سلطان مقتدر تیموری توسط سلطان اوزون حسن آق قویونلو و تجمیع بخش عمده ممالک ایران تحت حکومت او درآمد و تبریز دوباره پایتخت واقعی ایران شد. سلطان حسن دستور اجرای یکی از بزرگ‌ترین مجموعه‌های معماری- شهری یعنی عمارت نصریه را صادر نمود. عمارت نصریه حسن پادشاه که شروع ساخت آن ۸۸۲ هجری قمری است در طول هفت سال توسط معماران و هنرمندانی که سلطان یعقوب از جاهای مختلف دنیا دعوت کرده بود، ساخته شده است. سرپرست و مجری پروژه، درویش قاسم و تزیینات کاشی‌کاری لعاب برجسته زیرنقشی آن را حیدر علی به انجام رسانده است [۱].

در مهمانی عظیمی که برای افتتاح پروژه عمارت نصریه داده شد ۵۰۰ گوسفند قربانی می‌شود، این یعنی چند هزار نفر باید به مهمانی دعوت شده باشند. با توجه به لزوم ساخت تعداد زیادی ظرف سفالی برای پذیرایی و همچنین لزوم تسریع در ساخت آن‌ها، این ظرف‌ها می‌توانستند با همکاری هنرمندان کاشی‌کار و کوره‌های از پیش آماده و کارگاه لعاب‌زنی‌شان، ساخته شده باشند؛ اما به دلیل تعجیل در ساخت و لزوم حجم بالایی از ظروف سفالی احتمال دارد از ظروف چینی خزانه سلطنتی نیز استفاده شده باشد. علاوه بر این و با توجه به حضور سلطان یعقوب و درباریان، احتمال می‌رود از ظروف نفیس ساخته شده در چین برای پذیرایی آن‌ها استفاده شده باشد. مجموعه عمارت نصریه که به نام‌های مسجد جامع سلطان حسن و مسجد و مدرسه حسن پادشاه نیز معروف بوده است، به همراه اکثر بناهای تاریخی تبریز در زلزله ۱۱۹۴ هجری قمری تخریب شد (همان).

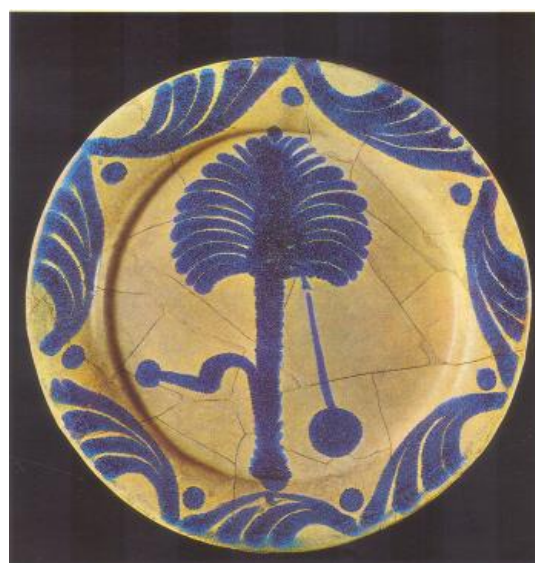


سفال‌های چینی دوره مینگ نزدیک بود که سفالگران به خود جرات می‌دادند با ثبت حروف چینی در پشت ظروف آن‌ها را به عنوان چینی اصل به اروپا صادر کنند [۶]. هرچند در ابتدا طرح تزئین ظروف ساخته شده در ایران مشابه یا به تقلید از چینی‌های مینگ بود اما از مرغوبیت بیش‌تری برخوردار بودند [۷] و سپس سفالگران ایرانی به مرور زمان موفق به نوآوری و تولیداتی با حال و هوای ایرانی شدند [۴].

طبق گزارشات اروپاییان در میانه قرن هفدهم از جمله شهرهای تولید این نوع ظروف می‌توان مشهد، یزد، کرمان، زرنده، اصفهان و شیراز را نام برد [۸] و در این میان دو مرکز اصلی مشهد و کرمان نام برده شده‌اند [۹]. دسترسی به دو ماده خاک کائولن و عنصر کبالت عامل اصلی ایجاد مراکز ساخت این نوع ظروف بوده است. معدن رنگ کبالت مورد استفاده، سلیمانیه در قمصر کاشان بوده که به چین نیز صادر می‌شده است [۱۰]. این رنگ کیفیت مطلوبی (آبی تیره و تند) نسبت به کبالت چینی داشته است [۱۱] و بعضی از سفالگران چینی آن را به «آبی محمدی» می‌شناختند [۱۲].

ظروف آبی و سفید تبریز دارای بدنه‌ای از جنس خمیره سنگی با تزئینات پیچک‌های نامتد و نقوش شبیه جوی آب هستند. شیوه تولید سفال‌های آبی و سفید تبریز متأثر از سفید و آبی‌های نیشابور با نقوش گیاهی (پیچک، بوته‌ی گل صدتومانی)، جانوری (پرنده‌گان و چهارپایان متأثر از دوره مینگ) و هندسی (نوارهایی که از کنار یکدیگر می‌گذرند و در برخی نقاط تیره می‌شوند) است، زیرا برخی از سفالگران نیشابور در اواخر قرن نهم و دهم هجری به تبریز مهاجرت کردند. ابراهیم‌زاده یکی از استادان معتبر تبریز در طراحی

موقعیت جغرافیایی یک مرکز تجاری مهم در مسیر راه ابریشم شناخته شده و نقش مهمی در گسترش ارتباطات با آسیای شرق دور و خصوصاً چین داشته است. به همین لحاظ یکی از کالاهای مورد تقاضای چین در ایران و تبریز چینی‌های آبی و سفید بود و همین امر موجب تأثیر زیاد بر نقوش و تکنیک ساخت سفالینه‌های ایرانی نیز شد [۴].



شکل ۱- بشقاب سفالین تزئینات آبی زیر لعاب شفاف، شوش یا نیشابور، قرن سوم، موزه ملی ایران

اوج رونق تولیدات چینی آبی و سفید به دوران سلسله «مینگ» (۱۶۴۴-۱۳۶۸ میلادی) که با عصر تیموری و صفویه ایران همزمان است، بر می‌گردد [۵]. علاقه زیاد پادشاهان صفوی از جمله شاه عباس همزمان با امپراتوری وان لی (۱۶۲۹-۱۵۸۸ میلادی) موجب شد در عالی قاپو و مقبره جدش شیخ صفی‌الدین در اردبیل اتاق‌های مخصوصی برای نگهداری ظروفی که به چین سفارش داده می‌شد اختصاص داده شود [۲]. در این دوران ظروفی تولید شد که اگرچه به سختی ظروف چینی نبود ولی به قدری به



ظروف آبی و سفید را حاجی محمد نقاش ذکر می‌کند [۱۳].

۳- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق دو نمونه سفال آبی و سفید مکشوفه از لایه‌برداری و خاک‌برداری داخل گنبدخانه مسجد جامع سلطان حسن در تبریز با عنوان: نمونه ۱ و نمونه ۲ مورد مطالعه قرار گرفتند (شکل ۲ و ۳).

تعیین قدمت نمونه‌های سفال با تکنیک ترمولومینسانس (آماده‌سازی با روش FINE GRAIN و پرتودهی و اندازه‌گیری با روش ADDITIVE DOSE) انجام شد. علاوه بر این شواهد ظاهری مثل نقوش و علائم روی این سفال‌ها برای مطابقت با ویژگی‌های سفال‌های دوره‌ی مربوطه نیز مورد بررسی قرار گرفتند.

به منظور بررسی پتروگرافی و کانی‌شناسی نمونه‌های مورد نظر، مقطع نازک به ضخامت ۳۰ میکرون تهیه و با میکروسکوپ پلاریزان مدل Jame Swift با بزرگنمایی ۴X مطالعه شدند. آنالیز عنصری نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی مجهز به آنالیزگر (FE-SEM/EDS) مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN دارای قدرت تفکیک در حد ۱/۵ nm در ولتاژ ۱۵ KV و ۴/۵ nm در ولتاژ ۱ KV صورت گرفت.



شکل ۲- نمونه شماره [۱]

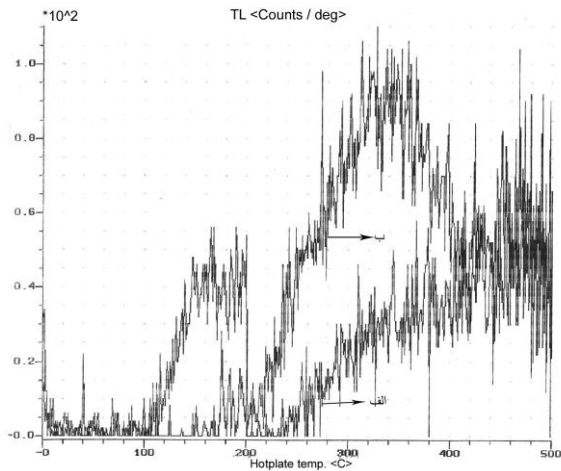
۴- نتایج و بحث

۴-۱- نتایج سالیابی

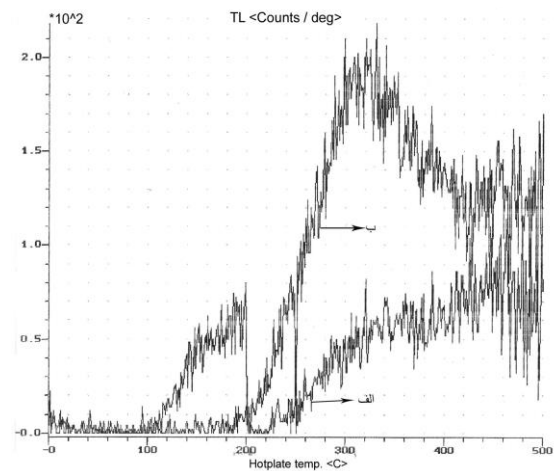
نتایج سالیابی دو نمونه سفال شماره ۱ و ۲ با روش ترمولومینسانس سن آن‌ها را به ترتیب حدود 348 ± 22 و 340 ± 14 سال تعیین کرد (شکل‌های ۴ و ۵). بر این اساس باید گفت که نمونه‌های مورد مطالعه مربوط به سال‌های ۱۱۰۰-۱۰۹۲ هجری قمری برابر با ۱۰۵۸-۱۰۵۰ هجری شمسی یعنی اواخر دوره‌ی صفوی (۱۱۰۱-۸۸۰ ه.ش یا ۱۱۳۵-۹۰۷ ه.ق) هستند. بنابراین می‌توان گفت ظروف مذکور حدود ۹۰ سال قبل از زلزله‌ی تبریز ساخته شده بوده‌اند.



شکل ۳- نمونه شماره [۲]



شکل ۵- نمودار ترمولومینسانس نمونه شماره ۲ (نگارندگان)
 الف: ترمولومینسانس طبیعی نمونه ، ب: ترمولومینسانس
 نمونه پس از پر تودهی با چشمه بتا)

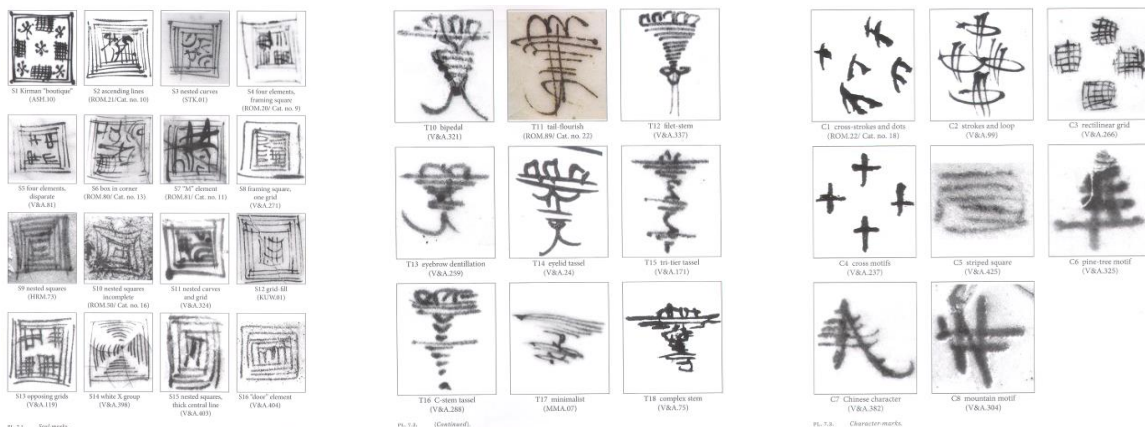


شکل ۴- نمودار ترمولومینسانس نمونه شماره ۱ (نگارندگان)
 الف: ترمولومینسانس طبیعی نمونه ، ب: ترمولومینسانس
 نمونه پس از پر تودهی با چشمه بتا)

پرسلان‌های چینی نقش می‌زدند. بر خلاف پرسلان‌های چینی که نقش و نشان آن‌ها طراحی هدفمند داشتند به نظر نمی‌رسد سفالگران صفوی قصد ارایه هدف یا پیامی را داشتند یا حداقل در ظاهر اینطور به نظر نمی‌رسند. طرح این نشان‌ها به سه گروه «مربعی مسدود»، «منگوله‌ای هرمی» و «نشان‌های ویژه» دسته‌بندی شده‌اند (شکل ۶) [۱۴].

۴-۲- بررسی نقوش

موتیف‌های تشخیصی ظروف آبی و سفید را می‌توان به دو گروه اصلی دسته‌بندی کرد: ۱- حاشیه‌های دور لبه‌ها و پشت ظروف ۲- نشان سفالینه‌ها روی پایه ظرف. این نشان‌ها فقط روی ظروف صفوی قرن هفدهم یافت می‌شوند. معلوم شده است که سفالگران صفوی این نشان‌ها را برای شبیه‌سازی



شکل ۶- سه گروه نشان‌های پشت ظروف آبی و سفید صفوی (از چپ به راست «مربعی مسدود»، «منگوله‌ای هرمی» و «نشان‌های ویژه»



مشابه آن در موزه‌های ارمنی‌ناژ (اوایل قرن ۱۸ میلادی) و اسکاتلند دیده می‌شود (شکل ۱۰).



شکل ۷- نشان ویژه پشت ظرف شماره ۲ (نگارندگان)

همانطور که در تصویر سمت چپ در شکل ۹ مشاهده می‌شود پشت و کف این ظرف فاقد نشان یا نقش می‌باشد.



شکل ۸- نقش گیاهی و جانوری (چپ) و نوار حاشیه (راست) دور ظرف شماره ۲ (نگارندگان)

همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود نشان پشت سفالینه شماره ۲ از نوع نشان‌های ویژه به شکل شبکه با خطوط مستقیم است.

در خیلی از موارد و در صورت فقدان اطلاعات پتروگرافی از روی نشان می‌توان کارگاه تولید آن را تشخیص داد. بیش‌تر نشان‌های ویژه متعلق به سال‌های ۱۱۰۱-۱۰۵۹ هجری شمسی (۱۷۲۲-۱۶۸۰ میلادی) می‌باشند اما گاه این نشان (شبکه مستقیم) در دوران قبل از آن و بین سال‌های ۱۰۵۹-۱۰۲۹ هجری شمسی (۱۶۸۰-۱۶۵۰ میلادی) نیز دیده شده است [۱۵].

نقش روی ظرف شماره ۲ از نوع گیاهی و جانوری است و دارای یک حاشیه با طرح اسلیمی نیز می‌باشد (شکل ۸). همچنین در پشت ظرف نیز یک رشته گیاهی (گل) دیده می‌شود (شکل ۷).

نقش روی ظرف شماره ۱ که از نوع انسانی و روایتی است کپی شده از نقوش چینی می‌باشد (شکل ۹) و نمونه‌های





شکل ۹- نقش روی ظرف شماره ۱ (راست) و تصویر پشت ظرف (چپ) (نگارندگان)



شکل ۱۰- بشقاب چینی آبی و سفید اوایل قرن ۱۸ میلادی یا اواخر دوره صفوی، موزه ارمیتاژ (راست)، بشقاب چینی آبی و سفید ایران موزه اسکاتلند (چپ)

فراوانی خیلی محدودی دارد (شکل ۱۱، چپ). کانی کوارتز بیش از ۵۰ درصد حجم نمونه را تشکیل داده است و اندازه ی قطعات آن از ۰/۵ میلی متر تجاوز نمی کند. کانی اکسید آهن دیگر سازنده موجود در خمیره سفال است که فراوانی حدود یک درصد دارد. همچنین دو نمونه فاقد کانی کلسیت هستند. در مطالعه نمونه های سفال کانی کلسیت به عنوان شاخص حرارتی در نظر گرفته می شود.

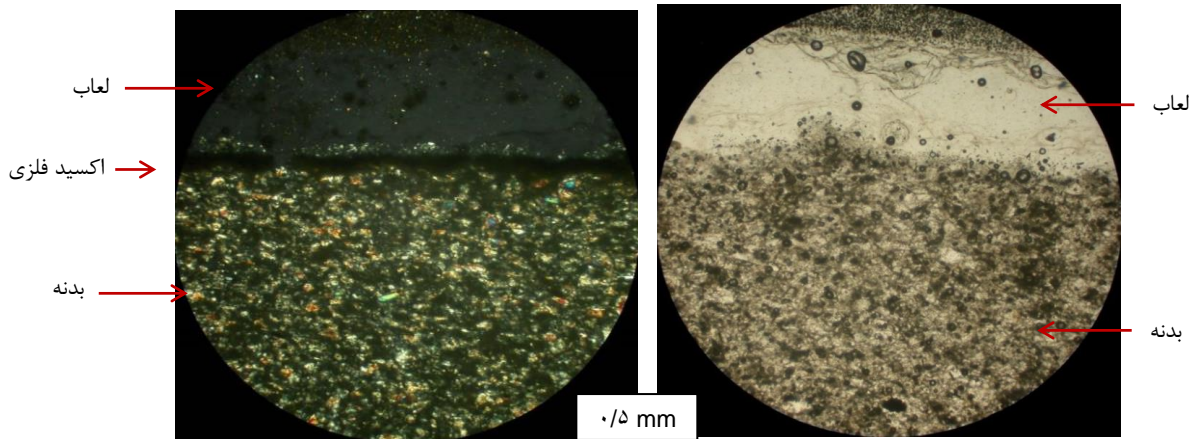
۴-۳- پتروگرافی

نتایج بررسی مقطع نازک نشان می دهد دو نمونه مورد مطالعه از نظر ساختار و ترکیب کاملاً مشابه هستند. بافت این دو نمونه سیلتی و کانی اصلی کوارتز است که به وفور در خمیره بیسکویت آن ها دیده می شود. این کانی به فرم تک بلور، ریزدانه و با حاشیه زاویه دار دیده می شود. البته کوارتز نوع پلی کریستالین نیز در خمیره وجود دارد که

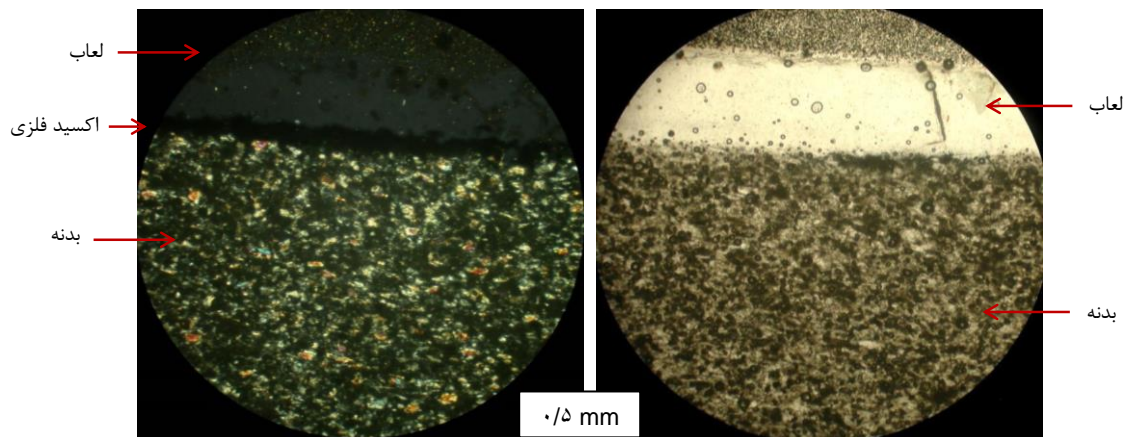


(XPL) به رنگ تیره دیده می‌شود (شکل ۱۲، چپ). بخش‌هایی از لایه لعاب مستقیماً بر روی بدنه قرار دارد و در بخش‌های دیگر حد فاصل لعاب و بدنه، لایه‌ی اکسید فلزی وجود دارد. حباب و وزیکول‌های مشاهده شده در لعاب، به علت خروج گاز و مواد فرار به هنگام پخت است.

این کانی در دمای حدود ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد از بین می‌رود، نبود کلسیت در این نمونه‌ها می‌تواند نشان‌دهنده‌ی پخت سفال در دمای بالای ۸۰۰ درجه است. سطح بدنه با یک لایه لعاب شیشه‌ای پوشیده شده است. این لایه در نور پلاریزه (PPL) بی‌رنگ (شکل ۱۲، راست) و در نور متقاطع



شکل ۱۱ - چپ: فتومیکروگراف نمونه شماره ۱، نور XPL، طول میدان دید ۲/۷ mm، بافت سیلتی و همگن، قطعات فراوان کوارتز ریزدانه و تک بلور در خمیره سفال. در حاشیه بالایی نمونه لایه لعاب شیشه‌ای همراه با یک لایه اکسید فلزی تیره رنگ در حد فاصل بین بدنه و لعاب. راست: فتومیکروگراف نمونه شماره ۱، نور PPL، طول میدان دید ۲/۷ mm، تصویر میکروسکوپی در نور پلاریزه، لعاب شیشه‌ای به رنگ روشن.

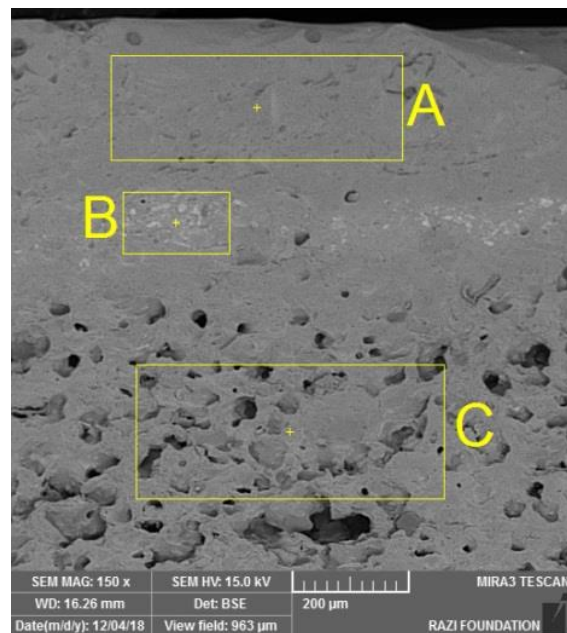


شکل ۱۲ - چپ: فتومیکروگراف نمونه شماره ۲، نور XPL، طول میدان دید ۲/۷ mm، بافت سیلتی و همگن، قطعات فراوان کوارتز ریزدانه و تک بلور در خمیره سفال. در حاشیه بالایی نمونه لایه لعاب شیشه‌ای همراه با یک لایه اکسید فلزی تیره رنگ در حد فاصل بین بدنه و لعاب. راست: فتومیکروگراف نمونه شماره ۲، نور PPL، طول میدان دید ۲/۷ mm، لعاب شیشه‌ای به رنگ روشن.



۴-۴ - FE-SEM/EDS

تصویر میکروسکوپی مقطع عرضی نمونه شماره ۱ با بزرگنمایی $150\times$ ، سه فاز مختلف شامل لعاب (A)، لایه‌ی رنگ (B) و بدنه یا بیسکویت (C) را نشان می‌دهد (شکل ۱۳). آنالیز عنصری هر یک از این سه فاز در جدول ۱ خلاصه شده است.



شکل ۱۳ - تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع نمونه شماره ۱

تجزیه‌ی عنصری لایه‌ی لعاب نشان می‌دهد بالاترین درصد عناصر در این لعاب پس از اکسیژن مربوط به عناصر Si و Na به ترتیب با مقادیر $29/3$ و $11/4$ درصد و سپس Ca، Mg، Al و K است. عناصر فوق مربوط به ترکیبات سیلیس به عنوان شبکه‌ساز و اکسیدهای قلیایی به عنوان گدازآور است که از اجزای سازنده‌ی لعاب‌های قلیایی هستند.

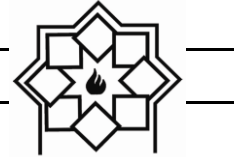
تجزیه‌ی عنصری لایه‌ی B نشان می‌دهد پس از اکسیژن

بالاترین درصد عناصر در این لایه مربوط به عناصر Si، Na و Fe و سپس Al، Cr، Co، Mg و K در رده‌های بعدی قرار می‌گیرند. حضور عناصر آهن و کبالت به ترتیب با درصدهای $9/63$ و $1/92$ در این لایه مربوط به رنگ آبی آن می‌شوند. این لایه در تصاویر مربوط به پتروگرافی نیز به عنوان لایه‌ی تیره رنگ اکسید فلزی تشخیص داده شده بود. سایر عناصر مربوط به ترکیبات شبکه‌ساز و گدازآورهای قلیایی می‌باشند.

نتایج مربوط به تجزیه‌ی عنصری بدنه‌ی سفال (بیسکویت) با ساختار متخلخل آن نشان می‌دهد عناصر اصلی سازنده‌ی آن Si، Na و Al می‌باشند. مقدار کم عنصر آهن (کم‌تر از ۱٪) دلیل سفید بودن بدنه است. علاوه بر این همانطور که در نتایج پتروگرافی هم نشان می‌دهد درصد کم عنصر کلسیم که اساساً مربوط به ترکیبات آهکی خاک مثل کلسیت است می‌تواند به دلیل درجه حرارت پخت بالای آن باشد.

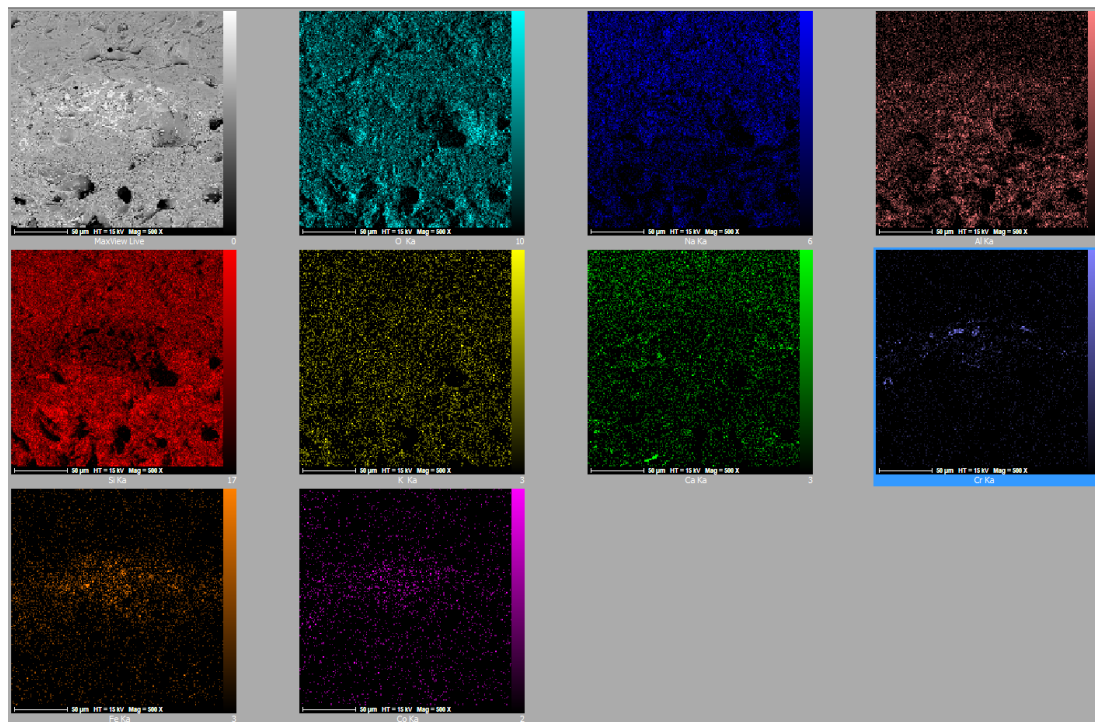
در شکل ۱۴ نیز توزیع عناصر در این مقطع به خوبی نشان می‌دهد که تراکم عناصر آهن، کبالت و کروم در بخش رنگی لعاب (لایه‌ی وسط) است. در حالیکه عنصر سدیم در لایه‌ی بالا (لعاب) و آلومینیم در دو سطح رنگ و بدنه (لایه‌ی پایین) مشاهده می‌شود. سایر عناصر پتاسیم و کلسیم در هر سه لایه پراکنده می‌باشند.

تصویر میکروسکوپی مقطع عرضی نمونه شماره ۲ با بزرگنمایی $200\times$ ، چهار فاز مختلف شامل زمینه‌ی لعاب (A)، لایه‌ی رنگ (B)، فاز فوقانی بدنه‌ی بیسکویت (C) و لایه‌ی تحتانی بدنه یا بیسکویت (D) را نشان می‌دهد (شکل ۱۵). آنالیز عنصری این نمونه در چهار فاز مختلف نتایج ذیل را به همراه داشت (جدول ۲).



جدول ۱- نتایج تجزیه کمی عناصر موجود در سه فاز A و B و C در مقطع نمونه شماره ۱

Elt	فاز A		فاز B		فاز C	
	W%	A%	W%	A%	W%	A%
O	50.02	63.10	44.88	61.34	53.59	67.00
Na	11.39	10.00	9.45	8.99	4.37	3.80
Mg	2.10	1.75	1.55	1.40	0.88	0.72
Al	1.82	1.36	4.40	3.56	3.89	2.88
Si	29.25	21.02	22.08	17.19	33.00	23.51
Cl	0.99	0.57	0.67	0.41	0.65	0.37
K	1.20	0.62	1.34	0.75	1.48	0.76
Ca	3.04	1.53	1.29	0.71	1.40	0.70
Cr	-	-	2.79	1.17	0.14	0.05
Fe	-	-	9.63	3.77	0.43	0.16
Co	0.18	0.06	1.92	0.71	0.17	0.06



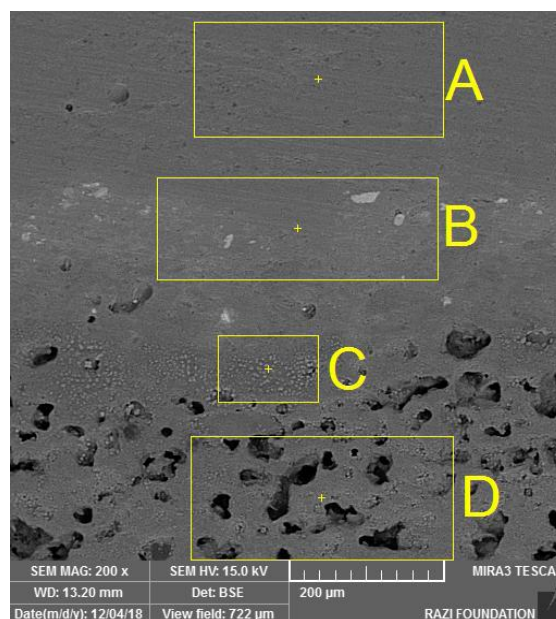
شکل ۱۴- توزیع عناصر در سه لایه لعاب، رنگ و بدنه (بیسکوئیت)، تراکم دو عنصر آهن و کبالت در دو تصویر ردیف آخر در بخش میانی که بخش رنگی لعاب است، مشاهده می‌شود.

به ترکیبات سازنده لعاب‌های قلیایی می‌شود. درصد عناصر سازنده این لعاب با لعاب مربوط به نمونه شماره ۱ (جدول ۱) بسیار نزدیک هستند.

نتایج تجزیه عنصری لایه لعاب (A) نیز نشان می‌دهد (جدول ۲) بالاترین درصد عناصر در این لایه مربوط به عناصر Si و Na و سپس Ca، Mg، Al و K است که مربوط



مربوط به رنگ آبی روشن یا خاکستری آن است. درصد این عناصر درمقایسه با نمونه شماره ۱ خیلی کمتر می‌باشند که البته به لحاظ بصری نیز رنگ لعاب این نمونه نسبت به نمونه قبل کم‌رنگ‌تر می‌باشد. نتایج مربوط به بدنه این نمونه نیز نشان می‌دهد عناصر اصلی سازنده آن Si همراه با مقادیر کمی Ca، Mo و سپس Al و Mg است. همانطور که انتظار می‌رود درصد Na در مقایسه با لایه‌های رنگ و لعاب بسیار کمتر است. تفاوت قابل توجه بین دو بدنه مربوط به نمونه‌های شماره ۱ و ۲، وجود عنصر مولیبدن در نمونه ۲ است، در حالیکه این عنصر در نمونه ۱ مشاهده نشد. درصد کلسیم در این نمونه نیز بالاتر از نمونه شماره ۱ است که احتمال دارد ناشی از دمای پخت کمتر این نمونه باشد. فاز C در بخش فوقانی لایه بیسکویت (بدنه) فاز متفاوتی را نشان می‌دهد (شکل ۱۵)، در حالیکه نتایج تجزیه عنصری آن با نتایج مربوط به بدنه مشابه است. در این فاز که در واقع سطح مشترک بدنه و لعاب است درصد (۷/۵٪) بیشتر از فاز مربوط به بدنه (۴/۵٪) است که می‌تواند ناشی از نفوذ ترکیب لعاب در بدنه باشد.



شکل ۱۵ - تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع نمونه شماره ۲

تجزیه عنصری لایه رنگ (B) نشان می‌دهد بالاترین درصد عناصر در این لایه مربوط به عناصر Si و Na و سپس Al، Ca، Mg و K است که مربوط به ترکیبات سازنده لعاب‌های قلیایی هستند. علاوه بر این حضور عناصر آهن، کبالت و کروم به ترتیب با درصدهای ۳/۵۳، ۰/۳۱ و ۰/۵۶ در این لایه

جدول ۲- جدول تجزیه عنصری ۴ فاز مشاهده شده در مقطع نمونه سفال ۲

Elt	فاز A		فاز B		فاز C		فاز D	
	W%	A%	W%	A%	W%	A%	W%	A%
O	50.12	63.40	50.25	64.43	46.20	62.56	51.53	67.57
Na	11.02	9.70	8.66	7.73	7.51	7.08	4.54	4.15
Mg	1.97	1.64	1.64	1.38	1.73	1.54	1.00	0.86
Al	1.54	1.15	2.95	2.24	2.23	1.79	1.90	1.47
Si	29.09	20.96	27.89	20.37	22.66	17.48	23.98	17.91
S	-	-	-	-	0.38	0.26	1.90	1.24
Cl	1.07	0.61	0.82	0.47	7.60	4.64	3.86	2.28
K	1.33	0.69	1.45	0.76	1.88	1.04	1.70	0.91
Ca	3.20	1.62	1.94	0.99	4.18	2.26	4.74	2.48
Cr	0.07	0.03	0.56	0.22	0.09	0.04	0.11	0.04
Fe	0.44	0.16	3.53	1.30	0.21	0.08	0.11	0.04
Co	0.16	0.05	0.31	0.11	0.17	0.06	0.13	0.05
Mo	-	-	-	-	5.15	1.16	4.50	0.98

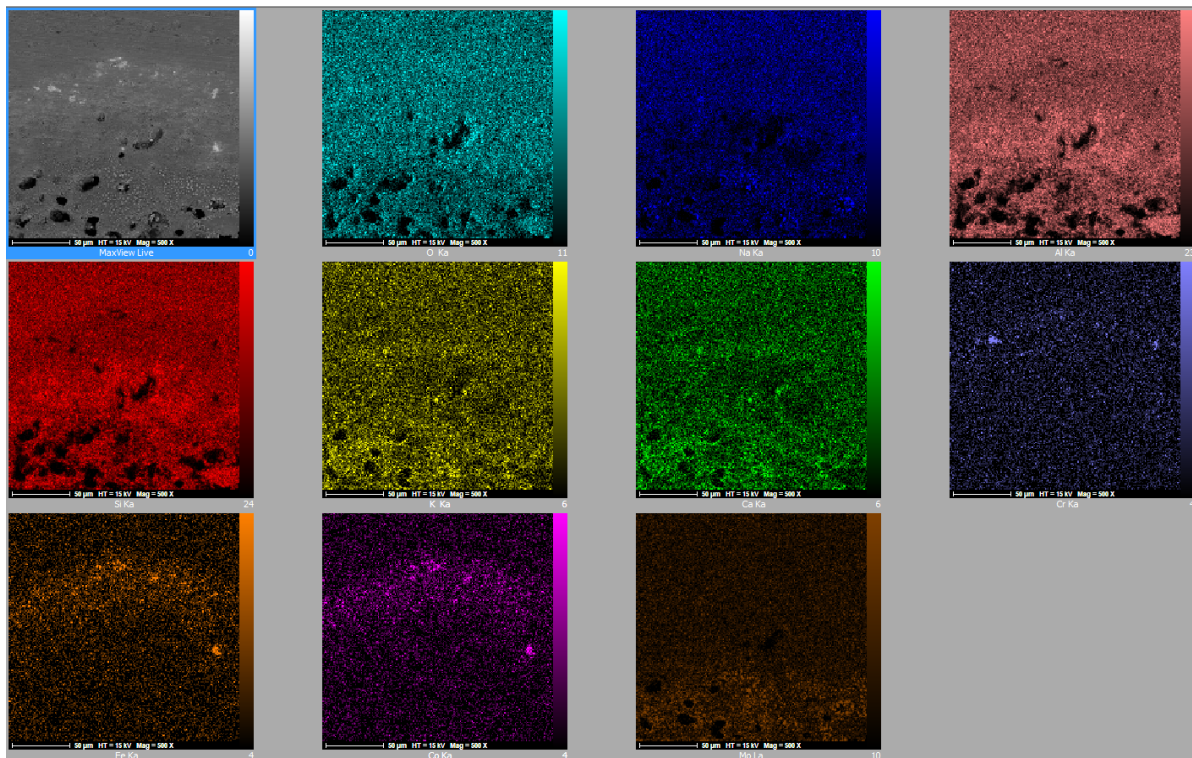


درجه پخت اولیه‌ی خود را می‌گذراند و سپس ذوب لعاب و پخت نهایی بدنه مشترکاً در حدود ۱۲۵۰ تا ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. در این نوع پرسلان‌ها مقدار گدازآور بیش‌تری استفاده می‌شود. نوعی از پرسلان‌های نرم که در آن‌ها مقدار رس خیلی کم است به پرسلان فریتی مشهور هستند. این نوع پرسلان در ایران از قرن پنجم- دوره‌ی سلجوقی تولید می‌شده و تا همین اواخر یعنی دوران قاجار رایج بوده است.

دوران طلایی این نوع پرسلان زمان سلجوقیان و صفویان بود. فریت از مواد اولیه‌ی سرامیک‌هاست که ابتدا ذوب شده سپس با دیگر مواد اولیه مخلوط شده و به عنوان جزیی از بدنه یا لعاب مورد استفاده قرار می‌گیرد.

تصویر توزیع عناصر در این نمونه (شکل ۱۶) نیز نشان می‌دهد که تراکم عناصر آهن و کبالت دو عنصر رنگ‌ساز در لایه‌ی میانی (زیر لایه‌ی لعاب)، و تراکم عناصر مولیبدن، پتاسیم و کلسیم در بدنه است.

طبق نتایج به‌دست آمده از بررسی‌های فوق، این سفال‌ها بدنه‌ی نسبتاً سفید و متراکم دارند که در ترکیب آن‌ها مقادیر کمی رس بکار رفته است. در صنعت سرامیک پرسلان فریتی در گروه پرسلان‌های نرم دارای چنین ویژگی‌هایی است. پرسلان‌های نرم، بدنه‌ی سفید، متراکم و کم و بیش نیمه‌شفاف دارند. انتساب صفت نرم برای این نوع پرسلان‌ها به علت درجه حرارت پایین‌تر پخت نهایی آن‌ها به نسبت پرسلان سخت است. بدنه‌ی این نوع فرآورده‌ها ابتدا در ۹۰۰



شکل ۱۶- توزیع عناصر در مقطع عرضی نمونه‌ی شماره ۲، تراکم دو عنصر آهن و کبالت در دو تصویر اول و دوم ردیف آخر از سمت چپ که در بخش میانی و رنگی لعاب است، مشاهده می‌شود.



همچنین تحقیقات دیگر نشان داده است که درصد عنصر آهن در پرسلان‌های دوران عباسی در عراق بالاتر از نمونه‌های پرسلان آبی و سفید چینی می‌باشد [۲۱]. علاوه بر این نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های دوران مختلف در چین نشان داده شده است که مقادیر آلومینیم در آن‌ها خیلی بیش‌تر از نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق بوده و ماده‌گذارآور لعاب آن‌ها اکسید کلسیم می‌باشد. همچنین این تحقیقات نشان داده است که برخی از کانی‌های کبالت مورد استفاده در پرسلان‌های چینی در دوران یوان و اوایل مینگ تاکنون در چین یافت نشده‌اند و احتمال می‌رود از ایران یا کشورهای دیگر وارد شده باشند. در این کانی‌ها نسبت اکسید آهن به اکسید کبالت بیش‌تر از نمونه‌های چینی است [۲۲، ۲۳، ۲۴].

همانطور که جدول نتایج نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد درصد آهن به نسبت کبالت در آن‌ها بیش‌تر و مشابه با کانی‌های معادن ایران یا به عبارت دیگر معادن غیر چینی هستند.

۴-۵- بررسی نتایج کانی‌شناسی و ژئوشیمی معدن خاک رس منطقه زنوز

معدن رس کائولن‌دار زنوز با مختصات 15° ، 48° و 48° طول شرقی و 33° ، 33° و 38° عرض شمالی در آذربایجان شرقی و در ۸۸ کیلومتری شمال غرب تبریز، ۱۸ کیلومتری شمال شرق مرند و ۴ کیلومتری جنوب دهکده زنوز قرار دارد. این کانسار تنها و بزرگ‌ترین ذخیره خاک رس کائولینیتی ایران می‌باشد [۲۵ و ۲۶]. علاوه بر کائولن (۳۵/۲٪) مقدار قابل ملاحظه‌ای کوارتز نهان بلورین (۵۹/۵٪)، کلسیت (۳٪) و سیلیکات‌های ورقه‌ای دیگر (۲٪)

در قرون هفدهم و هجدهم میلادی یعنی دوران صفویه ایران تولیدکننده و صادرکننده ظروف چینی یا پرسلان به اروپا بوده است [۱۶].

طبق تحقیقات صورت گرفته پرسلان‌های منطقه جنوب چین بیش‌تر ماهیت سیلیسی دارند و در شمال چین از کانی‌های رسی در ساخت بدنه‌ها استفاده می‌شده است. همچنین ساخت لعاب این پرسلان‌ها با استفاده از کربنات کلسیم و گاه مخلوط با خاکستر گیاه صورت می‌گرفته است [۱۷].

همچنین نتایج نشان می‌دهد که رنگدانه‌های به کار رفته در ساخت لعاب چینی‌های مورد مطالعه از عناصر کبالت، آهن و کروم می‌باشند. کبالت عنصری است که در تولید جوهر آبی به طور وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرد. جوهرهای آبی اساساً آلومینات کبالت یا سیلیکات کبالت هستند و معمولاً سیلیکات‌های کبالت رنگ آبی سرمه‌ای زیبایی را بوجود می‌آورد و رنگ حاصل از آلومینات‌های کبالت در مقایسه با سیلیکات‌های کبالت کم‌رنگ‌تر هستند [۱۸]. ترکیب کبالت، کروم و آهن نیز یکی از ترکیباتی است که می‌تواند رنگ خاکستری به وجود آورد. همچنین ته رنگ خاکستری زیبایی بر اساس ترکیب ساده اکسیدهای آهن و کروم ایجاد می‌شود [۱۹].

از سوی دیگر مطالعات صورت گرفته بر روی نمونه پرسلان‌های آبی و سفید چینی نشان داده است که پیگمنت آبی آن‌ها از ترکیب آلومینات کبالت ($CoAl_2O_4$) است [۲۰]. این درحالیست که با توجه به درصد آلومینیم و سیلیسیم در ترکیب رنگی نمونه‌های مورد مطالعه رنگدانه کبالت از نوع سیلیکاتی (سیلیکات کبالت) تشخیص داده می‌شود.



زیاد می‌کند. همچنین لعاب این پرسلان‌ها از نوع زیررنگی و قلیایی بوده و عناصر سازنده رنگدانه آبی آن‌ها کبالت و آهن و رنگ آبی روشن یا خاکستری در آن‌ها از عناصر کروم، کبالت و آهن است. بر اساس درصد بالای آهن در این رنگدانه‌ها همچنین درصد کم آلومینیم در آن‌ها می‌توان نتیجه گرفت که برخلاف نمونه‌های تولیدی در چین که جوهر رنگ آبی آلومینات کبالت است در این نمونه‌ها از نوع سیلیکات کبالت می‌باشد و بر این شاهد دیگری بر این ادعاست که این پرسلان‌ها در ایران ساخته شده‌اند. شکل و فرم نشان پشت یکی از این سفالینه‌ها که از نوع «نشان‌های ویژه‌ای» است که سفالگران دوره صفوی روی تولیدات کارگاه خود نقش می‌زده‌اند، مؤید این موضوع و قدمت آن‌ها است. انجام این مطالعات بر روی تعداد بیش‌تری از نمونه‌ها و مقایسه با نمونه‌های شاهد می‌تواند به نتیجه‌گیری قطعی در این خصوص کمک کند.

تشکر و قدردانی

شایسته است از همکاران پژوهشگر حفظ و مرمت آثار تاریخی - فرهنگی سرکار خانم مولود عظیمی مسئول بخش سالیابی و جناب آقای ایرج بهشتی مسئول بخش پتروگرافی جهت انجام آزمایشات لازم تشکر و قدردانی گردد.

در ترکیب کانی‌شناسی این معدن وجود دارند، همچنین اکسیدهای آهن در نواحی سطحی و پیریت (FeS) در ژرفای این معدن شناسایی شده است [۲۵]. نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های خاک این معدن در جدول ۳ خلاصه شده است. طبق آنالیز عنصری بدنه این سفالینه‌ها با روش EDX، درصد اکسید آلومینیم و سیلیسیم نمونه شماره ۱ به ترتیب عبارت است از: ۷/۵٪ و ۷۰٪ و نمونه شماره ۲، ۳/۶٪ و ۵۱٪. این نتایج نشان می‌دهد میزان سیلیس بدنه‌ها نسبت به آلومینیم آن‌ها مانند معدن خاک زنوز و در مقایسه با خاک‌های رس کائولینیتی چین خیلی کم‌تر می‌باشد. طبق تحقیقات انجام شده مقدار اکسید آلومینیم در بدنه‌های پرسلان در دوران مینگ و یوان بیش از ۱۹٪ است [۲۷].

۵- نتیجه‌گیری

طبق نتایج به‌دست آمده از این مطالعات سفالینه‌های مورد مطالعه مربوط به اواخر دوره صفوی (۱۰۵۸-۱۰۵۰ هجری شمسی) می‌باشند. بدنه‌های لعاب‌دار مذکور مشابه نوع پرسلان‌های نرم و فریتی می‌باشند. این نوع بدنه‌ها دارای کانی‌های رسی کم هستند. مطالعات کانی‌شناسی و ژئوشیمی خاک رس کائولینیتی زنوز که دارای مقادیر زیاد کوارتز است احتمال استفاده از خاک این منطقه برای ساخت این سفالینه‌ها را

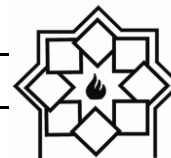
جدول ۳- نتایج تجزیه شیمیایی نمونه خاک‌های معدن زنوز با روش XRF [۲۵]

کد نمونه	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
ZK	۷۴/۸۱	۱۶/۰۲	۰/۲۸	<۰/۰۵	۰/۵۱	۰/۳۱	۰/۱۲	۰/۱۴	۶/۲۵
ZM	۷۰/۰۵	۱۸/۴۴	۰/۳۲	<۰/۰۵	۱/۴۵	۰/۱۵	۰/۱۴	<۰/۰۵	۸/۱۷
ZR	۶۱/۴۱	۲۶/۷۷	۰/۳۰	<۰/۰۵	۰/۵۶	۰/۰۸	۰/۰۹	<۰/۰۵	۱۰/۲۹



مراجع

- [۱۳] م. علی‌پور، "بررسی جایگاه سفالینه‌های آبی و سفید چین در هنر ایران"، فصلنامه تاریخ روابط خارجی، سال هفدهم و هجدهم، شماره ۶۸ و ۶۹ پاییز و زمستان، ۲۰۸-۱۷۳، ۱۳۹۵.
- [14] L. Golombek, R. B. Mason, P. Proctor, and E. Reilly, *Patters marks, Persian pottery in the first global age-The sixteenth and seventeenth centuries*, Brill, the Netherlands, 254-257, 2014.
- [15] L. Golombek, R. B. Mason, P. Proctor, and E. Reilly, *Patters marks, Persian pottery in the first global age-The sixteenth and seventeenth centuries*, Brill, the Netherlands, 252-253, 2014.
- [۱۶] ا. رحیمی؛ م. متین، تکنولوژی سرامیک‌های ظریف، شرکت سهامی انتشار، تهران. ۲۳-۱۹، ۱۳۸۲.
- [17] G., Yanyi, "Raw materials for making porcelain and the characteristic of porcelain wares in north and south China in ancient times", *Archaeometry*, 1987, 29[1] 3-19.
- [۱۸] ا. رحیمی؛ م. متین، تکنولوژی سرامیک‌های ظریف، شرکت سهامی انتشار، تهران. ۵۲۵، ۱۳۸۲.
- [۱۹] ا. رحیمی؛ م. متین، تکنولوژی سرامیک‌های ظریف، شرکت سهامی انتشار، تهران. ۵۳۱، ۱۳۸۲.
- [20] Y., Qu; J. Xu; X. Xi; H., Chengjie; J., Yang, "Microstructure characteristics of blue-and-white porcelain from the folk kiln of Ming and Qing Dynasties", *Ceramics International*, 2014, 40[6], 8783-8790.
- [21] N. Wood; M. S. Tite.; C. Doherty; B. Gilmore, "A technological examination of ninth-tenth century AD Abbasid blue-and-white ware from Iraq, and its comparison with eighth century AD Chinese blue-and-white sancai ware". *Archaeometry*. 2007, 49, 665 – 684.
- [22] H. S. Cheng; Z.Q. Zhang; H.N. Xia; J.C. Jiang; F.J. Yang, "Non-destructive analysis and appraisal of ancient Chinese porcelain by PIXE", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2002, B 190, 488–491.
- [23] C. Fischer, "Export Chinese blue-and-white porcelain to the Middle East", *Journal of Archaeological Science*, 2005, 32, 103–112.
- [۱] ب. عمرانی؛ م. امینیان، "گمانه‌زنی در میدان صاحب‌آباد و مجموعه حسن پادشاه"، مجله علمی- پژوهشی دانشکده ادبیات و علوم انسانی اصفهان، دوره دوم، شماره ۵۰، ۹۱-۱۱۸، ۱۳۸۶.
- [۲] ل. رفیعی، سفال ایرانی، تهران: یساولی، ۸۶، ۱۳۷۷.
- [۳] ل. رفیعی، سفال ایرانی، تهران: یساولی، ۸۵، ۱۳۷۷.
- [۴] ف. انصاری‌نیا، "برخورد سفالگران تبریز در تاثیرات سفال چین در دوره صفوی"، دو فصلنامه هنرهای صناعی اسلامی، سال اول، شماره ۱، پاییز و زمستان، ۳۸-۳۱، ۱۳۹۵.
- [۵] ن. سرمدی؛ م. ترکی باغدارانی، "تاملی در سفال آبی و سفید چین و ایران در اعصار مینگ و صفویه"، دو فصلنامه علمی- پژوهشی نقشمایه، سال سوم، شماره ششم، ۱۲۰-۱۱۱، ۱۳۸۹.
- [۶] ع. اکبری؛ ع. صادقی طاهری، "بررسی تطبیقی سفال‌های کرمان و مشهد در دوره صفوی و میزان تاثیر آن‌ها از هنر چینی"، فصلنامه علمی- پژوهشی نگره، شماره ۲۹، ۸۴، ۱۳۹۳.
- [۷] س. کامبخش فرد، سفال و سفال‌گری در ایران، تهران: ققنوس، ۴۷۳-۴۷۲، ۱۳۸۰.
- [۸] ش. کنبی، هنر و معماری صفویه، ترجمه: مزدا موحد، فرهنگستان هنر، تهران. ۱۷۵، ۱۳۸۵.
- [۹] ر. د. فریه، هنرهای ایران، ترجمه: پرویز مرزبان، روز فرزان، تهران، ۲۶۷، ۱۳۷۴.
- [10] R. Wen, A. M. Pollard, "The Pigments Applied to Islamic Minai Wares and the Correlation with Chinese Blue and White Porcelain", *Archaeometry*, 2016, 58 [1] 1-16.
- [11] H. Li, *Chinese Ceramics: The New Standard Guide*, New York: Rizzoli, 209, 1996.
- [۱۲] ف. دانشپورپرور، "یافته‌های ظروف چینی جزیره هرمز و نقش این جزیره در بازرگانی ایران و چین"، یادنامه گردهمایی باستان‌شناسی شوش، میراث فرهنگی، تهران، ۱۳۷۶.



- white porcelain: compositional analysis and sourcing using non-invasive portable XRF and reflectance spectroscopy”, *Journal of archaeological Science*, 2017 Volume 80, 14-26.
- [24] P. Yu, and J. M Miao, “Characterization of blue and white porcelains using the Mn/Fe ratio from EDXRF, with particular reference to porcelains of the Xuande period (1426 to 1435 A.D.)”. *Applied Radiation and Isotopes*, 1999, 51. 279-283.
- [۲۵] خ. ابراهیمی، "رس کائولینیتی زنوز، نگرشی بر خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و کاربردهای صنعتی"، *بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، دوره ۸ شماره ۲، ۱۵۰-۱۳۷، ۱۳۷۹.
- [۲۶] و. علیپور؛ ع. عابدینی، "رفتار عناصر اصلی، فرعی و جزئی (شامل عناصر نادر خاکی) در طی فرایندهای کائولینیتی شدن در کانسار زنوز، شمال شرق مرند، استان آذربایجان شرقی"، *مجله زمین‌شناسی اقتصادی*، شماره ۲، جلد ۳، ۲۴۹-۲۳۱، ۱۳۹۰.
- [27] M. S. Tite, “The impact of electron microscopy on ceramic studies”, *proceedings of the British Academy*, 1992, 77, 111-131.

Technical Features of Safavid White and Blue Glaze: Experimental Studies on the Samples Discovered from the Vault Related to Mosque-Madrassa of Sultan Hassan in Tabriz

Manijeh Hadian Dehkordi*, Behruz Omrani

Research Institute of Cultural Heritage and Tourism

* m.hadian@richt.ir

Abstract: The Nasriya complex (build up in 1478), also known as the Sultan Hassan Grand Mosque and the Mosque-Madrassa of Hassan Padshah, were destroyed due to earthquake in 1780, along with most of the historical monuments in Tabriz. Over archaeological speculations, two pieces of blue and white porcelain were discovered in this complex in 2006. As Tabriz was considered as an important commercial center in the Silk Road with respect to geographic position and plays a main role in extending relationships with Far East (East Asia), especially China, Chinese blue and white dishes were regarded as one of Chinese goods which were demanded by Iran and Tabriz. Therefore the authenticity and origin of two discovered potteries with respect to historic period and construction area were regarded as the main questions in the present study. In this regard, research on the samples carried out by using experimental methods such as thermoluminescence dating (TLD), scanning electron microscopy (FE-SEM/EDS) and petrography as well as comparing the motifs and symbols of these potteries with Chinese ones. The results indicated that the potteries under study belong to the late Safavid government (1640-1648). Based on petrography and elemental analysis of the samples to compare the Zonous Kaolinite located in the northwest of Tabriz indicated that the soil of this area was probably used to construct these potteries. Further, the glaze of these samples was under color and alkaline and their blue pigment involved cobalt and iron, while bright blue consisted of chromium, cobalt, and iron. Due to high percentage of iron and low percentage of aluminum in these pigments, the blue ink of these samples was related to cobalt silicate which was inconsistent with Chinese potteries in which cobalt aluminate leads to blue color. The shape of the mark which was drawn on the exterior of these potteries is the type of “character marks” drawn by the potters of Safavid era on the products of their workshop. The motif related to the pottery having the mark is blue and grey plant, animal, and geometric with high delicacy, while that of other pottery is dark and bright blue human motifs (narrative) with lower delicacy. These potteries were probably constructed in Safavid era and probably created in Tabriz. Studying further samples and comparing with control ones can help conclusive results.

Keywords: Sultan Hassan Grand Mosque, White and Blue Chinese, Safavid, Glaze, Porcelain.

تأثیر زمان پوشش‌دهی بر رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی ایجاد شده حاوی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ منیزیمی AZ31 در محلول شبیه‌ساز بدن

نوع مقاله: علمی پژوهشی

راضیه چهارمحالی^۱، آرش فتاح‌الحسینی^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

^۲ استاد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

*a.fattah@basu.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش، تأثیر زمان انجام فرآیند پوشش‌دهی بر ریزساختار و رفتار خوردگی آلیاژ منیزیمی AZ31 پوشش داده شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی مورد بررسی قرار گرفته است. به‌منظور این بررسی، الکترولیت پایه فسفاتی حاوی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت در زمان‌های مختلف ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی‌های سطح و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوی پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. خواص خوردگی پوشش‌ها در محیط شبیه‌ساز بدن توسط آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که با افزایش زمان پوشش‌دهی تا ۱۵ دقیقه اندازه تخلخل‌ها و ضخامت پوشش‌ها افزایش یافت. پوشش ایجاد شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه کم‌ترین درصد تخلخل را در بین نمونه‌ها داراست. همچنین نتایج نشان داد که پوشش ایجاد شده در ۱۰ دقیقه دارای کم‌ترین چگالی جریان خوردگی ($10^{-8} \times 2/33$ آمپر بر سانتی‌متر مربع) در بین نمونه‌ها بود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۰ مرداد ۱۴۰۰

پذیرش: ۲۵ مهر ۱۴۰۰

صفحه ۱۸ تا صفحه ۲۹

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شاپا الکترونیکی:

۳-۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

آلیاژ منیزیمی AZ31B،

اکسیداسیون الکترولیتی

پلاسمایی، رفتار خوردگی،

طیف‌سنجی امپدانس

الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون

پتانسیودینامیک.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.16.9

DOR:کد



۱- مقدمه

سرامیکی اکسیدی با ترکیبی پیچیده بر سطح فلز تشکیل می‌شود. مطالعات اخیر نشان داده است با استفاده از فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، پوشش نسبتاً ضخیم و متراکم بر روی زیر لایه‌ی منیزیم تشکیل می‌شود و می‌تواند خواص خوردگی آن را شدیداً بهبود بخشد [۱۸-۲۲].

همچنین با توجه به ماهیت فرآیند تشکیل و رشد پوشش، در اثر وقوع تخلیه‌های الکتریکی، سطح پوشش پس از اتمام فرآیند دارای حفرات بسیاری می‌شود که افزایش حفرات و بزرگ‌تر شدن آن‌ها می‌تواند تأثیر نامناسبی بر کیفیت پوشش گذاشته و منجر به تضعیف خواص پوشش در تماس با محیط‌های خورنده شود. از این رو رسیدن به یک حالت بهینه ضروری به نظر می‌رسد. با توجه به مبانی فیزیکی و شیمیایی فرآیند، پارامترهایی از قبیل چگالی جریان، مدت زمان فرآیند، چرخه‌ی کاری و ترکیبات الکترولیت بر روی خواص نهایی پوشش، بسیار تأثیرگذار می‌باشند [۲۳-۲۸]. در این میان، زمان انجام فرآیند پوشش‌دهی بر روی کیفیت و خواص پوشش بسیار تأثیرگذار است. در این پژوهش، به بررسی اثر زمان‌های مختلف پوشش‌دهی (۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه) در پوشش‌هایی حاوی نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت بر روی آلیاژ منیزیم پرداخته شده است که موجب تغییرات چشمگیری در ریزساختار و میزان تخلخل پوشش شده است و در ادامه رفتار خوردگی پوشش‌ها در محلول شبیه‌ساز بدن بررسی شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

جهت انجام فرآیند پوشش‌دهی از ورق آلیاژ منیزیمی AZ31B به ضخامت ۳ میلی‌متر و ابعاد ۲۰×۱۵ میلی‌متر استفاده شد. به منظور رفع آلودگی، سطح و لبه نمونه‌ها با

منیزیم و آلیاژهای آن از سبک‌ترین فلزات محسوب می‌شوند که نسبت استحکام به وزن بالای آن کاربرد آن‌ها را در صنایع حمل‌ونقل و هوافضا افزایش داده است. علاوه بر این، به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی خوب، زیست‌سازگاری و زیست‌تجزیه‌پذیری از آن‌ها به‌طور وسیعی در صنایع پزشکی استفاده می‌شود [۱-۵]. اما مشکل اصلی منیزیم و آلیاژهای آن، نرخ خوردگی بالا در بدن است که استفاده از آن‌ها را محدود می‌سازد لذا محافظت از آن‌ها در محیط‌های خورنده، به‌ویژه در محیط‌های درون تنی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۶-۹]. استفاده از عملیات سطحی راهکار مؤثری جهت کنترل خوردگی آلیاژهای پایه منیزیم به شمار می‌رود. تاکنون از عملیات سطحی مختلفی جهت کنترل خوردگی این مواد استفاده شده است. این عملیات شامل پوشش‌های تبدیلی، آبکاری، آندایزینگ، رسوب فیزیکی و شیمیایی بخار می‌باشند [۱۰-۱۲]. یکی از محبوب‌ترین روش‌های مورد استفاده برای عملیات سطحی منیزیم و آلیاژهای آن فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی است. این فرآیند نشأت گرفته از فرآیند آندایزینگ معمولی است. در این روش همانند روش آندایزینگ از اعمال اختلاف پتانسیل متغیر بین آند و کاتد استفاده می‌شود. اما در این روش با افزایش اختلاف پتانسیل بین آند و کاتد و رسیدن آن به مقادیر ولتاژ شکست، تخلیه‌های الکتریکی بر سطح آند رخ می‌دهد [۱۳-۱۷]. گرمای زیاد آزاد شده در محل‌های تخلیه الکتریکی، یونیزه شدن محلول به همراه ذوب زیرلایه را در پی دارد و در نهایت با انجام زنجیره‌ای از واکنش‌های الکتروشیمیایی و ترموشیمیایی در اتمسفر پلاسما، پوشش



پوشش و دارای پوشش در محلول شبیه‌ساز بدن^۱ انجام شده است. در آزمون‌های الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات میکرو اتولب به روش سه الکترودی استفاده شد. سیم نقره در محلول اشباع نقره/کلرید نقره (Ag/AgCl) به‌عنوان الکتروود مرجع و میله پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی و نمونه‌های مورد آزمایش به‌عنوان الکتروود کاری مورد استفاده قرار گرفتند. ابتدا نمونه‌ها برای رسیدن به حالت پایدار تحت شرایط پتانسیل مدار باز به مدت ۳۰ دقیقه در محلول خوردگی قرار داده شدند. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه طول موج ± 10 میلی‌ولت انجام شد. برای بررسی ریزساختار و ضخامت پوشش‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FEI ESEM QUANTA200) استفاده شد. برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌ها از نرم افزار Image J استفاده شد. همچنین برای محاسبه درصد و اندازه تخلخل‌های پوشش از نرم‌افزار MIP استفاده شد. در این بررسی از الگوی پراش پرتو ایکس به‌دست آمده به روش Grazing توسط پراش‌دهنده Philips PW1730 در زاویه پراش ۲۰ تا ۸۰ درجه جهت تعیین فازهای موجود در نمونه‌ها استفاده شد. در این روش اشعه ایکس با زاویه ۴ درجه به نمونه برخورد می‌کند که این زاویه در طول آنالیز ثابت خواهد ماند و تنها آشکارساز دستگاه عملیات اسکن را انجام می‌دهد. با توجه به زاویه کم برخورد اشعه به نمونه، عمق نفوذ اشعه در نمونه کم‌تر خواهد شد و اطلاعات مفیدی از لایه مورد نظر را در اختیار قرار خواهد داد. جهت تحلیل نتایج از نرم‌افزار Xpert HighScore استفاده شد.

^۱Simulated body fluid (SBF)

سنباده‌هایی به ترتیب از شماره‌های ۲۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ صیقل داده شدند. پس از سنباده‌زنی، نمونه‌ها با آب مقطر شسته و در نهایت با جریان هوای سرد خشک شدند. در این فرآیند قطعه نقش آند و ظرف حاوی الکترولیت که از جنس فولاد زنگ‌نزن بود نقش کاتد را ایفا کردند. جهت انجام فرآیند پوشش‌دهی از منبع تغذیه مدل (IPS) PM 700/7 استفاده شد. الکترولیت مورد استفاده در این فرآیند ترکیبی از ۵ گرم بر لیتر فسفات سدیم ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)، ۳ گرم بر لیتر پتاسیم هیدروکسید (KOH) و ۱۵ گرم بر لیتر نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت (HA) بود. نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت مورد استفاده در این پژوهش به روش رسوب شیمیایی تر انجام شده است. ذرات به‌طور عمده ساختار شبه‌کروی دارند و اندازه آن‌ها ۱۶۵ نانومتر محاسبه شده است. مراحل سنتز نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت و نتایج حاصل از آن در پژوهشی به‌طور کامل شرح داده شده است [۲۹]. شرایط انجام پوشش‌دهی نمونه‌ها در زمان‌های مختلف در جدول ۱ مشخص شده است.

جدول ۱- شرایط پوشش‌دهی نمونه‌ها در فرآیند

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی

نمونه	زمان (دقیقه)	فرکانس (هرتز)	چرخه کاری (درصد)	چگالی جریان (آمپر)
t 5	۵	۱۰۰۰	۵۰	۱
t 10	۱۰	۱۰۰۰	۵۰	۱
t 15	۱۵	۱۰۰۰	۵۰	۱

آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی روی آلیاژ منیزیم AZ31B بدون



۳- نتایج و بحث

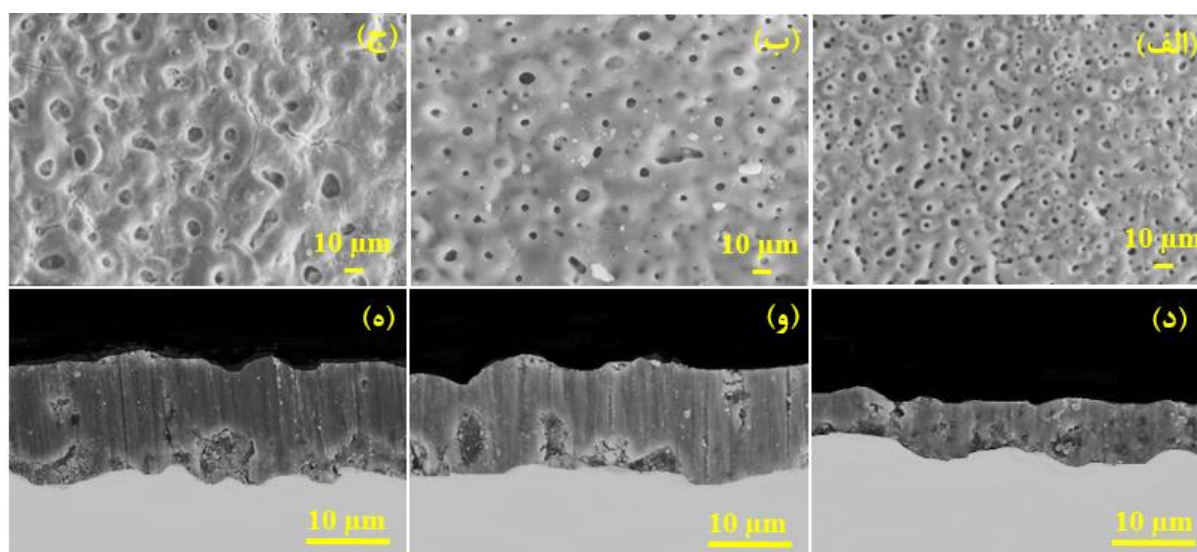
۳-۱- ریزساختار سطح و سطح مقطع پوشش‌ها

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های مختلف (۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه) در شکل ۱ الف- ج آورده شده است. مشخصه اصلی پوشش ایجاد شده توسط فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، بعد از شکست دی‌الکتریک، حفره‌هایی است که از خروج حباب‌های پلازما از کانال‌های تخلیه و انفجار آن‌ها روی سطح پوشش به وجود می‌آیند. می‌توان فرآیند پوشش‌دهی به این روش را به سه مرحله تقسیم کرد. در مرحله اول کانال‌های تخلیه به دلیل شکست دی‌الکتریک تشکیل می‌شوند و عناصر آلیاژی از زیرلایه به داخل این کانال‌ها کشیده می‌شوند. در ادامه عناصر آلیاژی با یون‌های داخل الکترولیت واکنش داده و اکسید می‌شوند. و در نهایت، مواد اکسید شده به سطح پوشش رفته و توسط الکترولیت سرد می‌شوند. در واقع این کانال‌های تخلیه هستند که مسؤل

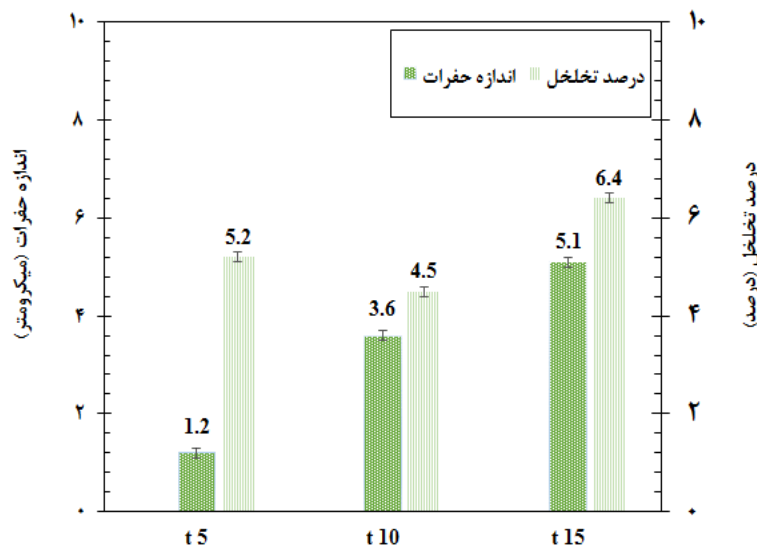
ساختار متخلخل هستند [۳۰-۳۲].

شکل ۲ نمودار ستونی مربوط به مقادیر درصد تخلخل و اندازه تخلخل‌ها در زمان‌های مختلف پوشش‌دهی را نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان فرآیند از ۵ تا ۱۵ دقیقه اندازه تخلخل‌ها افزایش می‌یابد زیرا با افزایش زمان پوشش‌دهی و افزایش ضخامت پوشش محل‌های مناسب برای ایجاد زیر تخلیه کاهش می‌یابد. تحت این شرایط جریان آندی برای عبور از پوششی با ضخامت بیش تر و رسیدن به زیرلایه نیازمند انرژی بالاتری است به همین دلیل تعداد ریزتخلیه‌ها کاهش اما میانگین اندازه آن‌ها افزایش می‌یابد. نمونه پوشش داده شده در ۱۵ دقیقه به علت اندازه تخلخل‌های بزرگ‌تر، درصد تخلخل بیش‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح در زمان‌های مختلف پوشش‌دهی (الف) ۵، (ب) ۱۰ و (ج) ۱۵ دقیقه.



شکل ۲- نمودار ستونی مربوط به اندازه و درصد تخلخل پوشش‌های ایجاد شده در زمان‌های مختلف.

دمای بالا راحت‌تر می‌توانند از کانال‌های تخلیه خارج شوند و روی سطح رسوب کنند و تشکیل پوشش اکسیدی ضخیم تر دهند.

۳-۲- بررسی ترکیب فازی پوشش

الگوی پراش پرتو ایکس به روش Grazing از پوشش ایجاد شده در زمان ۱۰ دقیقه در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف الگوی پراش پرتو ایکس به روش Grazing بعد از عملیات پوشش‌دهی نشان‌دهنده تشکیل فازهایی در پوشش است. وجود پیک‌های فاز MgO بیانگر ذوب شدن زیرلایه و اکسید شدن آن است. در ساختار بلورهای پوشش علاوه بر فاز بلورهای MgO مقداری فاز $Mg_3(PO_4)_2$ نیز شناسایی گردید. وجود فاز $Mg_3(PO_4)_2$ حاکی از واکنش بین آنیون‌های حاصل از نمک فسفاتی با کاتیون حاصل از انحلال زیرلایه است. در اثر اعمال میدان الکتریکی قوی بین آند و کاتد، آنیون‌های PO_4^{3-} موجود در الکترولیت به سمت آند حرکت کرده و از طریق کانال‌های تخلیه با کاتیون

نمونه پوشش داده در ۵ دقیقه اگرچه دارای اندازه تخلخل‌های کوچک‌تری نسبت به نمونه پوشش داده‌شده در ۱۰ دقیقه است اما تعداد تخلخل‌های آن بیش‌تر است لذا نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه کم‌ترین درصد تخلخل را دارد.

شکل ۱ د- تصاویر سطح مقطع پوشش‌های ایجاد شده در زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. پیوستگی مناسبی بین همه پوشش‌ها و زیرلایه وجود دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان پوشش‌دهی ضخامت پوشش‌های سرامیکی افزایش می‌یابد. در مدت زمان ۵ دقیقه پوششی با میانگین ضخامت ۱۰/۵ میکرومتر به دست آمد با افزایش زمان پوشش‌دهی میانگین ضخامت نهایی برای پوشش ایجاد شده در مدت زمان‌های ۱۰ و ۱۵ دقیقه به ترتیب برابر با ۱۷/۵ و ۲۰/۳ میکرومتر است. این افزایش ضخامت به دلیل افزایش ولتاژ جرقه‌زنی در زمان‌های بالاتر است. ولتاژ جرقه‌زنی بالاتر منجر به ایجاد جرقه‌هایی با انرژی بالاتر و در نتیجه تولید مواد مذاب می‌شود. این مواد مذاب تحت

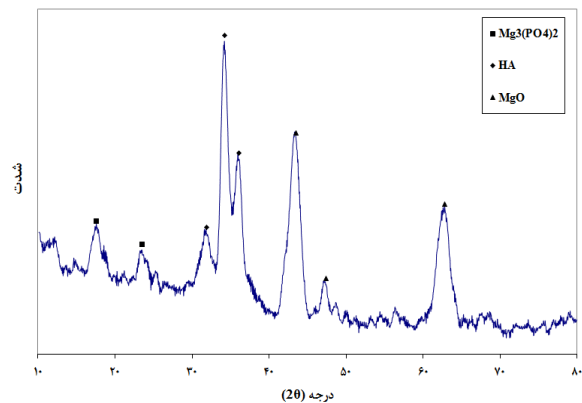


۴- رفتار خوردگی نمونه‌ها

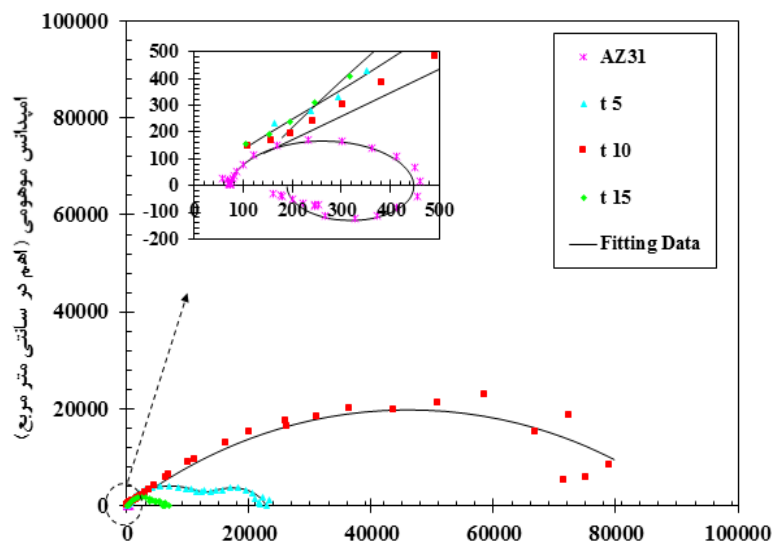
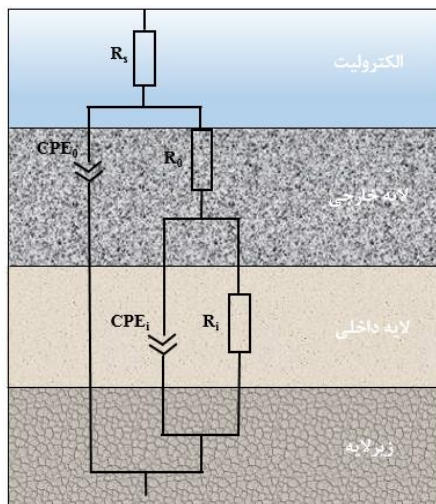
۴-۱- آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

شکل ۴- الف منحنی‌های نایکویست حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. این نمودارها، قسمت حقیقی امپدانس بر قسمت موهومی آن پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول SBF رسم شده است. نمودار نایکویست (۴- الف) نشان می‌دهد، که نمونه بدون پوشش دارای رفتار القایی است زیرا لایه اکسید منیزیم تشکیل شده به علت مقاومت به خوردگی کم محلول خوردنده از آن عبور کرده و به زیرلایه رسیده و باعث بروز رفتار القایی می‌شود. منحنی‌های نایکویست برای نمونه‌های پوشش داده شده دارای دو نیم‌حلقه خازنی هستند.

های Mg^{2+} وارد واکنش شده و از این طریق منجر به ایجاد فاز $Mg_3(PO_4)_2$ در ساختار بلوره‌ای پوشش می‌شود. پیک هیدروکسی آپاتیت نشان‌دهنده ورود خنثی نانوذرات به داخل پوشش است این نانوذرات بدون تغییر در ترکیب شیمیایی به داخل پوشش راه یافتند.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس به روش Grazing در مدت زمان ۱۰ دقیقه پوشش‌دهی.



امپدانس حقیقی (اهم در سانتی متر مربع)

شکل ۴- منحنی (الف) نایکویست آلیاژ AZ31B و نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های مختلف، (ب) مدار الکتریکی معادل

به منظور مدل‌سازی رفتار خوردگی پوشش‌ها



در مقابل خوردگی ایفا کرد. نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه دارای بیش‌ترین مقاومت لایه داخلی (۷۶ کیلو اهم سانتی‌متر مربع) و مقاومت لایه خارجی (۶۷/۷ کیلو اهم سانتی‌متر مربع) و در نتیجه بهترین رفتار خوردگی بود. کم‌ترین مقاومت لایه داخلی و خارجی نیز برای نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۵ دقیقه مشاهده شد.

۴-۲- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های بدون پوشش و دارای پوشش در محلول شبیه‌ساز بدن در شکل ۵ نشان داده شده است. چگالی جریان خوردگی با استفاده از روش برون‌یابی تافل به‌دست آمد که با استفاده از این روش می‌توان مقاومت پلاریزاسیون را دقیقاً اندازه‌گیری کرد. با اعمال پوشش‌های سرامیکی روی آلیاژ AZ31B، منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به همه پوشش‌ها نسبت به زیرلایه به سمت پتانسیل منفی‌تر و چگالی جریان خوردگی کم‌تر انتقال یافتند. این نشان می‌دهد که با اعمال پوشش سرامیکی تمایل ترمودینامیکی برای وقوع پدیده خوردگی افزایش یافت، درحالی که سینتیک خوردگی کاهش یافت.

اطلاعات الکتروشیمیایی استخراج‌شده از شکل ۵ نظیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) در جدول ۳ ارائه شده‌اند. هر سه نمونه دارای پوشش، مقاومت به خوردگی بیش‌تری در مقایسه با نمونه بدون پوشش داشتند. این امر نشان می‌دهد که فرآیند پوشش‌دهی به‌طور قابل توجهی باعث افزایش مقاومت به خوردگی زیرلایه شد. نتایج نشان داد که نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه کم‌ترین چگالی جریان

حلقه ایجاد شده در فرکانس‌های بالا مربوط به لایه متخلخل خارجی و در فرکانس‌های پایین مربوط به لایه محافظ داخلی است [۳۳-۳۶]. با مقایسه قطر حلقه‌ها در نمودارهای نایکویست ارائه شده می‌توان مشاهده کرد که نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه بیش‌ترین مقاومت لایه داخلی و خارجی را نسبت به دو نمونه دیگر دارد. برای پردازش داده‌های امپدانس از مدار الکتریکی معادل شکل ۴-ب استفاده شد. در این مدار معادل، R_s مقاومت محلول بین سطح پوشش و الکتروود مرجع، R_{inner} و Q_{inner} به ترتیب مربوط به مقاومت به خوردگی و عنصر فازی ثابت لایه فشرده داخلی و Router و Q_{outer} به ترتیب مربوط به مقاومت به خوردگی و عنصر فازی ثابت لایه متخلخل خارجی بودند. مقادیر المان‌های به‌دست‌آمده در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- پارامترهای امپدانس به‌دست‌آمده از مدار معادل

نمونه	R_{inner} ($k\Omega cm^2$)	R_{outer} ($k\Omega cm^2$)
AZ31B	-	۰/۴۲
t 5	۲۰/۵	۱۵
t 10	۷۶	۶۷/۷
t 15	۶	۲

جدول ۲ نتایج حاصل از مدل‌سازی داده‌های به‌دست‌آمده از طیف‌سنجی امپدانس توسط مدار معادل شکل ۴-ب را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که مقاومت خوردگی آلیاژ AZ31B با اعمال پوشش افزایش یافت. مقدار مقاومت لایه داخلی (R_{inner}) برای همه پوشش‌ها بسیار بزرگ‌تر از مقاومت لایه خارجی (Router) بود. این موضوع نشان داد که لایه متراکم داخلی نقش مهم‌تری در محافظت پوشش‌ها

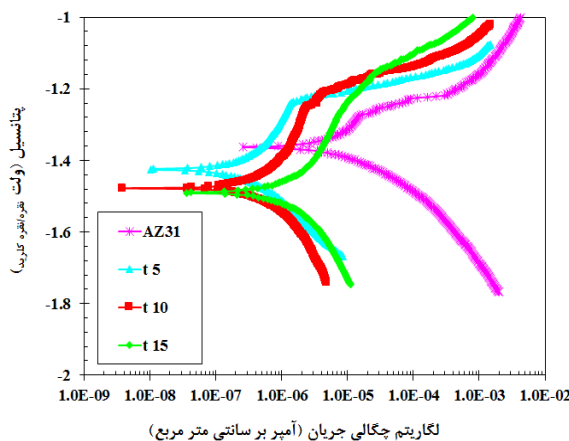


پلاسمایی به طور مؤثری رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31B را بهبود می‌بخشد. بنابراین پوشش ایجاد شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه دارای کم‌ترین چگالی جریان خوردگی (10^{-8}) \times ۲/۳۳ آمپر بر سانتی‌متر مربع) بود. با در نظرگیری نتایج حاصل از همه‌ی آزمایش‌های صورت گرفته مشخص شد که ضخامت تأثیر زیادی در رفتار خوردگی پوشش‌ها ندارد و عامل تعیین‌کننده درصد تخلخل پوشش است.

مراجع

- [1] N. Sezer, Z. Evis, S. M. Kayhan, A. Tahmasebifar, and M. Koç, "Review of magnesium-based biomaterials and their applications," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 6, no. 1, pp. 23–43, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jma.2018.02.003.
- [2] C. Prins, "Engineering Applications of Artificial Intelligence Two memetic algorithms for heterogeneous fleet vehicle routing problems," *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, vol. 22, no. 6, pp. 916–928, 2009, doi: 10.1016/j.engappai.2008.10.006.
- [3] Y. Yang, X. Xiong, J. Chen, X. Peng, D. Chen, and F. Pan, "Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 9, no. 3, pp. 705–747, May 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.04.001.
- [4] Y. Yang et al., "Mg bone implant: Features, developments and perspectives," *Materials & Design*, vol. 185, p. 108259, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2019.108259.
- [5] L. Hou et al., "In vitro and in vivo studies on biodegradable magnesium alloy," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 24, no. 5, pp. 466–471, 2014, doi: 10.1016/j.pnsc.2014.09.002.
- [6] S. Feliu and I. Llorente, "Corrosion product layers on magnesium alloys

خوردگی (10^{-8}) \times ۲/۳۳ آمپر بر سانتی‌متر مربع) و در نتیجه بیش‌ترین مقاومت به خوردگی بود.



شکل ۵- نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌ها در محلول شبیه‌ساز بدن بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری.

جدول ۳- پارامترهای پلاریزاسیون حاصل از منحنی‌های

پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

نمونه	i_{corr} ($A\ cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)
AZ31B	$8/23 \times 10^{-6}$	-۱/۳۶
t 5	$4/35 \times 10^{-8}$	-۱/۴۱
t 10	$2/33 \times 10^{-8}$	-۱/۴۹
t 15	$9/81 \times 10^{-8}$	-۱/۵۰

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر زمان پوشش‌دهی بر خواص خوردگی پوشش‌های ایجاد شده روی آلیاژ منیزیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پوشش ایجاد شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه دارای متراکم‌ترین ساختار با کم‌ترین درصد تخلخل (۴/۵ درصد) بود. همچنین اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی



- and K. Babaei, "Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review," *Journal of Magnesium and Alloys*, May 2020, doi: 10.1016/j.jma.2020.05.001.
- [14] S. Fatimah, M. P. Kamil, D. I. Han, W. Al-Zoubi, and Y. G. Ko, "Development of anti-corrosive coating on AZ31 Mg alloy subjected to plasma electrolytic oxidation at sub-zero temperature," *Journal of Magnesium and Alloys*, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.07.013.
- [15] N. Nashrah, S. H. Baek, and Y. G. Ko, "Nucleation and growth behavior of coating film on Mg–Al–Zn alloy with different surface topographies via plasma electrolytic oxidation," *Journal of Magnesium and Alloys*, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.06.009.
- [16] T. Wu, C. Blawert, X. Lu, M. Serdechnova, and M. L. Zheludkevich, "Difference in formation of plasma electrolytic oxidation coatings on MgLi alloy in comparison with pure Mg," *Journal of Magnesium and Alloys*, May 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.03.017.
- [17] A. Fattah-alhosseini, M. Molaei, M. Nouri, and K. Babaei, "Antibacterial activity of bioceramic coatings on Mg and its alloys created by plasma electrolytic oxidation (PEO): A review," *Journal of Magnesium and Alloys*, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.05.020.
- [18] Z. Li et al., "Creating high-performance bi-functional composite coatings on magnesium–lithium alloy through electrochemical surface engineering with highly enhanced corrosion and wear protection," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 818, p. 153341, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153341.
- [19] J. Chen, Y. Zhang, M. Ibrahim, I. P. Etim, L. Tan, and K. Yang, "In vitro degradation and antibacterial property of a copper-containing micro-arc oxidation AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability," *Applied Surface Science*, vol. 347, pp. 736–746, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.04.189.
- [7] R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, and K. Babaei, "Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review," *Journal of Magnesium and Alloys*, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jma.2020.07.004.
- [8] M. S. P, R. K, and S. N. TSN, "Controlling the rate of degradation of Mg using magnesium fluoride and magnesium fluoride-magnesium phosphate duplex coatings," *Journal of Magnesium and Alloys*, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.06.005.
- [9] X. Li, X. Liu, S. Wu, K. W. K. Yeung, Y. Zheng, and P. K. Chu, "Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface," *Acta Biomaterialia*, vol. 45, pp. 2–30, 2016, doi: 10.1016/j.actbio.2016.09.005.
- [10] S. Pommiers, J. Frayret, A. Castetbon, and M. Potin-Gautier, "Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys," *Corrosion Science*, vol. 84, pp. 135–146, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2014.03.021.
- [11] T. S. N. Sankara Narayanan, I. S. Park, and M. H. Lee, "Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges," *Progress in Materials Science*, vol. 60, no. 1, pp. 1–71, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.08.002.
- [12] M. Ali et al., "Surface modification and cytotoxicity of Mg-based bio-alloys: An overview of recent advances," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 825, p. 154140, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154140.
- [13] A. Fattah-alhosseini, R. Chaharmahali,



- 185, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.02.006.
- [26] R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, M. Nouri, and K. Babaei, "Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: a review," *Applied Surface Science Advances*, vol. 6, p. 100131, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100131.
- [27] T. Monetta, P. Parnian, and A. Acquesta, "Recent advances in the control of the degradation rate of PEO treated magnesium and its alloys for biomedical applications," *Metals*, vol. 10, no. 7, pp. 1–18, 2020, doi: 10.3390/met10070907.
- [28] Z. Shahri, S. R. Allahkaram, R. Soltani, and H. Jafari, "Optimization of plasma electrolyte oxidation process parameters for corrosion resistance of Mg alloy," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 8, no. 2, pp. 431–440, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jma.2018.10.001.
- [29] R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, and H. Esfahani, "Increasing the in-vitro corrosion resistance of AZ31B-Mg alloy via coating with hydroxyapatite using plasma electrolytic oxidation," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 8, no. 1, pp. 39–49, 2020, doi: 10.1080/21870764.2019.1698143.
- [30] G. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, P. Hamghalam, and N. Valizade, "Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 5, no. 1, pp. 74–132, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jma.2017.02.004.
- [31] M. Toorani and M. Aliofkhazraei, "Review of electrochemical properties of hybrid coating systems on Mg with plasma electrolytic oxidation process as pretreatment," *Surfaces and Interfaces*, vol. 14, pp. 262–295, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.surfin.2019.01.004.
- [32] S. Farshid and M. Kharaziha, "Micro and nano-enabled approaches to improve the performance of plasma electrolytic coating on Mg-2Zn-1Gd-0.5Zr alloy," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 179, no. March, pp. 77–86, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfb.2019.03.023.
- [20] W. Yu et al., "Novel fluoridated hydroxyapatite/MAO composite coating on AZ31B magnesium alloy for biomedical application," *Applied Surface Science*, vol. 464, no. September 2018, pp. 708–715, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.148.
- [21] M. Molaei, K. Babaei, and A. Fattah-alhosseini, "Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes: A review," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 9, no. 4, pp. 1164–1186, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jma.2020.11.016.
- [22] T. W. Clyne and S. C. Troughton, "A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals," *International Materials Reviews*, vol. 64, no. 3, pp. 127–162, 2019, doi: 10.1080/09506608.2018.1466492.
- [23] F. Chen, Y. Zhang, and Y. Zhang, "Effect of Graphene on Micro-Structure and Properties of MAO Coating Prepared on Mg-Li Alloy," vol. 12, pp. 6081–6091, 2017, doi: 10.20964/2017.07.59.
- [24] Y. Gu, S. Bandopadhyay, C. F. Chen, Y. Guo, and C. Ning, "Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 543, pp. 109–117, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.07.130.
- [25] X. Lu, C. Blawert, M. Mohedano, N. Scharnagl, M. L. Zheludkevich, and K. U. Kainer, "Influence of electrical parameters on particle uptake during plasma electrolytic oxidation processing of AM50 Mg alloy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 289, pp. 179–



- oxidation coated magnesium alloys,” *Journal of Magnesium and Alloys*, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jma.2020.11.004.
- [33] G. Rapheal, S. Kumar, N. Scharnagl, and C. Blawert, “Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 289, pp. 150–164, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.01.033.
- [34] R. Chaharmahali, k. Babaei, and A. Fattah-alhosseini, “Corrosion Behavior of Calcium-Phosphorus Coatings on AZ31B Mg Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation in Hank’s Balanced Salt Solution,” *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, vol. 11, no. 6, pp. 703–714, 2019.
- [35] H. Tang, T. Wu, H. Wang, X. Jian, and Y. Wu, “Corrosion behavior of HA containing ceramic coated magnesium alloy in Hank’s solution,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 698, pp. 643–653, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.168.
- [36] J. Yang, X. Lu, C. Blawert, S. Di, and M. L. Zheludkevich, “Microstructure and corrosion behavior of Ca/P coatings prepared on magnesium by plasma electrolytic oxidation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 319, pp. 359–369, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.04.001.

Effect of Coating Time on the Corrosion Behavior of Ceramic Coatings Containing Hydroxyapatite Nanoparticles by Plasma Electrolytic Oxidation Method on AZ31 Mg Alloy in Simulated Body Fluid

Razieh Chaharmahali¹, Arash Fattah-Alhosseini^{2,*}

¹ Ph.D Student, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

² Professor, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

* a.fattah@basu.ac.ir

Abstract: In this study, the effect of coating time on the microstructure and corrosion behavior of AZ31 Mg alloy coated by plasma electrolytic oxidation (PEO) method has been investigated. For this purpose, phosphate-based electrolyte containing hydroxyapatite nanoparticles was used at different times of 5, 10 and 15 minutes. The surface properties and chemical composition of the coatings were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) pattern. The corrosion properties of coatings in the simulated body fluid have been studied by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy tests. The results of this study showed that with increasing the coating time to 15 minutes, the size of the pores and the thickness of the coatings increased. The coating created in 10 minutes has the lowest percentage of porosity among the samples. The results also showed that the coating created in 10 minutes had the lowest corrosion current density (2.33×10^{-8} A/cm²) among the samples.

Keywords: AZ31 Mg alloy, plasma electrolytic oxidation (PEO), corrosion behavior, electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization.

بررسی تاثیر ترکیب شیمیایی پریفورم بر روی سنتز مکس فاز نانولایه Ti₃SiC₂ با استفاده از فرآیند مذاب‌خورانی واکنشی (RMI)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سید علی حسینی‌زاده^{۱*}، حمیدرضا بهاروندی^۲، حمزه فراتی‌راد^۳، ناصر احسانی^۴

^۱فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

^۲دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

^۳استادیار سازمان انرژی اتمی

^۴استاد تمام دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

*ali.hosseini.2540@gmail.com

چکیده:

قطعات بالک Ti₃SiC₂ با استفاده از رخنه‌دهی مذاب Si به داخل پریفورم‌های متخلخلی با ترکیب‌های مختلف سنتز شد. ترکیب اولیه پریفورم‌ها بر اساس فرمول‌های TiC، 2TiC/Ti، 3TiC/0.3Si، 3Ti/2C(carbon active) و 3Ti/2C(graphite) تهیه شد و با روش پرس سرد به صورت قرص درآمد. شمش‌های Si به میزان سه برابر مقدار استوکیومتری وزن شد و برای انجام فرآیند مذاب‌خورانی بر روی قرص‌ها قرار داده شد. فرآیند مذاب‌خورانی در دمای ۱۵۰۰°C و به مدت ۱ ساعت در خلا ۱۰^{-۴} torr انجام شد. آنالیز فازی و مشاهده مورفولوژی به ترتیب توسط XRD و FE-SEM انجام شد و مشاهده گردید که بهترین نتیجه مربوط به نمونه‌ای با ترکیب پریفورم 3TiC/0.3Si بوده و در مقابل نمونه‌هایی با ترکیب پریفورم 3Ti/2C دارای مقدار زیادی ناخالصی هستند. همچنین مشخص شد که اندازه میانگین نانولایه‌های مشاهده شده با آنالیز FE-SEM برابر با ۳۸/۵۸ nm است که در محدوده نانو قرار دارد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ مهر ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۲ آذر ۱۳۹۹

صفحه ۳۰ تا صفحه ۴۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۳۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

مذاب‌خورانی واکنشی، پریفورم متخلخل، بالک Ti₃SiC₂، ترکیب شیمیایی پریفورم، سرامیک‌های نانولایه.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2

مکس‌فازهاست که دارای خواص منحصر به فردی می‌باشد.

این ماده خواص سرامیک‌ها و فلزات را همزمان دارا می‌باشد

[۱]. Ti₃SiC₂ مانند فلزات دارای رسانایی الکتریکی و حرارتی

کاربرد سه‌تایی Ti₃SiC₂ یکی از معروف‌ترین اعضای خانواده

۱- مقدمه



است. از مزیت‌های این روش هزینه پایین، سرعت بالا، سادگی فرآیند، دمای کاری نسبتاً پایین، قابلیت ساخت قطعات با ابعاد بزرگ و اشکال پیچیده و نزدیک به ابعاد نهایی می‌باشد [۶، ۱۰، ۱۳، ۲۴، ۲۵]. در این روش مذاب یک فلز به داخل یک پریفورم سرامیکی متخلخل نفوذ کرده و با آن واکنش می‌دهد و قطعه بالک ساخته می‌شود [۱۰، ۱۳، ۲۴]. یکی از پارامترهای مهمی که بر روی درصد خلوص و چگالی قطعه نهایی تأثیرگذار است ترکیب پریفورمی است که برای فرآیند مذاب‌خورانی انتخاب می‌شود. پژوهشگران متعددی بر روی سنتز مکس‌فاز Ti_3SiC_2 بالک نانولایه با استفاده از روش RMI مطالعه کرده‌اند که هر کدام از ترکیبات مختلفی برای پریفورم‌های خود استفاده کرده‌اند، اما فقدان بزرگی که وجود دارد این است که هیچ‌گاه مقایسه جامعی میان این ترکیبات انجام نشده است تا مشخص گردد که کدام ترکیب منجر به بیش‌ترین خلوص مکس و چگالی می‌شود، بلکه این ترکیبات قبلاً یا به صورت تکی برای سنتز مکس‌فاز Ti_3SiC_2 مورد استفاده قرار گرفته‌اند و یا به صورت دو به دو با یکدیگر مقایسه شده‌اند، اما به طور کلی هرگز مشخص نشده بود که کدام ترکیب بیش‌ترین راندمان را خواهد داشت. به عنوان مثال فن [۱۷، ۲۴] و همکارانش از ترکیبات TiC و TiC/C ، لو [۶] و همکارانش از پریفورم $2TiC/Ti_xSi$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)، لیم [۱۰] و همکارانش از ترکیبات TiC و TiC ، شان [۲۵] و همکارانش از ترکیب TiC/Ti ، هوانگ [۴] و همکارانش از پریفورم TiC_x ، نان [۲] و همکارانش و فراتی‌راد [۱۵، ۲۶] و همکارانش نیز از پریفورم TiC برای سنتز بالک Ti_3SiC_2 استفاده کردند.

بالا (به ترتیب $1m^{-1} \Omega^{-1} \times 10^6$ و $4/5 \times 10^6$ و $43 \text{ } \mu m^{-1} k^{-1}$) [۱، ۲]، مقاومت در برابر شوک حرارتی خوب [۳]، قابلیت ماشین‌کاری خوب و بدون نیاز به خنک‌کاری و روان‌کاری [۴]، سختی پایین (سختی ویکرز ۴ GPa) [۵، ۶] و تحمل آسیب فوق‌العاده [۷، ۸] بوده و مانند سرامیک‌ها دارای مقاومت به اکسیداسیون بسیار عالی در دماهای بالا (بیش از $1273^\circ K$) [۹]، استحکام دما بالای خوب [۴، ۱۰]، مدول یانگ بالا (322 GPa) [۱۱، ۱۲]، نقطه ذوب بالا [۱۳]، چگالی پایین ($4/52 \text{ g/cm}^3$) [۱۴]، استحکام بالا (استحکام خمشی 475 MPa) [۲، ۱۳]، مقاومت در برابر خزش [۱۵] و ضریب اصطکاک بسیار پایین (μ کم‌تر از 0.05 در جهت صفحات قاعده) [۱۶] می‌باشد، که می‌توان علت این خواص منحصر به فرد را در ساختار نانولایه‌ای آن جستجو کرد [۱۰، ۱۲، ۱۵]. در شبکه کریستالی Ti_3SiC_2 ، دو صفحه از اکتاهدرال Ti_6C که در لبه‌ها با یکدیگر اشتراک دارند، توسط صفحات فشرده سیلیکون از یکدیگر جدا شده‌اند و ساختار نانولایه‌ای را تشکیل داده‌اند [۱۷].

تاکنون روش‌های متعددی برای ساخت مکس‌فاز Ti_3SiC_2 گسترش پیدا کرده است مانند رسوب شیمیایی بخار (CVD) [۱۸]، پرس داغ (HP) [۱۹، ۲۰]، پرس ایزواستاتیک داغ (HIP) [۲۱] و سینتر پلاسمای جرقه‌ای (SPS) [۲۲، ۲۳]. با این حال همچنان نیاز به یک روش با قابلیت ساخت قطعات بالک با اشکال پیچیده و نزدیک به ابعاد نهایی احساس می‌شود [۱۳، ۲۴]. مذاب‌خورانی واکنشی (RMI) یکی از روش‌هایی است که در سال‌های اخیر گسترش پیدا کرده

^۱ Reactive Melt Infiltration



تمامی پریفورم‌های قابل استفاده در سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 با روش RMI است تا برای اولین بار مشخص گردد که کدام ترکیب از راندمان بالاتری برخوردار است.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از پودر TiC (با خلوص ۹۹٪ و اندازه میانگین ۳-۵ μm)، پودر Ti (با خلوص ۹۹٪ و اندازه میانگین کم‌تر از ۴۰ μm)، پودر Si (۹۹٪ و ۳-۵ μm)، پودر گرافیت (۹۹٪ و کم‌تر از ۱۰۰ μm)، پودر کربن اکتیو (۹۹٪ و ۲-۵ μm) و شمش Si با خلوص ۹۹٪ (تمامی پودرها از محصولات شرکت مرک^۱ آلمان بوده است). این پودرها برای تهیه پنج ترکیب مختلف بر اساس نسبت‌های مولی TiC ، $2TiC/Ti$ ، $3TiC/0.3Si$ ، $3Ti/2C(carbon active)$ و $3Ti/2C(graphite)$ توزین شدند. سپس به منظور تضمین یکنواختی به مدت ۱۵ دقیقه در آسیاب سیاره‌ای به صورت تر همراه با اتانول در محیط آرگون مخلوط شدند. سرعت آسیاب ۱۸۰ rpm، گلوله‌ها از جنس زیرکونیا، ظرف آسیاب از جنس کاربید تنگستن و نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ انتخاب شد. سپس پودرها به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰°C در درون خشک‌کن قرار داده شد تا الکل موجود در آنها حذف شود. به منظور گراندوله کردن، پودرها از درون الک با مش ۴۵ عبور داده شدند. سپس پودرها تحت فشار ۸۰ MPa به صورت سرد پرس شدند تا قرص‌هایی با $\phi = 16 mm$ و ارتفاع ۵ mm به دست آید.

سپس نمونه‌ها در درون یک بوتله گرافیتی قرار داده شد و

هدف از این پژوهش تعیین بهترین ترکیب پریفورم می‌باشد تا به بیش‌ترین درصد مکس و بالاترین چگالی منجر شود. بدین منظور سعی شد تا مقایسه‌ای میان بهترین ترکیبات مورد استفاده توسط سایر محققین انجام شود. بنابراین از ترکیبات TiC ، $2TiC/Ti$ ، $3TiC/0.3Si$ و $3Ti/2C$ استفاده شد. کربن مورد استفاده در ترکیب $3Ti/2C$ از دو طریق تامین شد تا تاثیر آنها مشخص گردد، که یکی کربن اکتیو و دیگری گرافیت بود. یکی از موارد مهم برای بهینه‌سازی و کنترل شرایط فرآیند، شناخت مسیرهای واکنش برای هر ترکیب پریفورم می‌باشد. بدین منظور در این مقاله مسیرهای واکنش به طور کامل تشریح و برای هر نمونه به صورت مجزا بررسی خواهد شد. در این پژوهش از هر چیزی که منجر به تولید کربن در ترکیب می‌شد اجتناب شد تا از تولید ناخالصی SiC جلوگیری به عمل آید، مانند استفاده از چسب (PVA) و یا پریفورمی حاوی TiC و C (پریفورم TiC/C)، زیرا پیش‌بینی می‌شد که کربن اضافه شده به جای شرکت در واکنش تولید Ti_3SiC_2 ، با مذاب Si وارد واکنش شده و SiC تولید کند [۲۷، ۲۸]. البته ما در این پژوهش تنها به دنبال یافتن بهترین ترکیب پریفورم از میان ترکیب‌های مورد استفاده بودیم و در این آزمایشات سایر پارامترهایی که برخی از آنها نیز به شدت بر روی درصد مکس و چگالی تاثیرگذار هستند بهینه نیستند و در پژوهش‌های بعدی به مطالعه آنها خواهیم پرداخت. بنابراین پایین بودن درصد مکس و چگالی نمونه‌ها فقط به همین دلیل بوده و پس از مشخص شدن بهترین ترکیب در این مقاله، با بهینه شدن سایر پارامترهای تاثیرگذار، درصد خلوص مکس فاز و چگالی می‌تواند افزایش پیدا کند. بنابراین هدف این پژوهش بررسی

^۱ Merck



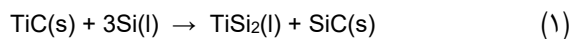
۲- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین ترکیب بهینه پریفورم برای سنتز مکس

فاز Ti_3SiC_2

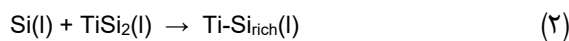
نتایج پراش اشعه ایکس نمونه‌های C1 تا C5 در شکل ۱ ارائه شده است. شکل ۲ نیز نمودار تغییرات درصد فازهای این نمونه‌ها که از آزمون ریتویلد به دست آمده را نشان می‌دهد. واکنش‌های زیر نیز مربوط به مکانیزم‌های تشکیل Ti_3SiC_2 در فرآیند مذاب‌خورانی واکنشی است (روش غیرمستقیم) که توسط فن [۲۴] و همکارانش پیشنهاد شد. در اینجا برای بررسی و اثبات فعل و انفعالات رخ داده در هر کدام از نمونه‌های C1 تا C5 و نیز برای درک هر چه بهتر آن‌ها از این واکنش‌ها استفاده شد.

در این روش فرض شد که در ابتدا TiC جامد با مذاب Si واکنش داده و $TiSi_2$ تشکیل می‌شود (واکنش ۱) [۲۴].

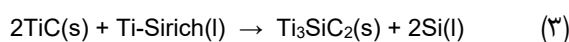


سپس به دلیل دمای بالای مذاب‌خورانی، $TiSi_2$ به وجود آمده از واکنش ۱ درون مذاب Si حل شده و یوتکتیک

$Ti-Si_{rich}$ را به وجود می‌آورد (واکنش ۲) [۲۴، ۱۷].



و در نهایت یوتکتیک $Ti-Si_{rich}$ تولید شده از واکنش ۲ با TiC جامد واکنش داده و فاز Ti_3SiC_2 جامد و Si مذاب تولید می‌شود (واکنش ۳) که این Si می‌تواند دوباره به چرخه واکنش‌ها بازگردد [۲۴].



با توجه به شکل ۱- الف که مربوط به پریفورم TiC است، مشاهده می‌شود که علاوه بر فاز Ti_3SiC_2 مقدار زیادی فاز

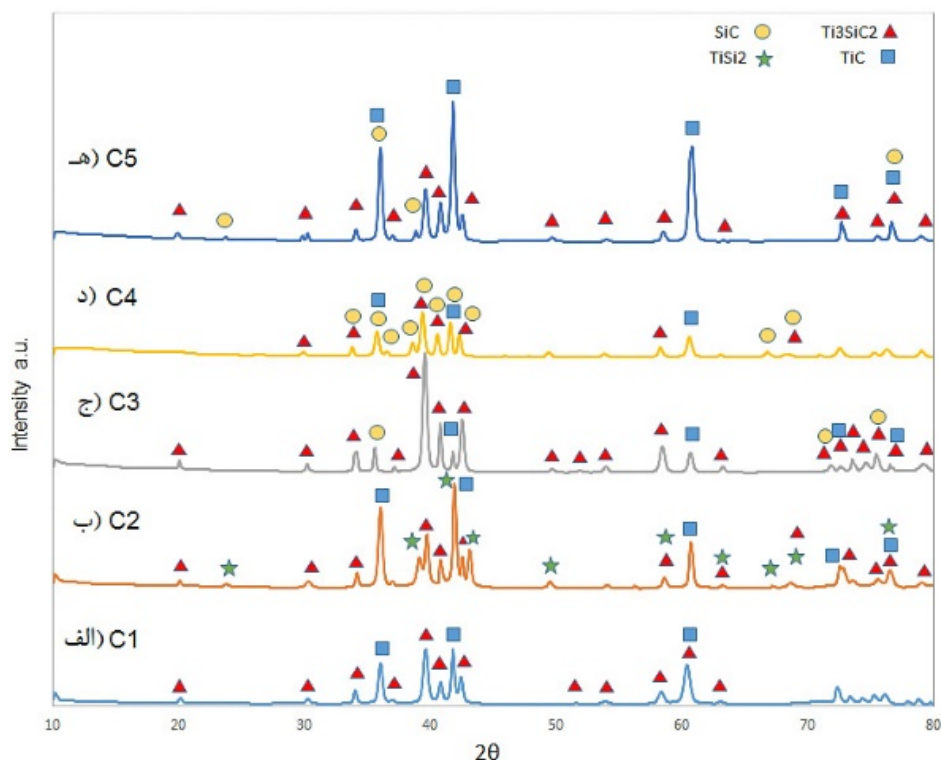
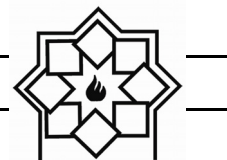
TiC نیز در نمونه وجود دارد.

شمش‌های Si به میزان سه برابر مقدار استوکیومتری وزن شد و بر روی قرص‌ها قرار داده شد و به منظور انجام فرآیند مذاب‌خورانی به کوره تیوبی آلومینایی با خلا 10^{-4} torr منتقل شد. ابتدا نمونه‌ها با نرخ گرمایش $10^\circ C/min$ تا دمای $1400^\circ C$ گرم شدند و سپس از $1400^\circ C$ تا $1500^\circ C$ با نرخ $3^\circ C/min$ گرم شدند و پس از رسیدن به دمای $1500^\circ C$ به مدت یک ساعت در این دما نگه داشته شدند و در نهایت در درون کوره تا دمای اتاق سرد شدند. بنابراین همانطور که مشاهده می‌شود همه شرایط آزمایش به جز ترکیب پریفورم برای همه نمونه‌ها یکسان است.

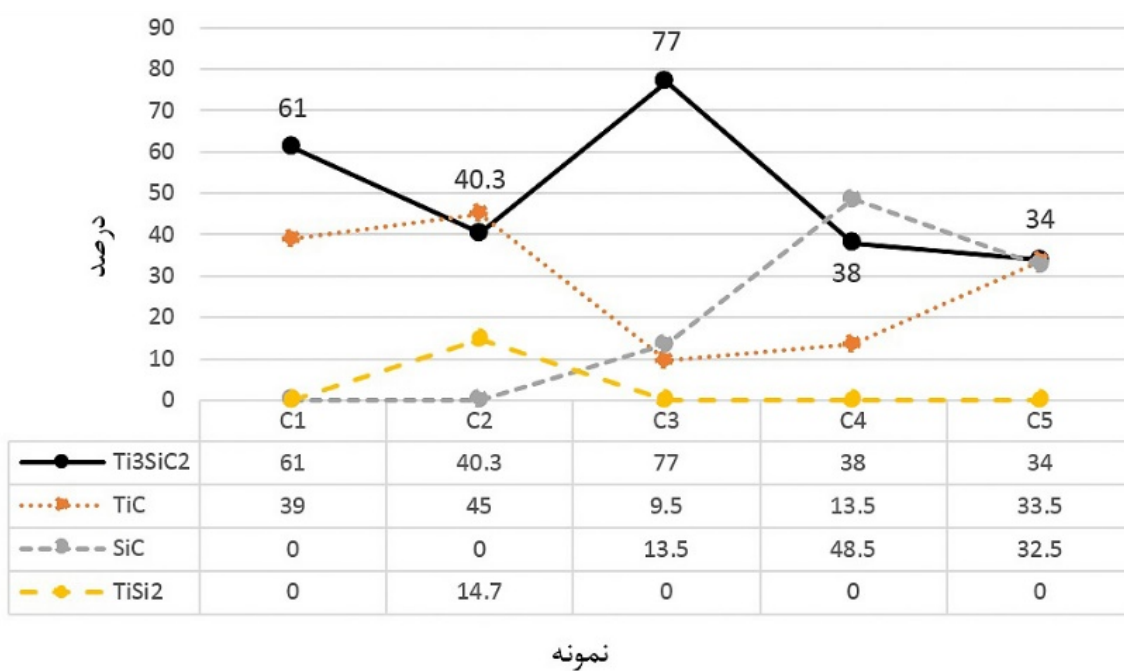
به این ترتیب نمونه‌هایی با ترکیب TiC ، TiC/Ti ، $3Ti/2C$ (graphite) و $3Ti/2C$ (carbon active)، $3TiC/0.3Si$ به ترتیب تحت عنوان C1، C2، C3، C4 و C5 نامگذاری شدند.

مشخصه‌یابی

چگالی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. آنالیز فازی نمونه‌ها به وسیله تفرق اشعه X (XRD، فیلیپس PW1730) با اشعه $Cu-K\alpha$ در بازه $2\theta=10^\circ-80^\circ$ شناسایی شد و برای محاسبه درصد فازها از روش ریتویلد استفاده شد. آنالیز سختی‌سنجی با استفاده از روش ویکرز و بر اساس استاندارد ASTM C1327 و با استفاده از دستگاه koopa-SPA انجام شد که بار اعمالی $0.5/5$ kg و زمان توقف ۱۰ S بود. مورفولوژی و ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) (مدل MIRA3 TESCAN-XMU) مشاهده شد.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نمونه‌هایی با پیش‌سازهای الف (TiC، ب) TiC/Ti، ج) $3TiC/0.3Si$ ، د) Ti/C (کربن اکتیو) و هـ) Ti/C (گرافیت).



شکل ۲- نمودار تغییرات درصد فازی نمونه‌های C1 تا C5.

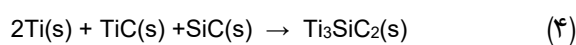


جامد- جامد ۴، وارد یک واکنش جامد- مایع با Si مذاب شده و $TiSi_2$ تولید کند. علت باقی ماندن TiC در ترکیب نیز احتمالاً به این دلیل است که بخش اعظم Si صرف واکنش با Ti شده و سیستم برای انجام واکنش ۱ با کمبود Si مواجه شده و مقدار زیادی TiC در ترکیب باقی مانده است. علت باقی ماندن $TiSi_2$ که یک فاز میانی بوده و باید صرف تولید Ti_3SiC_2 شود نیز به دلیل کمبود Si و عدم انجام واکنش ۲ است که دو مشکل را در پی خواهد داشت، اول اینکه ناخالصی $TiSi_2$ به صورت واکنش نکرده در ترکیب باقی مانده و خلوص قطعه را کاهش می‌دهد و دوم اینکه در اثر فقدان یوتکتیک Ti-Si_{rich} و واکنش ۳ انجام نشده و Ti_3SiC_2 تولید نمی‌شود. در آنالیز XRD مربوط به این نمونه نیز فاز SiC مشاهده نشده که احتمالاً به دلیل کم‌تر بودن مقدار آن از حد شناسایی آنالیز XRD است، زیرا بر اساس واکنش ۱ باید مقداری SiC تولید شود، البته ممکن است مقداری از این SiC تولید شده در واکنش ۴ مصرف شده باشد.

با توجه به شکل ۱-ج و مقایسه آن با شکل ۱-الف و همچنین بر اساس شکل ۲ مشاهده می‌شود که با اضافه کردن ۰/۳ مول Si به TiC مقدار فاز Ti_3SiC_2 بیش‌تر شده و مقدار فاز TiC به میزان زیادی کاهش یافته و در عین حال مقداری SiC نیز در نمونه به وجود آمده است. این اتفاق می‌تواند دو دلیل داشته باشد، اول اینکه که کمبود Si در حین مذاب‌خورانی از طریق Si اضافه‌شده به پریفورم جبران شده است و دوم اینکه، می‌توان بدین صورت فرض کرد که چون Si اضافه‌شده به ترکیب به صورت یکنواخت در کل پریفورم پخش شده و به راحتی در کنار همه پودرهای TiC حضور دارد، می‌تواند شروع‌کننده واکنش ۱ و جوانه‌زنی $TiSi_2$ باشد.

این اتفاق می‌تواند ناشی از دو دلیل باشد: اول اینکه مقدار زیادی از Si تبخیر شده و سیستم با کمبود مواجه شده و در نتیجه Si کافی برای مصرف همه TiC از طریق واکنش ۱ وجود نداشته است، و دلیل دوم که دلیل محتمل‌تری نیز می‌باشد این است که در اثر واکنش سریع میان مذاب Si و پریفورم TiC، مقدار زیادی محصول تولید شده و مسیرهای واکنش بسته شده [۶، ۲۹] و در نتیجه مقدار زیادی TiC به صورت واکنش نکرده در ترکیب باقی مانده است. به طور کلی، مذاب‌خورانی واکنشی (RMI) یک فرآیند رقابتی واکنش- نفوذ است، واکنش منجر به تشکیل فاز جامد می‌شود که به عنوان یک مانع در فرآیند مذاب‌خورانی عمل می‌کند و ریزساختار کاملاً چگال به معنای یک عملکرد مذاب‌خورانی خوب میان مذاب و پریفورم است [۲۴]. البته در این نمونه احتمال حضور مقدار کمی فاز SiC که حاصل از واکنش ۱ می‌باشد نیز در این نمونه وجود دارد که چون مقدار آن کم‌تر از حد شناسایی XRD بوده در آنالیز مشاهده نشده است [۲۴].

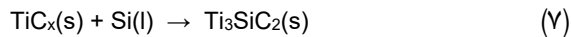
شان [۲۵] و همکارانش نیز پیشنهاد کردند اگر از ابتدا Ti به ترکیب اضافه شده باشد، یعنی ترکیب پریفورم حاوی TiC/Ti باشد واکنش ۴ انجام شده و Ti_3SiC_2 تولید می‌شود.



با توجه به شکل ۱-ب و مقایسه آن با شکل ۱-الف، مشاهده می‌شود که با اضافه کردن Ti به TiC، علاوه بر کاهش شدت پیک‌های Ti_3SiC_2 و افزایش شدت پیک‌های TiC، پیک‌های مربوط به فاز $TiSi_2$ نیز در نمونه ظاهر شده است. ظهور مقدار زیادی فاز $TiSi_2$ در نمونه احتمالاً به این دلیل است که Ti تمایل دارد به جای شرکت در واکنش



نیز برای نمونه‌هایی با ترکیب پریفورم Ti/C واکنش‌های زیر را پیشنهاد کردند.



در این نمونه‌ها، در ابتدا و به محض گرمایش به دمای مذاب خورانی، Ti و C عنصری با یکدیگر واکنش داده و TiC_x تشکیل می‌شود (واکنش ۶) و سپس TiC_x تولید شده با Si (واکنش ۷) و/یا یوتکتیک Ti-Si (واکنش ۸) واکنش داده و Ti_3SiC_2 تولید می‌کند. مشخص شده است که تنها چیزی در حدود ۴۰٪ mol از Ti موجود در پریفورم در تشکیل TiC_x شرکت می‌کند و بقیه Ti و C صرف ایجاد فازهای میانی و ناخالصی می‌شود و Ti_3SiC_2 تنها از طریق TiC_x تولید می‌شود؛ از طرفی فازهای میانی تشکیل شده، در اثر واکنش میان TiC_x و مذاب Si به وجود نمی‌آیند، بلکه در اثر واکنش مستقیم میان Ti و C عنصری با مذاب Si نفوذ داده شده به وجود می‌آیند [۲۵، ۱۰]. با توجه به شکل ۱-د و ه مشاهده می‌شود که دو نمونه سنتز شده با پریفورم Ti/C دارای مقدار زیادی ناخالصی TiC و SiC هستند و به طور کلی نمونه‌های مناسبی نیستند، زیرا همان‌طور که اشاره شد، در این نمونه‌ها، برای تشکیل Ti_3SiC_2 باید راه طولانی‌تری طی شود و همچنین شرایط برای تولید ناخالصی‌های مختلف مهیا است. از طرفی، با مقایسه الگوهای XRD موجود در دو شکل ۱-د و ه و نیز با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌شود که نمونه‌ای که کربن آن از طریق کربن اکتیو تامین شده نسبت به نمونه حاوی گرافیت دارای SiC بیش‌تری است که به دلیل خاصیت واکنش‌پذیری بیش‌تر کربن اکتیو نسبت به گرافیت است،

سپس Si نفوذ کرده از طریق شمش، علاوه بر شرکت در واکنش ۱ و افزایش مقدار $TiSi_2$ ، واکنش ۲ را نیز شروع کرده که در پی آن $TiSi_2$ در مذاب Si حل شده و یوتکتیک Ti-Si_{rich} را به وجود می‌آورد که بر اساس واکنش ۳ یک فاز حیاتی برای تولید Ti_3SiC_2 به حساب می‌آید؛ بنابراین وجود مقدار کمی Si در ترکیب اولیه می‌تواند مفید باشد و شرایط را برای تشکیل بیش‌تر فاز Ti_3SiC_2 فراهم سازد [۱۷، ۲۴]. در واقع، در فرآیند تشکیل Ti_3SiC_2 ، اهمیت ظهور یوتکتیک Ti-Si، به دلیل افزایش نرخ واکنش است، یعنی در حین مذاب‌خورانی، حل شدن $TiSi_2$ در درون مذاب Si منجر به تسریع نرخ نفوذ و عملکرد تماسی بهتر میان ذرات اولیه و $TiSi_2$ تشکیل شده می‌شود و در نهایت واکنش تسریع می‌شود [۲۴]، بنابراین، Si اضافه شده به ترکیب پریفورم توانسته به این امر کمک کند. از طرفی، در صورت وجود کربن در سیستم، واکنش ۵ اتفاق می‌افتد و SiC تولید می‌شود، که این کربن می‌تواند از ابتدا به ترکیب اضافه شده باشد و یا اینکه ناشی از کربن قالب باشد [۱۷، ۲۴].

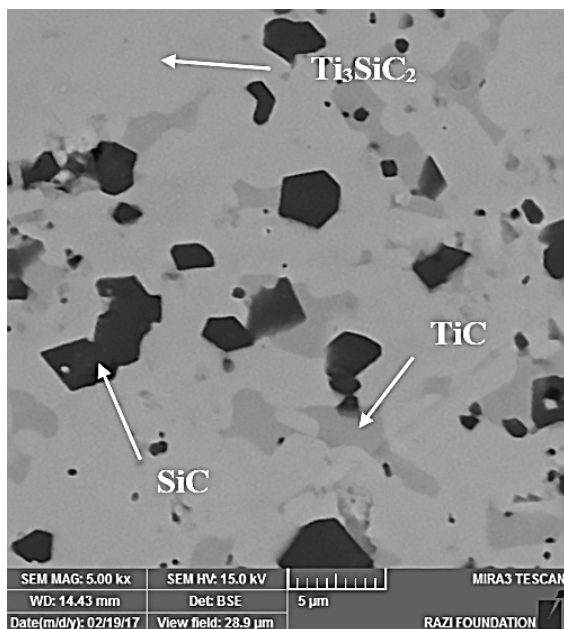


با بررسی و مقایسه ΔG دو واکنش ۱ و ۵ با استفاده از نرم افزارهای HSC و Factsage [۲۷، ۲۸] مشخص شد که در محدوده دمای $۱۵۰۰^{\circ}C$ که محدوده دمایی این پژوهش می‌باشد، ΔG این دو واکنش تقریباً در یک محدوده قرار داشته و در نتیجه هر دو واکنش شانس یکسانی برای انجام شدن دارند. یعنی Si تمایل یکسانی برای واکنش با TiC و C دارد و بنابراین در صورت وجود کربن در سیستم احتمال تولید ناخالصی SiC زیاد خواهد بود و به همین دلیل در این پژوهش از ورود کربن به سیستم جلوگیری شد.

لیم [۱۰، ۲۵] و همکارانش و شان [۱۰، ۲۵] و همکارانش

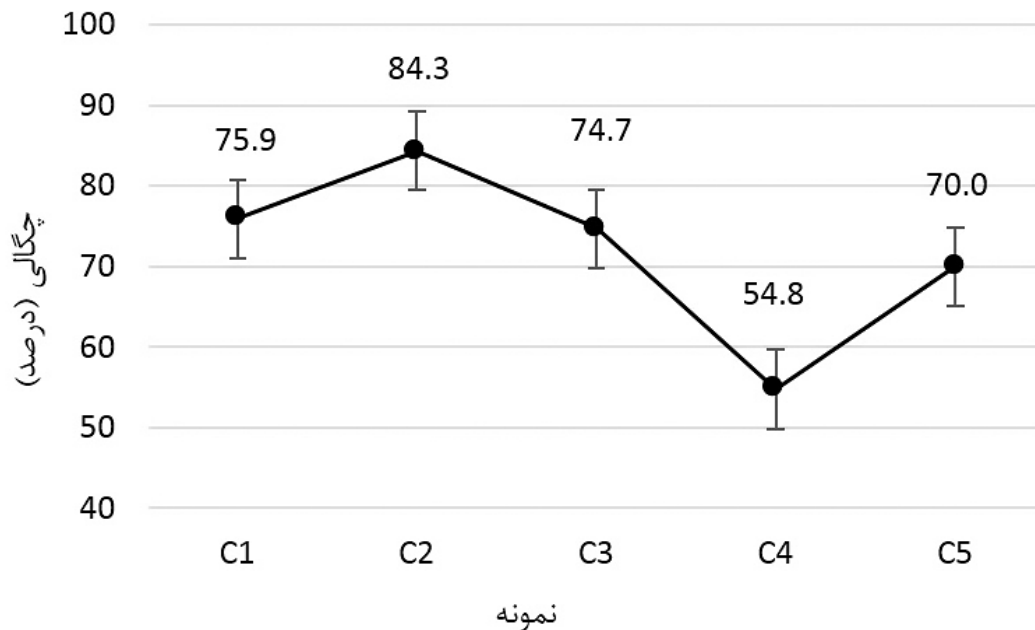


در نتیجه بیش تر از گرافیت با Si وارد واکنش شده است. به هر حال به نظر می‌رسد که استفاده از پریفورم Ti/C برای سنتز Ti_3SiC_2 انتخاب مناسبی نیست زیرا مقدار فاز Ti_3SiC_2 در هر دو نمونه پایین است. در نتیجه، با مقایسه همه نمونه های سنتز شده در این پژوهش و با توجه به آنالیز پراش اشعه ایکس و آزمون ریتویلد مشخص شد که نمونه ای با ترکیب پریفورم $3TiC/0.3Si$ بیش ترین راندمان را از نظر مقدار فاز Ti_3SiC_2 سنتز شده دارا است. شکل ۲ نمودار تغییرات درصد فازی در نمونه های C1 تا C5 که از آزمون ریتویلد به دست آمده را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود نمونه C3 با ۷۷٪ دارای بیش ترین مقدار Ti_3SiC_2 است. البته درصد مکس فاز سنتز شده علاوه بر ترکیب اولیه به سایر پارامترهای مذاب‌خورانی نیز وابستگی مستقیم دارد و برای افزایش درصد آن باید سایر پارامترها نیز با دقت مورد بررسی قرار بگیرند. شکل ۳ تصویر الکترون برگشتی میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نمونه C3 را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود این تصویر با نتایج XRD (شکل ۱- ج) به خوبی مطابقت دارد و دارای سه فاز است که فاز روشن Ti_3SiC_2 ، فاز خاکستری TiC و فاز تیره SiC است. همان طور که مشاهده می‌شود فاز غالب یا به عبارتی فاز زمینه Ti_3SiC_2 بوده و فازهای TiC و SiC در درون آن پخش شده‌اند. شکل ۴ تغییرات چگالی نسبی نمونه های C1 تا C5 را نشان می‌دهد. چگالی نسبی از تقسیم دانسیته ظاهری به دانسیته تتوری، به صورت درصد، به دست می‌آید و نشان دهنده میزان تراکم و تخلخل موجود در نمونه است. همان طور که مشاهده می‌شود در بین این ۵ نمونه بیشترین چگالی نسبی مربوط به نمونه C2 با ترکیب



شکل ۳- تصویر الکترون برگشتی (FE-SEM) نمونه C3 که با ترکیب پیش‌ساز $3TiC/0.3Si$ زمان آسیاب ۱۵ دقیقه، فشار پرس ۸۰ MPa و ۳ برابر مقدار استوکیومتری شمش Si سنتز شده است.

چگالی بسیار پایین نمونه C4 به دلیل ترک‌های سطحی زیاد در این نمونه است که در واقع می‌توان گفت این نمونه فاقد اعتبار است، اما به منظور کامل بودن نمودارهای ارائه شده در این بخش، چگالی این نمونه نیز گزارش شده است. در واقع استحکام خام نمونه‌های تهیه شده با کربن اکتیو پایین بود و پس از مذاب‌خورانی، نمونه‌هایی با ترک‌های زیاد به دست آمد که حتی با تکرار آزمایش نیز شرایط بهتری حاصل نشد. نمونه C3 با ترکیب $3TiC/0.3Si$ که به عنوان ترکیب بهینه در این پژوهش شناخته شده بود دارای چگالی نسبی ۷۴٪ درصد است.



شکل ۴- نمودار تغییرات چگالی نسبی نمونه‌های C1 تا C5.

میزان تخلخل‌های موجود در نمونه از مفهوم چگالی نسبی استفاده شده است. در واقع وجود تخلخل‌های زیاد در درون نمونه باعث کاهش مقاومت قطعه در مقابل جسم فرورونده می‌شود. شکل ۵- ب تغییرات سختی در مقایسه با تغییرات چگالی نسبی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود به‌جز نمونه C4، تغییرات چگالی و سختی در سایر نمونه‌ها باهم مطابقت دارد؛ یعنی با افزایش چگالی نسبی، سختی نیز افزایش یافته، زیرا تراکم نمونه افزایش یافته است. در مورد نمونه C4 نیز به دلیل آنکه افت شدید چگالی ناشی از ترک‌های موجود در آن بوده و به‌صورت یکنواخت در کل نمونه پخش نشده و سختی از نقاطی گرفته شده که فاقد ترک بوده، در نتیجه بر روی سختی تأثیری نداشته است.

۳-۲- ساختار نانولایه‌ای مکس فاز Ti_3SiC_2

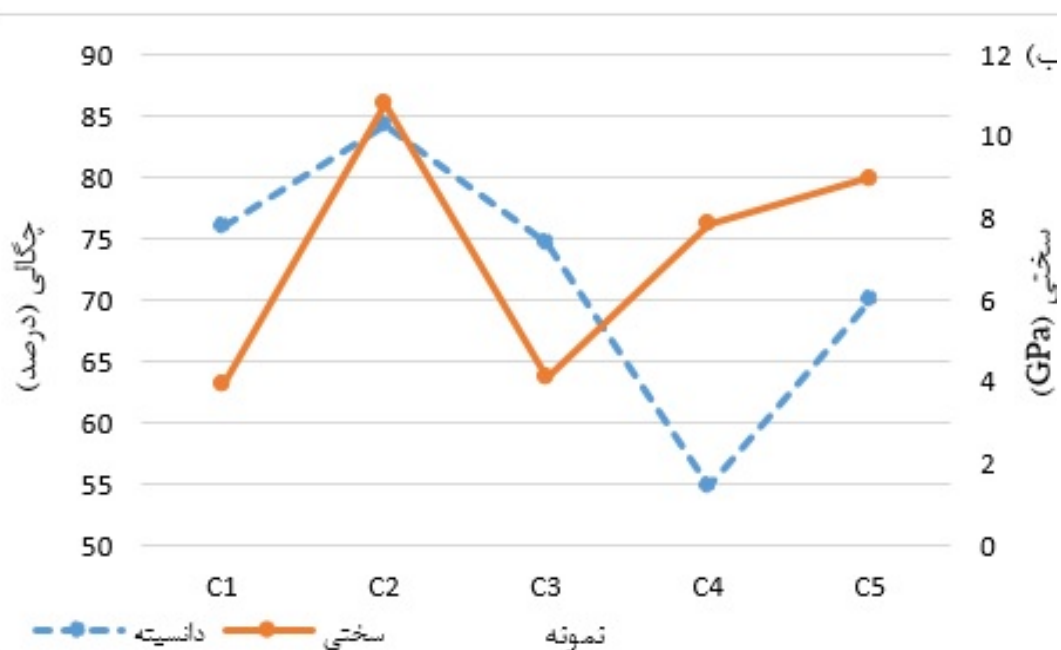
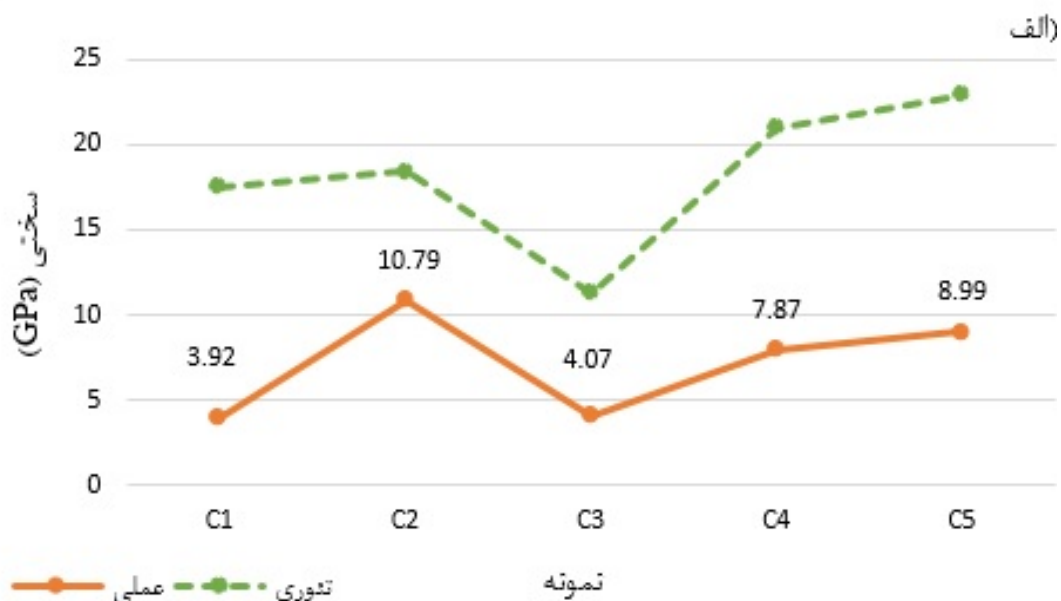
یکی از ویژگی‌های اصلی مکس فازها که علت بسیاری از

به‌طور کلی سختی یک نمونه به دو عامل نوع فاز و تخلخل‌های موجود در نمونه وابسته است و تغییرات آن تابع برآیندی از این دو عامل می‌باشد. شکل ۵- الف تغییرات سختی عملی که با استفاده از دستگاه سختی‌سنج اندازه‌گیری شده را در کنار سختی تئوری که با استفاده از قانون مخلوط‌ها محاسبه شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات سختی تئوری و عملی کاملاً با یکدیگر مطابقت دارند؛ اما اختلاف میان آن‌ها می‌تواند به دو عامل بستگی داشته باشد، اول اینکه سختی‌های موجود در مراجع، برای هر فاز به‌صورت بازه‌ای گزارش شده و در اینجا میانگینی از آن برای محاسبات استفاده شده است. مثلاً سختی Ti_3SiC_2 در بازه ۳ تا ۶ GPa گزارش شده اما در این محاسبات ۴ GPa در نظر گرفته شده است. دوم اینکه سختی یک نمونه علاوه بر فازهای موجود، به تخلخل‌های موجود در نمونه نیز وابسته است که در اینجا برای سنجش

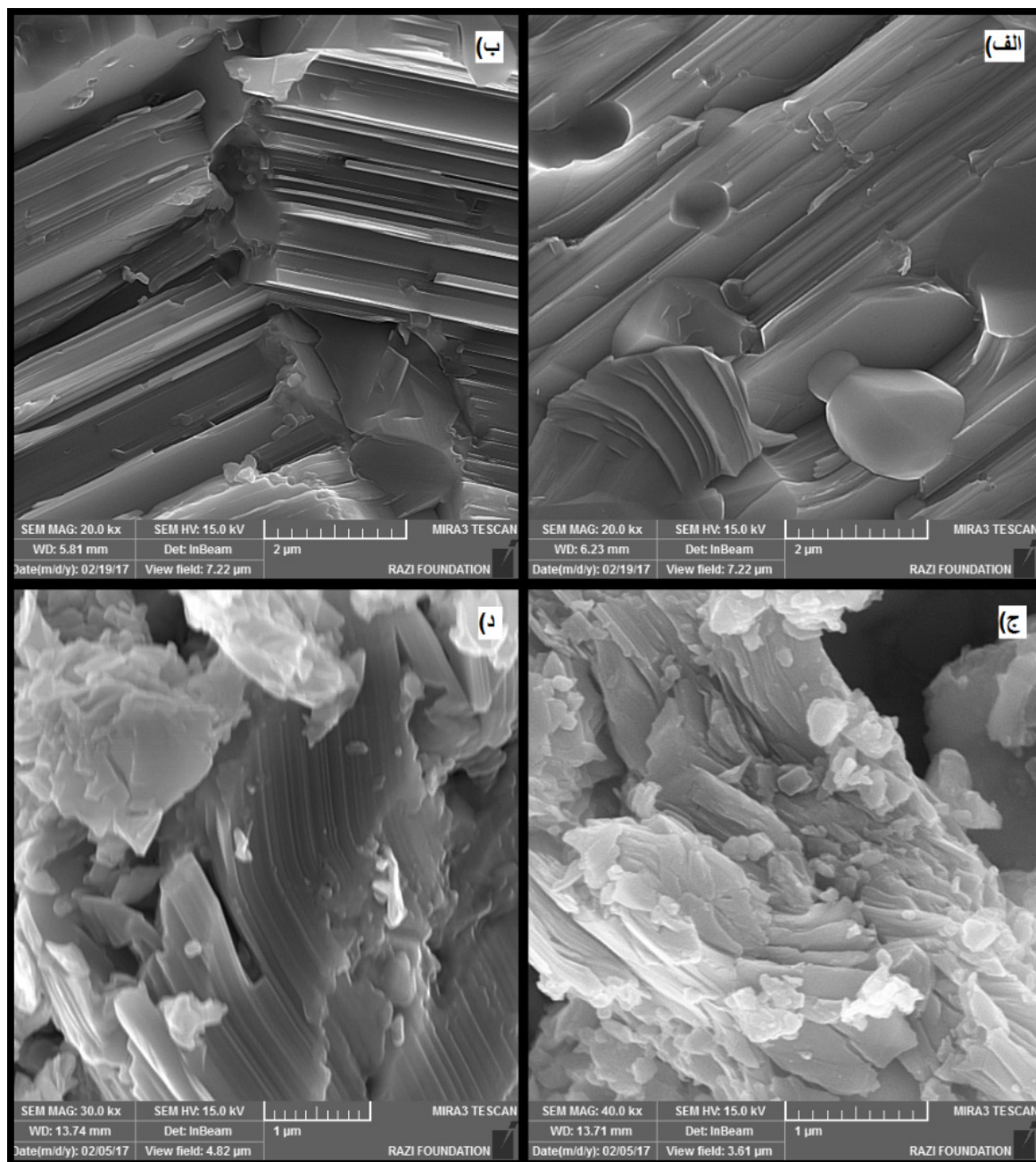
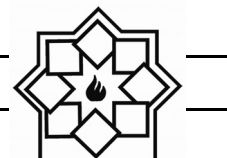


نمونه Ti_3SiC_2 و تصاویر موجود در شکل ۶-ج و د از ذرات کنده شده در اثر خراش سطحی نمونه های Ti_3SiC_2 گرفته شده است. همان طور که مشاهده می شود ساختار لایه ای به وضوح در این تصاویر دیده می شود.

خواص منحصر به فرد این مواد می باشد ساختار نانولایه ای آنها است. شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مکس فاز Ti_3SiC_2 را نشان می دهد. تصاویر موجود در شکل ۶-الف و ب از مقطع شکست یک



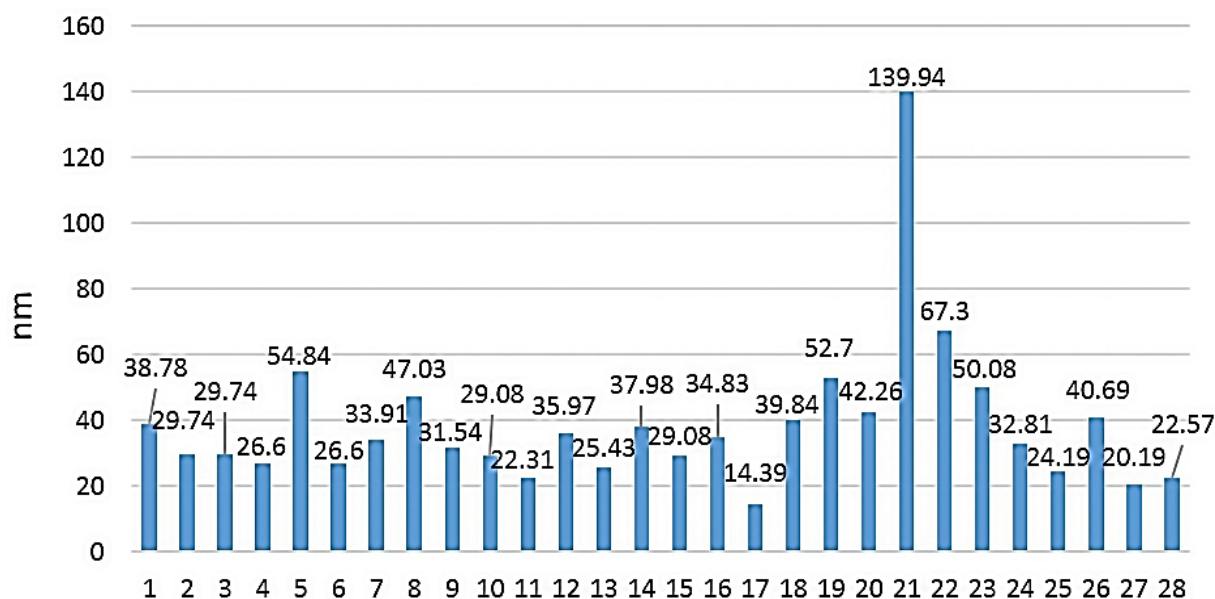
شکل ۵-الف) مقایسه سختی عملی (خط) و سختی تئوری (نقطه چین) و ب) مقایسه سختی و چگالی نسبی نمونه های C1 تا C5.



شکل ۶- تصاویر FE-SEM ساختار نانولایه‌ای مکس فاز Ti_3SiC_2 .

و انحراف استاندارد آن‌ها $23/06$ است. این داده‌ها می‌تواند گواهی بر این ادعا باشد که اندازه لایه‌های مکس فاز Ti_3SiC_2 در محدوده نانو قرار دارد و یا به عبارت دیگر نانولایه است.

شکل ۷ نمودار پراکندگی اندازه نانولایه‌های Ti_3SiC_2 که با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) اندازه‌گیری شده را نشان می‌دهد. میانگین این داده‌ها $38/58$ nm



شکل ۷- نمودار پراکندگی اندازه نانولایه‌های Ti_3SiC_2 .

۴- نتیجه‌گیری

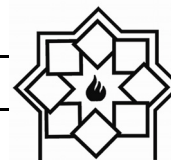
یکی از مهم‌ترین پارامترها در سنتز مکس فاز نانولایه Ti_3SiC_2 بالک با استفاده از فرآیند مذاب‌خورانی واکنشی (RMI) انتخاب پریفورمی با ترکیب مناسب است.

در این پژوهش برای اولین بار مشخص شد که از میان ترکیب‌های مختلفی که در سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 با روش RMI قابل استفاده هستند، پریفورمی حاوی پودر TiC و مقدار کمی پودر Si (که در این پژوهش ۰/۳ mol انتخاب شد) بهترین نتیجه را به دنبال دارد.

همچنین مشخص شد که استفاده از پریفورمی با ترکیب پودرهای Ti و C اصلاً مناسب نیست و منجر به تولید قطعه‌ای با مقدار زیادی ناخالصی می‌شود. از طرفی میانگین اندازه نانولایه‌های مکس فاز Ti_3SiC_2 نیز محاسبه شد که برابر با ۳۸/۵۸nm بود که اثبات می‌کند اندازه این لایه‌ها در محدوده نانو قرار دارد.

مراجع

- [1] M. W. Barsoum and T. El-Raghy, "Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 ," Journal of the American Ceramic Society, vol. 79(7), PP. 1953-1956, 1996.
- [2] B.Nan, X.Yin, L.Zhang and L.Cheng, "Three-Dimensional Printing of Ti_3SiC_2 -Based Ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 94(4), PP. 969-972, 2011.
- [3] H.Zhang, Y.Zhou, Y.Bao, and M.Li, "Abnormal thermal shock behavior of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 ," Journal of materials research, vol. 21(9), pp. 2401-2407, 2006.
- [4] SS. Hwang, J. Han, D. Lee and SW. Park, "Synthesis of Ti_3SiC_2 by infiltration of molten Si," Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509(35), PP. L336-L339, 2011.
- [5] C. J. Gilbert, D. Bloyer, M. Barsoum, T. El-Raghy, A. Tomsia, and R. Ritchie, "Fatigue-crack growth and fracture



- [13] L. Wang, X. Yin, X. Fan, P. Greil, and N. Travitzky, " $Ti_3Si(Al)C_2$ -based ceramics fabricated by reactive melt infiltration with $Al_{70}Si_{30}$ alloy," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34(6), pp. 1493-1499, 2014.
- [14] M. W. Barsoum, "The MN+1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates," *Journal of Progress in Solid State Chemistry*, vol. 28(1-4), pp. 201-281, 2000.
- [15] H. Foratirad, H. Baharvandi and M. G. Maraghe, "Effect of excess silicon content on the formation of nano-layered Ti_3SiC_2 ceramic via infiltration of TiC preforms," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37(2), PP. 451-457, 2017.
- [16] S. Myhra, J. Summers, and E. Kisi, " Ti_3SiC_2 —a layered ceramic exhibiting ultra-low friction," *Journal of Materials Letters*, vol. 39(1), pp. 6-11, 1999.
- [17] X. Fan, X. Yin, L. Wang, L. Zhang and L. Cheng, "Effect of Carbon Content on the Formation of Ti_3SiC_2 in the Liquid Silicon Infiltration Process," *Journal of High Temperature Ceramic Matrix Composites 8: Ceramic Transactions*, Vol. 248, PP. 499-507, 2014.
- [18] E. Pickering, W. J. Lackey and S. Crain, "CVD of Ti_3SiC_2 ," *Journal of Chemical Vapor Deposition*, Vol. 6(6), pp. 289-295, 2000.
- [19] L. Yongming, P. Wei, L. Shuqin, C. Jian, W. Ruigang and L. Jianqiang, "Synthesis of high-purity Ti_3SiC_2 polycrystals by hot-pressing of the elemental powders," *Journal of Materials Letters*, Vol. 52(4), pp. 245-247, 2002.
- [20] M. -L. Antti, I. Kero, Y. -B. Cheng and R. Tegman, "Phase reactions in a hot pressed TiC/Si powder mixture," *Journal of Ceramics International*, Vol. 38(3), pp. 1999-2003, 2012.
- [21] J.-F. Li, F. Sato and R. Watanabe, properties of coarse and fine-grained Ti_3SiC_2 ," *Journal of Scripta Materialia*, vol. 42(8), pp. 761-76, 2000.
- [6] ZL. Lu, QD. Xiao, YX. Zhou and H. Xie, "Synthesis of High-Purity Ti_3SiC_2 by Infiltration-Sintering," *Journal of in Materials Science Forum*, Trans Tech Pub, vol. 695, PP. 433-436, 2011.
- [7] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A. Zavaliangos, and S. R. Kalidindi, "Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : II, effect of grain size and deformation temperature," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82(10), pp. 2855-2860, 1999.
- [8] T. El-Raghy, A. Zavaliangos, M. W. Barsoum, and S. R. Kalidindi, "Damage mechanisms around hardness indentations in Ti_3SiC_2 ," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80(2), pp. 513-516, 1997.
- [9] M. W. Barsoum and T. El-Raghy, "The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials-Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight," *Journal Am. Scientist*, vol. 89(4), pp. 334-343, 2001.
- [10] B. Lim, S. -W. Park, S. S. Lee, and T. W. Kim, "The Synthesis of Ti_3SiC_2 BY Si Melt Infiltration," in *25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 22, pp. 89, John Wiley & Sons, 2009.
- [11] P. Finkel, M. W. Barsoum and T. El-Raghy, "Low temperature dependence of the elastic properties of Ti_3SiC_2 ," *Journal of applied physics*, vol. 85(10), pp. 7123-7126, 1999.
- [12] X. Yin, N. Travitzky and P. Greil, "Near-Net-Shape Fabrication of Ti_3AlC_2 -Based Composites," *International journal of applied ceramic technology*, vol. 4(2), pp. 184-190, 2007.



- [29] X. Yin, N. Travitzky and P. Greil, "Reactive Infiltration Processing of Ti_3AlC_2 and Ti_3SiC_2 -Based Composites," *Journal of MAX Phases: Microstructure, Properties, and Application*, pp. 53-72, 2012.
- [22] M. El Saeed, F. A. Deorsola and R. Rashad, "Influence of SPS parameters on the density and mechanical properties of sintered Ti_3SiC_2 powders," *Journal of International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 41, pp. 48-53, 2013.
- [23] N. Gao, J. Li, D. Zhang and Y. Miyamoto, "Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22(13), pp. 2365-2370, 2002.
- [24] X. Fan, X. Yin, L. Wang, P. Greil and N. Travitzky, "Synthesis of Ti_3SiC_2 -based materials by reactive melt infiltration," *Journal of International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 45, PP. 1-7, 2014.
- [25] D. Shan, G. Yan, L. Zhou, C. Li, J. Li, G. Liu and J. Feng, "Synthesis of Ti_3SiC_2 bulks by infiltration method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509(8), PP. 3602-3605, 2011.
- [26] H. Foratirad, H. Baharvandi and M. G. Maragheh, "Synthesis of nanolayered Ti_3SiC_2 MAX phase via infiltration of porous TiC preform produced by the gelcasting process," *Journal of Materials Letters*, vol. 180, PP. 219-222, 2016.
- [27] A. Roine, "HSC chemistry® 6.0 for windows, chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical data base and flowsheet simulation," version.
- [28] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A. E. Gheribi, M-A, "Van Ende, FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010-2016," *Journal of Calphad*, vol. 54, pp. 35-53, (www.factsage.com), 2016.

Investigation of the Effect of Preform Chemical Composition on the Synthesis of Nano-Layered Ti_3SiC_2 MAX Phase Using Reactive Melt Infiltration (RMI) Method

Seyed Ali Hosseinizadeh^{1,*}, Hamidreza Baharvandi², Hamze Foratirad³, Naser Ehsani⁴

¹ master graduated from Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

² Associate Professor in Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

³ Assistant Professor in Atomic Energy Organization, Tehran, Iran

⁴ full Professor in Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

* ali.hosseini.2540@gmail.com

Abstract: Ti_3SiC_2 bulks were synthesized using Si melt infiltration into porous preforms with different compositions. The initial composition of preforms was prepared based on TiC, 2TiC/Ti, 3TiC/0.3Si, 3Ti/2C (carbon active) and 3Ti/2C (graphite) formulas and prepare pellets by cold pressing. Si ingots were weighed three times the stoichiometric amount and placed on the pellets to perform the melt infiltration process. The melt infiltration process was performed at a temperature of 1500°C for 1 hour in a vacuum of 10^{-4} torr. Phase analysis and morphological observation were performed by XRD and FE-SEM, respectively, and it was observed that the best result was related to the sample with 3TiC/0.3Si preform, while the samples with 3Ti/2C preform had a large amount of impurities. It was also found that the average size of nano layers observed by FE-SEM analysis is 38.58 nm, which is in the nanoscale.

Keywords: Reactive melt infiltration, Porous preform, Ti_3SiC_2 bulk, chemical composition of Preform, Nano-layered ceramics.

سنتر و بررسی خواص نانوذرات TiB_2 تولید شده به روش سل-ژل

نوع مقاله: علمی پژوهشی

ابوالحسن نجفی^{۱*}، غلامرضا خلج^۲، عیسی احمدی راد^۳

^۱استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، ساوه، ایران

^۲دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، ساوه، ایران

^۳کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، ساوه، ایران

*najafi@iau-saveh.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق، ذرات TiB_2 از طریق روش سل-ژل در ابعاد نانومتری سنتز شد. ابتدا سل در سیستم چهارجزئی آلکوکسید- کاربید بور- آب- الکل بر پایه فرایند شیمیایی سل ژل تحت شرایط اسیدی و در محدوده $pH=5$ آماده شد. تیتانیوم تتراایزو پروپوکساید و کاربید بور به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت. پس از فرایند هیدرولیز و تشکیل ژل و به دنبال عملیات حرارتی، محصول نانوپودر TiB_2 تهیه گردید. اثر پارامترهای pH و دما در فرایند سنتز این نانو پودرها مورد بررسی قرار گرفت. برای ارزیابی سازوکار تشکیل محصول در فرایند سل ژل از روش‌های آنالیز DLS ، زتامتر، $SEM-DTA/TG-XRD-FTIR$ استفاده گردید، نشان داده شد که با کنترل pH در محدوده ۵ ذرات پیش‌سازنده حاوی منابع Ti در اندازه‌های زیر ۱۰ نانومتر می‌باشد. داده‌های $FTIR$ نشان داد که پودر تهیه شده در دمای $900^\circ C$ دارای پیوندهای حاوی بور و تیتانیوم بوده و در محدوده عدد موج‌های $1650-1100\text{ cm}^{-1}$ پیوندهای حاوی کربن شناسایی گردیدند. آنالیز DTA نشان داد که جوانه‌های اولیه ذرات TiB_2 در محدوده $1380^\circ C$ تشکیل گردیده است. که در بررسی‌های الگوی پراش اشعه ایکس این مورد تایید گردید و با افزایش دما تا $1430^\circ C$ فاز کریستالی TiB_2 کامل شد. تصاویر ریزساختاری SEM نشان داد که ذرات TiB_2 سنتز شده در محدوده زیر ۱۰۰ نانومتر با دامنه توزیع باریک و یکنواخت صورت گرفته است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ بهمن ۱۳۹۸

پذیرش: ۲۲ فروردین ۱۴۰۰

صفحه ۴۵ تا صفحه ۵۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

سنتر، دی‌بوراید تیتانیوم،

سل-ژل، نانوذرات.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.10.3

DOR:

۱- مقدمه

دارای نقطه ذوب بالا، سختی بالا، مقاومت در برابر شوک حرارتی خوب، ثبات حرارتی بالا و هدایت الکتریکی و حرارتی خوب است [۳].

روش‌های مختلفی جهت سنتز این ذرات گزارش شده است که در این میان می‌توان به روش‌های احیای کربوترمیک مخلوط اکسید بور و اکسید تیتانیوم، واکنش احتراقی در فاز

اخیراً سرامیک‌های غیراکسیدی پیشرفته با خواص کاربردهای متنوع توسعه یافته اند [۱] که در این میان سرامیک TiB_2 به دلیل خواص منحصر به فردی که دارد دارای کاربردهای استراتژیک و خاص می‌باشد. TiB_2 دارای ساختار هگزاگونال و خواص بالقوه عالی است [۲]. این ماده



آسیاب توسط تفرق اشعه‌ی ایکس انجام پذیرفت آنالیز تفرق اشعه ایکس وجود ترکیبات TiB_2 و MgO را اثبات نمود. در این روش ذرات TiB_2 نهایی با اندازه ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر تهیه شدند.

صبوری و همکاران، پودر کامپوزیتی TiB_2 و کاربید بور را از روش شیمیایی سل ژل سنتز و مورد بررسی قرار دادند [۴]. مواد اولیه شامل کاربید بور، آلکوکسید تیتانیوم، تتراایزو پروپوکساید و آب به عنوان عامل هیدرولیزکننده است. با انجام واکنش هیدرولیز، تتراایزوپروپوکساید تیتانیوم توسط آب به فاز آمورف $Ti(OH)_4$ تبدیل می‌شود که این ماده در دمای بیش از $100^\circ C$ به اکسید تیتانیوم تبدیل می‌شود. پودر حاصل شده با استفاده از روش‌های تفرق اشعه‌ی ایکس و آنالیز حرارتی و SEM مورد بررسی قرار گرفت. حداقل دما جهت شروع واکنش مابین کاربید بور و اکسید تیتانیوم برابر $650^\circ C$ بود. که در این دما به مدت یک ساعت واکنش مذکور به صورت ناقص انجام می‌شود. با افزایش دما تا $850^\circ C$ شدت پیک مربوط به فاز TiB_2 افزایش یافته و از شدت پیک فاز اکسید تیتانیوم کاسته می‌شود. با افزایش زمان از یک به سه ساعت اندازه ذرات رشد زیادی یافته و واکنش تبدیل TiO_2 به TiB_2 نیز کامل می‌شود. با بررسی پیشرفت واکنش در دماهای مختلف و در زمان‌های از یک تا سه ساعت مشخص شد که شرایط بهینه لازم جهت پیشرفت و تکمیل واکنش زمان دو ساعت در کمینه دمایی $650^\circ C$ می‌باشد [۸-۱۰].

در این پژوهش به بررسی سنتز نانوذرات TiB_2 با استفاده از مواد پیش‌سازنده آلکوسیدی به روش سل-ژل می‌پردازد که یک ایده نو و جدید در حوزه سنتز ذرات نانوبوردی می‌باشد.

گازی $Na/TiCl_4/BCl_3$ ، روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار، روش آلیاژسازی مکانیکی و سنتز خود احتراقی اشاره نمود [۷-۴].

روش‌های مورد اشاره، احتیاج به دمای بالا به همراه دوره طولانی حرارت‌دهی دارد. واکنش (۱) در بسیاری از رویکردهای مبتنی بر حرارت استفاده می‌شود.



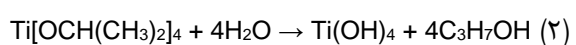
واکنش فوق واکنشی به شدت گرماگیر بوده و مستلزم دمایی بالغ بر $1800^\circ C$ می‌باشد.

به دلیل محدودیت‌های بیان شده در روش‌های فوق، رویکرد به روش شیمیایی سل-ژل لازم و ضروری گردید. روش سل-ژل یکی از روش‌های شیمیایی می‌باشد که می‌تواند ساختاری در ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر ایجاد نماید [۲]. زرین‌پور و همکارانش [۱] مکانیزم سنتز خود احتراقی بوراید تیتانیوم را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، مکانیزم واکنش سنتز خود احتراقی حجمی نانوذرات بوراید تیتانیوم و از مواد اولیه اکسید تیتانیوم و کاربید بور و احیاکننده منیزیم با استفاده از آنالیز حرارتی DTA، پراش پرتو ایکس و مطالعات میکروسکوپی بررسی گردید.

در پژوهش دیگری که توسط آزاد کمالی و همکارانش صورت پذیرفت؛ نانوذرات TiO_2 به روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شد [۳]. سنتز ذرات TiB_2 می‌تواند به کمک احیای اکسید بور و تیتانیوم توسط منیزیم در دمای اتاق صورت پذیرد. واکنش توسط آسیاب مخلوط پودرهای اکسید بور و اکسید تیتانیوم توسط فلز منیزیم در دمای اتاق صورت گرفته که در شرایط مناسب واکنش تبدیل کم‌تر از ۲ ساعت انجام می‌پذیرد. پیشرفت واکنش در زمان‌های مختلف



سازنده Ti در الکل حل شود سپس ۳۰ ml آب به آرامی به محلول اضافه گردید. محلول تحت سیستم برگشت‌پذیر توسط همزن مغناطیسی کاملاً هموژن و یکنواخت گردید. در ادامه با کامل شدن واکنش‌های هیدرولیز، ذرات $Ti(OH)_2$ در داخل سل مطابق واکنش (۲) تشکیل شدند. سپس در ادامه نانوذرات کاربید بور به نسبت مولی ۲ به ۱ به محلول حاوی ذرات $Ti(OH)_2$ اضافه گردید.



هریک از فرایندهای انحلال به‌وسیله همزن مغناطیسی با سرعت متوسط ۳۰۰ دور بر دقیقه و در دمای اتاق برای ۲۴ ساعت تحت سیستم برگشت‌پذیر نگه داشته شده تا محلول واکنشی همگنی مورد تهیه قرار گیرد. با حرارت‌دهی سل در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، سل به ژل تبدیل شد. ژل به دست آمده در دمای $100^\circ C$ تحت اتمسفر کنترل شده خشک گردید. برای تکمیل واکنش و تهیه ذرات TiB_2 پودر خام در ظروف بوتله‌ای گرافیتی در سیکل‌های حرارتی $1200^\circ C - 900^\circ C$ با نرخ حرارتی $10^\circ C/min$ قرار گرفتند.

۲-۲- روش‌های شناسایی و آنالیز مواد

برای مشخصه‌یابی فازی و تعیین اندازه کریستالیت‌های ذرات سنتز شده از تکنیک تفرق اشعه‌ی ایکس (XRD - PHILIPS - PW1800) استفاده شد. به منظور شناسایی محدوده دمایی استحاله‌های فازی پودر سنتز شده در حین حرارت‌دهی از روش آنالیز گرماسنجی روبشی افتراقی (DTA/TG) استفاده گردید. دستگاه مورد استفاده در این آزمایش از نوع PCSTA 409 ساخت شرکت NETSCH کشور آلمان می‌باشد.

تکنیک سل ژل در سنتز این نانوذرات به کاهش اندازه آن‌ها در مقایسه با روش‌های رایج کمک بیش‌تری می‌کند. این روش یکنواختی شیمیایی و خلوص را بیش‌تر کرده و مشکلات افزایش دمای فرایندهای مشابه را ندارد. بنابراین استفاده از روش شیمیایی سل - ژل به عنوان یک روش پیشرفته جهت رسیدن به محصول با خواص مهندسی بالا که در پیچه جدید و نو در حوزه سنتز نانو مواد است، مطرح می‌باشد و همین طور با درک عمیق از پارامترهای سنتز و تاثیر آن‌ها بر خواص نهایی محصول در سیستم شیمیایی سل - ژل می‌توان به مکانیزم‌های جدید و فن‌آوری‌های نو دست یافت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

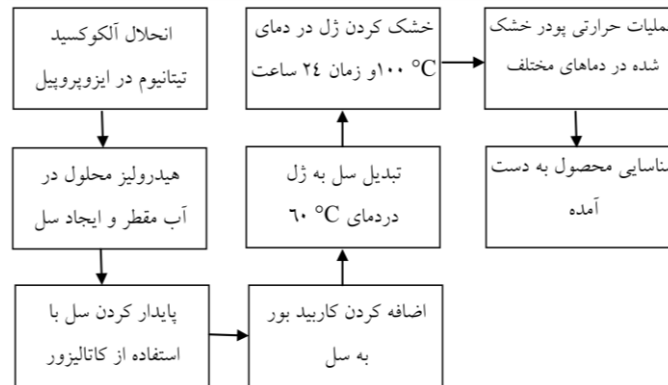
مواد آغازگر برای سنتز نانوذرات TiB_2 به روش سل - ژل به شرح زیر تهیه گردیدند:

- ۱- تیتانیوم تتراایزوپروپوکساید^۱ ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) تهیه شده از شرکت Alpha Aesar با خلوص ۹۷ درصد
- ۲- آب مقطر دوبار تقطیرشده تهیه‌شده از شرکت ایرفا
- ۳- ایزوپروپیل الکل^۲ (C_6H_5OH) با خلوص ۹۹ درصد تهیه‌شده از شرکت ایرفا

شکل ۱ فلوجارت مراحل انجام کار را نشان می‌دهد همان طور که ملاحظه می‌گردد، ابتدا ۸۰ ml محلول تیتانیوم تترا ایزوپروپیل پروپوکساید به ۱۰۰ ml محلول ایزوپروپیل الکل اضافه شد و به مدت ۱ ساعت زمان داده شد تا کاملاً پیش

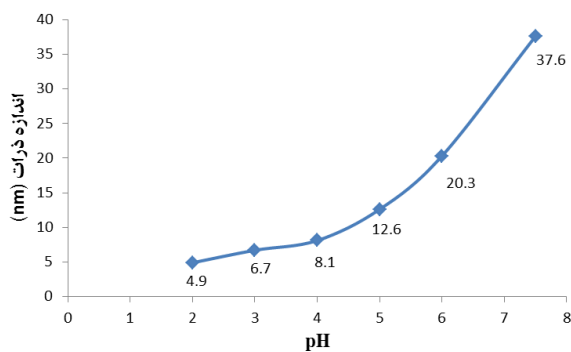
^۱ Titanium tetra iso propoxide

^۲ Iso propyl alcohol



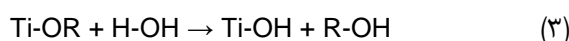
شکل ۱- فلوجارت مسیر بر پایه سل ژل در سنتز نانوذرات TiB_2

دهد که با آزمایش DLS انجام شده است.



شکل ۲- اثر pH بر اندازه ذرات داخل سل

همان طور که ملاحظه می‌شود در شرایط اسیدی و در pH های پایین اندازه ذرات ریزتر هستند، زیرا در این محدوده از pH غلظت یون های OH^- بسیار پایین است و طبق واکنش (۳) ذرات جامد هیدروکسید کم‌تر تشکیل می‌شود. اما در pH های بالا، غلظت یون های OH^- افزایش یافته و در حین تشکیل ذرات، عملیات رشد همزمان اتفاق می‌افتد و اندازه ذرات درشت‌تر می‌گردد.



شکل ۳ نتایج توزیع حجمی ذرات پودر که توسط پراکنش دینامیک نور به دست آمده است را نشان می‌دهد.

سرعت گرمایش نمونه در این آزمایش $10^\circ C/min$ است. جهت بررسی تصاویر ریزساختار و مورفولوژی ذرات سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی VEGA\TESCAN مدل XMU با ولتاژ ۲۰ تا ۲۵ کیلوولت استفاده گردید. نوع پیوندهای سطحی ذرات سنتز شده از طریق طیف آزمون مادون قرمز (FT-IR) (SHIMADZU) (8400S) تعیین شد. برای بررسی اندازه ذرات و یا آگلومره های احتمالی در محلول از پراش نوری دینامیک (DLS) استفاده شد. این روش توزیع اندازه و میانگین اندازه ذرات را براساس شعاع هیدرودینامیک مشخص می‌کند. برای این کار از دستگاه (Malvern DTS, ver4.20) استفاده گردید. به منظور اندازه‌گیری بار سطحی و در نهایت پایداری ذرات و منومرهای تشکیل شده داخل محلول از آزمایش اندازه‌گیری پتانسیل سطحی (شارژ سطحی) استفاده شد. بدین منظور از دستگاه (Malvern DTS) استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

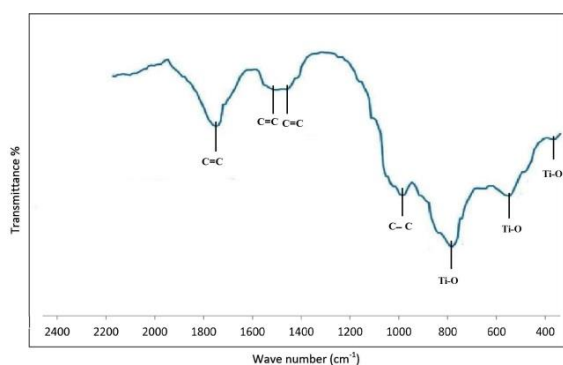
۳-۱- بررسی اندازه ذرات داخل سل در Ph های مختلف

شکل ۲ تغییرات اندازه ذرات را با pH در داخل سل نشان می‌دهد.



۳-۳- آنالیز داده‌های FT-IR

در شکل ۵ آنالیز مادون قرمز نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد که دارای مقادیر قابل توجهی از افزایش میزان بنیان‌های تیتانیوم و بور هستند نشان داده شده است.

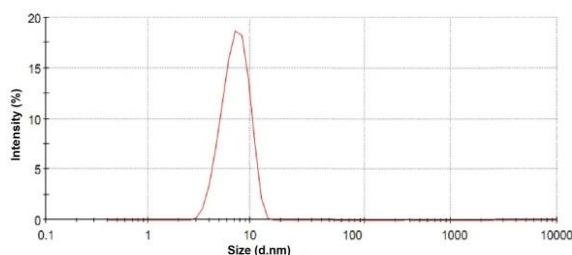


شکل ۵- داده‌های مادون قرمز نمونه دارای مقادیر متفاوت از بنیان‌های بور و تیتانیوم در کنار دمای زینتر مختلف با $\text{pH} = 5$

براساس ارزیابی‌های مبتنی بر FT-IR نشان داده شده است (برای نمونه‌ی عملیات حرارتی شده ۹۰۰) که با پیک‌های مشخصه پیوندها شارپ و برجسته‌تر می‌شود. نتایج این اسپکتروسکوپی نشان می‌دهد که پیک‌های در عددهای موج 400 و 500 و 800 در ارتباط با پیوند Ti-O در ساختار مشاهده می‌شود.

وجود باندهای آمورفی که در طیف عددهای موج 1112 ، 1300 ، 1460 و 1650 مشاهده می‌شود متاثر از وجود باندهای کربنی با بنیان‌های تیتانیوم و بور مشاهده می‌شود. در حقیقت اثر دمای عملیات حرارتی منجر به نفوذ واکنش‌گرها شده و با افزایش نفوذ و تکمیل واکنش‌ها متعاقباً وجود پیوندهای تیتانیوم و بور در ساختار مشاهده می‌شود.

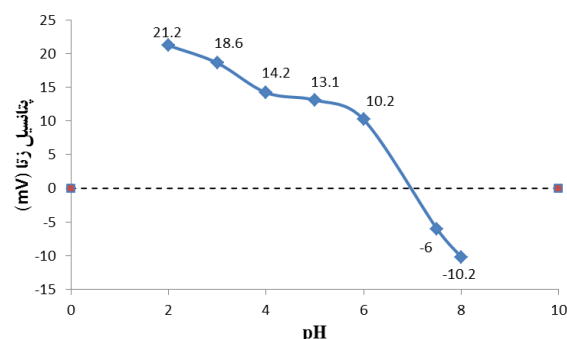
همان‌طور که ملاحظه می‌گردد اولاً توزیع اندازه ذرات در محدوده‌ی باریک و یکنواخت می‌باشد. ثانیاً اندازه ذرات در زیر 10 نانومتر تعیین می‌گردد.



شکل ۳- میانگین اندازه ذرات داخل سل در $\text{pH} = 5$

۳-۲- بررسی پایداری ذرات داخل سل در pH های مختلف

شکل ۴ اندازه pH بر پتانسیل زتای سل حاوی ذرات پیش سازنده را نشان می‌دهد.



شکل ۴- اثر pH بر پتانسیل زتای سل حاوی ذرات پیش‌سازنده

داده‌های پتانسیل زتا نشان می‌دهد که ذرات داخل سل یک شرایط تقریباً پایداری دارند و احتمال اتصال آن‌ها در داخل سل به صورت محدود می‌باشد که این عدد در pH ‌های پایین بیش‌تر است و همین‌طور ملاحظه می‌شود که با افزایش pH میزان پتانسیل زتا کم‌تر می‌گردد و ذرات ناپایدارتر می‌شوند.



در دمای $1047^\circ C$ استحاله‌های فیزیکی و گرمزای اکسید تیتانیوم شامل کریستالیزاسیون و تغییرات آلوتروپی به صورت کامل خاتمه می‌یابد و از این دما به بعد فاز پایدار روتایل فاز مرجع می‌باشد. همچنین از روی منحنی (A) و در دمای $1350^\circ C$ استحاله‌ی گرماگیر مشاهده می‌شود که بیانگر واکنش بین اکسید تیتانیوم و کاربید بور موجود می‌باشد و نشان می‌دهد فاز دیبوراید تیتانیوم ایجاد گردیده است. از این دما به بعد فاز مرجع، فاز دیبوراید تیتانیوم می‌باشد. براساس نتایج به دست آمده و تحلیل‌های صورت گرفته از شکل ۶ به راحتی می‌توان دمای مناسب برای کریستالیزاسیون، تغییرات آلوتروپی و تشکیل دیبوراید تیتانیوم را شناخت. که با توجه شکل می‌توان نتیجه گرفت که دمای کریستاله شدن این ذرات پودری شکل در حدود $1380^\circ C$ می‌باشد که پیک گرمزای این نمودار موید این موضوع است. جدول ۱ خلاصه ای از روند تشکیل فاز کریستالین TiB_2 را نشان می‌دهد.

جدول ۱- دماهای استحاله‌ی فازی نمونه‌ی ژل تهیه شده

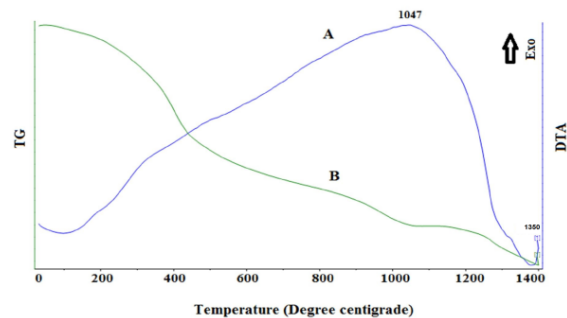
شماره	دما ($^\circ C$)	نوع استحاله
۱	۱۰۰	تبخیر آب
۲	۳۵۰-۲۵۰	از بین رفتن گروه‌های هیدروکسیل و تبدیل آن‌ها
۳	۱۰۴۷	ایجاد ترکیبات بین پیوندی بور، Ti و C به اکسید
۴	≈ 1350	تولید دیبوراید تیتانیوم آمورف
۵	≈ 1380	تولید کریستالین TiB_2

۳-۵- آنالیز اشعه ایکس پودرهای سنتز شده

شکل ۷ الگوی XRD ژل عملیات حرارتی شده را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. الگوی A در شکل ۷ نمونه‌ی عملیات

۳-۴- ارزیابی‌های آنالیز گرماسنجی روبشی افتراقی

شکل ۶ منحنی‌های آنالیز حرارتی افتراقی (A)، و تغییرات وزنی (B) را برای ژل نهایی تهیه شده، در دماهای مختلف، نشان می‌دهد. چنانچه مشخص است تغییراتی در شیب و روند نمودارهای شکل ۶ مشاهده می‌شود که هر یک از این تغییرات نشان‌دهنده‌ی استحاله‌های فازی فیزیکی یا شیمیایی ژل TiB_2 در دماهای مختلف می‌باشد.



شکل ۶- منحنی‌های آنالیز حرارتی افتراقی و تغییرات وزنی

نمونه در دماهای مختلف مربوط به ژل نهایی

همان‌طور که مشاهده می‌شود در محدوده دمایی $100^\circ C$ یک پیک گرماگیر در منحنی آنالیز حرارتی افتراقی (A) وجود دارد. چنانچه پیش‌تر ذکر شد، در ساختار ژل ایجاد شده شبکه‌ای اسکلت مانند وجود دارند که در لابلای آن‌ها مولکول‌های آب می‌توانند محبوس شده و حتی باندهای مولکولی ضعیف سطحی ایجاد کنند. پیک در دمای تقریبی $100^\circ C$ را می‌توان به فرآیند گرماگیر تبخیر آب از لابلای ساختار اسکلتی ژل مرتبط دانست. بر روی منحنی (A) یک پیک گرماگیر کوچک در محدوده‌های دمایی $250-350^\circ C$ وجود دارد که مربوط به زدودن پیوند هیدروکسید براساس معادله (۴) می‌باشد:



شده در دمای 1420°C را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است جوانه‌های کریستاله شده TiB_2 رشد یافته و تکمیل شده است.

با استفاده از معادله شرر^۱ و نرم افزار Expert، اندازه‌ی کریستالیت‌های پودر محاسبه گردید. معادله‌ی (۵) توسط شرر برای محاسبه‌ی اندازه‌ی کریستالیت‌ها معرفی گردید.

$$t = 0.9\lambda / B \cos\theta_B \quad (5)$$

در معادله بالا، D اندازه کریستالیت، B عرض پیک در نصف شدت بیشینه بر حسب رادیان، λ طول موج پرتو X تابشی و θ_B زاویه‌ی براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است. جدول ۲ مقدار اندازه‌ی کریستالیت را برای نمونه‌های شکل ۷ نشان می‌دهد.

افزایش اندازه‌ی کریستالیت با افزایش دمای عملیات حرارتی را می‌توان با استناد بر نتایج جدول ۲، مشاهده نمود.

جدول ۲- اندازه‌ی کریستالیت دی‌بوراید تیتانیوم برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف

ردیف	دمای عملیات حرارتی ($^{\circ}\text{C}$)	اندازه‌ی کریستالیت (nm)
۱	۱۳۸۰	۸/۲
۲	۱۴۲۰	۱۲/۱

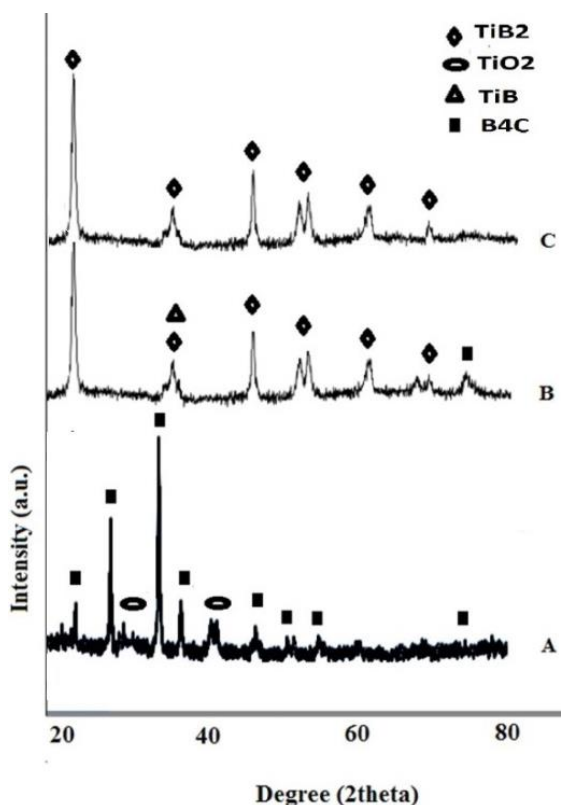
۳-۶- آنالیز پراکنش دینامیک نور^۲ (DLS)

اندازه‌ی ذرات پودر با استفاده از روش پراکنش دینامیک نور محاسبه گردید. در این روش مقادیر اندازه و نحوه توزیع دانه های پودر، پتانسیل زتا و وزن مولکولی پودر قابل محاسبه

^۱ Scherer

^۲ Dynamic Light Scattering

حرارتی شده در دمای 1200°C را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، علاوه بر پیک‌های اصلی مربوط به فاز B_4C رومبوهدرال (JCPDS No. 350798)، پیک‌های TiO_2 کریستالین مشاهده می‌گردد.



شکل ۷- الگوی XRD نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای (A) 1200°C ، (B) 1380°C و (C) 1420°C

بررسی الگوی پراش اشعه X در این دما نشان می‌دهد که ذرات پیش‌سازنده حاوی Ti همچنان آمورف می‌باشند. الگوی B شکل ۷ نمونه‌ی عملیات حرارتی شده در دمای 1380°C را نشان می‌دهد. با افزایش دما، پیوندهای پیش‌سازنده حاوی Ti شکسته شده و مجموعه پیوندهای کاملی مابین بنیان‌های بور و تیتانیوم در تشکیل دی‌بوراید تیتانیوم شکل می‌گیرد. الگوی C شکل ۷ نمونه‌ی عملیات حرارتی



همانگونه که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی قابل مشاهده می‌باشد اولاً میانگین اندازه ذرات TiB_2 سنتز شده در دمای $1420^\circ C$ و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت کمتر از ۳۰ نانومتر می‌باشد و ثانیاً توزیع اندازه این ذرات در محدوده باریک و کاملاً یکنواخت با مورفولوژی یکسان و تقریباً کروی می‌باشند.

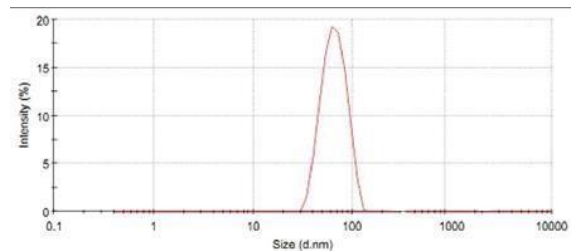
۴- نتیجه‌گیری

۱- نتایج حاصل از آزمایش DLS نشان داد که ذرات حاوی Ti در داخل سل $pH=5$ در محدوده زیر ۱۰ نانومتر می‌باشد.

۲- آنالیز FTIR از پودر عملیات حرارتی شده در دمای $900^\circ C$ نشان داد که پیوندهای حاوی Ti-O-B در محدوده عدد موج $165-1100\text{ cm}^{-1}$ شناسایی گردید.

۳- نتایج DTA نشان داد که جوانه‌های ذرات پودری TiB_2 در محدوده دمای $1380^\circ C$ تشکیل و در دمای $1420^\circ C$ رشد و تکمیل می‌گردند و دارای ساختار هگزاگونال می‌باشند.

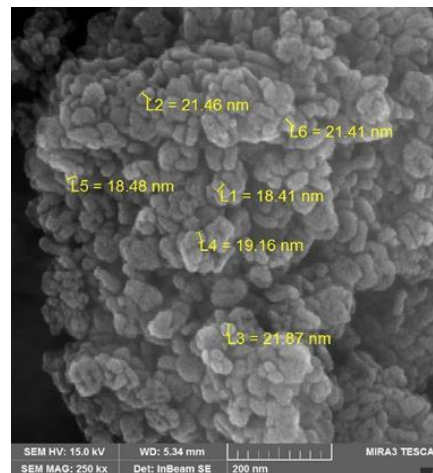
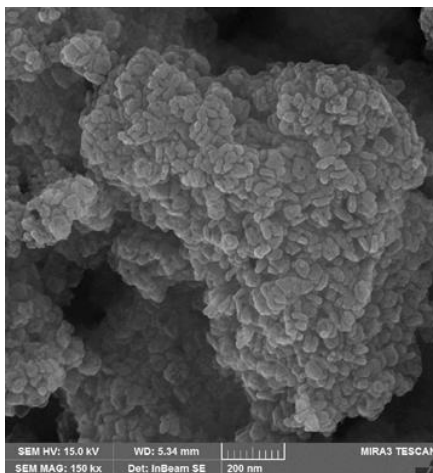
می‌باشد که در این بخش تنها اندازه و نحوه توزیع پودر مدنظر خواهد بود. شکل ۸ نتایج توزیع اندازه پودر به روش پراکنش دینامیک نور را برای پودر سنتز شده TiB_2 در دمای سنتز $1420^\circ C$ نشان می‌دهد. چنانچه مشخص است، میانگین اندازه ذرات پودر زیر 100 nm می‌باشد و پراکندگی ذرات در محدوده باریکی اتفاق افتاده است.



شکل ۸- توزیع اندازه پودر TiB_2 در دمای سنتز $1420^\circ C$

۳-۷- بررسی‌های ریزساختاری

شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات TiB_2 را در دمای سنتز $1420^\circ C$ و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهد. همانگونه که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی قابل



شکل ۹- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات TiB_2 در دمای سنتز $1420^\circ C$ و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت



- [7] S. Song, T. Zhang, C. Xie, J. Zhou, R. Li, Q. Zhen, "Growth behavior of TiB_2 hexagonal plates prepared via a molten-salt-mediated carbothermal reduction", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 103, pp. 719-723, 2020.
- [8] N.S. Karthiselva, B.S. Murty, Srinivasa R. Bakshi, "Low temperature synthesis of dense TiB_2 compacts by reaction spark plasma sintering", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 48, pp. 201-210, 2015.
- [9] B. Huang, S. Chen, Zh. Yao, M. Zhang, Y. Jing, B. Li, W. Xiong, "Study of carbothermal synthesis of TiB_2 assisted by extended high-energy milling", *Powder Technology*, Vol. 75, pp. 69-76, 2015.
- [10] B. N. Tabrizi, T. Adhami, R. E. Kahrizsangi, "Effect of processing parameters on the formation of TiB_2 nanopowder by mechanically induced self-sustaining reaction", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 7345-7354, 2014.
- ۴- نتایج XRD نشان داد که با افزایش دمای سنتز (از دمای $1380^\circ C$ به دمای $1420^\circ C$) جوانه‌های اولیه TiB_2 رشد کرده و کریستالیزاسیون آن‌ها کامل‌تر می‌شوند.
- ۵- تصاویر ریزساختاری از پودر سنتز شده نشان داد که ذرات پودری TiB_2 دارای مورفولوژی یکنواخت و متحدالشکل هستند و اندازه آن‌ها در 100 نانومتری می‌باشد.

مراجع

- [1] H. Zarrinpour, S. Firoozi, V. Milani, "Ignition and chemical mechanisms of volume combustion synthesis of titanium diboride", *Ceramics International*, Vol. 42(9), pp. 11217-11223, 2016.
- [2] A. Rabiezadeh, A. Ataie, A.M. Hadian, "Sintering of $Al_2O_3-TiB_2$ nanocomposite derived from milling assisted sol-gel method", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 33, pp. 58-64, 2012.
- [3] A. Kamali, M. Boolurian and, "Mechanical routs in TiB_2 synthesis", scientific student congress of material and metallurgy, pp. 642-47, 2010.
- [4] Z. Sabouri, H. Abdizadeh. H. Baharvandi., "Characterization of Barium Titanate-bore carbide ceramic nanocomposite films by a sole-gel process", 6th Iranian ceramic congress, pp. 1-14, 2008.
- [5] Z. Fu, R. Koc, "Sintering properties of TiB_2 synthesized from carbon coated precursors", *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites XI*, pp. 171-182, 2017.
- [6] V. Moradi, L. Nikzad, I. Mobasherpour, M. Razavi, "Low temperature synthesis of Titanium diboride by carbothermal method", *Ceramics International*, Vol. 44, pp. 19421-19426, 2018.

Synthesis and Properties Evaluation of TiB_2 Nanoparticles Produced by Sol-Gel Method

Abolhassan Najafi*, Gholamreza Khalaj, Eisa Ahmadi Rad

Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

* najafi@iau-saveh.ac.ir

Abstract: In this study, TiB_2 particles were synthesized by sol-gel method in nanometer size. First, the sol was prepared in a four-component system of alkoxide -boron carbide-water-alcohol based on the sol-gel chemical process under acidic conditions at pH=5. Titanium tetra-isopropoxide and boron carbide were used as raw materials. After hydrolysis and gel formation followed by heat treatment, TiB_2 nanopowder product was prepared. The effect of pH and temperature parameters on the synthesis process of these nanopowders was investigated. To evaluate the mechanism of product formation in the sol-gel process DLS, Zetameter, SEM-DTA/TG-XRD-FTIR analysis methods were used. It was shown that by controlling the pH in the range of 5, precursor particles containing Ti sources was below 10 nm. The FTIR data showed that the powder prepared at 900°C had boron and titanium bonds and detected carbon bonds in the range of 1100- 1650 cm^{-1} . DTA analysis showed that the early nuclei of TiB_2 particles formed in the range of 1380°C. This was confirmed by X-ray diffraction studies and was completed by increasing the temperature to 1430°C in TiB_2 crystalline phase. SEM microscopy images showed that the synthesized TiB_2 particles were in the range below 100 nm with a narrow and uniform distribution amplitude.

Keywords: Synthesis, Titanium diboride, Sol-gel, Nanoparticles.

تأثیر عامل کیلیت‌ساز اسیدسیتریک بر مورفولوژی ذرات اکسید روی تهیه شده به روش گرمایی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

میترا تقی‌خانی، جعفر جوادپور*، حمیدرضا رضایی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

*javadpourj@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۶ دی ۱۳۹۹

پذیرش: ۶ آذر ۱۴۰۰

صفحه ۵۵ تا صفحه ۶۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

ذرات اکسید روی، سنتز

گرمایی، کیلیت‌ساز، اسید

سیتریک، مورفولوژی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.12.5

کد DOR:

خورشیدی [۲]، کاتالیزگرهای نوری [۳]، حسگرها [۴]

صنایع غذایی، رنگدانه‌های و صنعتی کرم‌های ضدآفتاب

استفاده می‌شود. اکسید روی به عنوان یک ماده‌ی معدنی با

خاصیت ضد میکروبی بسیار قوی نیز مطرح است [۵]. به

۱- مقدمه

در میان نیمه‌رساناها، اکسید روی با داشتن ویژگی‌های

مطلوب نظیر شکاف انرژی پهن (eV ۳/۳) و انرژی

برانگیختگی بالا (meV ۶۰) با استقبال خوبی مواجه بوده

است [۱]. این ماده درحوزه‌هایی از قبیل سلول‌های

^۱ Photo catalyst



گروه‌های هیدروکسیلی و عامل SDS برای دستیابی یون روی به عنوان عامل تعیین‌کننده در شکل نهایی مطرح شد. کیم و همکارانش [۱۲] تأثیر افزودنی‌های اتیلن‌دی‌آمین (EN) و تری‌اتیلن‌تترآمین (TRIEEN) بر مورفولوژی ذرات اکسید روی تهیه‌شده به روش گرمایی را بررسی کردند و نشان دادند تغییر غلظت افزودنی به طور موثری بر تغییر مورفولوژی ذرات موثر است و به تدریج با افزایش غلظت عوامل کیلیت‌ساز^۲ مورفولوژی ذرات از میله‌ای به ساختارهای خودچینش یافته تغییر یافت. گو و همکارانش [۱۳] اثر افزودن تری‌اتیلن‌آمین (TEA) به عنوان عامل کیلیت‌کننده بر مورفولوژی ذرات اکسید روی را بررسی کردند. در این پژوهش، اثر عامل کیلیت‌ساز اسید سیتریک در چهار غلظت با هدف بررسی تغییرات احتمالی بر مورفولوژی و ابعاد نهایی ذرات اکسید روی سنتز شده به روش گرمایی مورد بررسی و قرار گرفت. همچنین سایر عوامل موثر بر فرآیند نظیر دما و زمان فرآیند در طی سنتز نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

به منظور سنتز نانوذرات اکسید روی، استات روی دوآبه ($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, 99.99%, Merck) به عنوان منبع تامین یون روی، آب دیونیزه به عنوان حلال، هیدروکسید سدیم (NaOH, 99.99%, Merck) برای تنظیم pH محیط واکنش و اسید سیتریک ($C_6H_8O_7$, 99.99%, Merck) به عنوان عامل کیلیت‌ساز استفاده شد. مواد اولیه استفاده شده

دلیل اهمیت فراوان و کاربردی بودن این ماده سفید رنگ در صنعت امروز، روش‌های مختلفی جهت سنتز این ذرات به کار گرفته شده است. از میان آن‌ها می‌توان به روش گرمایی^۱ [۶]، سل-ژل [۷]، سولوترمال [۸] و رسوبی [۹] اشاره کرد. در این بین روش هیدروترمال، به دلیل سادگی و تک‌مرحله‌ای بودن فرآیند، صرفه اقتصادی بالا و همچنین، به عنوان روشی با کم‌ترین خطرات زیست‌محیطی شناخته می‌شود. خلوص بالای محصول نهایی، کنترل مورفولوژی و ابعاد ذرات از مهم‌ترین مزایای این روش است. همواره عواملی نظیر نوع و غلظت پیش‌ماده‌های مصرفی، زمان انجام فرآیند، دمای فرآیند، pH محیط واکنش و همچنین استفاده از انواع قالب‌ها و افزودنی‌ها بر ریزساختار ذرات اکسید روی تأثیرگذار هستند. از میان عوامل ذکر شده، استفاده از افزودنی‌ها با هدف اصلاح سطح، افزایش کارایی و بهبود عملکرد نانوذرات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و در سال‌های اخیر با استقبال خوبی مواجه شده است [۱۰]. ادیاهپاک و همکارانش [۶] اثر افزودنی پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) بر مورفولوژی ذرات سنتز شده به روش هیدروترمال را بررسی کردند و نشان دادند مولکول‌های PEG از طریق جذب ترجیحی روی صفحات قطبی بلور اکسید روی از رشد ترجیحی ذرات ممانعت به عمل می‌آورد و ذراتی با مورفولوژی صفحه‌ای را ایجاد می‌کند. اثر افزودن سدیم دو سولفات (SDS) و تأثیر آن بر مورفولوژی ذرات اکسید روی سنتز شده به روش مایکروویو توسط جی ژانگ و همکارانش [۱۱] بررسی شد. در این پژوهش، رقابت میان

^۲ Chelating agent

^۱ Hydrothermal



۲- روش‌های مشخصه‌یابی ذرات

بررسی فازی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D8-Advanced، ساخت کشور آلمان و شرکت سازنده‌ی Bruker انجام شد. جهت انجام این آنالیز از لامپ $CuK\alpha$ با طول موج $1/542 \text{ \AA}$ استفاده شد. همچنین، پراش در محدوده $5^\circ < \theta < 70^\circ$ با سرعت روبش $0/05$ درجه در ثانیه انتخاب شد.

به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود و بررسی واکنش‌های صورت گرفته، از تکنیک طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه بهره گرفته شد برای این منظور از دستگاه Niolet ساخت کشور آمریکا استفاده شد و نتایج به صورت طیفی در محدوده عدد موجی $400 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ارائه شد. جهت بررسی مورفولوژی و ابعاد پودرهای سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA- TESCAN ساخت کشور جمهوری چک استفاده شد. برای انجام این آنالیز با توجه به ماهیت ماده، پوششی از جنس نقره بر روی نمونه‌ها اعمال شد. همچنین، اندازه‌گیری دقیق سطح نمونه‌ها و تعیین میزان تخلخل با استفاده از دستگاه BET مدل Belsorp mini II ساخت کشور ژاپن انجام شد.

در این پژوهش محصولات شرکت مرک است.

۲-۲- روش آزمایشگاهی

به منظور سنتز ذرات اکسید روی ابتدا، $0/01$ مول استات روی دوآبه به وسیله همزن مغناطیسی در 90 ml آب دیونیزه در دمای 80°C حل شد و محلولی کاملاً بی‌رنگ و اسیدی حاصل شد. سپس، اسید سیتریک به عنوان عامل کیلیت‌ساز با غلظت‌های مشخص به محلول اضافه گردید. در گام بعد، pH محیط واکنش، با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم بر روی 13 تنظیم شد و سرانجام مخلوط شیری رنگی حاصل شد. این امر بیانگر آغاز واکنش‌های جوانه‌زنی در محلول است. سپس، سوسپانسیون حاصل به محفظه‌ی گرمایی اتوکلاو منتقل شد و به مدت 4 h به خشک‌کن با دمای 200°C در انتقال داده شد. رسوب سفیدرنگ ایجاد شده در اتوکلاو، با آب دیونیزه و با استفاده از ساتتریفیوژ با دور 2000 rpm ، شستشو داده شد. در پایان رسوب حاصل شده در دمای 110°C به مدت 2 h در خشک‌کن قرار گرفت. به منظور سهولت در روند انجام آزمایش، نمونه‌ها بر اساس غلظت اسید سیتریک مورد استفاده مطابق جدول (۱) کدگذاری شده است.

جدول ۱- شرایط سنتز نمونه‌های ZnO در حضور مقادیر مختلف اسید سیتریک

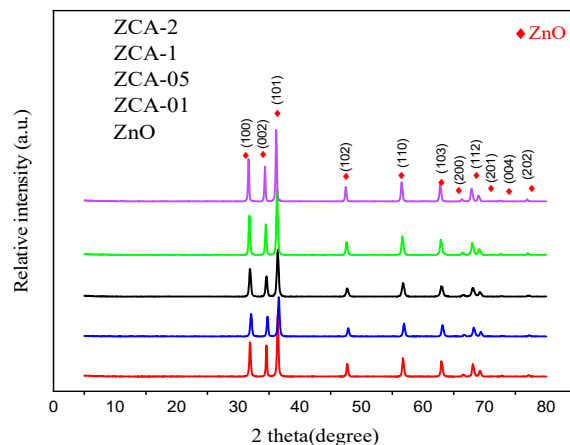
کد نمونه	غلظت افزودنی (mmol)	دمای فرآیند ($^\circ\text{C}$)	مدت زمان گرمایش (h)	اندازه بلورک (nm)
Zn	۰	۲۰۰	۴	۳۷
ZCA-01	۱	۲۰۰	۴	۲۹
ZCA-05	۵	۲۰۰	۴	۳۳
ZCA-1	۱۰	۲۰۰	۴	۳۴
ZCA-2	۲۰	۲۰۰	۴	۳۵



۴- نتایج و بحث

۴-۱- بررسی آنالیز فازی ذرات

نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید روی سنتز شده در شکل ۱ ارائه شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده سه پیک اصلی این ماده در موقعیت‌های $2\theta = 31.7^\circ$ ، 34.4° ، 36.2° شناسایی شد.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه اکسید روی سنتز شده با استفاده از اسید سیتریک

مقایسه پیک‌های به‌دست آمده با پیک‌های ارائه شده در کارت استاندارد (JCPDS card NO= ۳۶-۱۴۵۱) نشان داد الگو به‌دست آمده تطابق خوبی با الگوی استاندارد دارد و تمام پیک‌های مربوط به اکسید روی را شامل شده است.

با توجه به کارت استاندارد و ساختار مرجع ثبت شده در نرم افزار ارائه‌دهنده‌ی طیف‌های XRD، تمامی نمونه‌های سنتز شده تک‌فاز و دارای ساختار هگزاگونال می‌باشند. همچنین، ثوابت شبکه $a = 3.7349 \text{ \AA}$ و $b = 5.206 \text{ \AA}$ است. دو ویژگی مهم اکسید روی رشد ناهمسانگرد و صفحات قطبی آن

است و از لحاظ ترمودینامیکی پایدارترین و رایج‌ترین ساختار اکسید روی ورتزیت هگزاگونال می‌باشد. نحوه‌ی چینش اتم‌ها در این ساختار به گونه‌ای است که یون‌های اکسیژن (آنیون) در مواضع HCP و یون‌های روی (کاتیون) تنها نیمی از تتراهدرال را اشغال می‌کند. این نحوه‌ی چینش سبب شکل‌گیری یک دوقطبی در طول محور مرکزی می‌شود و این امر باعث اختلاف سطح انرژی میان صفحات می‌گردد [۱۴]. بر اساس مطالعات صورت گرفته، صفحه (۰۰۰۱) بلور اکسید روی دارای بیش‌ترین انرژی سطحی است بنابراین جذب عوامل افزودنی روی این صفحه سینتیک رشد را دستخوش تغییراتی می‌کند [۹]. تغییر شدت پیک و تغییر اندازه‌ی بلورک از جمله تاثیرات عامل افزودنی است.

در جدول ۱ میانگین اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌های سنتز شده را ارائه شده است. بر اساس میانگین اندازه‌ی بلورک محاسبه شده از رابطه‌ی شرر نمونه سنتز شده فاقد افزودنی، بالاترین اندازه‌ی بلورک را دارا است. زیرا اسید سیتریک به عنوان یک عامل کیفیت‌ساز از طریق ایجاد کمپلکس‌های پایدار روی اسیدسیتریک می‌تواند روند هسته‌زایی و رشد ذرات را کنترل کند و باعث ایجاد بلورک‌هایی با اندازه کوچک‌تر شود. همچنین، مقایسه شدت پیک‌ها در الگوی های نمونه‌های سنتزی نشان داد اسید سیتریک در طی فرآیند سنتز سبب افزایش میزان بلورینگی می‌شود.

۴-۲- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل (۲- الف) تصویر SEM نمونه‌ی Zn (فاقد افزودنی) را نشان می‌دهد. در این نمونه ذرات به‌صورت کاملاً آگلومره



می‌آورد [۱]. به منظور بررسی نقش اسید سیتریک بر مورفولوژی و مطالعه فرآیند رشد، چهار غلظت از این ماده در مرحله‌ی رسوب شیمیایی به محلول حاوی یون‌های روی اضافه شد. با ورود اسید سیتریک به محلول در مرحله‌ی رسوب شیمیایی، این ماده به عنوان عامل کیفیت‌ساز برای Zn^{2+} عمل کرده و با ایجاد کمپلکس روی-اسید سیتریک سبب کاهش نرخ آزادسازی یون روی در واکنش رسوب گذاری گرمایی می‌شود [۱۰]. تحت شرایط هیدروترمال، با شکسته شدن کمپلکس‌ها و آزاد شدن یون‌های فلزی، ترکیبات $Zn(OH)_4^{2-}$ به عنوان واحدهای رشد، تشکیل شده و با جذب روی صفحات کریستالی به رشد ذرات کمک می‌کنند. بر اساس مطالعات صورت گرفته اکسید روی یک کریستال قطبی است که تمایل به رشد ناهمسانگرد دارد [۱۵]. بنابراین، با در نظر گرفتن متفاوت بودن سرعت رشد صفحات مختلف در بلور اکسید روی و همچنین، بالاتر بودن سرعت رشد صفحات جانبی [۱۶] مطابق رابطه (۳-۱)، امکان دست یابی به ذراتی با مورفولوژی میله‌ای و ساختار سه‌بعدی وجود دارد.

$$V [0001] > V [0111] > V [0110] \quad (3-1)$$

۴-۳- مطالعه طیف‌سنجی مادون قرمز ذرات

اکسید روی

طیف‌های به‌دست آمده از آزمون FTIR نمونه‌های سنتز شده در شکل (۳) نمایش داده شده است. پیک مشاهده شده در عدد موجی 3420 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H است. همچنین، در عدد موج 565 cm^{-1} یک پیک شاخص مرتبط با پیوند Zn-O مشاهده شد [۷، ۱۷].

(انبوه‌ای) با مورفولوژی کروی^۱ هستند. قطر کرات به‌طور میانگین 80 nm است نمونه‌ی سنتز شده با کم‌ترین غلظت اسید سیتریک (شکل ۲-الف) ذرات کروی شکل با قطر تقریباً 130 nm حاصل شده است.

با افزایش غلظت کیفیت‌ساز (شکل ۲-ج) مورفولوژی ذرات از کروی به میله‌ای^۲ تغییر پیدا کرد. ارتفاع میله‌ها به‌صورت میانگین $1 \mu\text{m}$ است. همچنین، در غلظت‌های بالاتر (شکل ۲-د و ه) خود چینی^۳ ذرات میله‌ای شکل، یک ساختار سلسله‌مراتبی با ابعاد تقریبی $5 \mu\text{m}$ را ایجاد کرد. تغییر مورفولوژی ذرات از حالت کروی به میله‌ای و شکل‌گیری ساختارهای سه‌بعدی در نتیجه افزایش غلظت افزودنی اسید سیتریک نشان داد، این ترکیب اسیدی به عنوان یک عامل کیفیت‌ساز Zn عمل کرده و بر جوانه‌زنی، رشد بلور و در نتیجه‌ی آن، مورفولوژی و ابعاد نهایی ذرات تاثیر گذار است.

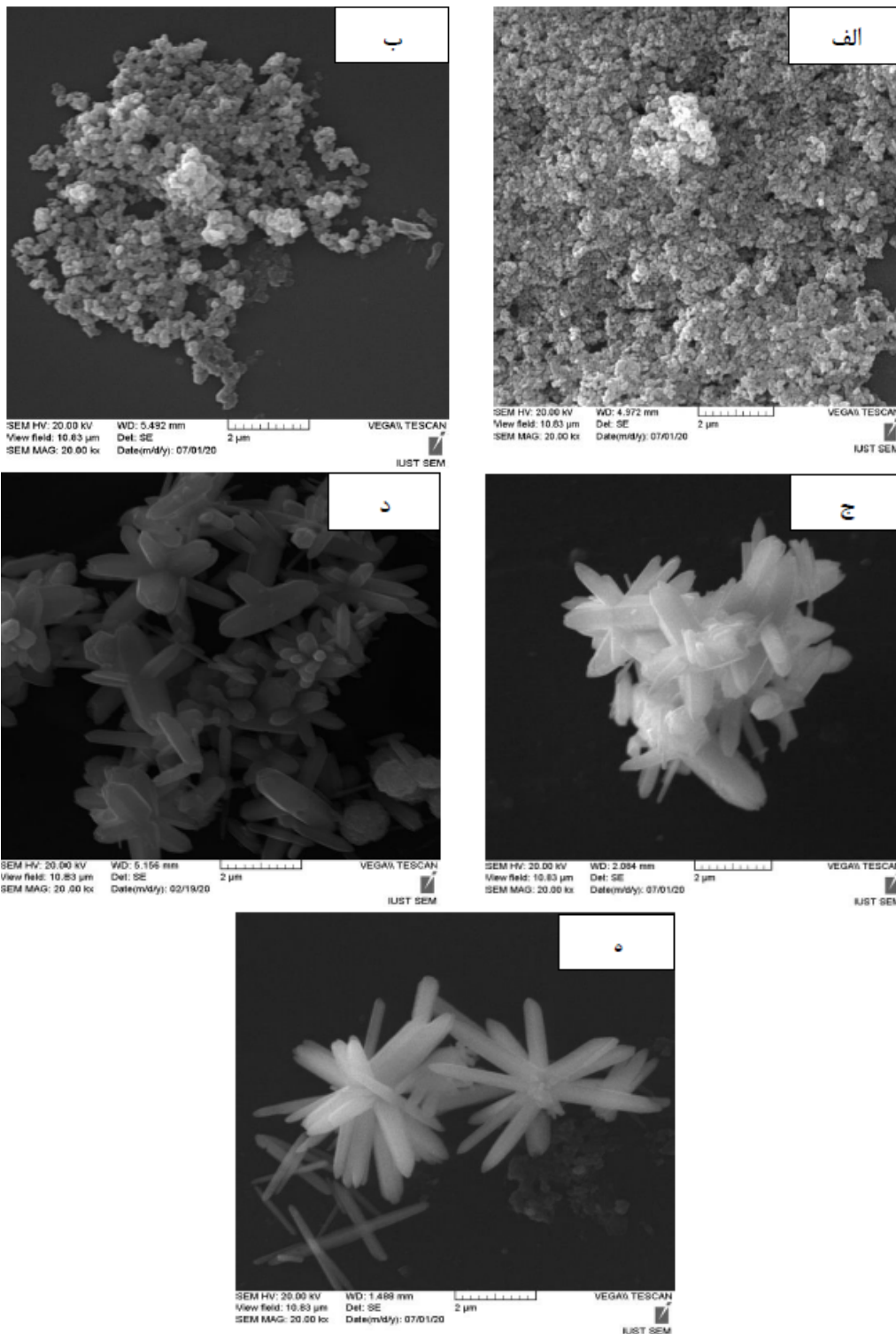
شکل‌گیری کریستال‌ها به دو مرحله هسته‌زایی و رشد تقسیم می‌شود. نخست، در اثر انحلال استات روی در آب دیونیزه محلولی شفاف و غنی از یون‌های فلزی ایجاد خواهد شد. با ورود هیدروکسید سدیم به محلول فوق و آزاد شدن OH^- ، واکنش میان Zn^{2+} و OH^- ، رسوبات اولیه $Zn(OH)_2$ زیر ایجاد می‌شود. سپس، با افزایش دما و فشار در حین فرآیند گرمایی هسته‌های اولیه ZnO و ترکیبات $Zn(OH)_4^{2-}$ ایجاد می‌شود.

($Zn(OH)_4^{2-}$) به عنوان واحدهای رشد از طریق جذب بر سطح هسته‌های ایجاد شده امکان رشد ذرات را فراهم

^۱ Spherical

^۲ Rod shape

^۳ Self-assemble



شکل ۲- نتایج SEM نمونه‌های اکسید روی (الف) فاقد افزودنی و دارای افزودنی با غلظت‌های (ب) ۱، (ج) ۵۰، (د) ۱۰ و (ه) ۲۰ میلی مول.

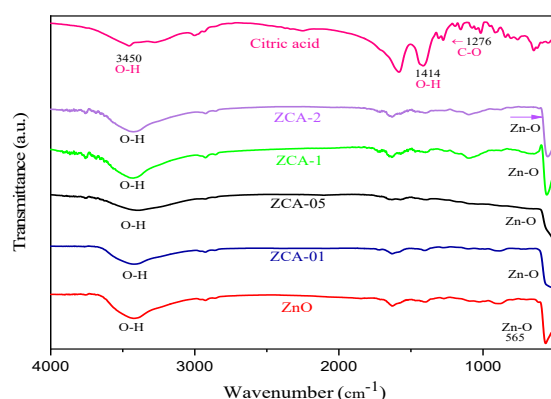


نتایج بیانگر خلوص محصولات نهایی و تایید کننده نتایج حاصل از شناسایی فاز انجام شده در آزمون پراش پرتو ایکس می باشد.

۴-۴- بررسی سطح ویژه و اندازهی حفرات

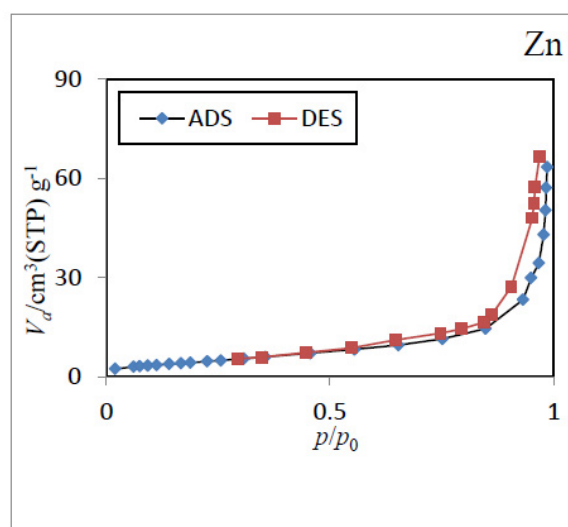
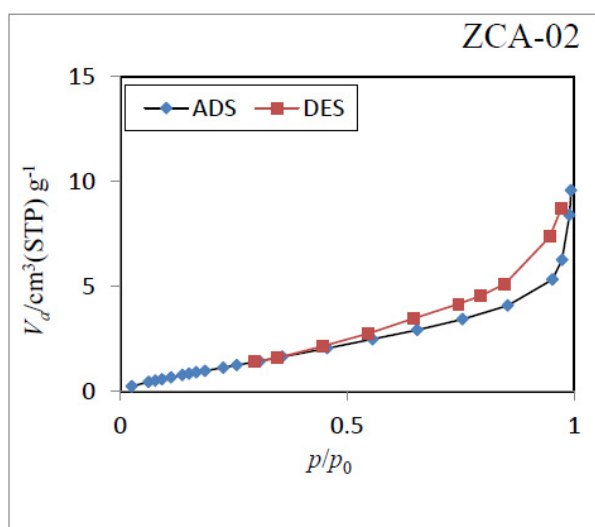
آزمون جذب و واجذب نیتروژن با هدف بررسی سطح ویژه، حجم تخلخل و اندازهی تخلخل نمونه های سنتز شده در حضور بیشترین عامل کیلیت ساز انجام شد. BET در شکل (۴ و ۵) آورده شده است. نتایج آزمون نمونه Zn (فقد افزودنی) دارای سطح ویژه $17/02 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم حفرات $0/09 \text{ cm}^3/\text{g}$ است. در حضور بیشترین مقدار اسید سیتریک این اعداد به ترتیب $5/56 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/13 \text{ cm}^3/\text{g}$ تغییر یافت. همچنین، میانگین اندازهی مزوحفرات (تخلخل ها) $24-9 \text{ nm}$ است. همانگونه که در بررسی تصاویر SEM مشاهده شد، نمونهی حاوی اسید سیتریک دارای مورفولوژی گل مانند و به صورت ساختارهای خودچینش یافته است.

هیچ پیک شاخصی مبنی بر حضور اسیدسیتریک در محصولات نهایی یافت نشد.

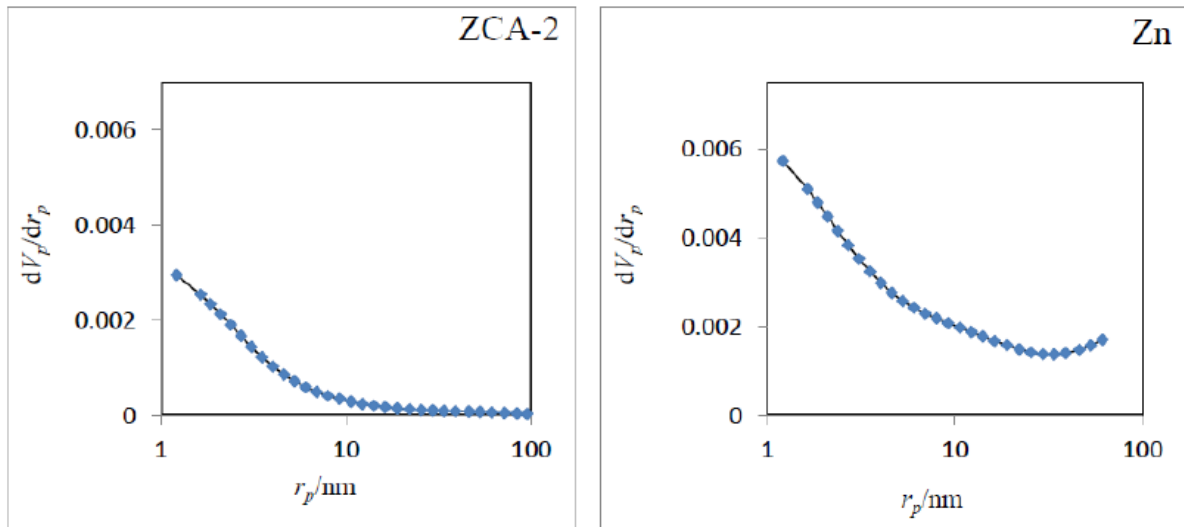


شکل ۳- نتایج آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز نمونهی حاوی اسید سیتریک.

حلالیت بالای اسید سیتریک در آب یکی از ویژگی های مهم این ترکیب اسیدی است [۱۸]. بنابراین، می توان ادعان داشت عامل افزودنی در طی فرآیند شست و شو نهایی رسوب به طور کامل خارج شده است و افزایش غلظت اسید سیتریک بر خلوص محصولات تاثیری نگذاشته است. این



شکل ۴- ایزوترم جذب و واجذب نمونه های اکسید روی.



شکل ۵- توزیع اندازه حفرات نمونه‌ها.

ماده ایجاد نکرده است. بر اساس تصاویر SEM با افزایش غلظت عامل کیلیت‌ساز مورفولوژی ذرات از حالت کروی شکل به میله‌ای و سرانجام به ساختارهای خودچینش یافته تغییر یافت. بر اساس نتایج BET سطح ویژه و حجم حفرات ذرات اکسید روی فاقد افزودنی به ترتیب $17/027 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/09 \text{ cm}^3/\text{g}$ است. در حالی که در حضور اسید سیتریک این مقادیر به $5/56 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/013 \text{ cm}^3/\text{g}$ تغییر می‌یابد. بنابراین افزایش غلظت اسید سیتریک با تغییر مورفولوژی و کاهش سطح ویژه نمونه‌ها همراه بود.

مراجع

- [1] Hasanpoor, M., M. Aliofkhaezrai, and H. Delavari, Microwave-assisted synthesis of zinc oxide nanoparticles. *Procedia Materials Science*, 2015. 11: p. 320-325.
- [2] Vittal, R. and K. -C. Ho, Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable energy reviews*, 2017. 70: p. 920-935.
- [3] Kusumam, T.A., et al., Morphology controlled synthesis and photocatalytic

این نمونه اندازه‌ی ذرات بزرگ‌تری (به‌طور میانگین $4 \mu\text{m}$) را نسبت به نانوکرات Zn (به‌طور میانگین 80 nm) دارا است. بنابراین این کاهش سطح را می‌توان به شکل‌گیری ساختارهای گل مانند اکسید روی نسبت داد. بنابراین استفاده اسید سیتریک و تأثیر آن بر روند هسته‌زایی و رشد ذرات منجر به کاهش سطح ویژه شده است.

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات اکسید روی به روش گرمایی سنتز شدند و تأثیر غلظت‌های متفاوت اسید سیتریک به عنوان عامل کیلیت‌ساز بر مورفولوژی و ابعاد ذرات حاصله مطالعه شد. نتایج حاصل نشان داد همه‌ی نمونه‌های سنتز شده تک فاز بوده و دارای ساختار کریستالی و رتزیت همگراگونال می‌باشند. همچنین، نتایج تاییدکننده‌ی خلوص تمامی نمونه‌های سنتز شده با غلظت‌های متفاوت عامل کیلیت‌ساز در این فرآیند است. نتایج FTIR نشان داد محصول سنتز شده خالص بوده و عامل افزودنی تغییری در گروه‌های عاملی این



- [12] Kim, J., et al., Improved cell performances in Ni/Zn redox batteries fabricated by ZnO materials with various morphologies synthesized using amine chelates. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2017. 56: p. 463-471.
- [13] Guo, L.-t., et al., Microwave hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanostructures in aqueous solution. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, 2012. 17(6): p. 734-737.
- [14] Kumar, R., et al., Zinc oxide nanostructures for NO₂ gas-sensor applications: A review. *Nano-Micro Letters*, 2015. 7(2): p. 97-120.
- [15] Dem'Yanets, L., L. Li, and T. Uvarova, Zinc oxide: hydrothermal growth of nano-and bulk crystals and their luminescent properties. *Journal of materials science*, 2006. 41(5): p. 1439-1444.
- [16] Yu, H.-w., et al., Effect of surfactants on the morphology and photocatalytic properties of ZnO nanostructures. *Optik*, 2019. 185: p. 990-996.
- [17] Xiong, G., et al., Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. *physica status solidi c*, 2006. 3(10): p. 3577-3581.
- [18] Goldberg, I., J.S. Rokem, and O. Pines, Organic acids: old metabolites, new themes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 2006. 81(10): p. 1601-1611.
- activity of zinc oxide nanostructures. *Ceramics International*, 2016. 42(3): p. 3769-3775.
- [4] Tiwale, N., Zinc oxide nanowire gas sensors: fabrication, functionalisation and devices. *Materials science and Technology*, 2015. 31(14): p. 1681-1697.
- [5] Espitia, P.J.P., et al., Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and bioprocess technology*, 2012. 5(5): p. 1447-1464.
- [6] Adhyapak, P.V., et al., Structurally enhanced photocatalytic activity of flower-like ZnO synthesized by PEG-assisted hydrothermal route. *Ceramics International*, 2014. 40(1): p. 1951-1959.
- [7] Marin, O., et al., Photoluminescence from c-axis oriented ZnO films synthesized by sol-gel with diethanolamine as chelating agent. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016. 56: p. 59-65.
- [8] Razali, R., et al., Solvothermal synthesis of microsphere ZnO nanostructures in DEA media. *Ceramics International*, 2011. 37(8): p. 3657-3663.
- [9] Mohammadi, E., et al., Hierarchical and complex ZnO nanostructures by microwave-assisted synthesis: morphologies, growth mechanism and classification. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2018. 43(6): p. 475-541.
- [10] Ahson, R., et al., Effect of Structure Modifying Agents on the Structural, Morphological and Optical Features of Hydrothermally Grown ZnO. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2020. 20(5): p. 3265-3273.
- [11] Jianzhong, M., et al., Morphology-photocatalytic properties - growth mechanism for ZnO nanostructures via microwave-assisted hydrothermal synthesis. *Crystal Research and Technology*, 2013. 48(4): p. 251-260.

Effect of Citric Acid Chelating Agent on Morphology of ZnO Particles Prepared by Hydrothermal Method

Mitra Taghikhani, Jafar Javadpour*, HamidReza Rezaei

Iran University of Science and Technology, School of Metallurgy and Material Engineering

* javadpourj@iust.ac.ir

Abstract: Zinc oxide is one of the most widely used and important materials in today's science and industry. In this study, ZnO nanoparticles were synthesized by hydrothermal method. Zinc acetate, citric acid and deionized water was respectively used as a source of zinc ion, solvent and chelating agent. In this study, the effect of citric acid concentration as an additive on morphology and particle size of ZnO was studied. The synthesized powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy (FTIR) and specific surface analysis (BET). The results of XRD analysis showed, the final products have hexagonal structure and are Single-phase. Increasing additive concentration changes the intensity of peaks and crystallization rate. The results of FTIR and its comparison with existing functional groups confirmed the absence of citric acid in the final product. And the functional groups are just related to pure zinc oxide. SEM images showed that the use of chelating agent affects the growth of particles and morphology. BET showed noticeable changes in the specific surface area of synthesized samples in the presence of chelating agent.

Keywords: Zinc oxide particles, Hydrothermal synthesis, Chelating agent, Citric acid, Morphology.

اثر افزودن نانوذرات SiC بر خواص مکانیکی و مقاومت به سایش کاربیدهای سماتنه فرآوری شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مونا قیمازانی، محمد معظمی گودرزی*، ارغوان کاظمی

دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

*moazami@srbiau.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲ دی ۱۳۹۹

پذیرش: ۲۲ فروردین ۱۴۰۰

صفحه ۶۵ تا صفحه ۷۵

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

کاربیدهای سماتنه، نانوذرات

SiC، رشد دانه، چقرمگی

شکست، مکانیزم سایش.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.17.0

کد DOR:

انتخاب مناسب از فازهای سخت، فاز بایندر فلزی و پارامترهای فرآیند، ترکیب گسترده‌ای از ریزساختار با خواص مکانیکی مختلف می‌تواند حاصل شود. این امر موجب کاربردهای گسترده کاربیدهای سماتنه به عنوان ابزار برش، تجهیزات مته‌زنی، قالب‌های مقاوم به سایش و آب‌بندهای مکانیکی شده است [۱، ۲].

۱- مقدمه

کاربیدهای سماتنه و یا فلزات سخت یکی از گسترده‌ترین محصولات متالورژی پودر در سراسر جهان هستند. علت این موضوع، ترکیب بهینه سختی و چقرمگی آن‌ها نسبت به سایر مواد برش مانند الماس و فولادهای تندبر است. با یک



افزودن نانوذرات آلومینا گزارش شده است [۱۱]. همچنین گزارش شده است که نانویوسکرهای SiC [۱۲] و نانوذرات الماس [۱۳] نیز به عنوان فاز تقویت در کاربیدهای سماتنه موجب بهبود مقاومت به سایش شده‌اند.

نتایج تحقیقات مختلف نشان داده است که افزودن نانوذرات SiC موجب بهبود خواص مکانیکی و افزایش مقاومت به سایش زمینه‌های سرامیکی شده است [۱۴-۱۷]. با این وجود، تحقیقات زیادی درباره اثر نانوذرات SiC بر عملکرد سایشی کاربیدهای سماتنه بر پایه WC موجود نیست. لذا در این تحقیق به مطالعه اثر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات SiC بر خواص مکانیکی و مقاومت به سایش کاربیدهای سماتنه WC-Co پرداخته می‌شود.

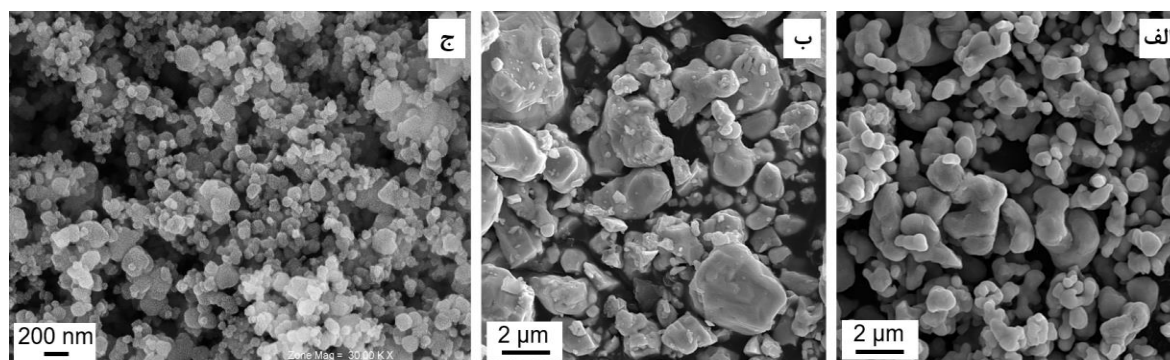
۲- فعالیت‌های تجربی

از پودرهای Co، WC و SiC با اندازه ذرات به ترتیب کوچک تر از ۲ میکرومتر، ۸ میکرومتر و ۲۰۰ نانومتر برای تولید کاربید سماتنه WC-10wt%Co و نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱ تا ۴ درصد وزنی SiC استفاده شد. اندازه متوسط ذرات Co، WC و SiC به ترتیب ۰/۷ میکرومتر، ۳/۳ میکرومتر و ۸۰ نانومتر بود. مورفولوژی این پودرها در شکل ۱ نشان داده شده است.

ابتدا مخلوط‌های پودری در یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای تحت آسیای تر درون اتانول قرار گرفتند. فرآیند آسیاکاری با استفاده از گلوله‌ها و ظروفی از جنس کاربید سماتنه با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ و سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. پس از آن پودرهای آسیا شده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.

سایش مواد به عنوان یک عامل انهدام مهم در قطعات متحرک مطرح است. تحقیقات مختلف نشان داده‌اند که مکانیزم‌های سایش کاربیدهای سماتنه شامل سایش نفوذی، ایجاد ترک در طول مسیر بایندر، ایجاد شیار و شکستن دانه های کاربید می‌شوند [۳، ۴]. در این شرایط سختی و چقرمگی شکست ماده تعیین‌کننده میزان مقاومت در برابر سایش هستند [۵]. جهت افزایش سختی دو رهیافت کلی توسط محققین به کار گرفته شده است. یک راهکار موثر کاهش مقدار فاز بایندر است که البته با کاهش چقرمگی ماده همراه است. روش دوم شامل استفاده از ذرات WC با اندازه دانه‌های کوچک‌تر می‌شود. در این راستا در چند دهه گذشته، تاثیر اندازه دانه اولیه ذرات کاربید و همچنین نقش ممانعت‌کننده‌های رشد دانه توسط محققین مختلف مطالعه شده است [۶].

یک رهیافت جدیدتر جهت بهبود مقاومت به سایش کاربیدهای سماتنه تقویت کردن آن‌ها با نانومواد است. به عنوان مثال نشان داده شده است که افزودن نانورق‌های گرافن موجب کاهش نرخ سایش کاربیدهای سماتنه در برابر سطوح ساینده از جنس فولاد AISI 1045 [۷]، آلومینا [۸] و نیتريد سیلیسیم [۹] می‌شود. در این تحقیقات از کاهش ضریب اصطکاک و افزایش سختی و چقرمگی شکست با افزودن گرافن به عنوان دلایل بهبود مقاومت به سایش یاد شده است. به طور مشابهی، افزودن ۰/۵ درصد وزنی نانو آلومینا نیز با افزایش سختی، استحکام خمشی، چقرمگی شکست و مقاومت به سایش کاربید سماتنه WC-8Co همراه بوده است [۱۰]. در تحقیقی دیگر نیز بهبود عملکرد دندانه های مته‌های چکشی WC-Co در شرایط سایش ضربه‌ای با



شکل ۱- تصاویر SEM از پودرهای الف (Co، ب) WC و ج) SiC استفاده شده.

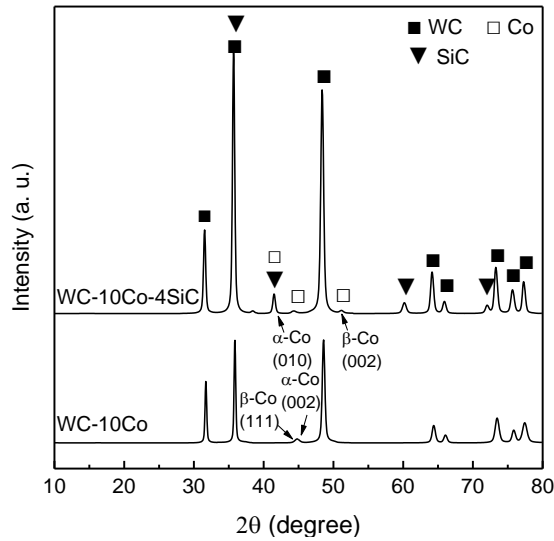
متر از نمونه‌های تفجوشی شده از روش ماشینکاری تخلیه الکتریکی استفاده شد. از دیسک‌هایی آلومینایی به قطر ۳ سانتی‌متر و سختی ۱۴۰۰ ویکرز به عنوان سطح مقابل استفاده شد. قطر مسیر لغزش ۲ سانتی‌متر و مسافت لغزشی کل ۱۰۰۰ متر بود. جرم ساییده شده با استفاده از یک ترازو الکتریکی با قدرت تفکیک ۰/۱ میلی‌گرم اندازه‌گیری و سپس با استفاده از آن نرخ سایش محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز فازی و ریزساختار

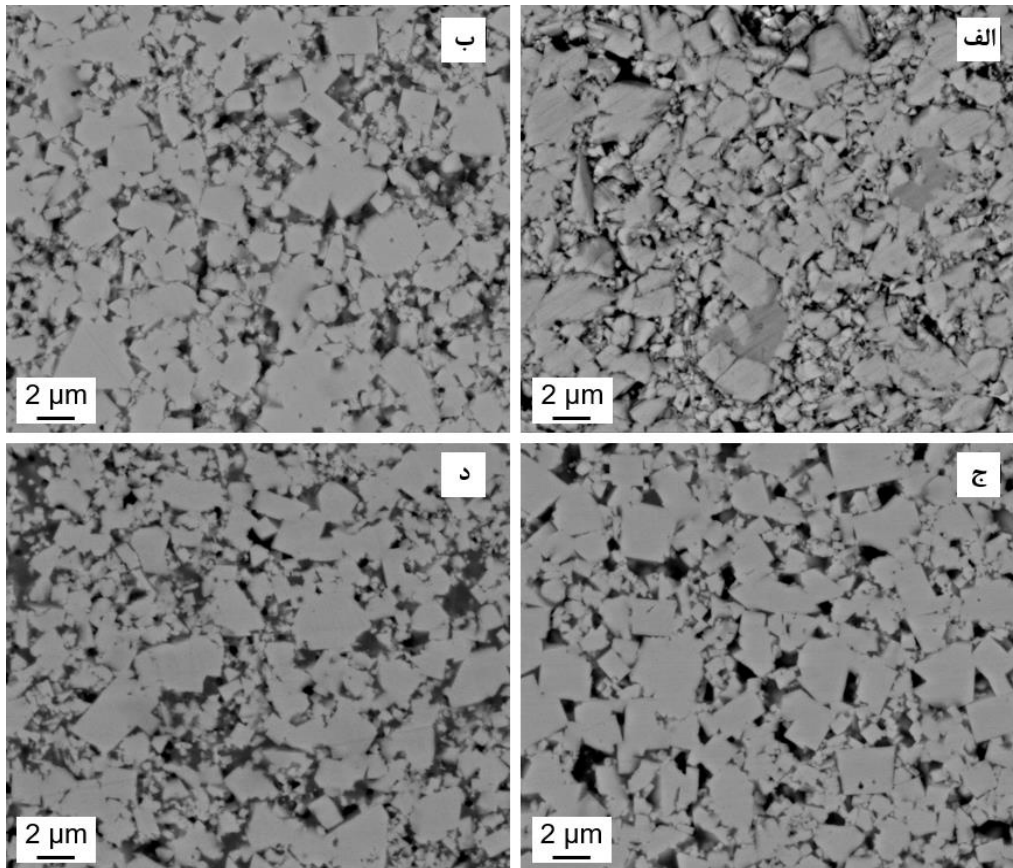
شکل ۲ الگوهای XRD نمونه‌های WC-10Co و WC-10Co-4SiC تفجوشی شده را نشان می‌دهد. مطابق انتظار، الگوی نمونه WC-10Co متشکل از پیک‌های WC و Co بود. فاز بایندر مخلوطی از α -Co با ساختار hcp و β -Co با ساختار fcc تشخیص داده شد. مشاهده نشدن پیک‌های گرافیت و فاز η (W_3Co_3C) نشان از کنترل مناسب محیط تفجوشی و شرایط آن دارد. الگوی نمونه‌های تقویت شده با ۱ و ۲ درصد وزنی SiC مشابه الگوی کاربید سماتنه WC-10Co بود و پیک‌های مشخصه SiC در آن‌ها نمایان نشد. علت این امر می‌تواند کم بودن مقدار SiC و یا ناپایداری در آن در حضور Co

منسجم‌سازی نهایی به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار اعمالی ۵۰ مگاپاسکال به مدت ۱۰ دقیقه در خلا ۵ پاسکال انجام شد. نمونه‌های تولید شده دیسک‌هایی به قطر ۱۵ میلی‌متر و ارتفاع تقریبی ۱۱ میلی‌متر بودند. از روش پراش پرتوهای فازی مواد تفجوشی شده استفاده شد. ریزساختار و سطوح سایش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, FEI ESEM Quanta 200) مجهز به طیف‌سنج پراکندگی انرژی (EDS) مطالعه شد. متوسط اندازه دانه‌های WC به روش تقاطع خطی اندازه‌گیری شد. به این منظور، از دوایر رسم شده در تصاویر با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر برای شمارش دانه‌ها (بیش‌تر از ۱۰۰ عدد) استفاده شد. سختی نمونه‌های تولید شده نیز به روش ویکرز با بار اعمالی ۲۹۴ نیوتن اندازه‌گیری شد. عدد سختی گزارش شده برای هر نمونه متوسط ۵ مرتبه سختی‌سنجی بوده است. چقرمگی شکست از آزمون ترک فروروی ویکرز و با استفاده از معادله Shetty [۱۸] محاسبه شد. آزمون سایش به روش پین بر دیسک در دمای اتاق و با سرعت لغزشی ۰/۵ متر بر ثانیه و تحت بار عمودی ۳۰ نیوتن انجام شد. به منظور تولید پین‌هایی به قطر ۵ میلی

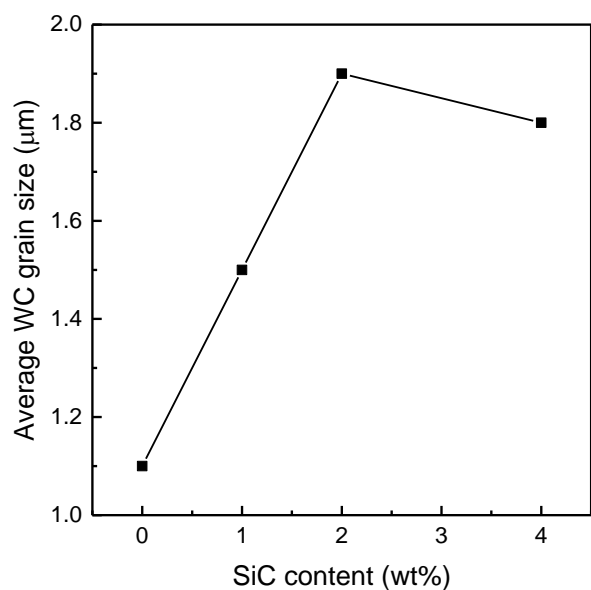


شکل ۲- الگوهای XRD نمونه‌های WC-10Co و WC-10Co-4SiC.

در حین تفجوشی باشد [۱۹]. با این وجود، پیک‌های مشخصه SiC به همراه پیک‌های WC و Co در الگوی XRD نمونه حاوی ۴ درصد وزنی SiC مشاهده شدند. علاوه بر این، نتایج XRD شواهدی از تشکیل محصولات واکنش SiC با Co مانند سیلیساید کبالت و کربن آزاد را آشکار ساخت. این نتایج نشان می‌دهد که در نمونه حاوی ۴ درصد وزنی SiC حداقل کسری از SiC اضافه شده به صورت پایدار پس از تفجوشی در نمونه باقی مانده است. تفاوت موجود در شدت پیک‌های Co می‌تواند ناشی از انحلال جزئی SiC در فاز Co باشد. شکل ۳ ریزساختار کاربرد سمانته WC-10Co و نانوکامپوزیت‌های حاوی مقدار مختلف از نانوذرات SiC را نشان می‌دهد.



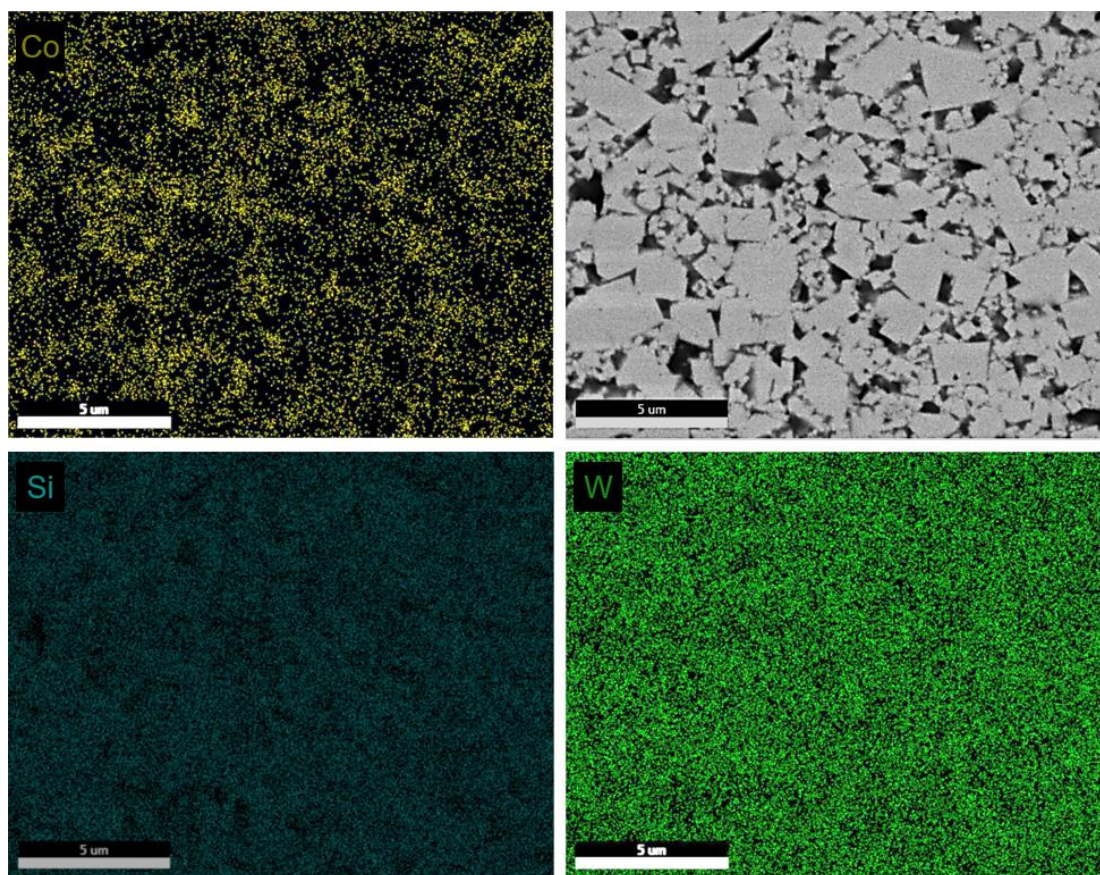
شکل ۳- ریزساختار کاربردهای سمانته حاوی الف) صفر، ب) ۱، ج) ۲ و د) ۴ درصد وزنی نانوذرات SiC.



شکل ۴- تغییرات اندازه دانه‌های WC با مقدار نانوذرات SiC.

همگی ریزساختارها متشکل از یک اسکلت از ذرات WC درون فاز زمینه پیوسته Co هستند. مهم‌ترین تفاوت مشاهده شده در اندازه دانه‌های WC است. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است با افزایش مقدار SiC از صفر به ۲ درصد وزنی اندازه متوسط دانه‌های WC از ۱/۱ به ۱/۹ میکرومتر افزایش یافت. این نتایج با گزارش‌های محققین دیگر در مورد رشد دانه در کامپوزیت‌های پایه WC با افزودن SiC مطابقت دارد [۲۰-۲۲].

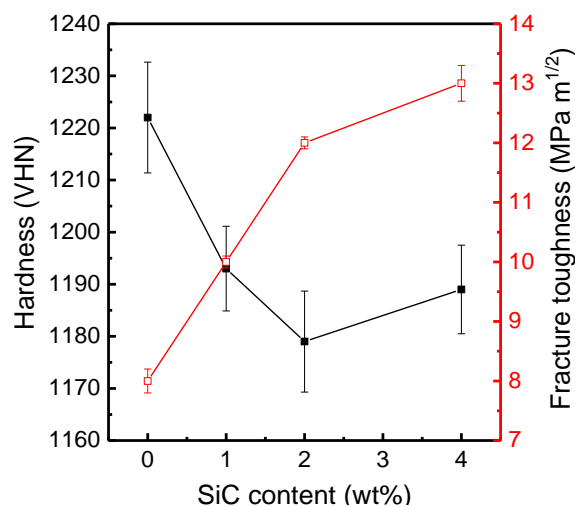
به منظور نشان دادن نحوه توزیع نانوذرات SiC، نقشه عنصری EDS نانوکامپوزیت حاوی ۲ درصد وزنی نانوذرات SiC در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- نقشه توزیع عنصری EDS در نانوکامپوزیت WC-10Co-2SiC.



در حضور نانوذرات تقویت کننده به اثر قفل کنندگی آن ها نسبت داده می شود. بر اساس این اثر، یک فاکتور شدت تنش بیش تری برای اشاعه ترک اطراف نانوذرات مورد نیاز است [۲۳]. علاوه بر این، استحکام بخشی محلول جامد فاز بایندر Co به وسیله سیلیسیم نیز در بهبود چقرمگی با افزایش کسر وزنی SiC موثر است.



شکل ۶- تغییرات سختی و چقرمگی شکست با مقدار نانوذرات SiC

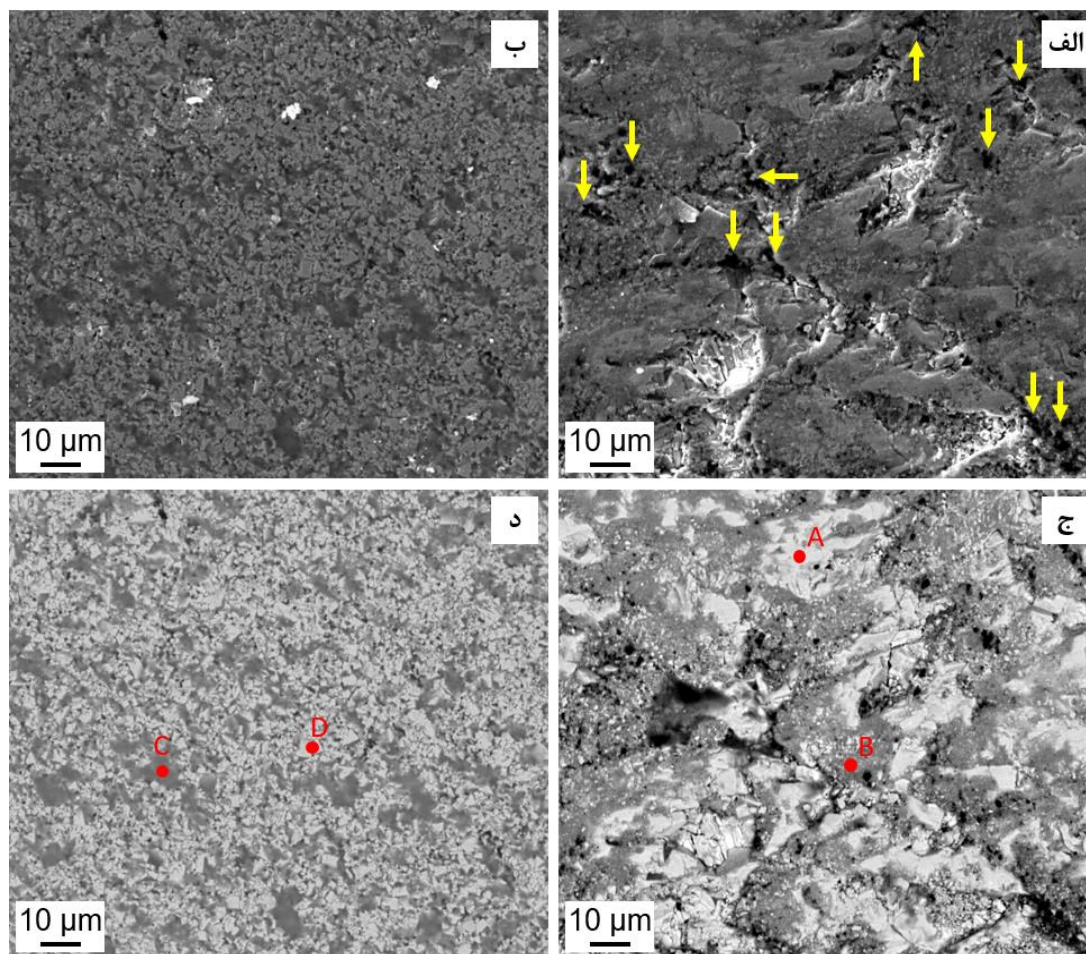
۳-۳- رفتار سایشی

در شکل ۷ سطوح ساییده شده نمونه های WC-10Co و WC-10Co-2SiC نشان داده شده اند. نتایج آنالیز EDS از نقاط مشخص شده در سطوح سایش نیز در جدول ۱ آورده شده است. مشخصه بارز سطح سایش نمونه بدون SiC (شکل ۷- الف و ج) سیلان پلاستیک فاز بایندر است. اکستروژن فاز انعطاف پذیر کبالت به اطراف در اثر نیروی برشی وارد شده از طرف سطح مقابل موجب ایجاد ترک هایی در سطح شده است. نتایج آنالیز EDS بیانگر مقادیر قابل توجهی از Co (به خصوص در نقطه A) در سطح سایش است.

همانطور که مشاهده می شود عنصر Si تقریباً در تمامی قسمت های ریزساختار پدیدار شده است. این امر نشان از حل شدن SiC و توزیع آن در فاز زمینه Co در حین تفجوشی دارد. علاوه بر این، موقعیت اتم های Si با W تطابق دارد. لذا می توان نتیجه گرفت که نانوذرات SiC در فرآیند رسوب مجدد پس از انحلال نیز شرکت داشته و در مرزهای WC/WC و WC/Co توزیع شده اند. این فرآیند موجب افزایش اندازه دانه های WC با افزودن ذرات SiC شده است.

۳-۲- خواص مکانیکی

تغییرات سختی و چقرمگی شکست با مقدار نانوذرات SiC در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود، سختی با افزایش مقدار نانوذرات تا ۲ درصد وزنی کاهش یافت. علت این امر حل شدن ذرات SiC به عنوان یک فاز سخت و همچنین درشت شدن دانه های WC است. به طور کلی سختی کاربیدهای سماتنه تابعی از درصد وزنی فاز زمینه و اندازه دانه های WC است [۲]. از آنجایی که در تحقیق حاضر ذرات SiC جایگزین ذرات WC شده اند، انحلال آن ها در حین تفجوشی موجب کاهش کسر وزنی کلی ذرات سرامیکی سخت در مقایسه با نمونه بدون SiC می شود. این امر کاهش سختی را به همراه دارد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می شود، نمونه حاوی ۲ درصد وزنی SiC دارای بزرگترین اندازه دانه است. لذا بر اساس یک رابطه هال- پیچ مانند، سختی کم تر نمونه WC-10Co-2SiC ناشی از اندازه دانه های بزرگ آن است. علاوه بر این، شکل ۶ نشان می دهد که چقرمگی شکست با افزایش مقدار نانو ذرات SiC به طور پیوسته افزایش یافت. افزایش چقرمگی



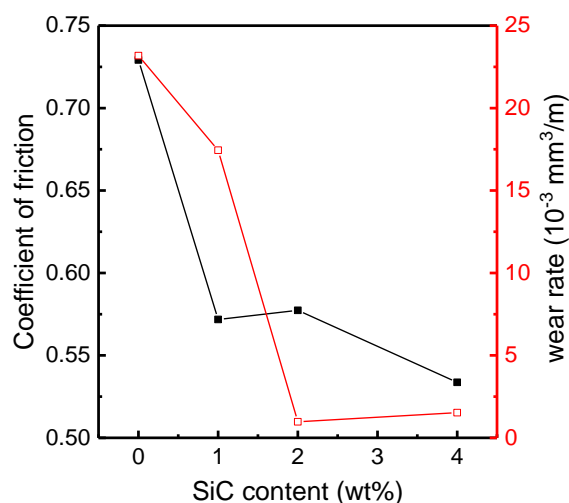
شکل ۷- تصاویر SEM از سطح سایش نمونه‌های WC-10Co (الف و ج) و WC-10Co-2SiC (ب و د). تصاویر ردیف بالا با استفاده از الکترون‌های ثانویه و تصاویر ردیف پایین با استفاده از الکترون‌های برگشتی تهیه شده‌اند. پیکان‌ها نشان‌دهنده بیرون کشیده شدن دانه‌های WC هستند.

جدول ۱- نتایج آنالیز EDS نقاط مشخص شده در سطوح سایش شکل ۷

درصد وزنی						نقطه
W	Co	Si	Al	O	C	
۷۹/۱۹	۱۵/۵۵	-	۲/۱۷	۰/۵۷	۲/۵۱	A
۵۸/۳۷	۱۱/۸۶	-	۱۴/۹۶	۱۴/۴۸	۰/۳۳	B
۶۶/۰۳	۵/۸۰	۲/۳۵	۱۰/۷۱	۱۵/۰۶	۰/۰۵	C
۸۸/۹۶	۲/۱۸	۰/۸۲	۲/۱۴	۵/۴۵	۰/۴۶	D



نانوذرات SiC از ۰/۷۳ به حداقل مقدار خود یعنی ۰/۵۳ کاهش یافت. علت بالا بودن ضریب اصطکاک کاربرد سمانته بدون SiC ناهموار بودن سطح سایش به دلیل تغییر شکل پلاستیک شدید است. نانوذرات SiC خصوصاً در مقادیر بالاتر می‌توانند نقاط در تماس با یکدیگر را به طور موضعی از یکدیگر جدا ساخته و در نتیجه موجب کاهش سطح واقعی تماس و اصطکاک میان سطوح شوند [۲۴]. از سوی دیگر این ذرات با آزاد شدن تدریجی و قرار گرفتن بین سطوح در تماس با هم می‌توانند حالت اصطکاک را از نوع لغزشی به غلتشی تغییر داده و موجب کاهش ضریب اصطکاک شوند [۲۵]. علاوه بر این، افزایش چقرمگی شکست هم می‌تواند دلیلی بر کاهش ضریب اصطکاک با افزایش مقدار نانوذرات SiC باشد. از آنجایی که شکست تامین‌کننده یک مکانیزم اضافه برای اتلاف انرژی حرارتی است، معمولاً ضریب اصطکاک سرامیک‌ها با افزایش چقرمگی شکست کاهش می‌یابد [۲۶].



شکل ۸- تغییرات ضریب اصطکاک و نرخ سایش با مقدار نانوذرات SiC.

این مشاهده موید سیلان پلاستیک فاز Co از فضای میان دانه‌های WC به روی سطح سایش است. شناسایی مقادیر قابل توجهی از عناصر Al و O در نقطه B از سطح نمونه فاقد SiC می‌تواند ناشی از اثر خراشان ذرات WC بر روی سطح آلومینایی مقابل باشد. علاوه بر این، حضور حفرات بزرگ در سطح سایش این ماده نشان از بیرون کشیدگی وسیع دانه‌های WC دارد. سطح ساییده شده نمونه حاوی ۲ درصد وزنی SiC (شکل ۷- ب و د) بسیار صاف‌تر و شامل تغییر شکل پلاستیک کم‌تری است. در این نمونه بافت سطح در اثر سایش تغییر نکرده و همچنان توزیع ذرات WC درون بایندر Co مشاهده می‌شود. علت این امر استحکام بخشی محلول جامد فاز زمینه ناشی از حل شدن نسبی ذرات SiC در بایندر است. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود فاز بایندر نمونه حاوی نانوذرات SiC (نقطه C) حاوی اتم‌های Si است. مقدار Co نمایان شده نیز کم‌تر از ۱۰ درصد وزنی است که علت آن انتقال اتم‌های سطح ساییده مقابل به سطح نمونه در اثر لغزش است. با این وجود، سطح ساییده شده این نمونه شامل حفرات کوچکی است که نتیجه کنده شده خفیف ذرات WC است. مقاومت بیش‌تر دانه‌های WC در برابر بیرون کشیده شدن در نمونه نانوکامپوزیتی به بزرگ‌تر بودن دانه‌های آن بر می‌گردد. ذرات WC بزرگ‌تر تا عمق بیش‌تری در درون فاز زمینه فرو می‌روند که موجب افزایش نیروی مورد نیاز برای بیرون کشیدن آن‌ها می‌شود.

شکل ۸ تغییرات ضریب اصطکاک و نرخ سایش با درصد وزنی SiC را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌گردد ضریب اصطکاک نمونه WC-10Co با افزودن ۴ درصد وزنی



۵- مراجع

- [1] K. Bonny, P. De Baets, Y. Perez, J. Vleugels, B. Lauwers, Friction and wear characteristics of WC-Co cemented carbides in dry reciprocating sliding contact, *Wear*, 268 (2010) 1504-1517.
- [2] J. García, V. Collado Ciprés, A. Blomqvist, B. Kaplan, Cemented carbide microstructures: a review, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 80 (2019) 40-68.
- [3] W. Ji, Y. Yuan, B. Zou, S. Dai, H. Zhang, Friction and wear behaviour of cemented carbide tool materials sliding against Al_2O_3 and Si_3N_4 ceramics under dry condition, *Ceram. Int.*, 44 (2018) 17486-17491.
- [4] K. Jia, T.E. Fischer, Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides, *Wear*, 200 (1996) 206-214.
- [5] G.W. Stachowiak, *Wear - Materials, Mechanisms and Practice*, 1st ed., John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2005.
- [6] J. Pötschke, V. Richter, T. Gestrich, T. Säuberlich, J.A. Meese-Marktscheffel, Grain growth inhibition in ultrafine hardmetals, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 66 (2017) 95-104.
- [7] J. Sun, J. Zhao, M. Chen, Y. Zhou, X. Ni, Z. Li, F. Gong, Multilayer graphene reinforced functionally graded tungsten carbide nano-composites, *Mater. Des.*, 134 (2017) 171-180.
- [8] T. Hezaveh, M. Moazami-Goudarzi, A. Kazemi, Effects of GNP on the mechanical properties and sliding wear of WC-10wt%Co cemented carbide, *Ceram. Int.*, 47 (2021) 18020-18029.
- [9] M. Li, Z. Song, M. Gong, D. Mo, L. Wang, J. Dusza, C. Zhang, WC+Co+graphene platelet composites with improved mechanical, tribological and thermal properties, *Ceram. Int.*, (2021).
- [10] W. Su, J. Zou, L. Sun, Effects of nano-alumina on mechanical properties and wear resistance of WC-8Co cemented

همانطور که مشاهده می‌شود، نرخ سایش نیز با افزودن نانوذرات SiC به شدت کاهش یافت. نرخ سایش با افزودن ۲ درصد وزنی SiC از ۲۳ به ۱ میلی‌متر مکعب بر متر کاهش یافت و به کم‌ترین مقدار خود رسید. این افزایش مقاومت به سایش در شرایطی به دست آمد که سختی با افزایش مقدار SiC کاهش یافته بود. علت این امر بهبود چقرمگی شکست و کاهش ضریب اصطکاک با افزایش مقدار نانوذرات SiC است.

این نتایج نشان می‌دهند که نمونه حاوی ۲ درصد وزنی SiC به دلیل درشت‌تر بودن ذرات WC بیش‌ترین مقاومت در برابر بیرون کشیدگی و در نتیجه بیش‌ترین مقاومت به سایش را از خود نشان داد.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که اگرچه افزودن نانوذرات SiC موجب کاهش سختی کاربید سمانته WC-10Co شد، با این حال مقاومت به سایش افزایش یافت. درشت‌دانگی حاصل از افزودن نانوذرات SiC ضمن افزایش مقاومت به بیرون کشیده شدن ذرات WC موجب کاهش نرخ سایش شد. علاوه بر این، استحکام بخشی زمینه Co به وسیله اتم‌های سیلیسیم ناشی از انحلال نسبی ذرات SiC موجب کاهش سیلان پلاستیک فاز بایندر در نمونه‌های نانوکامپوزیتی شد. افزایش پیوسته چقرمگی شکست با مقدار نانوذرات SiC نیز در بهبود مقاومت به سایش موثر بود. در نهایت کاهش ضریب اصطکاک به علت تغییر حالت اصطکاک از اصطکاک لغزشی به غلتشی با اضافه شدن نانوذرات SiC به عنوان عاملی تاثیرگذار در بهبود مقاومت به سایش نمونه های نانوکامپوزیتی ارزیابی شد.



- 1873-1882.
- [19] Y. Pan, J.L. Baptista, Chemical Instability of Silicon Carbide in the Presence of Transition Metals, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 2017-2026.
- [20] M.T. Albdiry, B.F. Yousif, Effect of SiC addition on mechanical and wear characteristics of WC-32(W-Ti)C-6Co cemented carbides, *International Journal of Precision Technology*, 4 (2014) 110-121.
- [21] A. Nino, Y. Izu, T. Sekine, S. Sugiyama, H. Taimatsu, Effects of ZrC and SiC addition on the microstructures and mechanical properties of binderless WC, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 69 (2017) 259-265.
- [22] H. Taimatsu, S. Sugiyama, M. Komatsu, Effects of Cr₃C₂ and V₈C₇ on the Microstructure and Mechanical Properties of WC-SiC Whisker Ceramics, *Mater. Trans.*, 50 (2009) 2435-2440.
- [23] A.K. Soh, D.-N. Fang, Z.-X. Dong, Analysis of Toughening Mechanisms of ZrO₂/Nano-SiC Ceramic Composites, *J. Compos. Mater.*, 38 (2004) 227-241.
- [24] H. Ghaednia, R.L. Jackson, The Effect of Nanoparticles on the Real Area of Contact, Friction, and Wear, *Journal of Tribology*, 135 (2013) 041603.
- [25] I. Hutchings, P. Shipway, 6 - Wear by hard particles, in: I. Hutchings, P. Shipway (Eds.) *Tribology (Second Edition)*, Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 165-236.
- [26] P. Menezes, M. Nosonovsky, S.P. Ingole, S.V. Kailas, M.R. Lovell, *Tribology for Scientists and Engineers: From Basics to Advanced Concepts*, 1st ed., Springer, New York, 2013.
- carbide by spark plasma sintering, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 92 (2020) 105337.
- [11] Z. Huang, G. Li, Investigation on impact toughness and wear resistance of nanocomposite Al₂O₃/WC-Co hammer bit teeth, *Engineering Failure Analysis*, 80 (2017) 272-277.
- [12] X. Ren, Z. Peng, Y. Peng, C. Wang, Z. Fu, L. Qi, H. Miao, Ultrafine binderless WC-based cemented carbides with varied amounts of AlN nano-powder fabricated by spark plasma sintering, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 41 (2013) 308-314.
- [13] A. Nieto, L. Jiang, J. Kim, D.-E. Kim, J.M. Schoenung, Synthesis and Multi Scale Tribological Behavior of WC-Co/Nanodiamond Nanocomposites, *Scientific Reports*, 7 (2017) 7060.
- [14] R.W. Davidge, R.J. Brook, F. Cambier, M. Poorteman, A. Leriche, D. O'Sullivan, S. Hampshire, T. Kennedy, Fabrication, properties, and modeling of engineeringceramics reinforced with nanoparticles of silicon carbide, *Br. Ceram. Trans.*, 96 (1997) 121-127.
- [15] M. Parchovianský, J. Balko, P. Švančárek, J. Sedláček, J. Dusza, F. Lofaj, D. Galusek, Mechanical properties and sliding wear behaviour of Al₂O₃-SiC nanocomposites with 3–20 vol% SiC, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37 (2017) 4297-4306.
- [16] H. Porwal, R. Saggarr, 6.6 Ceramic Matrix Nanocomposites, in: P.W.R. Beaumont, C.H. Zweben (Eds.) *Comprehensive Composite Materials II*, Elsevier, Oxford, 2018, pp. 138-161.
- [17] H. Wu, 10 - Understanding residual stresses and fracture toughness in ceramic nanocomposites, in: M.M. Shokrieh (Ed.) *Residual Stresses in Composite Materials*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2014, pp. 256-292.
- [18] D.K. Shetty, I.G. Wright, P.N. Mincer, A.H. Clauer, Indentation fracture of WC-Co cermets, *J. Mater. Sci.*, 20 (1985)

Effect of SiC Nanoparticles Addition on Mechanical Properties and Wear Resistance of Cemented Carbides Fabricated by Spark Plasma Sintering

Mona Ghayem Amani, Mohammad Moazami-Goudarzi*, Arghavan Kazemi

Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

* moazami@srbiau.ac.ir

Abstract: WC-10Co cemented carbides containing 1 to 4 wt% SiC nanoparticles were prepared by spark plasma sintering. The effects of SiC content on microstructure, mechanical properties and wear resistance of the sintered materials were studied. Microstructural studies showed that SiC addition resulted in WC grain coarsening. In addition, the hardness decreased with increasing SiC content. However, the fracture toughness and wear resistance significantly improved with SiC incorporation. The lowest wear rate ($1 \text{ mm}^3/\text{m}$) was attained for the nanocomposite reinforced with 2 wt% SiC. In the unreinforced cemented carbide, the extensive plastic flow of the Co binder and WC grain pullout led to a high wear rate ($23 \text{ mm}^3/\text{m}$). In the nanocomposite samples, solid solution strengthening of the Co binder by partial dissolution of SiC particles decreased the degree of plastic deformation on the worn surfaces. In addition, coarser WC particles within the nanocomposite samples exhibited a higher resistance against pullout resulting in enhanced wear resistance.

Keywords: Cemented carbides, SiC nanoparticles, Grain growth, Fracture toughness, Wear mechanism.

بررسی رفتار ترشوندگی نانوکامپوزیت فوتوکاتالیست $Cu_xO/blackTiO_2$ بر روی فوم مسی توسط تلفیق روش‌های آندایزینگ و سل-ژل

نوع مقاله: علمی پژوهشی

کتایون محمدی، مهدی دیواندری، سعید شبستری*

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

*shabestsri@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۲ آبان ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۷ آبان ۱۴۰۰

صفحه ۷۶ تا صفحه ۸۸

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

فوتوکاتالیست، نانوکامپوزیت،

فوم مسی، ترشوندگی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1

DOR:کد

منابع آبی، استفاده از سرامیک‌های فوتوکاتالیست است [۱]، [۲]. TiO_2 به عنوان یک نیمه‌هادی به دلیل فراوانی، ارزانی و غیرسمی بودن از اهمیت ویژه‌ای در ساخت انواع سرامیک‌ها و کامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی برخوردار است. ولی به دلیل پهنای شکاف انرژی معادل $ev\ 3/2$ ، تنها قادر به جذب اشعه فرابنفش بوده که کم‌تر از ۴٪ از انرژی نور خورشید را شامل

رشد سریع علم و فن‌آوری در سال‌های اخیر منجر به استفاده کنترل نشده از منابع انرژی و آلودگی محیط زیست شده است. یکی از اقتصادی‌ترین روش‌های تامین انرژی برای تصفیه پساب‌ها و حذف میکروب‌ها و ویروس‌ها از

۱- مقدمه



می‌شود [۳]. از طرف دیگر قابلیت تلفیق مجدد الکترون-حفره در آن زیاد بوده که این مسئله به شدت از قابلیت فوتوکاتالیستی آن می‌کاهد. TiO_2 یک نیمه‌هادی نوع n است که با تلفیق آن با یکی از نیمه‌هادی‌های نوع p یک فصل مشترک نامتجانس در محل اتصال این دو نوع نیمه‌هادی تشکیل خواهد شد [۴]. وجود چنین فصل مشترکی با تشکیل یک میدان الکتریکی داخلی موجب ایجاد سد پتانسیل شده و از تلفیق سریع الکترون و حفره جلوگیری نموده و در نتیجه بهبود قابلیت فوتوکاتالیستی در این نوع از سرامیک‌ها را به همراه خواهد داشت [۵]. در این بین، انواع اکسیدهای مس به دلیل فراوانی منابع، داشتن شکاف انرژی کوچک و خصوصیات ضد باکتریایی عالی به عنوان یک نیمه‌هادی مناسب نوع p همواره به عنوان یک گزینه انتخابی مطلوب برای ساخت فوتوکاتالیست‌های نامتجانس با TiO_2 مورد توجه بوده‌اند [۶].

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای تهیه نانو ساختارهایی از اکسیدها و هیدروکسیدهای مس و تلفیق آن‌ها با TiO_2 صورت گرفته است [۷]. تحقیقات نشان می‌دهد وجود ذرات در ابعاد نانومتری اگرچه موجب افزایش شکاف انرژی در یک ماده نیمه‌رسانا می‌شود ولی با افزایش قابل توجه‌ای که در سطح مفید ماده ایجاد می‌کند نقش موثری در افزایش قابلیت فوتوکاتالیستی دارد [۸]. با تغییر در طول موج تابش نور از محدوده فرابنفش به نور مرئی، نانوذرات TiO_2 تغییری از حالت آب‌گریز به فوق‌آب‌دوست از خود نشان می‌دهند. ولی میوسکایا^۱ با نشان دادن نانوذرات TiO_2 بر

بستری از کوپریت نشان داد با تلفیق این دو اکسید، فوتوکاتالیست نامتجانسی ایجاد می‌شود که هم در محدوده طول موج فرابنفش و هم در محدوده نور مرئی فوق‌آب‌دوست است [۹]. نانوکامپوزیت‌هایی که با تغییر در مورفولوژی TiO_2 بر روی اکسیدهای یک‌ظرفیتی و دو ظرفیتی مس ساخته شده‌اند از قابلیت فوتوکاتالیستی خوبی برای تجزیه مواد رنگی مانند متیلن‌بلو برخوردارند [۱۰]. شواهد نشان می‌دهند که ترشوندگی سطح نانوکامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی می‌تواند بر سرعت انتقال جرم پساب روی سطح فوتوکاتالیست تأثیر گذاشته و عملکرد آن را کاهش دهد. در مقابل، هنگامی که میزان آب‌دوستی سطح فوتوکاتالیست بسیار زیاد باشد، گروه‌های آب‌دوست بیش تری روی سطح آن متمرکز خواهند شد. این پدیده سرعت انتقال مولکول‌های آب را افزوده و از تجمع و تجزیه آلاینده‌ها در سطح فوتوکاتالیست جلوگیری خواهد کرد [۱۱].

وَنگ^۲ با بهینه‌سازی سطح نانوکامپوزیت AgI/BiVO_4 نشان داد که قابلیت فوتوکاتالیستی برای تجزیه مواد رنگی کاملاً وابسته به زاویه ترشوندگی داشته و به ازای زاویه 48° بیشترین میزان تجزیه فوتوکاتالیستی ماده رنگی در آن رخ می‌دهد [۱۲].

علیرغم تحقیقات زیادی که در خصوص تغییر ریزساختار فوتوکاتالیست‌های تلفیقی به منظور افزایش سطح مفید آن‌ها صورت گرفته است، مطالعات در خصوص قابلیت ترشوندگی این مواد بسیار محدود است و به نظر می‌رسد که بررسی قابلیت ترشوندگی این مواد می‌تواند افق‌های جدیدی

^۲ Wang

^۱ Maevskaya



را در بهبود کارایی آن‌ها به وجود آورد. از سوی دیگر، شکنندگی، مقاومت کم در برابر بارهای ضربه‌ای و منحصر بودن واکنش‌های فوتوکاتالیستی در سطح نانوکامپوزیت‌های سرامیکی نامتجانس، ایده استفاده از فوم‌های متخلخل مسی به عنوان یک زیرلایه مناسب برای سنتز اکسیدهای مسی را قوت بخشیده است. از این رو هدف در این پژوهش تهیه یک سازه فوتوکاتالیستی نامتجانس متشکل از اکسیدهای مس و black TiO_2 است که به واسطه دارا بودن ساختار فومی و افزایش سطح تماس از قابلیت زیاد برای جذب نور مرئی برخوردار بوده و بتواند در سازه‌های مورد استفاده در تصفیه مواد رنگی محلول در پساب‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و فرآیند ساخت

به منظور ایجاد اولین لایه از فوتوکاتالیست، ابتدا نمونه‌های فوم مسی با ابعاد 2×2 سانتی‌متر برش داده شدند و سپس عملیات چربی‌زدایی نمونه‌ها در الکل با استفاده از دستگاه التراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه صورت گرفت. پس از شستشوی نمونه‌ها با آب مقطر از آن‌ها به عنوان آند در یک محفظه الکتروشیمیایی حاوی الکترولیت یک مولار هیدروکسید سدیم استفاده شد.

به منظور ایجاد لایه اکسید مس فرآیند آندایزینگ توسط یک دستگاه رکتی فایر با اعمال جریان‌های مستقیم و متناوب ۶ A تحت ولتاژ ۶ V به مدت ۱۵ دقیقه بر روی نمونه‌ها انجام شد. پس از این مرحله نمونه‌ها توسط حمام التراسونیک به مدت ۲ دقیقه توسط آب مقطر شسته و

خشک شدند. سپس به منظور ساخت کامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی $\text{Cu}_2\text{O-blackTiO}_2$ ، یک لایه یکنواخت از سل آماده TiO_2 به روش پوشش‌دهی چرخشی^۱ بر روی اکسیدهای مسی که توسط روش آندایزینگ بر روی فوم مسی تشکیل شده بودند پاشیده شد. سپس دستگاه خاموش و نمونه‌ها در آون خلاء به مدت ۶۰ دقیقه خشک شدند. این روند برای هر یک از نمونه‌ها ۶ بار تکرار گردید تا لایه TiO_2 از ضخامت کافی برخوردار گردد [۱۳].

فرآیند کلسینه کردن سل توسط قرار دادن نمونه‌ها در داخل قایق آلومینایی و انتقال آن‌ها به کوره تیوبی با اتمسفر گاز آرگون انجام شد. جریان گاز آرگون با شدت ۳۰ میلی‌لیتر در دقیقه باعث روبش محصولات حاصل از کلسینه شدن سل TiO_2 از محیط کوره و جلوگیری از انجام واکنش‌های ناخواسته گردید. فرآیند کلسینه کردن به مدت ۲ ساعت در دمای 550°C انجام شد. سپس کوره خاموش و پس از سرد شدن، نمونه‌ها خارج شدند. نامگذاری نمونه‌ها پس فرآیند تکمیلی پوشش‌دهی توسط سل در جدول شماره ۱ نشان داده شده است.

۲-۲- مشخصه‌یابی اکسیدهای مس تشکیل شده

روی فوم مسی

به منظور شناسایی فازهای تشکیل شده در سطح، نمونه‌ها تحت آنالیز سطحی پراش اشعه ایکس (Grazing) با استفاده از تابش $\text{CuK}\alpha$ با جریان ۲۰ mA و ولتاژ ۳۰ KV قرار گرفتند.

^۱ Spin coating

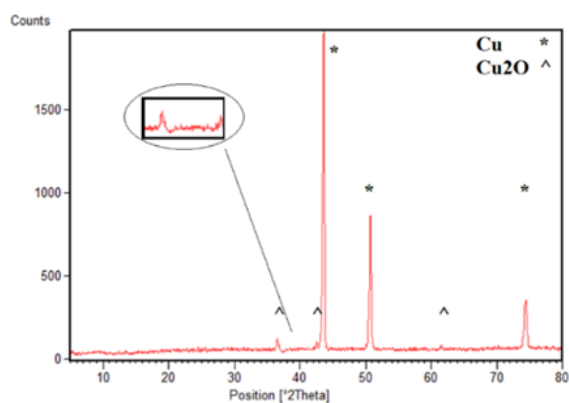


جدول ۱- مشخصات نمونه‌ها

عنوان نمونه	فرآیند انجام شده
Cu-TiO ₂	نمونه فوم مسی ساده که توسط روش سل-ژل با TiO ₂ پوشش داده شده است.
Cu	نمونه فوم مسی خالص
PC-Cu-TiO ₂	نمونه فوم مسی که ابتدا یک لایه اکسید مس توسط جریان پالسی بر روی آن تشکیل و سپس توسط سل TiO ₂ پوشش داده شده است.
PC-Cu	نمونه فوم مسی با پوششی از اکسید مس که توسط جریان پالسی تشکیل شده است.
DC-Cu-TiO ₂	نمونه فوم مسی که ابتدا یک لایه اکسید مس توسط جریان مستقیم بر روی آن تشکیل و سپس توسط سل TiO ₂ پوشش داده شده است.
DC-Cu	نمونه فوم مسی با پوششی از اکسید مس که توسط جریان مستقیم تشکیل شده است.

آندایزینگ توسط جریان پالسی

شکل ۱، نمودار پراش اشعه ایکس که از سطح فوم مسی پس از انجام فرآیند آندایزینگ به مدت پانزده دقیقه تهیه شده است را نشان می‌دهد.



شکل ۱- نمودار پراش اشعه ایکس از سطح فوم مسی پس از انجام فرایند آندایزینگ با جریان پالسی به مدت ۱۵ دقیقه

چنانچه از تصویر قابل مشاهده است، سه پیک تیز مربوط به مس خالص و متعلق به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) به ترتیب در زوایای 43.3° ، 43.7° و 74.679° قرار گرفته اند. تمایز این پیک‌ها نسبت به سه پیک کوچک‌تر، نشان

رفتار ترشوندگی نمونه‌های فوم از روش آزمون قطره غیرمتحرک^۱ در دمای اتاق و با قطر سوزن 0.793 mm و قطره آب مقطر اندازه‌گیری شد. برای تشخیص بافت سطحی و نوع زبری از میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ استفاده شد و ارزیابی نتایج توسط نرم‌افزار Gwyddion انجام گردید.

بررسی ریزساختار و همچنین فصل مشترک ساختارهای تشکیل شده با زمینه فوم مسی توسط میکروسکوپ الکترونی فیلپس مدل XL30 مجهز به سیستم تشخیص عناصر EDS انجام شد.

همچنین برای تعیین قابلیت فوتوکاتالیستی مواد از آزمون طیف‌سنجی بازتاب نفوذی ماوراء بنفش/مرئی^۳ استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار فوم مسی پس از فرآیند

^۱ Sesile

^۲ AFM

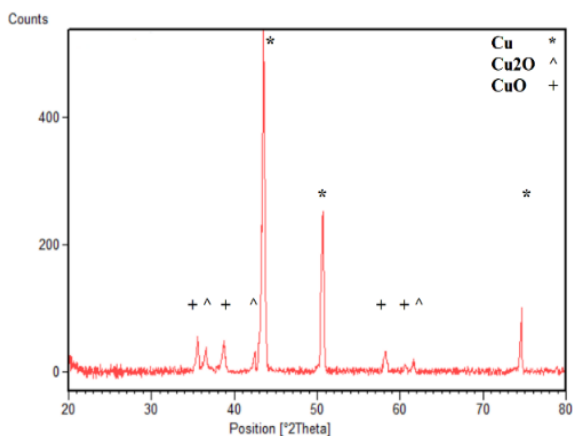
^۳ UV-Vis diffuse reflection spectroscopy (DRS)



این فرآیند تابع جوانه‌زنی و رشد بوده و تشکیل رسوبات سه بعدی از مکانیزم ولمر-وبر تبعیت می‌کند [۱۴].

۳-۲- بررسی ساختار فوم مسی پس از فرآیند آندایزینگ توسط جریان مستقیم

شکل ۳، پراش اشعه ایکس از نمونه‌ای که توسط جریان مستقیم به مدت ۱۵ دقیقه آندایز شده را نشان می‌دهد. چنانچه در تصویر مشاهده می‌شود علاوه بر پیک‌های متعلق به مس و کوپریت می‌توان سه پیک مجزا متعلق به اکسید دو ظرفیتی مس را مشاهده نمود. (JCPDS, No:00-005-0661) مطابقت دارند. پیک‌های مربوط به مس خالص و متعلق به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) به ترتیب در زوایای $43/43^\circ$ ، $50/647^\circ$ و $74/679^\circ$ و پیک‌های صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) مربوط به کوپریت به ازای زوایای $36/575^\circ$ ، $42/486^\circ$ و $61/648^\circ$ به وضوح قابل تفکیک و تشخیص هستند.



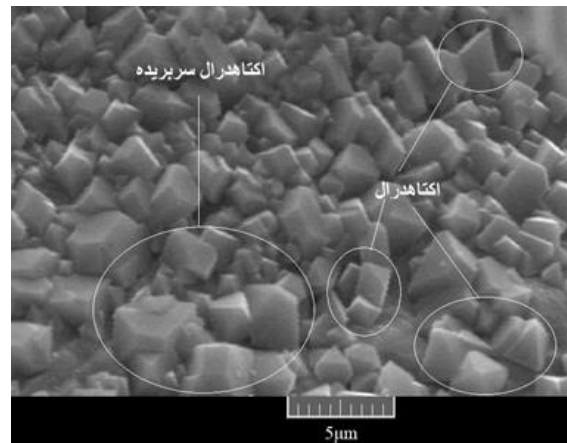
شکل ۳- پراش اشعه ایکس نمونه آندایز شده توسط جریان مستقیم پس از ۱۵ دقیقه

شکل ۴، تصویر میکروسکوپ الکترونی از این نمونه را نشان

می‌دهد که لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح نمونه از ضخامت بسیار کمی برخوردار است. پیک‌های کوچکی که در نمودار مشاهده می‌شوند به خوبی با صفحات (۱۱۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) به ازای زوایای $29/69^\circ$ ، $36/575^\circ$ ، $42/486^\circ$ و $61/648^\circ$ مطابقت دارند. (بر اساس استاندارد (JCPDS: No:01-074-1230) این ترکیب بیانگر اکسید یک ظرفیتی مس Cu_2O (کوپریت) است.

شکل ۲، نشان می‌دهد که ذرات کوپریت به صورت پراکنده و به شکل اکتاهدرال با صفحات مرجح {۱۱۱} در سرتاسر ساختار زمینه فوم مسی تشکیل شده‌اند.

بررسی فرآیند آندایزینگ نمونه تحت جریان پالسی نشان داد که در شروع رشد، رسوبات فقط به صورت اکتاهدرال بوده‌اند ولی در ادامه، رشد صفحات {۱۱۱} متوقف و صفحات {۱۱۰} شروع به رشد می‌نمایند و ساختار کریستالی کوپریت از اکتاهدرال به اکتاهدرال سر بریده تغییر می‌یابد.

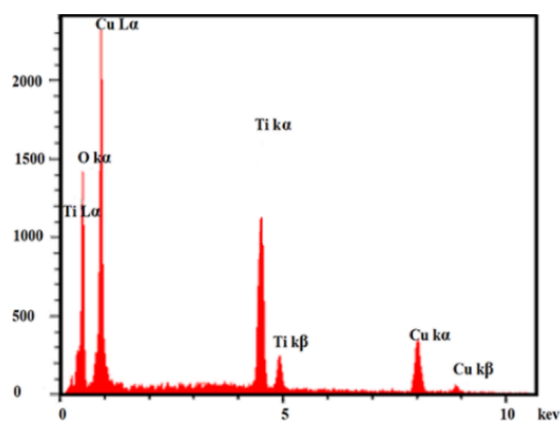


شکل ۲- ذرات کوپریت به صورت پراکنده و به شکل اکتاهدرال با صفحات مرجح {۱۱۱} در زمینه فوم مسی آندایز شده توسط جریان پالسی

شواهد نشان می‌دهند که مکانیزم تشکیل ذرات کوپریت در



دهی است. جزئیات ساختاری پوشش TiO_2 در مقیاس نانومتری توسط شکل ۶، نشان داده شده است.



شکل ۵- نمودار طیف سنجی EDS فوم مسی آندایز شده توسط

جریان پالسی

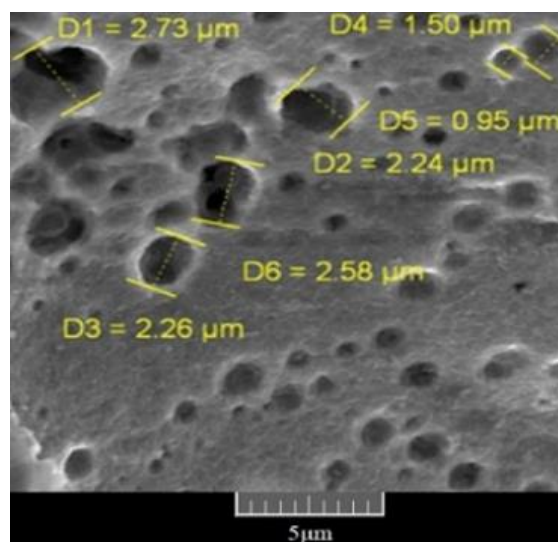


شکل ۶- پوشش TiO_2 بر روی فوم مسی آندایز شده

توسط جریان پالسی

چنانچه در تصویر مشاهده می شود، ذرات TiO_2 در مقیاس نانومتری با ابعادی در محدوده ۳۰ تا ۱۵۰ نانومتر در همه قسمت های سطح قابل مشاهده اند. ناصافی سطح لایه کوپریت با ساختار اکتاهدرال موجب ریزش و انباشتگی سل

می دهد. چنانچه در تصویر مشاهده می شود انجام فرآیند، منجر به تشکیل حفره های پراکنده در سرتاسر نمونه فوم شده است. استفاده از فرآیند حک کاری در محلول های شیمیایی، یکی از روش های ساخت قطعاتی است که بنا به مورد استفاده، نیاز به سطح موثر زیادی دارند [۱۵]. میانگین اندازه گیری از حفره های ایجاد شده روی سطح، نشان می دهد که اندازه متوسط این حفره ها معادل $0.83 \mu m$ است. وجود ترکیبات اکسیدی در داخل حفره ها می تواند به عنوان یک لایه محافظ عمل نموده و از ادامه خوردگی در جهت عمقی حفره ها جلوگیری نماید [۱۶].



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه آندایز شده توسط

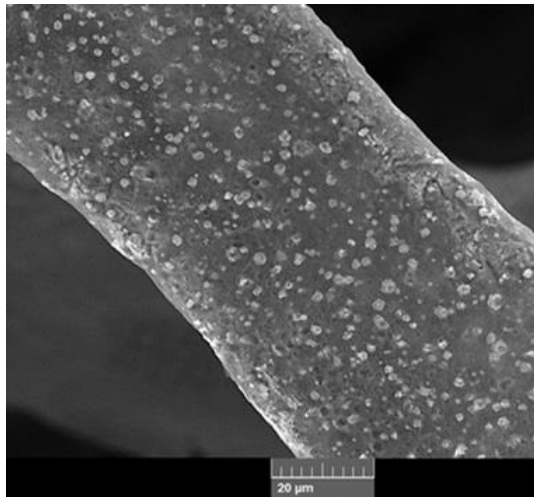
جریان مستقیم پس از ۱۵ دقیقه

۳-۳- ساختار و خواص پوشش TiO_2 بر روی فوم مسی آندایز شده توسط جریان پالسی

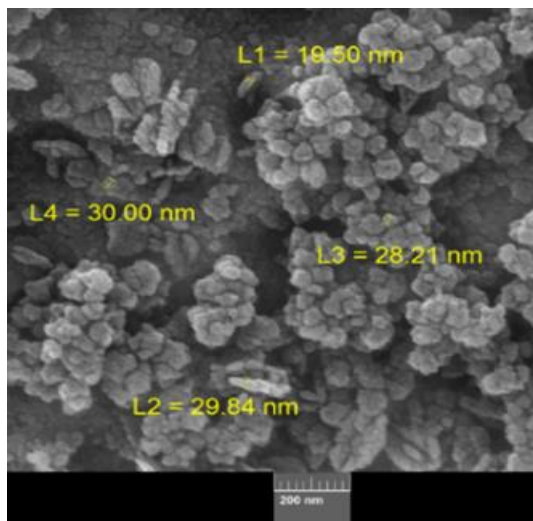
با توجه به پیک های موجود در شکل ۵، حضور ذرات اکسید مس در پوشش فوم مسی به وضوح قابل تأیید است. وجود پیک تیتانیم در این شکل بیانگر موفقیت در فرآیند پوشش



پوشش TiO_2 در این نمونه بیش از نمونه دیگر است. علت این پدیده احتمالاً مرتبط با حضور حفره‌ها در سطح فوم و نفوذ بیش‌تر سل TiO_2 به داخل حفره‌های سطحی است.



شکل ۷- تمرکز ذرات TiO_2 در حفره‌های سطحی فوم مسی
آندایز شده توسط جریان مستقیم



شکل ۸- ذرات TiO_2 روی فوم مسی آندایز شده توسط جریان
مستقیم

در اثر نیروهایی از قبیل جاذبه و موئینگی در مناطق مختلف سطح شده است. به منظور بررسی ماهیت پوشش سل TiO_2 طیف‌سنجی EDS انجام شد.

۳-۴- ساختار و خواص پوشش TiO_2 بر روی فوم مسی آندایز شده توسط جریان مستقیم

شکل ۷، تصویری از پوشش TiO_2 بر روی فوم مسی آندایز شده توسط جریان مستقیم را نشان می‌دهد. به وضوح می‌توان مشاهده نمود که ذرات TiO_2 به داخل حفره‌هایی که در اثر حک‌کاری توسط الکترولیت قلیایی روی سطح فوم ایجاد شده است نفوذ کرده و موجب پر شدن این حفره‌ها شده‌اند. پوشش‌دهی چرخشی سل TiO_2 موجب شده است که سل سیال در اثر نیروی گریز از مرکز به شدت با سطح نمونه برخورد کرده و به داخل حفره‌های سطحی نفوذ کرده و نهایتاً در اثر فرآیند کلسینه کردن به صورت توده‌هایی در محل حفره‌های فوم نمایان شود.

شکل ۸، تصویری از نفوذ ذرات TiO_2 به داخل حفره‌های سطحی را از نمای نزدیک نشان می‌دهد. در این تصویر ذرات TiO_2 با ابعاد نانومتری و ساختار گل‌کلمی به خوبی مشخص شده‌اند. میانگین حاصل از اندازه‌گیری ده ذره TiO_2 ، معادل $26/25\text{nm}$ است. به منظور تعیین کیفیت پوشش، مشابه نمونه‌های قبلی از آنالیز (EDS) استفاده شد.

چنانچه در شکل ۹، مشاهده می‌شود سه پیک کاملاً مشخص مربوط به حضور عناصر مس، اکسیژن و تیتانیوم به خوبی در شکل مشخص شده‌اند. شدت پیک مربوط به عنصر تیتانیوم و مقایسه آن با نمودار مربوط به نمونه مس آندایز شده توسط جریان پالسی، نشان می‌دهد که کمیت

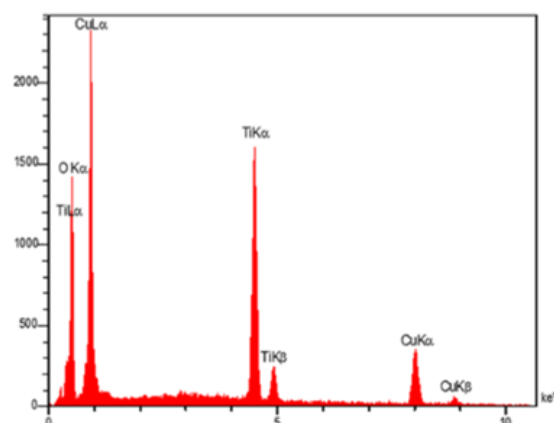


آب‌گریز و نمونه PC-Cu ماهیت آب‌دوست دارد. نتایج پس از سه هفته نشان می‌دهد که برای نمونه مس خالص زاویه تماس به 86° ، برای نمونه DC-Cu که تحت جریان مستقیم آندایز شده است، زاویه تماس به $127/9^\circ$ و در نمونه PC-Cu که توسط جریان پالسی آندایز شده است، به $121/9^\circ$ رسیده است. احتمالاً افزایش زاویه تماس در این نمونه‌ها را می‌توان مربوط به تغییرات انرژی سطحی نمونه‌ها پس از جذب هیدروکربن‌های محیطی دانست. به عبارت دیگر، جذب هیدروکربن‌های موجود در محیط موجب اصلاح سطوح فلزی و کاهش کشش سطحی در آن‌ها می‌شود [۱۷]. البته به نظر می‌رسد تغییرات انرژی سطحی مواد به تنهایی عامل افزایش زاویه تماس نبوده بلکه تغییر در الگوی سطوح نیز بر میزان این تغییرات موثر است. نتایج حاصله نشان می‌دهند که ساختاری که به واسطه حضور حفره‌های نانومتری و میکرومتری در سطح نمونه DC-Cu ایجاد شده است نسبت به ریزساختارهای اکتاهدرال رسوب کوپریت که در سطح نمونه PC-Cu وجود دارد، از قابلیت بیش‌تری برای حبس مولکول‌های هوا برخوردار است.

جدول ۲- نتایج مربوط به زاویه ترشوندگی

عنوان نمونه	زاویه ترشوندگی بلافاصله پس از آماده‌سازی	زاویه ترشوندگی پس از سه هفته
Cu	-	$1 \pm 86^\circ$
DC-Cu	$94/1 \pm 3^\circ$	$127/1 \pm 1^\circ$
PC-Cu	$64/1 \pm 5^\circ$	$121/1 \pm 9^\circ$
Cu-TiO ₂	$1 \pm 10.5^\circ$	-
DC-Cu-TiO ₂	-	-
PC-Cu-TiO ₂	-	-

*توضیح: در مواردی که قطره در کمتر از سه ثانیه از فوم عبور نموده، عددی برای زاویه لغزش ذکر نشده است.



شکل ۹- نمودار EDS فوم مسی آندایز شده توسط جریان

مستقیم با پوشش TiO₂

۳-۵- بررسی رفتار ترشوندگی

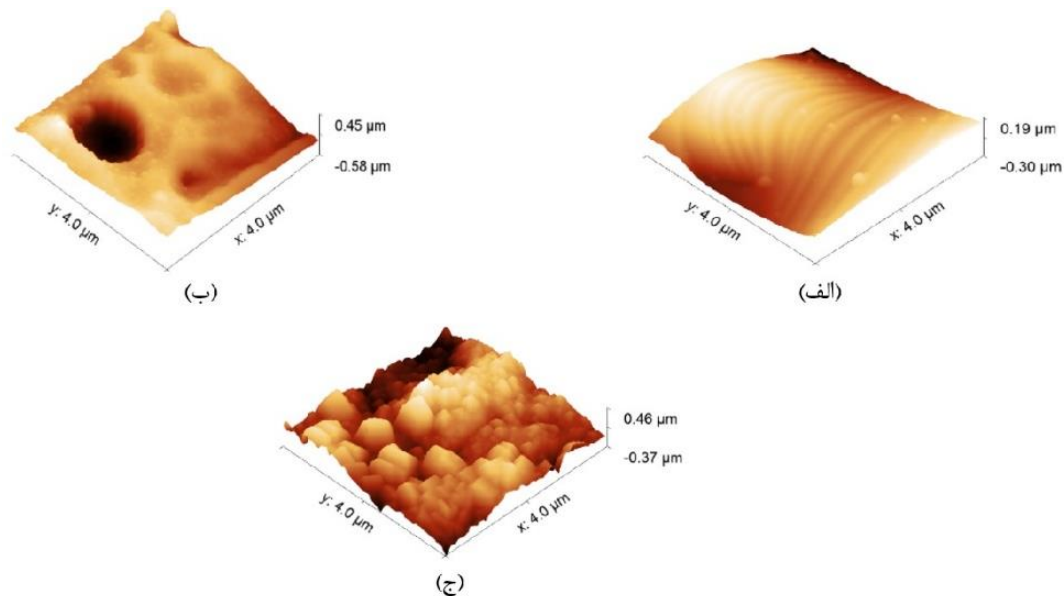
نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه ترشوندگی در جدول ۲ نشان داده شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که نمونه مس خالص بلافاصله پس از آماده‌سازی سطح، با سرعت زیاد قطره آب را از خود عبور داده است. زاویه تماس برای نمونه DC-Cu که تحت جریان مستقیم آندایز شده است $94/3^\circ$ و در نمونه PC-Cu، $64/5^\circ$ است. لازم به ذکر است که این مقادیر دقیقاً پس از آماده‌سازی نمونه‌ها به دست آمده‌اند. بدین ترتیب نمونه DC-Cu ماهیت



شکل ۱۰ (ج)، نشان دهنده تصویر متعلق به نمونه فومی است که توسط جریان متناوب آندایز شده است. مقدار زبری متوسط این نمونه معادل ۳۶۱ nm است.

نتایج اندازه‌گیری‌های مربوط به میکروسکوپ نیروی اتمی در شکل ۱۱، مقدار زبری سطوح و همچنین تفاوت حد بیشینه و کمینه سطح را در نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. مقایسه‌ها نشان می‌دهد که افزایش سطح مؤثر و همچنین انحنای‌های ساختاری در فوم‌ها، قابلیت جذب مواد هیدروکربنی را می‌افزاید و این موارد می‌توانند باعث افزایش زاویه تماس ماده شوند [۱۸]. اندازه‌گیری زاویه تماس نمونه $(Cu-TiO_2)$ که در آن مس خالص توسط $black TiO_2$ پوشش داده شده است نشان می‌دهد که بلافاصله بعد از پوشش‌دهی، زاویه تماس به $105 \pm 1^\circ$ رسیده است. یعنی ماده ماهیت آب‌گریز دارد.

به طوری که این مسئله موجب شده است که میزان زاویه تماس هم بلافاصله پس از فرآیند ساخت و هم پس از سپری شدن زمان، بیش‌تر باشد. برای بررسی تأثیر تغییرات سطحی بر میزان زاویه تماس، از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد که نتایج آن در شکل ۱۰، نشان داده شده است. همانگونه که در تصویر ۱۰ (الف)، قابل مشاهده است، سطح نمونه ساده به نسبت نمونه‌های دیگر صاف‌تر بوده و زبری متوسط آن $106/5$ nm است. در شکل ۱۰ (ب)، تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی مربوط به نمونه فومی که توسط جریان مستقیم آندایز شده، نشان داده شده است. به روشنی حفره‌های حاصل از خوردگی در این شکل قابل تشخیص است. زبری متوسط این نمونه $588/4$ nm و تفاوت حد بالا و پایین سطوح در این نمونه، بیش‌تر از نمونه قبلی است که به خوبی تأثیر حفره‌ها در این مقدار تفاوت را نشان می‌دهد.

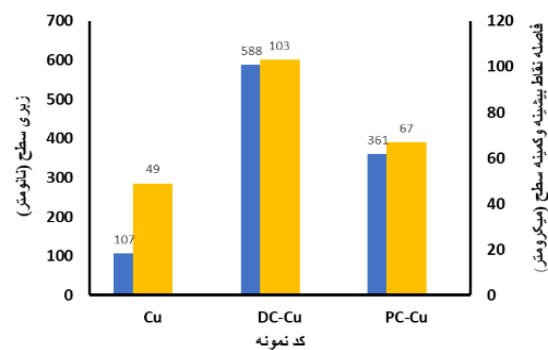


شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (الف) فوم مسی خالص، (ب) فوم مسی آندایز شده توسط جریان مستقیم و (ج) فوم مسی آندایز شده توسط جریان پالسی.



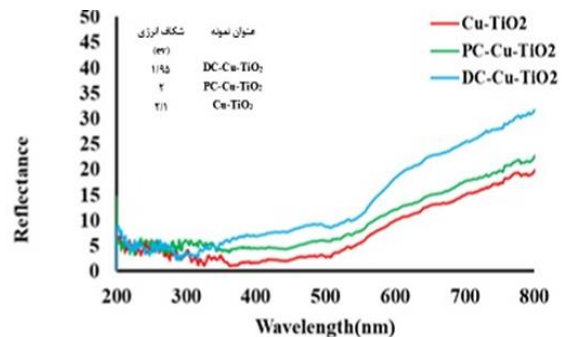
برعکس برای نمونه‌های DC-Cu-TiO₂ و PC-Cu-TiO₂ هر دو حالت هم بلافاصله پس از ساخت و هم پس از گذشت سه هفته، در کم‌تر از ۳ ثانیه، قطره آب از آن‌ها عبور می‌کند. به عبارت دیگر پوشش black TiO₂ موجب شده است که این نمونه‌ها همواره آب‌دوست باشند. بررسی اجزای تشکیل‌دهنده این دو نمونه نشان می‌دهد که به احتمال زیاد ایجاد فوتوکاتالیست نامتجانس Cu₂O-black TiO₂ در نمونه PC-Cu-TiO₂ و همچنین فوتوکاتالیست نامتجانس سه‌گانه CuO-Cu₂O-black TiO₂ در نمونه DC-Cu-TiO₂، موجب افزایش قابلیت جذب نور شده است. وجود یون‌ها و اختلال‌های سطحی black TiO₂ منجر به تشکیل یک لایه میانی در بین نوار ظرفیت و نوار هدایت فوتوکاتالیست‌ها می‌شود. این لایه میانی به عنوان مرکزی برای به دام انداختن شارژ ایجاد شده از طریق نور عمل کرده و بازترکیب الکترون-حفره را به تعویق می‌اندازد و از این طریق فعالیت فوتوکاتالیستی را به میزان زیادی افزایش می‌دهد. به عبارت دیگر، وجود فصل مشترک نامتجانس بین اکسیدهای مس و black TiO₂ و متفاوت بودن سطوح انرژی مربوط به نوارهای ظرفیت و هدایت آن‌ها، موجب شده که آمیزش سریع الکترون و حفره‌هایی که در اثر تابش نور مرئی در آن‌ها به وجود آمده است به تعویق افتاده و احتمال انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی که منجر به تجزیه هیدروکربن‌های سطحی می‌شوند، بیش‌تر شده و در نتیجه قابلیت آب‌دوستی ماده افزایش یابد. مقایسه مقدار جذب نور برای نمونه‌های مختلف در شکل ۱۲، نشان می‌دهد میزان جذب نمونه Cu-TiO₂ بخصوص در طول موج‌های مربوط به نور مرئی کم‌تر از نمونه‌های PC-Cu-TiO₂ و DC-Cu-TiO₂

مقایسه این نتیجه با تحقیقاتی که روی ترشوندگی TiO₂ معمولی انجام شده است نشان می‌دهد که شدت قابلیت فوتوکاتالیستی و جذب نور پوشش black TiO₂ در این نمونه در حدی نیست که بتواند بلافاصله موجب تجزیه هیدروکربن‌های سطحی و آب‌دوستی آن گردد.



شکل ۱۱- نمودار زبری سطح و فاصله نقاط بیشینه و کمینه

البته چنانچه در شکل ۱۲، قابل مشاهده است میزان جذب نور مرئی توسط black TiO₂ در مقایسه با TiO₂ معمولی که فقط قابلیت جذب امواج فرابنفش را دارد، به مراتب بیش‌تر است [۱۹]. علت این پدیده را می‌توان به ساختار نامنظم پوسته سطحی و وجود جاهای خالی اتم اکسیژن و همچنین یون‌های Ti³⁺ در توده بلوری این ماده دانست که به عنوان مراکز جذب نور عمل می‌کنند.



شکل ۱۲- نمودار جذب و تعیین شکاف انرژی



است. شکاف انرژی این نمونه معادل 2.1 eV ، نمونه PC-Cu-TiO_2 معادل 2 eV و شکاف انرژی نمونه DC-Cu-TiO_2 معادل 1.95 eV است.

۴- نتیجه گیری

۱- اعمال جریان پالسی بر فوم مسی منجر به تولید اکسید یک ظرفیتی Cu_2O با ساختار کریستالی اکتاهدرال گردید. این ساختار در ابتدا آب دوست بود ولی پس از سه هفته با جذب هیدروکربن های محیط، ماهیت آب گریز پیدا کرد و زاویه تماس از $64/3^\circ$ به $121/9^\circ$ رسید.

۲- اعمال جریان مستقیم منجر به تولید ریزساختاری متشکل از اکسیدهای Cu_2O و CuO در بستری از حفره های ریز سطحی روی فوم مسی شد. حبس شدن بیش تر هوا در ساختار حاصل از ایجاد حفره های سطحی بر آب گریزی این ساختار افزود و زاویه تماس این نمونه از $94/3^\circ$ به $127/9^\circ$ رسید.

۳- کاهش شکاف انرژی در اثر هم افزایی اختلال سطحی و مکان های خالی از اکسیژن در black TiO_2 موجب گردید که در پوشش ایجاد شده روی نمونه ای که توسط جریان مستقیم در آن اکسیدهای Cu_2O و CuO تشکیل شده است، یک فوتوکاتالیست نامتجانس آب دوست با شکاف انرژی معادل 1.95 eV تشکیل گردد.

۴- پوشش black TiO_2 روی کوپریت حاصل از اعمال جریان پالسی بر فوم مسی، منجر به تولید فوتوکاتالیست نامتجانس آب دوست با شکاف انرژی 2 eV شده است.

۵- با مقایسه نمونه Cu-TiO_2 با نمونه های DC-Cu-TiO_2 و PC-Cu-TiO_2 می توان نتیجه گیری نمود که اگر چه

مراجع

- [1] J. Chen, M. Liu, S. Xie, L. Yue, F. Gong, K. Chai, Y. Zhang, "Cu₂O-loaded TiO₂ heterojunction composites for enhanced photocatalytic H₂ production", J. Mol. Struct., 2022, 1247, 131294-131301.
- [2] S. Varnagiris, M. Urbonavicius, S. Sakalauskaite, R. Daugelavicius, L. Pranevicius, M. Lelis, D. Milcius, "Floating TiO₂ photocatalyst for efficient inactivation of E-coli and decomposition of methylene blue solution", Science of the Total Environment, 2020, 720, 1-32.
- [3] A. Naldoni, M. Altomare, G. Zoppellaro, N. Liu, S. Tě Pánpán Kment, R. Zboř, P. Schmuki, "Photocatalysis with Reduced TiO₂: From Black TiO₂ to Cocatalyst-Free Hydrogen Production", ACS.Catalysis., 2019, 9 345-364.
- [4] V.Scuderi, G. Amiardb, R. Sanz, S. Boninelli, G. Impellizzeri, V.Privitera, "TiO₂ coated CuO nanowire array: Ultrathin p-n heterojunction to modulate cationic/anionic dye photo-degradation in water", Applied Surface Science., 2017, 416, 885-890.



- L. Lia, Z.Zhenga, Y. Heia, L.Zhoua, L. Luob, F. Jiang, "Controlling wettability of AgI/BiVO₄ composite photocatalyst and its effect on photocatalytic performance", *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835, 155367.
- [13] N.D. Johari, Z.M. Rosli, J.M. Juoi, S.A. Yazid, "Comparison on the TiO₂ crystalline phases deposited via dip and spin coating using green sol-gel route", *J. Mater. Res. Technol.*, 2019, 8, 2350–2358.
- [14] C. Gu, Y. E. Su, X. Du, Y.Wang, "Preparation of flower-like Cu₂O nanoparticles by pulse electrodeposition and their electrocatalytic application", *Applied Surface Science.*, 2010, 256, 5862–5866.
- [15] Gh. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, S. Khorsand, S. Sokhanvar, A. Kaboli, "Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance", *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13, 1763–1802.
- [16] D. Kong, C. Dong, Z. Zheng, F. Mao, A. Xu, X. Ni, C. Man, J. Yao, K. Xiao, X. Li, Surface monitoring for pitting evolution into uniform corrosion on Cu-Ni-Zn ternary alloy in alkaline chloride solution: ex-situ LCM and in-situ SECM, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 440, 245–257.
- [17] L.G.F. Mahmood, R.S. Shirazy, Capillary and wetting properties of copper metal foams in the presence evaporation and sintered walls, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2013, 58, 282–291.
- [18] L.G.F. Mahmood R.S. Shirazy, Sonia Blais, Mechanism of wettability transition in copper metal foams: From superhydrophilic to hydrophobic, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258, 6416–6424.
- [19] S. G. Ullattil, S. Narendranath, S. C. Pillai, P. Periyat, "Black TiO₂ Nanomaterials: A Review of Recent Advances", *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343, 708-736.
- [5] C. Lazau, M. Poienar, C. Orha, D. Ursu, M. Nicolaescu, M. Vajda, C. Bandas, "Development of a new "n-p" heterojunction based on TiO₂ and CuMnO₂ synergy materials", *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 272, 124999.
- [6] V. Burungale, C. Seong, H. Bae, P. Mane, S. Ryu, S. Kang, J. Ha, "Surface modification of p/n heterojunction based TiO₂-Cu₂O photoanode with a cobalt-phosphate (CoPi) co-catalyst for effective oxygen evolution reaction", *Applied Surface Science.*, 2022, 573, 151445.
- [7] Sh. Yuan, Ch. Chen, A. Raza, R. Song, T. Zhang, S. Pehkonen, B. Liang, "Nanostructured TiO₂/CuO dual-coated copper meshes with superhydrophilic, underwater superoleophobic and self-cleaning properties for highly efficient oil/water separation", *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328, 497-510.
- [8] F. Nishino, M. Jeem, L. Zhang, K. Okamoto, S. Okabe, S. Watanabe, "Formation of CuO nano-flowered surfaces via submerged photo-synthesis of crystallites and their antimicrobial activity", *Sci. Rep.*, 2017, 7, 1-11.
- [9] M. Maevskaya, A. Rudakova, A. Emeline, D. Bahnemann, "Effect of Cu₂O substrate on photoinduced hydrophilicity of TiO₂ and ZnO nanocoatings", *Nanomaterials.*, 2021, 11, 1526-1538.
- [10] H.Yoo, J. Kim, "Photoactive TiO₂/Cu_xO composite films for photocatalytic degradation of methylene blue pollutant molecules", *Advanced Powder Technology.*, 2021, 32, 1287-1293.
- [11] X. Niu, J. Pan, F. Qiu, X. Li, Y. Yan, L. Shi, H. Zhao, M. Lan, Anneal-shrunk Cu₂O dendrites grown on porous Cu foam as a robust interface for high-performance nonenzymatic glucose sensing, *Talanta.*, 2016, 161, 615–622.
- [12] L. Wanga, S. Zhanga, S. Wua, Y. Longa,

Investigation on the Wettability Behavior of Cu_xO/BlackTiO₂ Photocatalyst Nanocomposite on Copper Foam by Combining Anodizing and Sol-Gel Methods

Katayoun Mohammadi, Mehdi Divandari, Saeed. G. Shabestari*

**School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology
(IUST), Narmak, Tehran, Iran**

* shabestsri@iust.ac.ir

Abstract: Smart materials have been used extensively because of the need for new energy sources. One of the most important types of these materials is the Cu_xO/blackTiO₂ heterogeneous photocatalyst semiconductor. In this study, copper foam was used as a substrate and by performing the anodizing process in a solution of one molar of sodium hydroxide under pulsed and direct currents, a Cu_xO layer was formed on the copper foam. Then, in order to prepare black TiO₂, spin coating of TiO₂ sol was used and the samples were calcined in argon atmosphere. The results showed that the use of pulsed current led to the formation of Cu₂O with octahedral microstructure and the contact angle of this hydrophobic oxide was determined to be 121.85°. While, surface pits consisting of Cu₂O and CuO oxides were formed with a contact angle of 127.85° under direct current. After the copper oxides were coated by black TiO₂, the photocatalysts produced had a high hydrophilicity and passed water rapidly. Under these conditions, the energy gap was determined for the sample prepared by direct current 1.95 eV and for the sample prepared by pulse current 2 eV. Obviously, according to the results, the built-in photocatalyst semiconductor will be a suitable option for use in systems for degradation of dyes using visible light.

Keywords: Photocatalyst, nanocomposite, copper foam, wettability.

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	مغناطیسرامیک	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، مترادف: 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
chemical stoneware	سنگینه شیمیایی/داشخال شیمیایی	۱۳-۱
earthenware	رُسینه	۱۴
sanitary earthenware	رُسینه 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 تاب‌کاری	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، پزاهه	۳۴
kiln furniture	پخت‌اسباب	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	تاب‌کاری 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 سدآهکی	۵۴
network former	شبکه‌ساز	۵۵
network modifier	دگرگون‌ساز شبکه	۵۶
bridging oxygen	اکسیژن پل‌زن	۵۷
non-bridging oxygen	اکسیژن غیرپل‌زن	۵۷-۱

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 10, No. 4, 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