

دوره‌ی دهم شماره‌ی ۲ تابستان 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 نساج، دانشگاه تربیت مدرس
دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

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

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

سندوق پستی: تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

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

داوران این شماره:

- ◀ دکتر مهدی داراب - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر علی صداقت آهنگری حسین‌زاده - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر مهدی قهاری - پژوهشگاه رنگ
- ◀ دکتر سید علی طیبی‌فرد - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر سید مرتضی مسعودپناه - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر حسین سرپولکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ زهرا درخشی - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات
- ◀ دکتر نعمت حسنی - دانشگاه شهید بهشتی
- ◀ دکتر مریم صالحی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر محمدرضا حافظی - دانشگاه شهید بهشتی

فهرست مقالات

۱	سنتز نانوذرات سیلیس و کربن توخالی و بررسی عملکرد سایشی نانو روانکار حاوی آن‌ها غزال مبرهن، مهدی قهاری، اشکان ذوالریاستین، میثم عراقی
۱۶	بررسی تأثیر نسبت مولی Na_2O و K_2O در بدنه‌های کاشی کف فاطمه میر جلیلی، حمیدرضا عابدینی، فاطمه انصاریا
۳۵	بازیافت نانوذرات نقره از ضایعات قطعات الکترونیکی به روش احیاء شیمیایی مهدی خوئینی، ابوالحسن نجفی، امیر صاحبقران
۴۹	کاربرد بتن ژئوپلیمری با پایه خاکستر پوسته برنج در تولید آجرنمای بتنی سبا نائیج، محسن سرتیپی‌پور، علیرضا رحمتی
۶۴	محاسبه‌ی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی پروسکایت مضاعف Sr_2NiWO_6 در دو فاز با استفاده از روش FP-LAPW حمدالله صالحی، راضیه میرسالاری، پیمان امیری
۸۱	سنتز و شناسایی نانوذرات بر پایه نیکل ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , Ni) مسیح دربندی، مهسا عین‌اللهی
۹۵	اثر افزودن AlN بر رفتار سینتر بدون فشار و خواص مکانیکی، ریزساختاری و خواص حرارتی نانوکامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ حمیدرضا کاظم‌منش، مهری مشهدی
۱۱۲	بهینه‌کردن میزان تبدیل فرایند کاتالیزوری اکسیداسیون بنزیل الکل با استفاده از نانوذرات طلا بر روی پایه‌های متفاوت کربنی صدیقه قدمگاهی
۱۲۸	بررسی نقش نشاسته در یک غشای رسی ساخته‌شده به روش ریخته‌گری ژلی جهت حذف آرسنیک از آب دانیال غفوری، حسین سرپولکی، سید محمد میر کاظمی

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.

سنتز نانوذرات سیلیس و کربن توخالی و بررسی عملکرد سایشی نانو روانکار حاوی آن‌ها

نوع مقاله: علمی پژوهشی

غزال مبرهن^۱، مهدی قهاری^{۲*}، اشکان ذوالریاستین^۳، میثم عراقی^۴

^۱ کارشناس ارشد، گروه نانو مواد و نانو پوشش، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

^۲ دانشیار، گروه نانو مواد و نانو پوشش، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

^۳ استادیار، گروه پژوهشی مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

^۴ دانشجوی دکتری، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

*maghahari@icrc.ac.ir

چکیده:

روانکارها نقش مهمی در روانکاری سطوح متحرک ایفا می‌کنند، در حالی که گرمای بیش از حد را حذف نموده، و سایش و آلودگی سیستم را کاهش می‌دهند. با این حال، لازم است افزودنی‌های مناسب به مواد روانکار افزوده شوند تا عملکرد آن‌ها ارتقا یابد. طی چند دهه گذشته پیدایش فناوری نانو زمینه‌ساز انجام مطالعات تجربی زیادی در زمینه استفاده از نانوذرات به عنوان مواد افزودنی روانکار (همچنین معروف به نانوروانکارها) شده است. در این مقاله دو نوع مختلف از ذرات سنتز شدند. نانو سیلیس و کربن توخالی به شکل کروی و اندازه ذره به ترتیب زیر ۳۰ و ۲۰۰ نانومتر سنتز شدند. در ضمن نانوذرات سیلیس با کربن پوشش داده شدند. عملکرد سایشی ذرات با آزمون چهار ساچمه اندازه‌گیری شد. همچنین ضریب اصطکاک نانوروانکار حاصل از افزودن ذرات نیز توسط روش *pin on disk* ارزیابی شد. نتایج نشان دادند که غلظت بهینه برای ذرات سنتز شده ۰.۱ درصد وزنی است به طوری که در این غلظت بهترین عملکرد سایشی را داشتند. عرض سایش در روانکار پایه (بهران توربین ۳۲) ۸۴۵ میکرون به دست آمد، در صورتی که، در نانوروانکارهای به دست آمده از افزودن کربن توخالی و نانو سیلیس پوشش داده شده با کربن، به ترتیب به ۶۴۷ و ۵۸۷ میکرون (معادل کاهش ۲۵ و ۳۰ درصدی) رسید. در ضمن ضریب اصطکاک در نانوروانکار حاوی نانوسیلیس پوشش داده شده با کربن حدود ۴۵ درصد نسبت به روانکار پایه کاهش یافته است.

نتایج ضریب هدایت حرارتی نیز نشان داد که ذرات سنتز شده باعث افزایش این ضریب شده‌اند و عملکرد ذرات کربنی توخالی بهتر از نانوذره سیلیس بوده است. با افزایش دمای روانکار، ضریب هدایت حرارتی نانوروانکار ۱۰ درصد بیشتر از روانکار پایه بدست آمده است. در ضمن تمام ویژگی‌های فیزیکی روانکار قبل و بعد از افزودن نانوذرات مورد ارزیابی قرار گرفت و مشخص شد که نانوذرات تغییر معنی‌داری در خواص فیزیکی روانکار پایه ایجاد نمی‌کنند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۶ آذر ۱۳۹۹

پذیرش: ۳۰ دی ۱۳۹۹

صفحه ۱ تا صفحه ۱۵

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۳۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

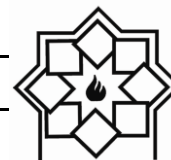
نانوروانکار، نانوسیلیس، ذرات

کربنی توخالی، سایش، ضریب

اصطکاک

20.1001.1.23222352.1400.10.2.1.8

کد DOR:



۱- مقدمه

اصطکاک و سایش پدیده‌های ذاتی هستند که با حرکت نسبی دو سطح در نزدیکی یکدیگر همراه هستند. این پدیده‌ها را می‌توان در همه‌جا در زندگی روزمره و در کاربردهای مختلف صنعتی یافت، که در آن نقش مهم و غالباً نقش اصلی برای دستیابی به کار بهینه را ایفا می‌کنند. سایش و اصطکاک یکی از علل اصلی خرابی موتورها، چرخ دنده‌ها، یاتاقان و غیره هستند. ائتلاف انرژی، مسئله اصلی مرتبط با مقادیر بالای ضرایب اصطکاک و سایش است [۱، ۲]. علیرغم توسعه و پیشرفت مطلوب در روانکارها، سالانه میلیاردها دلار در بسیاری از صنایع و وسایل نقلیه موتوری به دلیل اصطکاک موتورهای هدر می‌رود. بنابراین، نیاز عمده ای به توسعه‌ی کارآمدتر و موثرتر روانکارها وجود دارد. بسیاری از افراد با استفاده از نانومواد، روانکارها را اصلاح کردند که به نظر می‌رسد آینده روشنی داشته باشد. طی چند دهه گذشته پیدایش فناوری نانو زمینه‌ساز انجام مطالعات تجربی زیادی در زمینه استفاده از نانوذرات به عنوان مواد افزودنی روانکار (همچنین معروف به نانوروانکارها) شده است. نانوروانکارها راهکاری برای مشکلات زیست محیطی مرتبط با مواد افزودنی سنتی روانکارها حاوی کلر و فسفر ارائه می‌دهند. علیرغم عملکرد تریبولوژیک، پایداری بلندمدت ضعیف نانوروانکارها موجب محدودیت استفاده از آن‌ها در کاربردهای واقعی می‌شود.

افزودن نانوذرات به روانکارها به طرز چشمگیری اصطکاک سطح مشترک را کاهش داده و ظرفیت تحمل نیرو را افزایش می‌دهد. پنگ و همکاران تاثیر الماس و نانوذرات

SiO_2 بر خواص تریبولوژیک پارافین را بررسی کرده‌اند [۳]. مطالعات نشان داده‌اند که مقدار نانوذرات در روغن‌های پایه به شدت بر خواص تریبولوژیکی روانکارها تاثیرگذار است. با این حال، به منظور یافتن غلظت بهینه، برای حداقل ضریب اصطکاک، بررسی همه پارامترهای سیستم کار ضروری است؛ کلیک و همکاران نشان دادند که نانوذرات hBN در روغن موتور، به دلیل ساختار لایه‌ای و نرمی نانوذرات تاثیر خود ترمیمی دارند. آن‌ها بر اساس مشخصه‌سازی سطح با استفاده از SEM و EDS دریافتند که روغن پایه حاوی نانوذرات، میزان سایش کمتری را نشان می‌دهد زیرا نانوذرات، ناهمواری‌ها را از طریق تاثیر مرمت پوشش می‌دهد. آن‌ها این مکانیسم را از طریق اندازه‌گیری مقادیر زبری سطح تایید کردند [۴]. ژانگ و همکاران تاثیر نانوذرات Sn و Fe بر خواص تریبولوژیکی سیکلو ۳۲ مپنتان‌های آلکیل دار شده مضاعف (MACs) را بررسی نموده و نشان دادند که این نانوذرات، اصطکاک و سایش روغن MAC (روانکار مورد مصرف در صنعت فضایی) کاهش می‌دهند. در ضمن نتایج نشان دادند که نانوذرات Fe قابلیت ضد سایش بهتری از خود نشان دادند [۵].

رامون ریگوزا و همکاران گزارش دادند که ساختار لایه‌ای نانو ورقه‌های گرافن چند لایه و پوسته پوسته شدن مداوم بین آن‌ها باعث می‌شود لغزش سطحی که مسئول تشکیل غشای سایشی است آسان‌تر شود [۶]. نانوذرات به علت نیروهای وان در والس تمایل به تجمع دارند. برای بررسی این موضوع، تلاش‌های زیادی انجام شده است تا پایداری نانو روانکارهای حاصل از آمایش (اصلاح) فیزیکی، استفاده از سورفکتانت‌ها و اصلاح سطح نانوذرات بهبود یابد [۷]. نانو



بنزین در موتور خودروها از اهمیت به سزایی برخوردار است. از آنجا که در توربین‌های گازی نیروگاه برق نیز از روانکار استفاده می‌شود، لذا بررسی تاثیر نانوذرات در بهبود عملکرد روانکار مصرفی از اهمیت خاصی برخوردار است. به همین جهت، ذرات سنتز شده در روانکار پایه (بهران توربین ۳۲) در درصدهای وزنی کمتر از یک درصد پخش خواهند شد. در نهایت آزمون‌های سایش و هدایت حرارتی بر روی نانوروانکار انجام خواهد شد تا عملکرد نانوذرات ارزیابی شوند.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

مواد اولیه مورد مصرف در این طرح در جدول ۱ آورده شده است. تمام مواد از شرکت مرک و با خلوص ۹۹٫۹ درصد خریداری شده‌اند. TEOS، اتانول، ریزول سینول، فرمالدئید و آمونیاک از جمله موادی هستند که برای سنتز نانوذرات مورد نظر، خریداری شدند.

جدول ۱- مواد اولیه برای سنتز نانوذرات سیلیس و ذرات

توخالی کربنی

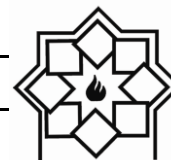
Dae jung chem	٪۹۹	سدیم سیتريت
Merck	٪۹۸	اتانول
Merck	٪۲۵ NH ₃	آمونیاک
Merck, Dae jung chem	٪۹۸	TEOS
SigmaAldrich	٪۹۹	ریسورسینول
SigmaAldrich	٪۳۷	فرمالدهید
SigmaAldrich	٪۱۰۰	APTES

الماس‌ها معمولاً با انفجار ناگهانی تری نیتروتولون در یک محفظه بسته به دست می‌آیند [۸]. متوسط اندازه این نانوذرات ۴-۶ nm بوده و دارای سطح ویژه الماس $350-400 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشند. هدف از به کار بردن نانو الماس‌ها به عنوان افزودنی روان‌کننده‌ها، اندودکاری سطوح لغزشی می‌باشد. این اندودکاری موجب افزایش مقاومت در مقابل سایش، توانمندسازی روانکاری لغزشی میان سطوح و کاهش اصطکاک می‌شود [۹، ۱۰]. نانو الماس‌ها با پوشش سطح تماس موجب کاهش قابل توجه ضریب اصطکاک می‌گردند. پوشش نانو الماس موجب کاهش سطح تماس شده و لذا نیروی کششی میان فصل مشترک دو سطح نیز کم می‌شود. کاربرد نانو الماس به عنوان یک ماده افزودنی در روغن موتور، موجب کاهش مصرف بنزین و افزایش عمر موتور می‌گردد [۱۱].

چو و لی با افزودن ۵۰-۱۵۰ ppm نانو الماس به روان‌کننده ها، کاهش سایش در آزمون میله روی صفحه را مشاهده نمودند [۷].

در مطالعه‌ای که توسط صداقت حسینی و همکارانش صورت گرفت به ارزیابی نقش افزودن نانو الماس‌ها روی ویژگی‌های روغن‌های موتور و سایش بخش‌های داخلی موتور پرداختند. این محققین به این نتیجه رسیدند که افزودن نانو الماس، موجب بهبود چشمگیر خواص و عملکرد روغن موتور نسبت به نمونه روغن موتور بدون نانوذرات الماس گردیده است [۱۲].

هدف از این تحقیق سنتز دو ذره نانو سیلیس و کربن توخالی و بررسی رفتار سایشی آن‌ها در روانکار است. مصرف انرژی در نیروگاه‌های تولید برق نیز به اندازه مصرف

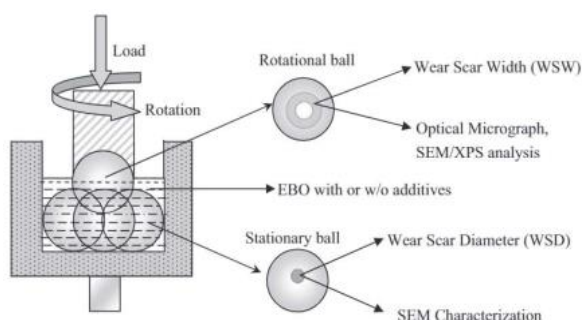


۲-۲- دستگاه‌های شناسایی

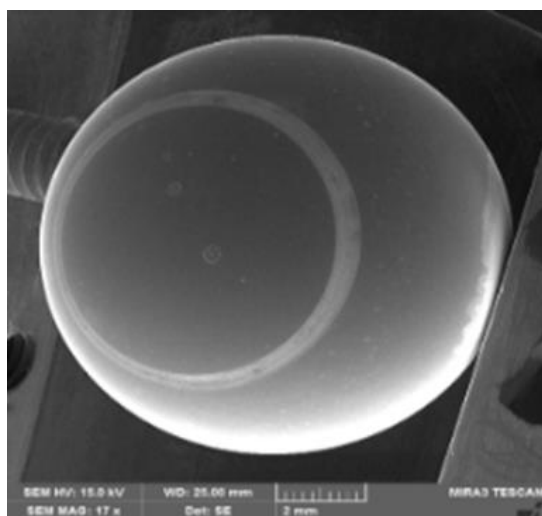
دستگاه‌های ارزیابی خواص در این تحقیق دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM با مدل MIRA3TESCAN-XMU، طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) با مدل spectrum one بودند. در ضمن کلیه خواص فیزیکی روانکارها در آزمایشگاه مرجع سوخت و روغن پژوهشگاه نیرو تحت استانداردهای مشخص (جدول ۳) انجام شده است. ضریب هدایت حرارتی روانکارها توسط دستگاه KD2-Pro اندازه گیری شد. آزمون pin on disk با شرایط مقدار نیروی اعمالی: ۱۰ نیوتن، مسافت: ۱۰۰۰ متر، سرعت: ۱۰۰ rpm، جنس پین: رولبرینگ ۵۲۱۰۰ و جنس دیسک: CK45 انجام گرفت.

آزمون ۴ ساچمه برای بررسی میزان سایش و ارزیابی عملکرد روانکار تحت بار مکانیکی مورد استفاده قرار گرفت. آزمون مطابق استاندارد ASTM-D551078 و در شرایط نیرو ۴۰ Kg، سرعت چرخش ۱۵۰۰ rpm، زمان ۶۰ دقیقه انجام شد. همانطور که از شکل ۱ مشاهده می‌شود، دستگاه از چهار ساچمه تشکیل شده است که به صورت هرم قرار گرفته‌اند. ساچمه بالایی توسط بازویی تحت نیرو قرار گرفته و با سرعت مشخصی می‌چرخد. سه ساچمه پایینی ثابت هستند. سایش ساچمه بالا به صورت نواری پیوسته خواهد بود که عرض این نوار ملاک میزان سایش است. شکل ۲ تصویر SEM ساچمه متحرک را پس از انجام آزمون نشان می‌دهد. محل سایش به خوبی در این تصویر دیده می‌شود. عرض سایش با WSW (wear scar width) نشان داده می‌شود. اما

سایش روی ساچمه‌های پایین به صورت یک دایره خواهد بود که قطر آن نیز ملاک میزان سایش است. قطر سایش با WSD (wear scar diameter) نشان داده می‌شود. هر دو سایش را می‌توان با میکروسکوپ نوری و یا الکترونی مورد ارزیابی قرار داد. در این تحقیق از SEM برای اندازه گیری عرض سایش استفاده شد.



شکل ۱- شمایی از آزمون چهار ساچمه



شکل ۲- ساچمه متحرک پس از انجام آزمون

بسته به عملکرد روانکار ضخامت، قطر و ارتفاع پستی بلندی‌های ایجاد شده در محل سایش تغییر می‌کنند. ضخامت و قطر محل سایش به راحتی قابل اندازه‌گیری است. اما ارتفاع شیارها به راحتی قابل ارزیابی نیستند. اصولاً سه نوع شیار در محل سایش



اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان ماده ارگانومتالیک، آمونیا به عنوان کاتالیزور، آب به عنوان عامل هیرولیزکننده و الکل به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت. نسبت مولی مواد اولیه برای سنتز ذرات سیلیس در جدول ۲ داده شده است.

جدول ۲- مقادیر مورد مصرف جهت سنتز سیلیس

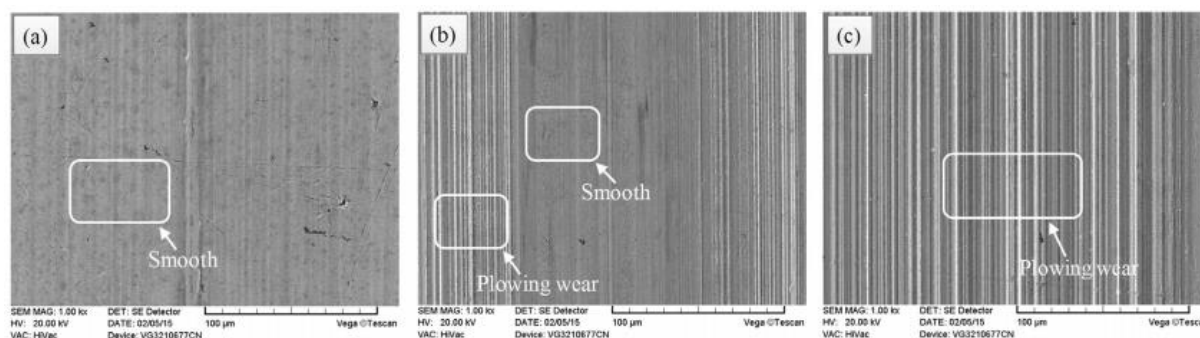
مواد اولیه	TEOS (M)	آب (M)	آمونیاک (M)	اتانول (M)
نسبت مولی	۰/۲۲۵	۵/۵	۲,۷	۱۲

برای سنتز کربن توخالی نیز، ابتدا ذرات سیلیس به ابعاد حدود ۲۰۰-۱۵۰ نانومتر سنتز شدند تا با پوشش آن‌ها با مواد کربنی و خروج سیلیس، کره‌های توخالی کربنی ایجاد شوند که حین عمل روانکاری خرد شوند. در این صورت احتمال می‌رود عملکرد سایشی را بهبود ببخشند. روش سنتز به‌طور شمایی در شکل ۴ آورده شده است.

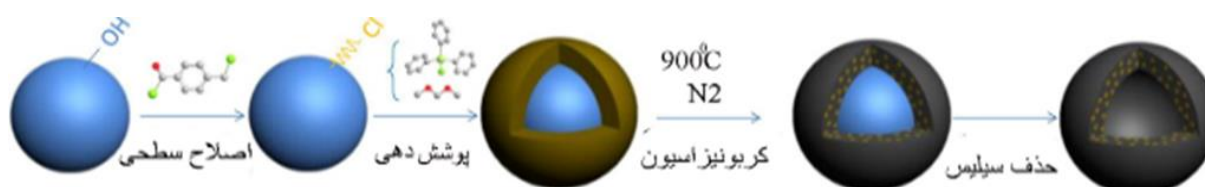
ایجاد میشوند که می‌توان آن‌ها را به‌صورت عمیق، متوسط و نرم طبقه‌بندی کرد. در شکل ۳ نمونه‌هایی از چنین شیارهایی مشخص شده است. این موضوع از این جهت اهمیت دارد که هر سه ناحیه در اندازه‌گیری عرض سایش لحاظ می‌شوند اما در نظر باید داشت که روانکاری که سایش نرم بیش‌تری ایجاد می‌کند طبیعتاً عملکردی مناسب‌تری خواهد داشت.

۲-۳- روش سنتز

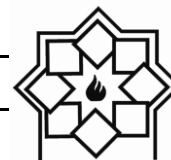
در این مقاله از روش‌های استوبر [۱۴] برای سنتز نانو سیلیس و کربن توخالی استفاده شد. نانوذرات سیلیس در اندازه‌های حدود ۳۰ نانومتر سنتز شدند. از محدوده وسیع درصد‌های مولی مورد استفاده در مقالات، درصد‌های مولی مشخصی انتخاب شد. در ضمن اثر دما روی توزیع اندازه ذرات نیز بررسی شد. هدف از این کار رسیدن به توزیع اندازه ذرات باریک است. سایر متغیرها نظیر سرعت هم‌زدن، pH و دما ثابت در نظر گرفته شدند [۱۵]. تترا اتیل



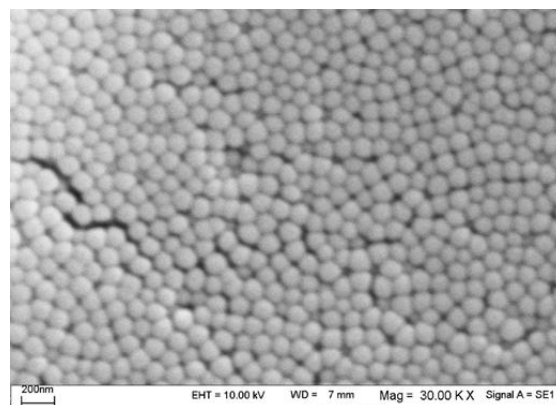
شکل ۳- نمایی از سه ناحیه مختلف در ساچمه متحرک [۱۳]



شکل ۴- شمایی از نحوه سنتز کره‌های کربنی توخالی [۱۴]



شکل ۵ تصویر SEM ذرات سیلیس سنتز شده را نشان می‌دهد.

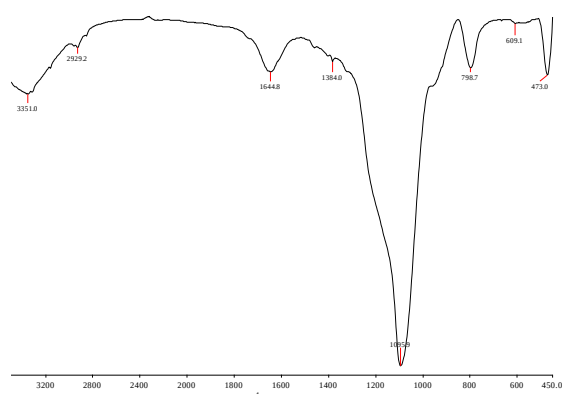


شکل ۵- ذرات کروی سنتز شده توسط روش استوبر

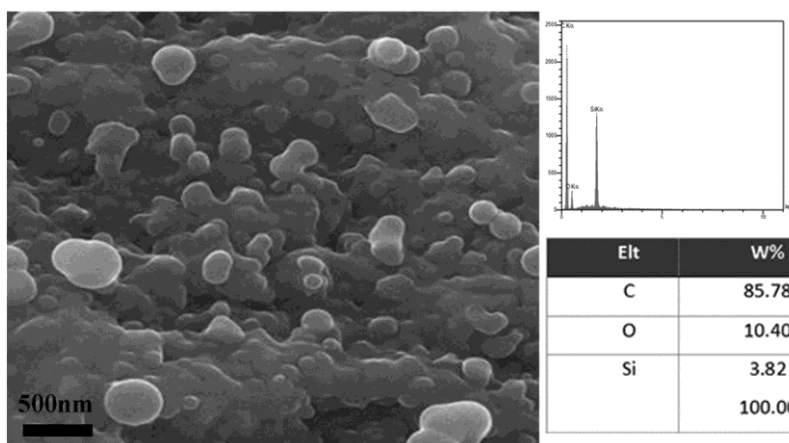
همانطور که ملاحظه می‌شود، اندازه ذرات حدود ۳۰۰ نانومتر است. برای ایجاد کربن‌های توخالی کروی در این مقاله از روش قالب‌های سخت سیلیکایی و ایجاد پوشش کربنی توسط فرمالدهید ریسورسینول استفاده شد [۱۴]. همانطور که از نمودار FTIR این ذرات بعد از اصلاح سطحی در شکل ۶ مشاهده می‌شود، پیوندهایی در ۱۳۸۴ و 1570 cm^{-1} وجود دارند که به ترتیب نشان دهنده پیوندهای NH_2 ، NH هستند.

همچنین پیوند Si-OH در 950 cm^{-1} نیز ضعیف‌تر شده‌اند که نشان از عامل‌دار شدن ذرات سیلیس دارد [۱۵، ۱۶]. همانطور که از شکل ۷ مشاهده می‌شود، تمامی ذرات با ماده کربنی پوشش داده شده‌اند.

نتایج مربوط به EDX نمونه نیز بر وجود کربن و سیلیس در این نمونه دلالت دارد. کاهش شدت سیلیس نشان‌دهنده ضخامت قابل توجه پوشش کربنی است. جهت تبدیل پوشش آلی به کربن بر روی ذرات سیلیس، نمونه تحت عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن قرار گرفت.



شکل ۶- FTIR ذرات اصلاح سطحی شده



شکل ۷- ذرات سیلیس پوشش داده شده با ماده آلی و نتایج EDX آن قبل از عملیات حرارتی



۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز روانکار پایه

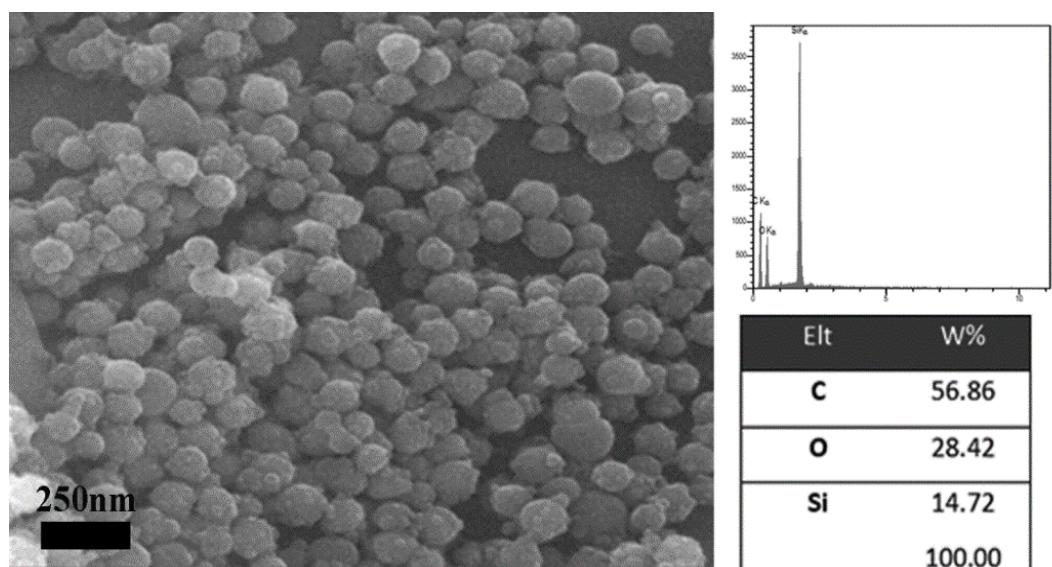
روانکار پایه مورد مصرف، روغن توربین بهران ۳۲ است. جهت ارزیابی عملکرد نانوذرات، روانکار پایه مورد ارزیابی فیزیکی و مکانیکی قرار گرفت تا نتایج نانوروانکار نهایی با این روغن مقایسه شود. شکل ۱۰ نمونه ظاهری این روغن را نشان می‌دهد. در جدول ۳ نتایج اندازه‌گیری خواص فیزیکی روانکار آورده شده است.

۳-۲- سیلیس

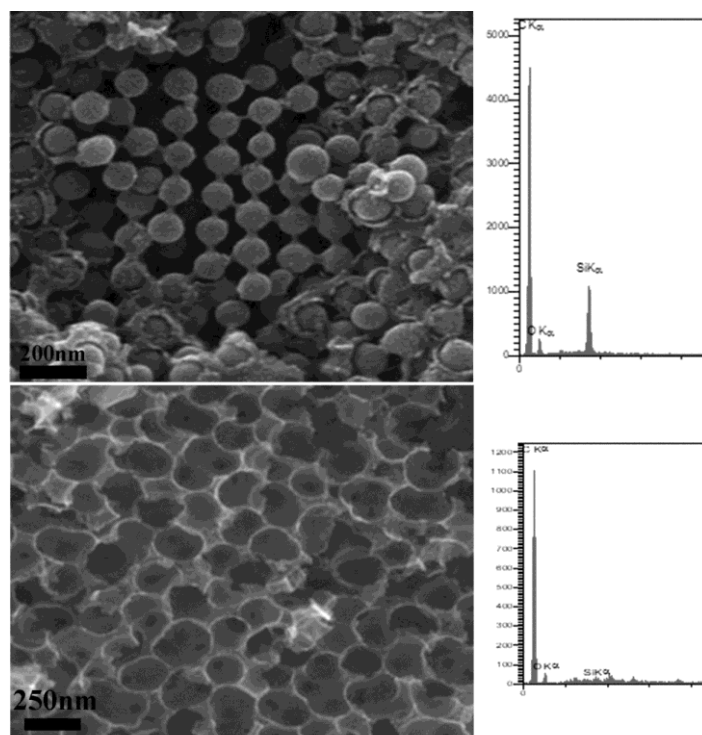
۳-۲-۱- آنالیز ریز ساختمانی

شکل ۱۱ تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده سیلیس در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. یکی از روش‌های کنترل توزیع اندازه ذرات، دما است که می‌توان با افزایش کنترل شده دما به توزیع اندازه ذرات دلخواه رسید. جدول ۴ متوسط اندازه ذرات را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. با توجه به نتایج SEM، دمای مناسب 60°C تشخیص داده شد.

شکل ۸ تصویر SEM این نمونه را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، ذرات سیلیس به خوبی با کربن پوشش داده شده‌اند. شکل ۸ نتایج EDX از این نمونه را نشان می‌دهد که نشان از وجود کربن و سیلیس در نمونه را دارد. افزایش شدت پیک سیلیس دلالت بر کاهش ضخامت پوشش آلی دارد که اکنون به کربن خالص تبدیل شده است. در مرحله آخر فرایند سنتز، سیلیس باید از نمونه حذف شود تا کربن‌های کربنی توخالی به‌دست آیند. این مرحله از اهمیت فراوانی برخوردار است زیرا عدم اتخاذ فرایند مناسب باعث تخریب لایه کربنی خواهد شد. برای این کار پس از به کارگیری روش‌های متعدد، از سود سوزآور در دو غلظت ۰/۲۵ مولار و ۱ مولار استفاده شد. نتایج SEM که در شکل ۹ آورده شده‌اند، نشان می‌دهند که عملکرد سود سوزآور ۱ مولار بهتر بوده است و کربن‌های کربنی توخالی به خوبی شکل گرفته‌اند. در نمونه با غلظت ۰/۲۵ مولار، هنوز بخشی از سیلیس باقی مانده است. نتایج EDX دلالت بر حذف سیلیس دارند.



شکل ۸- سیلیس پوشش داده شده با کربن و نتایج EDX مربوطه پس از عملیات حرارتی



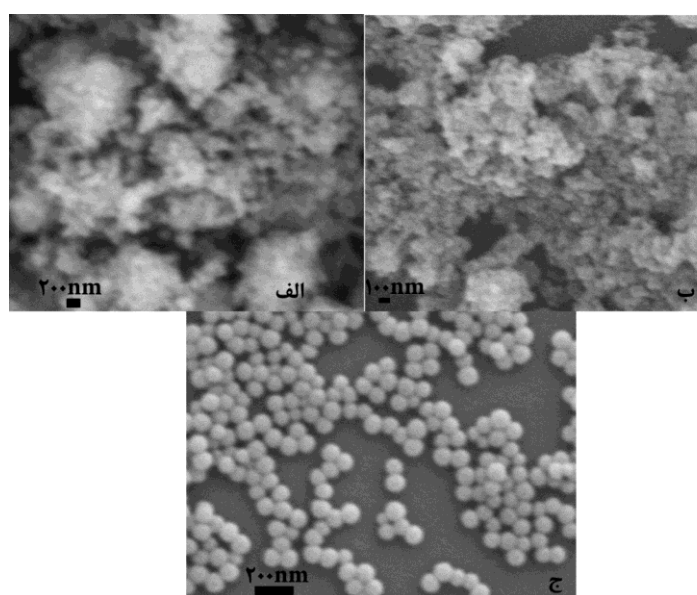
شکل ۹- نمونه کربن توخالی پس از شستشو با سودسوزآور ۰.۲۵ مولار EDX آن (بالا) و نمونه کربن توخالی پس از شستشو با سودسوزآور ۱ مولار و نتیجه EDX از آن

جدول ۳- نتایج خواص فیزیکی روانکار بهران توربین ۳۲

نتایج	واحد	استاندارد ASTM	آزمون
	K(W/m.k)		ضریب هدایت حرارتی در دمای
0.320			۲۵ °C
0.327			۳۵ °C
0.335			۴۵ °C
218	°C	D 92	نقطه اشتعال
256	°C	D 92	نقطه احتراق
-12	°C	D 97	نقطه ریزش
34.51	mm ² /s	D 7042	ویسکوزیته سینماتیک در ۴۰ °C
5.660	mm ² /s	D 7042	ویسکوزیته سینماتیک در ۱۰۰ °C
0.082	mgKOH/g	D 974	اسیدیته کل



شکل ۱۰ - نمونه ظاهری روانکار بهران توربین ۳۲



شکل ۱۱ - تاثیر دما بر روی اندازه ذرات سیلیس، (الف ۶۰، ب ۳۸ و ج ۲۵°C)

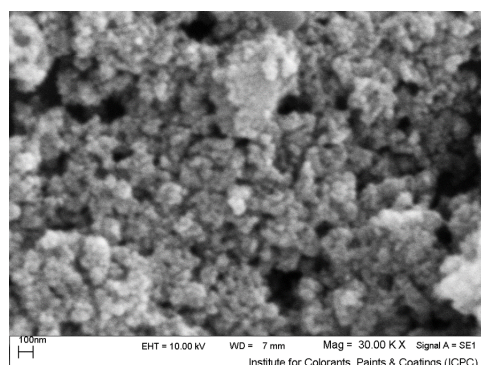
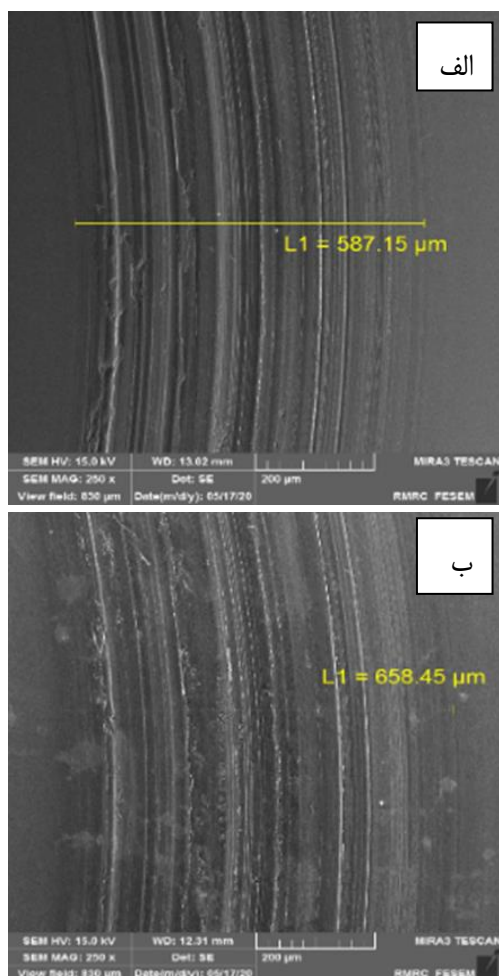
جدول ۴- تاثیر دما بر روی اندازه ذرات سیلیس

دماي سنتز (°C)	۲۵	۳۸	۶۰
متوسط اندازه ذرات (nm)	۱۰۰	۵۰	۲۵

۳-۲-۲- عملکرد سایشی نانو سیلیس

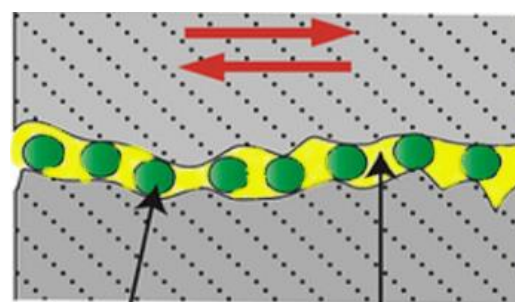
در این تحقیق، عملکرد سایشی ذرات سیلیس کروی که با کربن (silica@carbon) پوشانده شده‌اند، بررسی شد. علت پوشش دادن سیلیس با کربن، کمک به پخش سیلیس در روانکار است. همانطور که انتظار می‌رود و در شکل ۱۲

مشاهده می‌شود، اندازه ذرات Silica@C کمی بیشتر از نانوذرات سیلیس بدون پوشش (شکل ۵-ب) هست. مکانیزم پیش‌بینی شده برای چنین ذرات کروی شکلی با سختی کم تر از الماس، غلطکی هست. انتظار می‌رود سطح سایش دارای شیارهایی با عمق کم باشد.



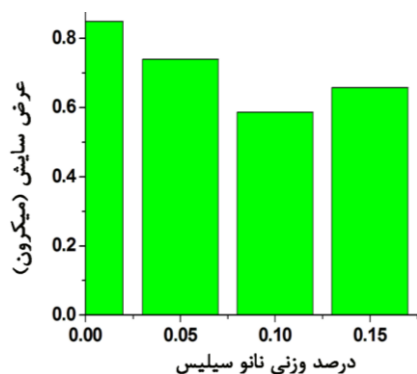
شکل ۱۲- تصویر SEM از نمونه silica@carbon

طبق شکل ۱۳، که به‌طور شمایی این مکانیزم را نشان می‌دهد، تا زمانی که نیروی اعمالی بین دو سطح از نیروی لازم برای خرد کردن سیلیس کمتر باشد، نیروی اعمالی توسط ذرات سیلیس گرفته شده و شیار کم‌تری ایجاد می‌شود. به نظر می‌رسد با افزایش نیرو کارآمدی این مکانیزم با مشکل مواجه می‌شود و عمق شیار نیز افزایش می‌یابد. همانطور که از تصویر سطح سایش (شکل ۱۴) مشاهده می‌شود، با حرکت به سمت کناره‌های رینگ که نیرو کمتر است، میزان عمق سایش نیز کاهش می‌یابد.



شکل ۱۳- شمایی از مکانیزم غلطکی

شکل ۱۴- تصویر SEM از محل سایش با نانوروانکار حاوی silica@carbon در دو مقدار ۰.۱ (الف) و ۰.۱۵ درصد وزنی



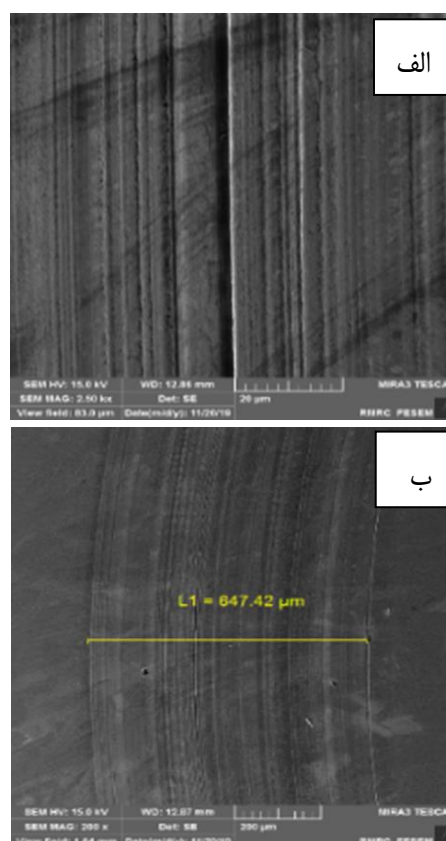
شکل ۱۵- تغییرات عرض سایش با مقدار silica@carbon

تغییرات عرض سایش ساچمه متحرک با مقدار نانوذره در شکل ۱۵ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار بهینه نانوذره، ۰/۱ درصد وزنی است.



۳-۳- عملکرد سایشی کربن توخالی

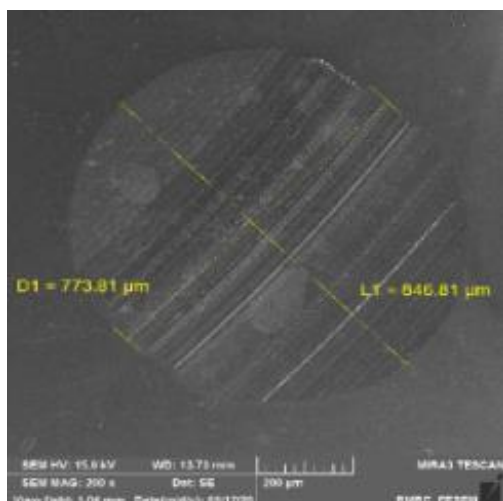
ذرات کربنی تو خالی کره‌های به قطر ۲۰۰ نانومتر هستند که از پوسته کربنی تشکیل شده‌اند. شکل ۹ تصویر SEM این ذرات را نشان می‌دهد. این ذرات به این جهت استفاده شدند که ممکن است کره‌های کربنی پس از تخریب به صورت لایه‌هایی در مرز مشترک دو فلز قرار گیرند و ضریب اصطکاک را کاهش دهند و قبل از تخریب نیز از مکانیزم رولینگ باعث بهبود سایش شوند. نتایج آزمون چهار ساچمه و تصاویر SEM از سطح سایش نشان می‌دهند (شکل ۱۶) که این ذرات عملکرد سایشی مناسبی ندارند.



شکل ۱۶- تصویر SEM از سطح سایش برای نانوروانکار حاوی ۰٫۱ درصد وزنی کربن توخالی (ب) و تصویر سطح سایش در بزرگنمایی بالاتر

حتی عمق سایش در کل عرض سایش قابل توجه است و در کناره‌های رینگ سایش نیز شیارهای عمیق دیده می‌شوند. تصویر در بزرگنمایی بالاتر (شکل ۱۶) مویید این نکته است. در ضمن همانطور که شکل ۱۷ نشان می‌دهد قطر سایش در ساچمه ثابت نیز مقدار زیادی دارد و در نمونه حاوی ۰٫۱ درصد وزنی به ۸۴۷ میکرون رسیده است. در ضمن شیارهای عمیقی در سطح آن دیده می‌شود. لذا به نظر می‌رسد این ذرات مناسب برای این طرح نیستند.

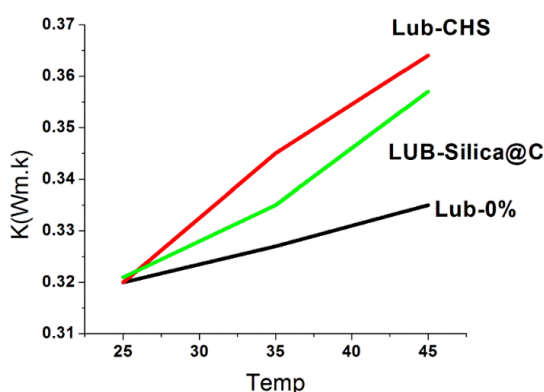
درصد بهینه مقدار کربن حدود ۰٫۱ درصد وزنی به دست آمد (شکل ۱۸). البته ذکر این نکته حائز اهمیت هست که تاکنون تحقیقی در مورد اثر روانکاری ذرات کربن توخالی انجام نشده است. لازمی و همکاران با استفاده از ذرات کربنی کروی به قطر ۴۰۰ نانومتر توانستند مقدار سایش را تا ۲۵ درصد نسبت به روانکار پایه کاهش دهند [۱۷]. پانیکار و همکاران نیز با سنتز ذرات کروی کربنی حدود ۳۰۰ نانومتری به روش CVD توانستند ضریب اصطکاک را تا ۱۱ درصد نسبت به روانکار پایه کاهش دهند [۱۸].



شکل ۱۷- تصویر SEM از سطح سایش ساچمه ثابت در نمونه حاوی ۰٫۱ درصد وزنی



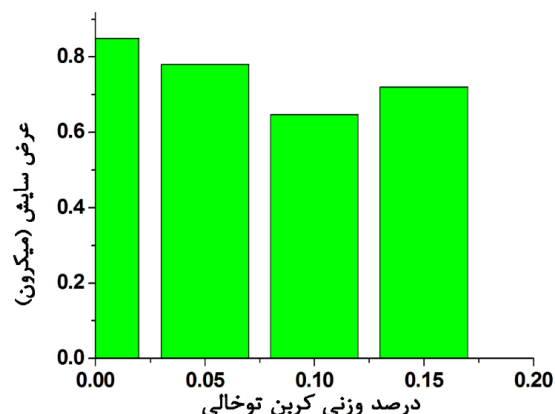
اما نتایج هدایت حرارتی نشان می‌دهد که عملکرد هدایت حرارتی این ذرات نسبت به روانکار پایه بهبود قابل توجهی پیدا کرده است. شکل ۲۰ نتایج هدایت حرارتی را در سه دمای مختلف نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است، با افزایش دما، اختلاف ضریب هدایت حرارتی دو نمونه اختلاف معنی‌داری پیدا می‌کنند. این موضوع از آن جهت اهمیت پیدا می‌کند که دمای روغن حین کار، معمولاً بالای ۵۰ درجه است. این موضوع که آیا افزودن نانوذره در روانکار بر خواص فیزیکی آن تاثیر می‌گذارد یا نه، از اهمیت خاصی برخوردار است. لذا این موضوع برای بهترین نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج در جدول ۵ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، افزودن نانوذره به روانکار پایه، خواص فیزیکی آن را تغییر معنی‌داری نداده است.



شکل ۲۰- نتایج ضریب هدایت حرارتی در دماهای مختلف

۴- نتیجه‌گیری

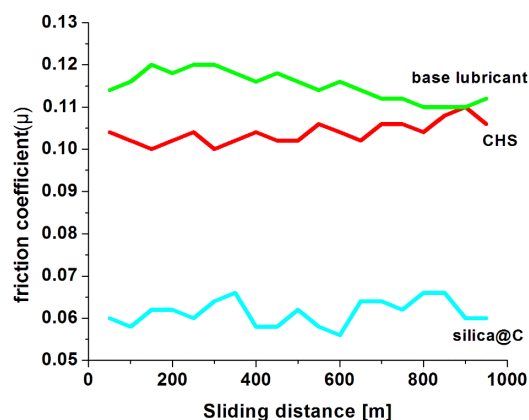
در این طرح پس از سنتز نانوذرات سیلیس، نانو سیلیس پوشش داده شده با کربن و نانوذرات کربنی توخالی عملکرد سایشی آن‌ها با آزمون چهار ساچمه اندازه‌گیری شد. همچنین ضریب اصطکاک نانوروانکار حاصل از افزودن نانوذرات نیز توسط روش pin on disk ارزیابی شد. نتایج



شکل ۱۸- تغییرات عرض سایش با مقدار ذره

۳-۴- ضریب اصطکاک و هدایت حرارتی نانوروانکار

شکل ۱۹ نتایج آزمون پین بر روی دیسک را نشان می‌دهد. این آزمون در فشار مکانیکی کم‌تری نسبت به آزمون چهار ساچمه صورت گرفته است. همانطور که ملاحظه می‌شود تفاوت معنی‌داری بین ضریب اصطکاک دو نمونه نانوروانکار حاوی کربن توخالی و روانکار پایه وجود ندارد. لذا از این ذرات برای کاربردهایی که بار مکانیکی کمی بین سطوح سایش وجود دارد، می‌توانند پیشنهاد شوند. اما این مقدار در نانو روانکار حاوی silica@C به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است.



شکل ۱۹- نتایج آزمون پین بر روی دیسک



جدول ۵- نتایج خواص فیزیکی روانکار بهران توربین ۳۲ و دو نمونه نانو روانکار

آزمون	واحد	بهران ۳۲	silica@C	کربن توخالی
نقطه اشتعال	°C	۲۱۸	۲۲۵	۲۱۶
نقطه احتراق	°C	۲۵۶	۲۵۶	۲۵۴
نقطه ریزش	°C	-۱۲	-۱۰	-۹
ویسکوزیته سینماتیک در ۴۰°C	mm ² /s	۳۴/۵	۳۶/۵	۳۴/۹
ویسکوزیته سینماتیک در ۱۰۰°C	mm ² /s	۵/۶	۶	۵/۸
اسیدیته کل	mgKOH/g	۰/۰۸	۰/۰۵	۰/۰۵

بهار ۹۷

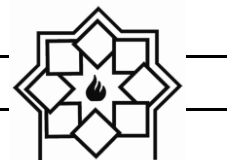
- [3] D. X. Peng, Y. Kang, R. M. Hwang, S. S. Shyr, and Y. P. Chang, "Tribological properties of diamond and SiO₂ nanoparticles added in paraffin," Tribol. Int., vol. 42, no. 6, pp. 911–917, 2009.
- [4] I. Ali et al., "Advances in carbon nanomaterials as lubricants modifiers," J. Mol. Liq., 2019.
- [5] S. Zhang, L. Hu, D. Feng, and H. Wang, "Anti-wear and friction-reduction mechanism of Sn and Fe nanoparticles as additives of multialkylated cyclopentanes under vacuum condition," Vacuum, vol. 87, pp. 75–80, 2013.
- [6] M. Sgroi et al., "Friction reduction benefits in valve-train system using IF-MoS₂ added engine oil," Tribol. Trans., vol. 58, no. 2, pp. 207–214, 2015.
- [7] N. F. Azman and S. Samion, "Dispersion stability and lubrication mechanism of nanolubricants: A review," Int. J. Precis. Eng. Manuf. Technol., vol. 6, no. 2, pp. 393–414, 2019.
- [8] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, and Y. Gogotsi, "The properties and applications of nanodiamonds," Nat. Nanotechnol., vol. 7, no. 1, p. 11, 2012.
- [9] C.-C. Chou and S.-H. Lee, "Tribological

نشان دادند که تمامی نانوذرات در غلظت‌های بهینه عملکرد سایشی بهتری نسبت به روانکار پایه (بهران توربین ۳۲) دارند. نتایج ضریب هدایت حرارتی نیز نشان داد که نانوذرات باعث افزایش این ضریب شده‌اند و عملکرد نانوذرات کربنی توخالی بهتر از سایر نانوذرات بوده است. با افزایش دمای روانکار اختلاف بین ضریب هدایت حرارتی ناروانکار با روانکار پایه بیشتر می‌شود.

در ضمن تمام ویژگی‌های فیزیکی روانکار قبل و بعد از افزودن نانوذرات مورد ارزیابی قرار گرفت و مشخص شد که نانوذرات تغییر معناداری در خواص فیزیکی روانکار پایه ایجاد نمی‌کنند.

مراجع

- [۱] مروری بر کاربرد فناوری نانو در روانکارها، نجمه فرزین‌نژاد، سید جمال حسینی‌راد، فصلنامه تخصصی علمی ترویجی/ زمستان ۱۳۹۳ / شماره ۴۸.
- [۲] بررسی اثر ضدسایشی نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید در روغن موتور چند درجه‌ای در مقایسه با روغن موتور معمولی، فرشته قربانی نایینی، حمیدرضا اسکندری، داود ابراهیمی/ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC) سال دوازدهم، شماره ۱،



- 2015, 7, 9, 5514–5521.
- [18] R. Panickar, C.B.Sobhan, S. Chakravorti, Investigations on tribological properties of non-catalytic CVD synthesized carbon spheres in lubricant, *Diamond and Related Materials*, 106, June 2020, 107834
- behavior of nanodiamond-dispersed lubricants on carbon steels and aluminum alloy,” *Wear*, vol. 269, no. 11–12, pp. 757–762, 2010.
- [10] A. P. Puzyr, A. E. Burov, G. E. Selyutin, V. A. Voroshilov, and V. S. Bondar, “Modified nanodiamonds as antiwear additives to commercial oils,” *Tribol. Trans.*, vol. 55, no. 1, pp. 149–154, 2012.
- [11] J. Sung, *Diamond Nanotechnology: Synthesis and Applications*. Pan Stanford, 2009.
- [12] M. S. Hosseini, M. Rostami, and A. Mohammadi, “Study of Effects of Nano-diamond as an oil additive on engine oil properties and wear rate of the internal parts of agricultural tractors engines,” 2013.
- [13] H. Wu et al., An investigation on the lubrication mechanism of MoS₂ nano sheet in point contact: The manner of particle entering the contact area, *Tribology International*, 107 (2017) 48–55.
- [14] Ji BongJoo, PilKim, WooyoungKim, JongsikKim, Nam DongKim, JongheopYi, Simple preparation of hollow carbon sphere via templating method, *Current Applied Physics*, Volume 8, Issue 6, October 2008, Pages 814-817.
- [۱۵] سنتز و بررسی خواص نورتایی ذرات $\text{SiO}_2@Y_2O_3:RE^{3+} (Eu^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+})$ با ساختار هسته- پوسته، مهدی قهاری، پایان نامه دکتری، مواد و انرژی، مهر ۸۹.
- [16] I.A.Rahman, M.Jafarzadeh, C.S.Sipaut, Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES), *Ceramics International*, Volume 35, Issue 5, July 2009, Pages 1883-1888.
- [17] A.A. Alazemi et. Al., Ultrasooth Submicrometer Carbon Spheres as Lubricant Additives for Friction and Wear Reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*

Synthesis and Investigating the Wear Property of Lubricants Based Nano-Silica and Carbon Hollow Sphere

Gh. Mobarhan¹, M. Ghahari^{1,*}, A. Zolriasatein², M. Araghi¹

¹ Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box 16765-654, Tehran, Iran

² Non-metallic Materials Research Group, Niroo Research Institute, P.O. Box: 14665517, Tehran, Iran

* maghahari@icrc.ac.ir

Abstract: Lubricants play an essential role in lubricating moving surfaces while removing excess heat and reducing system wear and contamination. However, suitable additives need to be added to the lubricants to improve their performance. The nanotechnology approach has recently led to many experimental studies on nanoparticles' application as lubricant additives (also known as nanolubricant).

In this paper, two different types of particles were synthesized. Nanosilica and hollow carbon particles were synthesized with particle sizes below 30 and 200 nm, respectively. Also, the silica nanoparticles were coated with carbon. A four-ball test measured the wear performance of particles. The pin on disk method evaluated the nano lubricants coefficient of friction resulting from the addition of nanoparticles. The results showed that the optimal concentration for the synthesized particles is 0.1% by weight, so that at this concentration, they had the best wear performance. The wear width in the base lubricant (Behran Turbine 32) was 845 microns. In comparison, it reached 647 and 587 microns in the nanolubricants obtained by adding hollow carbon and carbon-coated nanosilica, respectively (equivalent to a reduction of 25 and 30 percent).

The results of thermal conductivity also revealed that the synthesized particles increased this coefficient, and the performance of hollow carbon particles was better than silica nanoparticles. By increasing the lubricant's temperature, the nano lubricant's thermal conductivity will be 10% higher than that of the base lubricant. In addition, all the lubricant's physical properties were evaluated before and after the addition of nanoparticles, and it was found that the nanoparticles do not cause significant changes in the base lubricant's physical properties.

Keywords: nanolubricant, nano silica, carbon hollow sphere particle, wear, coefficient of friction.

بررسی تأثیر نسبت مولی Na_2O و K_2O در بدنه‌های کاشی کف

نوع مقاله: علمی پژوهشی

فاطمه میر جلیلی^{*}، حمید رضا عابدینی، فاطمه انصاری

^{*} گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد میبد، میبد، ایران

*Fm.mirjalili@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش نسبت مولی $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ بر روی بدنه کاشی کف بررسی گردید، در ابتدا ۲۶ نمونه با فرمول‌های مختلف و درصد‌های متفاوت K_2O و Na_2O تهیه و در سه دمای 1118°C ، 1137°C ، 1100°C ، پخت گردیدند. مشاهده شد که با افزایش نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ جذب آب کاهش می‌یابد که علت آن پُر شدن تخلخل‌ها به وسیله فاز مذاب ایجاد شده می‌باشد و استحکام پخت و درصد انقباض افزایش می‌گردد. نتایج XRD نشان داد که نمونه‌ها حاوی فازهای کوارتز، سیلیس، آلبیت، آنورتیت، همتایت و مقدار جزئی مولایت می‌باشد همچنین نتایج حاصل از STA نشان داد که با افزایش نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ نقطه نرمی به طرف دماهای پایین سوق پیدا می‌کند که به علت بالاتر بودن گدازآوری Na_2O نسبت به K_2O می‌باشد. نتایج حاصل از دیلاتومتری نیز نشان داد که با افزایش دما ضریب انبساط حرارتی کاهش می‌یابد چون با افزایش دما فاز مذاب بیش‌تری وجود دارد در نتیجه سیلیس در فاز مذاب حل شده و ضریب انبساط حرارتی کاهش می‌یابد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۸ بهمن ۱۳۹۹

پذیرش: ۲۴ اسفند ۱۳۹۹

صفحه ۱۶ تا صفحه ۳۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ، استحکام

پخت، ریزساختار

20.1001.1.23222352.1400.10.2.2.9

کد DOR:

تفاوت کاشی دیوار با کاشی کف در استحکام، درصد جذب

آب و کیفیت لعاب روی آن است. کاشی‌های کف و دیواری

از ۳ جزء اصلی تشکیل شده‌اند:

۱- قطعه سفالی که قسمت اصلی و استخوان‌بندی

کاشی را تشکیل می‌دهد و به آن بدنه می‌گویند،

۲- انگوب که آستر و واسطه بین بدنه و لعاب، است،

۳- لعاب روی آن که ماده‌ای است شیشه‌ای و قسمت

کاشی فرآورده‌ای سرامیکی، متشکل از دانه‌های ظریف

متبلور و متخلخل است که معمولاً در حرارت بالاتر از

1000°C پخت شده و در انواع لعاب‌دار و بدون لعاب تولید

می‌شود. کاشی به دو دسته کف و دیواری تقسیم می‌شود.

نوع کف آن اصطلاحاً در بازار سرامیک نامیده می‌شود.

۱- مقدمه



روی آن را تشکیل می‌دهد [۴-۱].

کاشی کف یک سیستم چند ترکیبی است که ترکیبات پایه آن خاک رس، فلدسپات و کوارتز است و آن را می‌توان به عنوان یکی از مواد سرامیکی کمپلکس در نظر گرفت. هر جز در بدنه خواص نهایی و میکروساختار متفاوتی دارد. سوزا گزارش داد که فرمولاسیون کاشی کف همچنین می‌تواند شامل تالک، دولومیت، کلسیت، وولاستونیت و رنگدانه به مقدار کم باشد این ترکیبات به شکل‌گیری نقطه یوتکتیک در دماهای پایین‌تر پخت کمک می‌کنند [۷-۵]. با توجه به آکدا و همکاران تهیه کاشی‌های کف با فناوری پودر شامل تهیه مواد خام (خشک کردن یا آسیاب کاری‌تر)، پرس تک محوره خشک در دمای بین ۱۲۵۰-۱۱۸۰ درجه سلسیوس می‌باشد [۴]. سیستم کاشی کف شکل گرفته یک ترکیب شیشه و فاز کریستالی وابسته به ترکیب شیمیایی مواد خام و شرایط فرآیند می‌باشد. این فازها نتیجه واکنش بین سه ترکیب اصلی (خاک رس / فلدسپات / کوارتز) در دمای بالا است. فرمولاسیون کاشی کف حضور مقدار زیاد مواد فلدسپات (فلدسپات سدیم و پتاسیم) را مشخص می‌کند [۸-۱۰]. رس‌ها مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین ماده اولیه در صنعت سرامیک می‌باشند که تفاوتشان در نوع مینرال است. رایج‌ترین انواع مینرال‌های رسی مورد استفاده در صنایع سرامیک عبارتند از: کائولینیت، ایلیت، اسمکتیت، بنتونیت و کلریت که همگی آلومیناسیلیکات‌های هیدراته هستند و تفاوت آن‌ها در نحوه قرارگیری آب بین مولکولی و ساختمان کریستالی آن‌هاست [۱۳-۱۱]. برای رسیدن به مقادیر کم‌تر جذب آب یا باید درصد فلدسپات‌ها را در فرمولاسیون بدنه افزایش داد، یا از فلدسپات‌های مرغوب‌تر (با درصدهای

بالا تر اکسیدهای قلیائی Na_2O و K_2O) استفاده کرد و یا دمای پخت را افزایش داد [۱۴].

طبق مقاله‌ها و نوشته‌های منتشر شده از تامسو و همکارانش، در صورتی که مقدار اکسیدهای CaO و MgO زیاد نباشد، بهتر است مقادیر K_2O و Na_2O به ترتیب ۴/۵ و ۱/۷ درصد (با نسبت Na_2O به K_2O برابر با ۲/۶۵) باشند. در واقع، با توجه به خاک‌های ایرانی می‌توان به ترتیب با نسبت های ۱/۰۰ تا ۲/۰۰ (بیش‌تر ۱/۶-۱/۲) نیز به مقصود رسید [۷، ۱۵]. شایان ذکر است که مقادیر K_2O و Na_2O را فقط نباید از فلدسپات‌ها محاسبه کرد، بلکه باید از تمام خاک‌ها و مواد اولیه مصرفی محاسبه و جمع کرد. اولین قدم‌ها در طراحی یک بدنه پرسیلانی خوب، به دست آوردن مجموع کافی K_2O و Na_2O و نسبت بهینه Na_2O به K_2O با توجه به دیگر اکسیدهای موجود در ترکیب بدنه است [۱۲]. معمولاً درصد بالای فلدسپات ترجیح داده می‌شود اما باید توجه داشت که هر چند بالا بردن میزان فلدسپات‌ها می‌تواند مزایایی چون کاهش دمای پخت بدنه، رسیدن به جذب آب نزدیک به صفر، بهبود درجه صیقلی بودن سطح پس از پولیش (بالا رفتن میزان جلا) و بهبود توسعه رنگ در بدنه‌های کاشی پرسیلانی رنگی در هنگام پخت را به همراه داشته باشد اما باعث افزایش تردی بدنه، کاهش ثبات ابعادی در هنگام پخت، کاهش بازه دمایی پخت در کوره، کاهش مقاومت در برابر عوامل شیمیایی (به خصوص اسیدها) و کاهش استحکام پخت (در صورت استفاده بیش از حد از فلدسپات) خواهد شد [۶، ۱۵].

مشکلاتی که در تولید کاشی‌های کف وجود دارد این است که به طور کلی این کاشی‌ها دمای پخت بالایی دارند و



خواص مکانیکی $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ در کاشی‌های کف به‌توان به خواص مکانیکی، ریزساختاری و حرارتی مطلوب دست یافت.

۲- فعالیت‌های تجربی

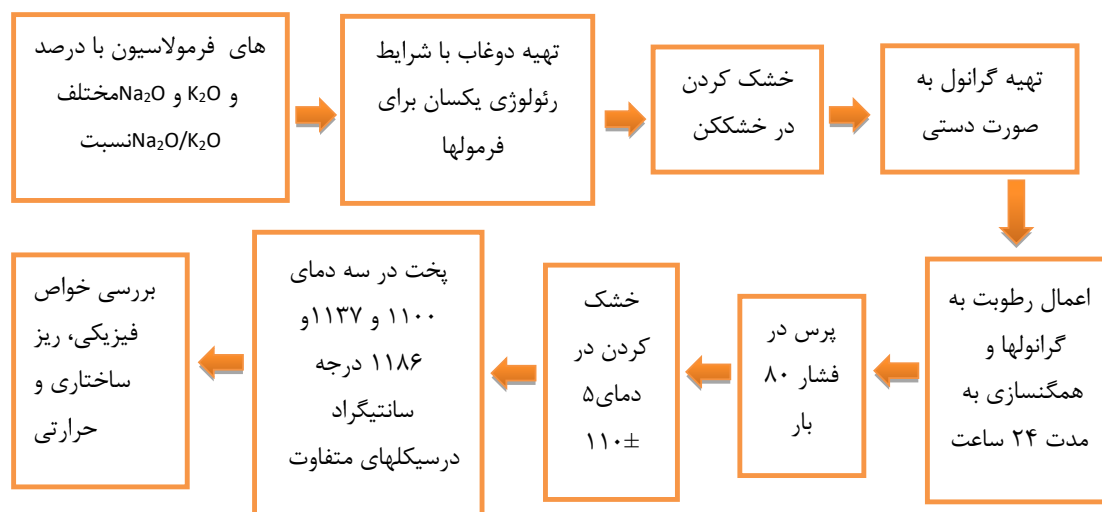
در این پژوهش از ۱۲ نوع خاک که آنالیز اکسیدی آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است استفاده گردید. و تعداد ۲۶ فرمول بر اساس مقدار Na_2O و K_2O و درصد وزنی متفاوت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ از خاک‌های مختلف طراحی شد که نمودار کلی روش ساخت نمونه‌ها در شکل ۱ آمده است.

تمامی تست‌ها از جمله درصد جذب آب، انبساط بعد از پرس، انقباض بعد از پخت، پرت حرارتی یا افت وزنی، مقاومت خام و خشک و پخت مطابق با جدول ۲ بر روی ۲۶ فرمول طراحی شده انجام شد و به تعداد ۸ فرمول مطابق جدول ۳ الی جدول ۱۰ انتخاب شده و مورد بحث و بررسی قرار گرفت. تعیین نوع و مقدار عنصر با اندازه‌گیری فلورسانس اشعه XRF (XRF) به نمونه توسط دستگاه XRF مدل PW1800 ساخت کارخانه PHILIPS انجام گرفت.

خواص مکانیکی پائینی دارند که می‌توان با افزایش مقدار Na_2O و K_2O و تنظیم نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ باعث افزایش خواص مکانیکی و ریزساختاری شد [۱۶، ۱۷].

دانگ و همکارانش پژوهش‌هایی بر روی کاشی‌های ساختمانی پرس‌لانی با استفاده از درصد $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ فلدسپات به عنوان عامل اصلاح‌کننده در دمای پایین انجام دادند. نتایج نشان داد که درصد انقباض خطی مطلوب ۰/۷۵٪، جذب آب ۰/۰۳٪ و مقاومت خمشی MPa85.8-78.3 برای نمونه در دمای زینترینگ ۱۱۷۰-۱۱۹۰ درجه سانتی‌گراد قابل دستیابی است [۱۸].

تاکنون تحقیقات زیادی بر روی کاشی‌های کف و دیوار شده است ولی هیچ گونه پژوهشی بر روی درصد اکسیدهای تشکیل‌دهنده Na_2O و K_2O و نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ در جایی ثبت نشده است با توجه به اینکه درصد این اکسیدها و نسبت آن‌ها کاملاً روی ویسکوزیته و دمای زینترینگ و خواص فیزیکی کاشی‌ها اثر می‌گذارند سعی بر این است تا با بررسی تأثیر درصدهای Na_2O و K_2O و نسبت



شکل ۱- نمودار کلی روش ساخت نمونه‌ها.



جدول ۱- خاک‌های مورد استفاده در پژوهش.

نام خاک	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI	MnO	P ₂ O ₅
بالکلی فلات T3	۵۱/۶۱	۲۶/۸۸	۸/۵۹۰	۱/۴۰	۱/۱۰	۰/۱۹۰	۰/۹۶۰	۱/۵۹۰	۰/۱۰۰	۷/۴۶۰	۰/۰۷۰	۰/۰۱۱
فلدسپات فاطمیه	۷۴/۷۵	۱۳/۲۶	۰/۹۱	۰/۱۶	۲/۰۹	۱/۴۹	۳/۳۲	۱/۵۶	۰/۱۰	۲/۱۹	۰/۰۱	۰/۰۰۲
بالکلی N3	۶۲/۸۳	۱۸/۰۱	۶/۴۱	۰/۲۹	۱/۴۴	۰/۶۸	۰/۵۱	۲/۹۲	۰/۲۲	۶/۳۳	۰/۲۳	۰/۰۱
بالکلی گلدشت A500	۵۹/۶۶	۱۸/۸۶	۱۱/۳۹	۰/۹۶	۰/۵۵	۰/۱۰	۰/۶۵	۰/۷۳	۰/۲۰	۶/۷۶	۰/۰۳	۰/۰۲
بالکلی ZMO	۶۵/۹۷	۱۶/۶۸	۵/۴۸۰	۰/۶۸	۱/۳۴	۱/۳۰	۰/۹۷	۲/۱۴	۰/۲۵	۴/۸۲	۰/۱۲	۰/۰۰۳
بالکلی دامغان SB300	۴۸/۴۷	۲۸/۷۰	۸/۲۹۰	۰/۹۳	۰/۵۷	۰/۶۶	۰/۸۷	۲/۷۸	۰/۱۷	۸/۲۸	۰/۰۵	۰/۰۱
۱۳F300 کائولن	۶۳/۵	۱۷/۳۴	۵/۹۳۰	۰/۷۷	۱/۲۱	۱/۷۳	۲/۰۸	۱/۴۵	۰/۱۰	۵/۷۰	۰/۱۳	۰/۰۰۴
فلدسپات بابایی FA	۷۲/۵۷	۱۳/۲۳	۳/۸۲۰	۰/۳۴	۲/۰۰	۰/۸۹	۰/۳۲	۳/۱۸	۰/۱۹	۳/۲۶	۰/۰۲	۰/۰۳
بنتونیت عقدا	۵۵/۳۱	۱۵/۱۷	۴/۵۹۰	۰/۴۶	۷/۱۴	۲/۵۵	۱/۲۲	۲/۳۹	۰/۱۸	۱۰/۷	۰/۰۸	۰/۰۲
بالکلی SPV سعیدفر	۵۰/۷۲	۱۶/۱۱	۵/۴۳۰	۰/۶۱	۹/۵۷	۲/۲۷	۰/۴۷	۲/۹۰	۰/۱۲	۱۱/۵	۰/۰۶	۰/۰۳
بنتونیت ساوه	۶۷/۰۷	۱۴/۲۴	۲/۳۲۰	۰/۴۴	۲/۹۰	۱/۳۱	۱/۴۲	۱/۲۲	۱/۰۷	۷/۶۹	۰/۰۸	۰/۰۲
فلدسپات F3 همدان	۵۷/۶۲	۱۸/۱۶	۰/۹۵۰	۰/۸۴	۹/۳۵	۳/۹۷	۶/۴۸	۰/۲۴	۰/۰۱	۲/۰۹	۰/۰۲	۰/۱۱

جدول ۲- فرمول‌های مورد استفاده در پژوهش.

فرمول	تست‌ها
$\frac{\text{وزن اولیه} - \text{وزن ثانویه}}{\text{وزن اولیه}} \times 100$	درصد جذب آب [۲۱]
$\frac{\text{میانگین سائز بیسکویت خروجی از قالب} - \text{میانگین سائز دهانه داخلی قالب}}{\text{میانگین سائز دهانه داخلی قالب}} \times 100$	درصد انبساط بعد از پرس [۲۲]
$\frac{\text{ابعاد ثانویه} - \text{ابعاد اولیه}}{\text{ابعاد اولیه}} \times 100$	درصد انقباض بعد از پخت [۲۲]
$\sigma = \frac{3 pl}{2 bh^2} \quad \text{N/mm}^2$	مقاومت پخت [۲۳]

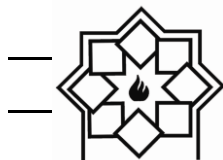


جدول ۳- خاک‌های مورد استفاده و آنالیز اکسیدی فرمول شماره ۱۷.

نام خاک و درصد	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	LOI	MnO	P_2O_5
بالکلی دامغان ۴۰٪	۱۹/۳۸	۱۱/۴۸	۳/۳۱۶	۰/۳۷۲	۰/۲۲۸	۰/۲۶۴	۰/۳۴۸	۱/۱۱۲	۰/۰۶۸	۳/۳۱۲	۰/۰۲۰	۰/۰۰۴
بالکلی spv ۳۰٪	۱۵/۲۱	۴/۸۳۳	۱/۶۲۹	۰/۱۸۳	۲/۸۷۱	۰/۶۸۱	۰/۱۴۱	۰/۸۷۰	۰/۰۳۶	۳/۴۵۹	۰/۰۱۸	۰/۰۰۱
بنتونیت عقدا ۲٪	۱/۱۰۶	۰/۳۰۳	۰/۰۹۲	۰/۰۰۹	۰/۱۴۳	۰/۰۵۱	۰/۰۲۴	۰/۰۴۸	۰/۰۰۴	۰/۲۱۶	۰/۰۰۲	۰/۰۰۰
بالکلی فلات ۲۸٪	۱۴/۴۵	۷/۵۲۶	۲/۴۰۵	۰/۳۹۲	۰/۳۰۸	۰/۰۵۳	۰/۲۶۹	۰/۴۴۵	۰/۰۲۸	۲/۰۸۹	۰/۰۲۰	۰/۰۰۳
مجموع کل اکسیدها	۵۰/۱۶	۲۴/۱۴	۷/۴۴۲	۰/۹۵۶	۳/۵۵۰	۱/۰۴۹	۰/۷۸۲	۲/۴۷۵	۰/۱۳۶	۹/۰۷۵	۰/۰۵۹	۰/۰۰۸
	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}=3/257$			$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}=0/316$			$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2=74/304$			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2/078$		

جدول ۴- خاک‌های مورد استفاده و آنالیز اکسیدی فرمول شماره ۲۱.

نام خاک و درصد	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	LOI	MnO	P_2O_5
بالکلی spv ۴۰٪	۲۰/۲۸	۶/۴۴۴	۲/۱۷۲	۰/۲۴۴	۳/۸۲۸	۰/۹۰۸	۰/۱۸۸	۱/۱۶۰	۰/۰۴۸	۴/۶۱۲	۰/۰۲۴	۰/۰۰۱
بنتونیت عقدا ۲٪	1/106	0/303	0/092	0/009	0/143	0/051	0/024	0/048	0/004	0/216	0/002	0/000
بالکلی دامغان ۲۰٪	9/694	5/740	1/658	0/186	0/114	0/132	0/174	0/556	0/034	1/656	0/010	0/002
بالکلی فلات ۲۲٪	11/35	5/914	1/890	0/308	0/242	0/042	0/211	0/350	0/022	1/641	0/015	0/002
الکلی گلدشت ۱۶٪	9/546	3/018	1/822	0/154	0/088	0/016	0/104	0/117	0/032	1/082	0/005	0/003
مجموع کل اکسیدها	51/98	21/41	7/634	0/901	4/415	1/149	0/702	2/230	0/140	9/206	0/056	0/009
	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}=2/932$			$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}=0/315$			$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2=73/40$			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2/427$		



جدول ۵- خاک‌های مورد استفاده و آنالیز اکسیدی فرمول شماره ۲.

نام خاک و درصد	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI	MnO	P ₂ O ₅
فلدسپات فاطمیه ۳۰٪	22/425	3/978	0/273	0/048	0/627	0/447	0/996	0/468	0/030	0/657	0/003	0/001
فلدسپات بابایی ۳۰٪	21/771	3/969	1/146	0/102	0/600	0/267	0/096	0/954	0/057	0/978	0/006	0/001
بالکلی N3 ۱۰٪	6/283	1/801	0/641	0/029	0/144	0/068	0/051	0/292	0/022	0/633	0/023	0/001
بالکلی zmo ۲۰٪	13/194	3/336	1/096	0/136	0/268	0/260	0/194	0/428	0/050	0/964	0/024	0/001
بالکلی spv ۱۰٪	5/072	1/611	0/543	0/061	0/957	0/227	0/047	0/290	0/012	1/153	0/006	0/000
مجموع کل اکسیدها	68/745	14/695	3/699	0/376	2/596	1/269	1/384	2/432	0/171	4/385	0/062	0/003
	Na ₂ O+K ₂ O =3/816			Na ₂ O/K ₂ O =0/569			Al ₂ O ₃ +SiO ₂ =83/440			SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =4/678		

جدول ۶- خاک‌های مورد استفاده و آنالیز اکسیدی فرمول شماره ۵.

نام خاک و درصد	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI	MnO	P ₂ O ₅
بالکلی فلات ۲۵٪	12/903	6/720	2/148	0/350	0/275	0/048	0/240	0/398	0/025	1/865	0/018	0/003
بالکلی N3 ۱۰٪	6/283	1/801	0/641	0/029	0/144	0/068	0/051	0/292	0/022	0/633	0/023	0/001
بالکلی گلدشت ۲۰٪	11/932	3/772	2/278	0/192	0/110	0/020	0/130	0/146	0/040	1/352	0/006	0/004
فلدسپات فاطمیه ۱۰٪	7/475	1/326	0/091	0/016	0/209	0/149	0/332	0/156	0/010	0/219	0/001	0/000
بالکلی spv ۳۵٪	17/752	5/639	1/901	0/214	3/350	0/795	0/165	1/015	0/042	4/036	0/021	0/001
مجموع کل اکسیدها	56/345	19/258	7/058	0/801	4/088	1/079	0/918	2/007	0/139	8/105	0/069	0/009
	Na ₂ O+K ₂ O =2/924			Na ₂ O/K ₂ O =0/457			Al ₂ O ₃ +SiO ₂ =75/602			SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =2/926		



جدول ۷- خاک‌های مورد استفاده و آنالیز اکسیدی فرمول شماره ۱۶.

نام خاک و درصد	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	LOI	MnO	P_2O_5
فلدسپات بابایی ۳۰٪	21/771	3/969	1/146	0/102	0/600	0/267	0/096	0/954	0/057	0/978	0/006	0/001
فلدسپات فاطمیه ۳۰٪	22/425	3/978	0/273	0/048	0/627	0/447	0/996	0/468	0/030	0/657	0/003	0/001
بالکلی N3 ۱۰٪	6/283	1/801	0/641	0/029	0/144	0/068	0/051	0/292	0/022	0/633	0/023	0/001
کائولن ۸٪ 13f300	5/082	1/387	0/474	0/062	0/097	0/138	0/166	0/116	0/008	0/456	0/010	0/000
بالکلی ۲۰٪zmo	13/194	3/336	1/096	0/136	0/268	0/260	0/194	0/428	0/050	0/964	0/024	0/001
بنتونیت ساوه ۲٪	1/341	0/285	0/046	0/009	0/058	0/026	0/028	0/024	0/021	0/154	0/002	0/000
مجموع کل اکسیدها	70/097	14/756	3/677	0/385	1/794	1/207	1/532	2/282	0/188	3/842	0/068	0/003
	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}=3/814$			$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}=0/671$			$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2=84/853$			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4/750$		

جدول ۸- خاک‌های مورد استفاده و آنالیز اکسیدی فرمول شماره ۲۰.

نام خاک و درصد	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	LOI	MnO	P_2O_5
فلدسپات فاطمیه ۳۰٪	22/425	3/978	0/273	0/048	0/627	0/447	0/996	0/468	0/030	0/657	0/003	0/001
فلدسپات بابایی ۳۰٪	21/771	3/969	1/146	0/102	0/600	0/267	0/096	0/954	0/057	0/978	0/006	0/001
بنتونیت ساوه ۲٪	1/341	0/285	0/046	0/009	0/058	0/026	0/028	0/024	0/021	0/154	0/002	0/000
بالکلی گلدشت ۱۸٪	10/739	3/395	2/050	0/173	0/099	0/018	0/117	0/131	0/036	1/217	0/005	0/004
بالکلی ۲۰٪zmo	13/194	3/336	1/096	0/136	0/268	0/260	0/194	0/428	0/050	0/964	0/024	0/001
مجموع کل اکسیدها	69/470	14/963	4/612	0/468	1/652	1/018	1/431	2/006	0/194	3/970	0/040	0/006
	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}=3/437$			$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}=0/714$			$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2=84/433$			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4/643$		

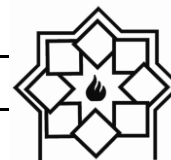


جدول ۹- خاک‌های مورد استفاده و آنالیز اکسیدی فرمول شماره ۱۲.

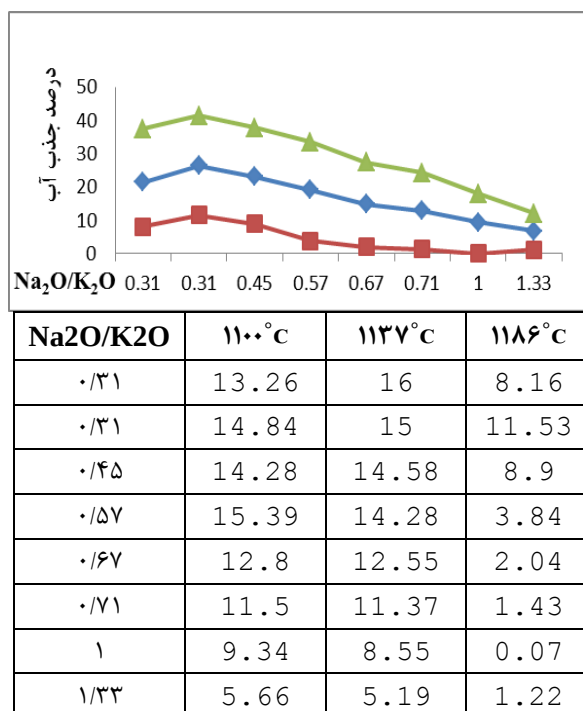
نام خاک و درصد	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI	MnO	P ₂ O ₅
فلدسپات فاطمیه ۴۰٪	29/900	5/304	0/364	0/064	0/836	0/596	1/328	0/624	0/040	0/876	0/004	0/001
بالکلی دامغان ۲۵٪	12/118	7/175	2/073	0/233	0/143	0/165	0/218	0/695	0/043	2/070	0/013	0/003
کائولن ۲۰٪ 13f300	12/706	3/468	1/186	0/154	0/242	0/346	0/416	0/290	0/020	1/140	0/026	0/001
بنتونیت عقدا ۳٪	1/106	0/303	0/092	0/009	0/143	0/051	0/024	0/048	0/004	0/216	0/002	0/000
بالکلی N3 ۱۳٪	8/168	2/341	0/833	0/038	0/187	0/088	0/066	0/380	0/029	0/823	0/030	0/001
مجموع کل اکسیدها	63/998	18/592	4/548	0/497	1/551	1/246	2/052	2/036	0/135	5/125	0/074	0/005
	Na ₂ O+K ₂ O =4/089			Na ₂ O/K ₂ O =1/008			Al ₂ O ₃ +SiO ₂ =82/589			SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =3/442		

جدول ۱۰- خاک‌های مورد استفاده و آنالیز اکسیدی فرمول شماره ۱۴.

نام خاک و درصد	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI	MnO	P ₂ O ₅
بالکلی گلدشت ۵۰٪	29/830	9/430	5/695	0/480	0/275	0/050	0/325	0/365	0/100	3/380	0/015	0/010
کائولن ۲۰٪ 13f300	12/706	3/468	1/186	0/154	0/242	0/346	0/416	0/290	0/020	1/140	0/026	0/001
فلدسپات فاطمیه ۲۰٪	14/950	2/652	0/182	0/032	0/418	0/298	0/664	0/312	0/020	0/438	0/002	0/000
بالکلی فلات ۱۰٪	5/161	2/688	0/859	0/140	0/110	0/019	0/096	0/159	0/010	0/746	0/007	0/001
مجموع کل اکسیدها	62/647	18/238	7/922	0/806	1/045	0/713	1/501	1/126	0/150	5/704	0/050	0/012
	Na ₂ O+K ₂ O =2/627			Na ₂ O/K ₂ O =1/333			Al ₂ O ₃ +SiO ₂ =80/855			SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =3/435		



جذب آب است چون انقباض بعد از پخت که افزایش پیدا کند یعنی به عبارتی تخلخل‌ها بسته‌تر می‌شوند در نتیجه جذب آب کم‌تری مشاهده می‌گردد [۸].



شکل ۲- مقایسه جذب آب نمونه‌ها در سه دمای مختلف.

این رفتار در اینجا مشهود است که همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزایش نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ مقدار انقباض بعد از پخت در همه نمونه‌ها در سه دما افزایش می‌یابد که به علت افزایش درصد فاز مایع تخلخل‌ها پر گردیده و درصد انقباض افزایش می‌یابد که با نتایج پژوهشگران در سال ۲۰۱۷ که نشان دادند با افزایش درصد فلدسپات در نمونه کاشی پرسی در درصد انقباض افزایش می‌یابد همخوانی کامل دارد [۱۸].

خواص ریزساختاری و مورفولوژی با استفاده از دستگاه پراش اشعه X مدل PW1800 ساخت کارخانه PHILIPS با استفاده از پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ در ۴۰ کیلو وات و ۳۰ میلی آمپر و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مدل TESCAN VEGA3 از کشور جمهوری چک با ولتاژ ۲۶ کیلو ولت مورد بررسی قرار گرفت همچنین ضریب انبساط حرارتی نمونه‌ها به وسیله دیلاتومترتری مبدل 402°C NETZSCH آلمان و بررسی خواص حرارتی با استفاده از آنالیز حرارتی هم زمان (STA)، مدل 409°C NETZSCH آلمان که افزایش دمای آن تا 1400°C درجه سانتی‌گراد بود، بررسی گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- درصد جذب آب

درصد جذب آب از ۸ نمونه که در سه سیکل دمایی، 1100°C ، 1137°C و 1186°C پخت شدند، نشان داد که با افزایش نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ درصد جذب آب در همه نمونه‌ها در سه دما کاهش می‌یابد چون با افزایش این نسبت نقطه نرمی پایین آمده در نتیجه میزان دما برای زینتر شدن کم می‌شود، که باعث می‌گردد فاز شیشه زیاد شده و باعث کم شدن تخلخل‌ها گردیده در نتیجه جذب آب کاهش می‌یابد (شکل ۲).

این نتایج مطابق با نتایج دانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۷ می‌باشد که نشان داد با افزایش درصد فلدسپات و درصد K_2O به علت افزایش فاز شیشه منافذ کاشی بسته شده و درصد جذب آب کاهش می‌یابد [۱۸].

۳-۲- انقباض بعد از پخت

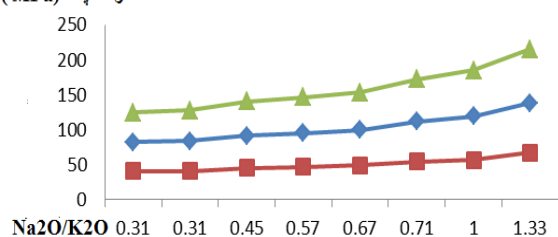
به طور کلی رفتار انقباض بعد از پخت همیشه عکس رفتار



۳-۴- بررسی مورفولوژی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی ریز ساختار نمونه‌ها از سه نمونه ۱۴، ۱۶ و ۱۷ که در جداول ۱۰، ۷ و ۳ به ترتیب فرمول و آنالیز شیمیایی آن‌ها آورده شده است در سه دمای 1100°C ، 1137°C ، 1186°C SEM گرفته شد.

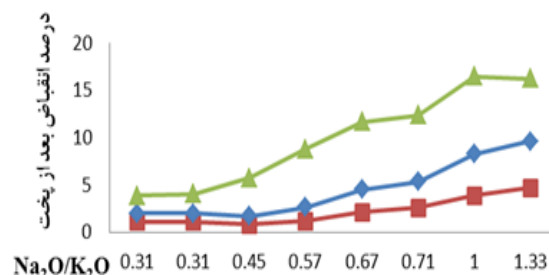
مقاومت پخت (MPa)



Na ₂ O/K ₂ O	۱۱۰۰°C	۱۱۳۷°C	۱۱۸۶°C
۰/۳۱	۴۰/۹۸	۴۱/۶۵	۴۲/۱۲
۰/۳۱	۴۱/۱۵	۴۲/۷۷	۴۳/۹۵
۰/۴۵	۴۵/۵۲	۴۶/۱۱	۴۸/۵۶
۰/۵۷	۴۷/۱۲	۴۸/۲۵	۵۱/۵۶
۰/۶۷	۴۸/۹۵	۵۰/۵۳	۵۳/۵۸
۰/۷۱	۵۴/۵۶	۵۷/۴۴	۶۰/۱۲
۱	۵۷/۱۳	۶۲/۳۵	۶۵/۲۳
۱/۳۳	۶۷/۱۲	۷۱/۳۳	۷۶/۵۲

شکل ۴- مقایسه مقاومت پخت نمونه‌ها در سه دمای مختلف.

همان طور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در اشکال ۵-۷ مشاهده می‌گردد که با افزایش درصد Na_2O از نمونه ۱۷ به نمونه ۱۶ و بعد نمونه ۱۴ درصد تخلخل‌ها کاهش یافته چون با افزایش Na_2O نقطه نرمی پایین آمده در نتیجه میزان تخلخل کم‌تری مشاهده می‌گردد. که این نتایج مطابق با نتایج پژوهشگران که نشان دادند با افزایش درصد نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ در بدنه‌های کاشی کف و افزایش



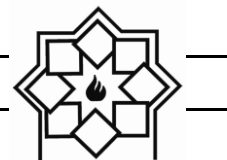
Na ₂ O/K ₂ O	۱۱۰۰°C	۱۱۳۷°C	۱۱۸۶°C
۰/۳۱	۱/۱۲	۰/۸۵	۱/۸۸
۰/۳۱	۱/۱۴	۰/۸۷	۲/۰۵
۰/۴۵	۰/۸۴	۰/۸۸	۴/۰۳
۰/۵۷	۱/۱۹	۱/۴۶	۶/۱۶
۰/۶۷	۲/۱۲	۲/۳۹	۷/۱۴
۰/۷۱	۲/۵۸	۲/۷۳	۷/۰۴
۱	۳/۸۴	۴/۴۱	۸/۲۲
۱/۳۳	۴/۷۱	۴/۹۳	۶/۵۷

شکل ۳- مقایسه انقباض بعد از پخت نمونه‌ها در سه دمای مختلف.

۳-۳- مقاومت پخت

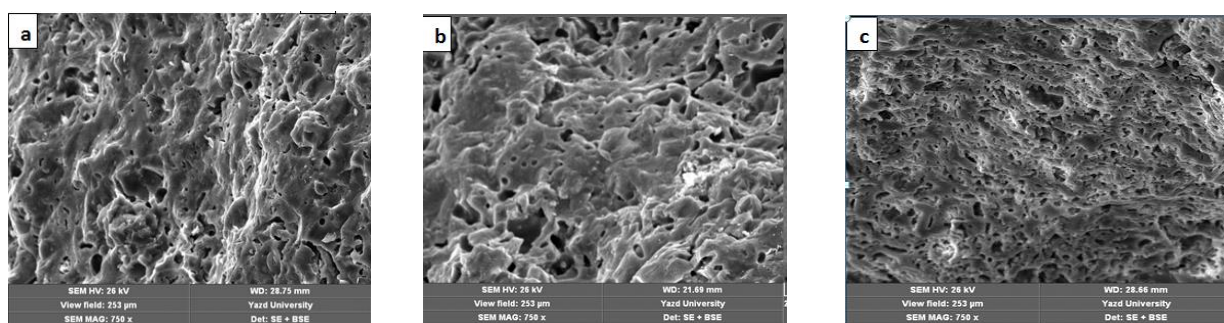
شکل ۴ مقاومت پخت نمونه‌ها در سه دما را نشان می‌دهد که با افزایش نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ مقدار مقاومت پخت در همه نمونه‌ها افزایش می‌یابد. چون با افزایش $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ویسکوزیته فاز مذاب کاهش می‌یابد که باعث کاهش درصد تخلخل‌ها در کل نمونه‌ها می‌گردد و در نتیجه مقاومت کل افزایش می‌یابد.

این نتایج مطابق با نتایج تامسو و همکارانش می‌باشد که به این نتیجه رسیدند که با افزایش درصد نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ در بدنه‌های کاشی کف به علت افزایش درصد فاز مذاب ویسکوزیته فاز مذاب کاهش می‌یابد و روی دفرمگی قطعه اثر می‌گذارد [۱۲].

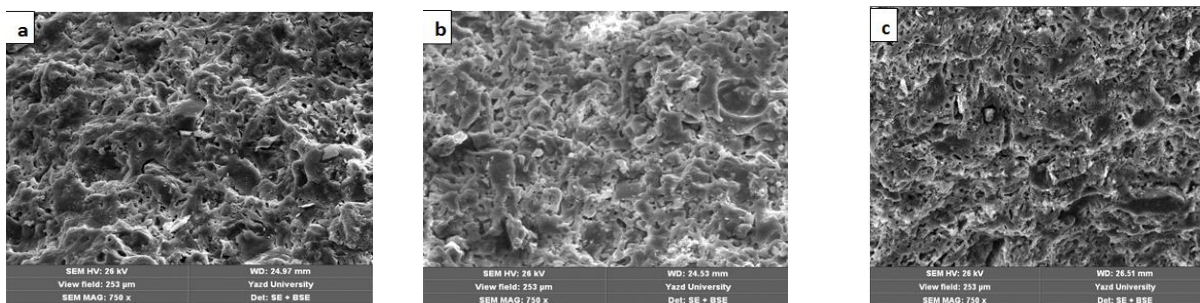


می‌گردد که این نشان دهنده زینتر شدن بهتر و رشد فاز های مولایت بیش تر می‌باشد. که این نتایج مطابق با نتایج دانگ و همکارانش می‌باشد که نمونه‌های کاشی پسران را محدوده دمایی $1170-1190^\circ\text{C}$ زینتر نمودند و مشاهده کردند که با افزایش دما نمونه‌ها یک‌دست‌تر صاف‌تر و متراکم‌تر گردیدند [۱۸].

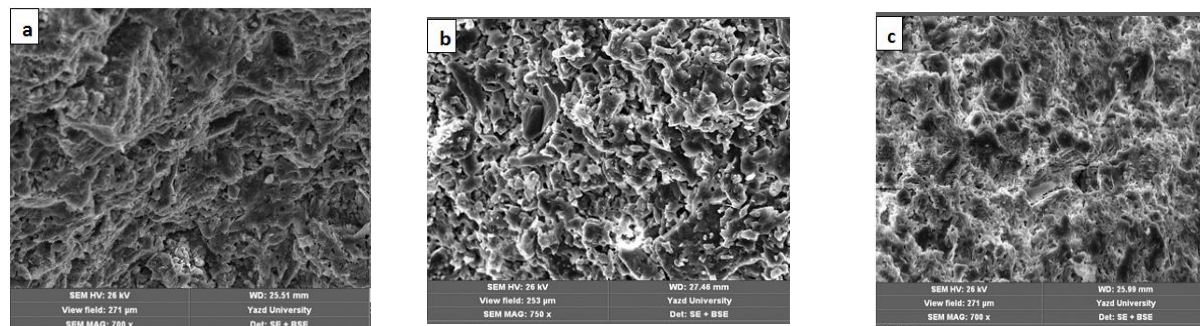
فلسپات در کاشی‌های پسرانی باعث افزایش درصد فاز مذاب و کاهش ویسکوزیته می‌گردد و این سبب پرشدن تخلخل‌ها می‌شود همخوانی دارد [۱۲، ۱۸]. می‌باشد همچنین برای هر سه نمونه در دمای 1100°C شکل دانه‌ها زاویه‌دار می‌باشد ولی با افزایش دما شکل دانه‌ها از حالت زاویه‌دار بودن خارج می‌گردد و بدنه‌های صاف‌تر مشاهده



شکل ۵- تصویر SEM سه نمونه ۱۴ (a) و ۱۶ (b) و ۱۷ (c) در دمای 1186°C در بزرگ‌نمایی ۷۵۰x.



شکل ۶- تصویر SEM سه نمونه ۱۴ (a) و ۱۶ (b) و ۱۷ (c) در دمای 1137°C در بزرگ‌نمایی ۷۵۰x.



شکل ۷- تصویر SEM سه نمونه ۱۴ (a) و ۱۶ (b) و ۱۷ (c) در دمای 1100°C در بزرگ‌نمایی ۷۵۰x.

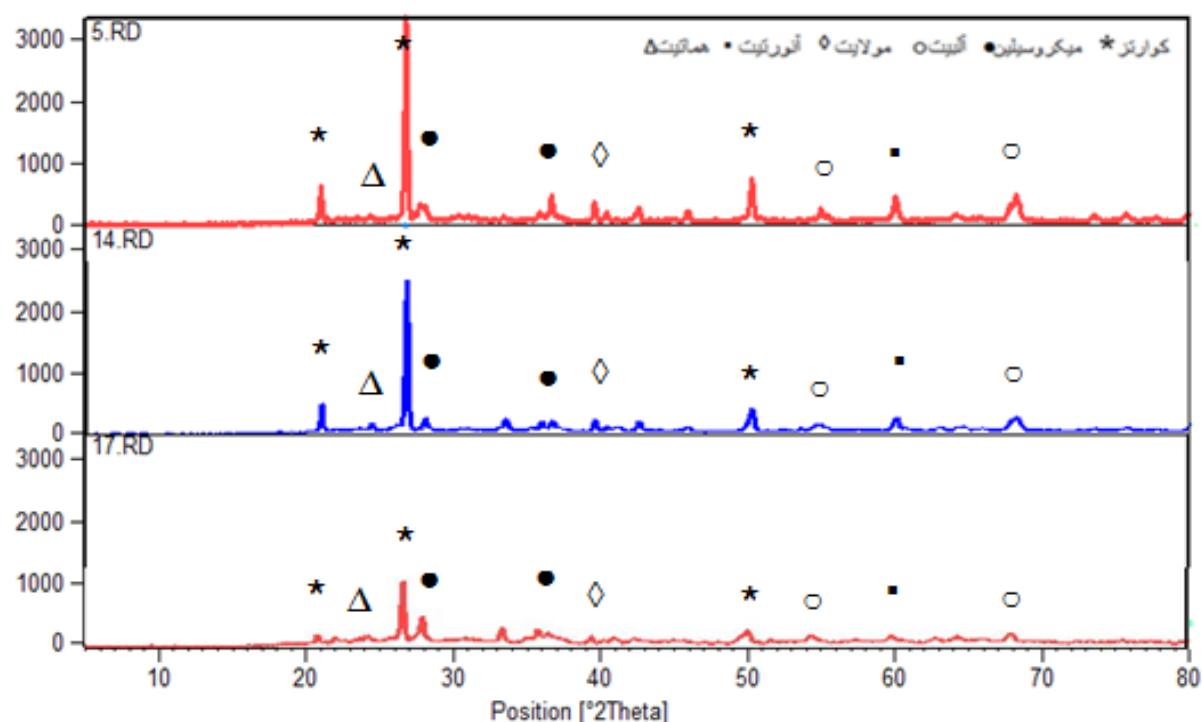
**۳-۵- پراش اشعه X**

الگوی پراش اشعه X (XRD) از سه نمونه ۵، ۱۴، ۱۷ در دمای 1137°C که در جداول ۳، ۱۰، ۶ فرمول و آنالیز شیمیایی آن‌ها به ترتیب آمده است در شکل ۸ آورده شده است. نمونه‌ها دارای ۶ فاز کوارتز، میکروسیلیس، آلبیت، آنورتیت، مولایت، و هماتیت می‌باشند که فاز مولایت و هماتیت به صورت خیلی جزئی قابل رویت هست و پیک‌های اصلی مربوط به فاز کوارتز است. در نمونه ۵ که درصد بالاتری از SiO_2 دارد شدت پیک‌های مربوط به کوارتز و مولایت بیش‌تر می‌باشد همچنین در نمونه ۱۴ و ۵ که دارای مقدار بیش‌تری Na_2O نسبت به نمونه ۱۷ می‌باشد

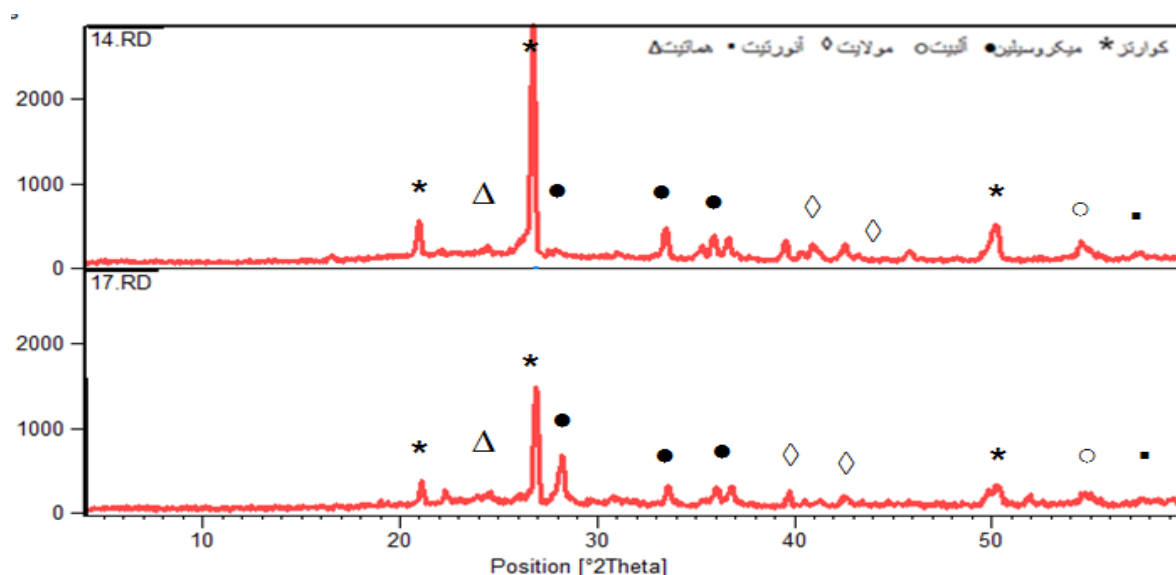
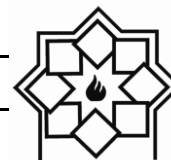
مقدار فاز آنورتیت و آلبیت بیش‌تری نمایان است. در هر سه نمونه مقدار جزئی فاز هماتیت نیز به عنوان ناخالصی مشاهده شد.

الگوی پراش اشعه X (XRD) از دو نمونه ۱۴، ۱۷ در دمای 1186°C در شکل ۹ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد به علت دمای بالاتر، ذرات مولایت رشد بیش‌تری داشته و مولایت بیش‌تری مشاهده می‌گردد.

این مطالعات با مطالعات دانگ و همکارانش همخوانی کامل دارد که در نمونه‌ها فاز اصلی فازهای کوارتز و مولایت می‌باشد و با افزایش دما شدت این فازها افزایش می‌یابد [۱۸].



شکل ۸- الگوی پراش اشعه X نمونه ۵ و ۱۴ و ۱۷ در دمای 1137°C .



شکل ۹- الگوی پراش اشعه X نمونه ۱۴ و ۱۷ در دمای 1186°C .

بیشتری داشته است. همچنین با توجه به بالاتر بودن گداز آوری Na_2O نسبت به K_2O در نمونه ۱۴ مشاهده می‌گردد که با افزایش نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ نقطه نرمی (T_g) به سمت دماهای پایین‌تر سوق پیدا می‌کند که در اشکال ۱۰ و ۱۱ قابل مشاهده است چون این نمونه‌ها دارای درصد فاز مولایت کمتری می‌باشند و نمونه‌های حاوی فاز مولایت بیش‌تر مقاومت بیش‌تری در برابر دفرمگی از خود نشان می‌دهند [۱۹، ۲۰]. این نتایج مطابق با نتایج پژوهشگران تطابق دارد است که مشاهده نمودند که نمونه با درصد Na_2O بیش‌تر نقطه دفرمگی پایین‌تری را دارد [۱۲، ۲۱].

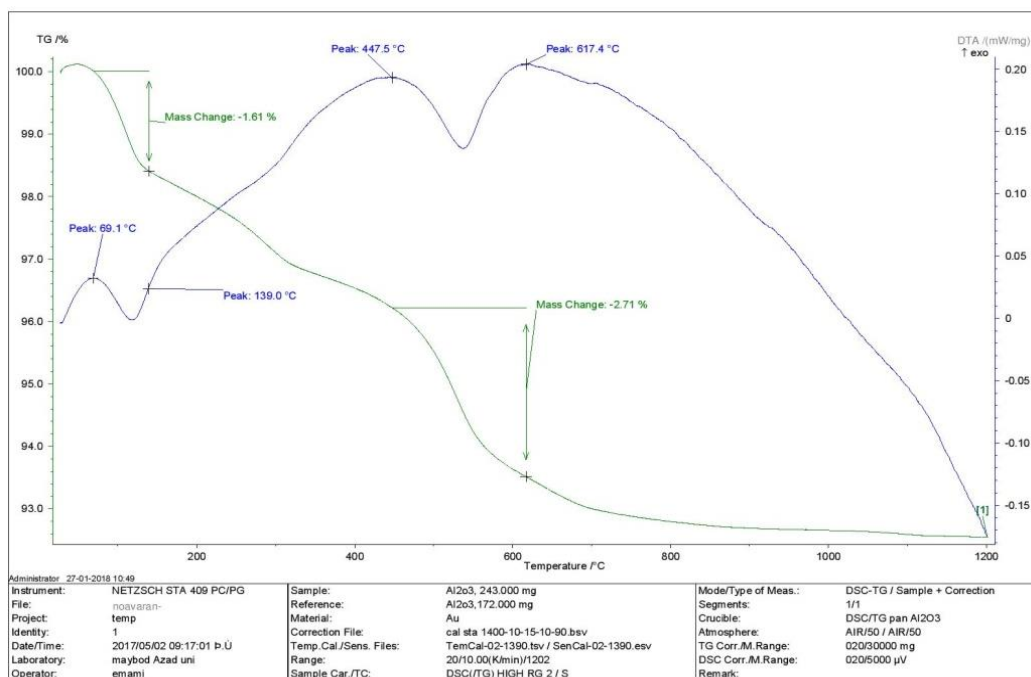
۳-۷- دیلاتومتری

شکل ۱۲ ضریب انبساط حرارتی دو نمونه ۱۴، ۱۷ در سه دمای 1186°C ، 1137°C ، 1100°C نشان می‌دهد. مشاهده گردید که با افزایش دما ضریب انبساط حرارتی کاهش می‌یابد که باعث افزایش فاز مذاب و حل شدن سیلیس در فاز مذاب می‌باشد [۲۰].

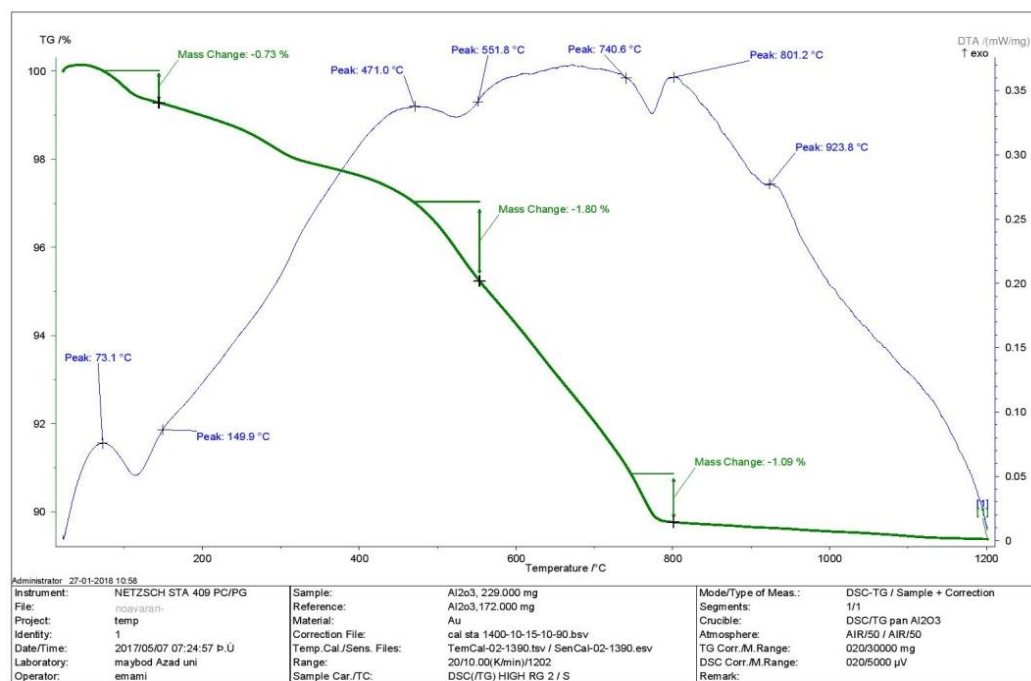
۳-۶- بررسی خواص حرارتی با استفاده از (TG-DTA)

نتایج حاصل از DTA در اشکال ۱۰ و ۱۱ نشان می‌دهد اولین پیک گرماگیر که در دمای کم‌تر از 200°C است مربوط به خروج آب جذب شده از نمونه و پیک گرماگیر در دمای بالاتر حدود $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ به علت از دست دادن آب پیوندی است و پیک گرماگیر در دمای بالاتر از 800°C مربوط به تجزیه و سوختن مواد آلی و تجزیه کربنات‌ها می‌باشد.

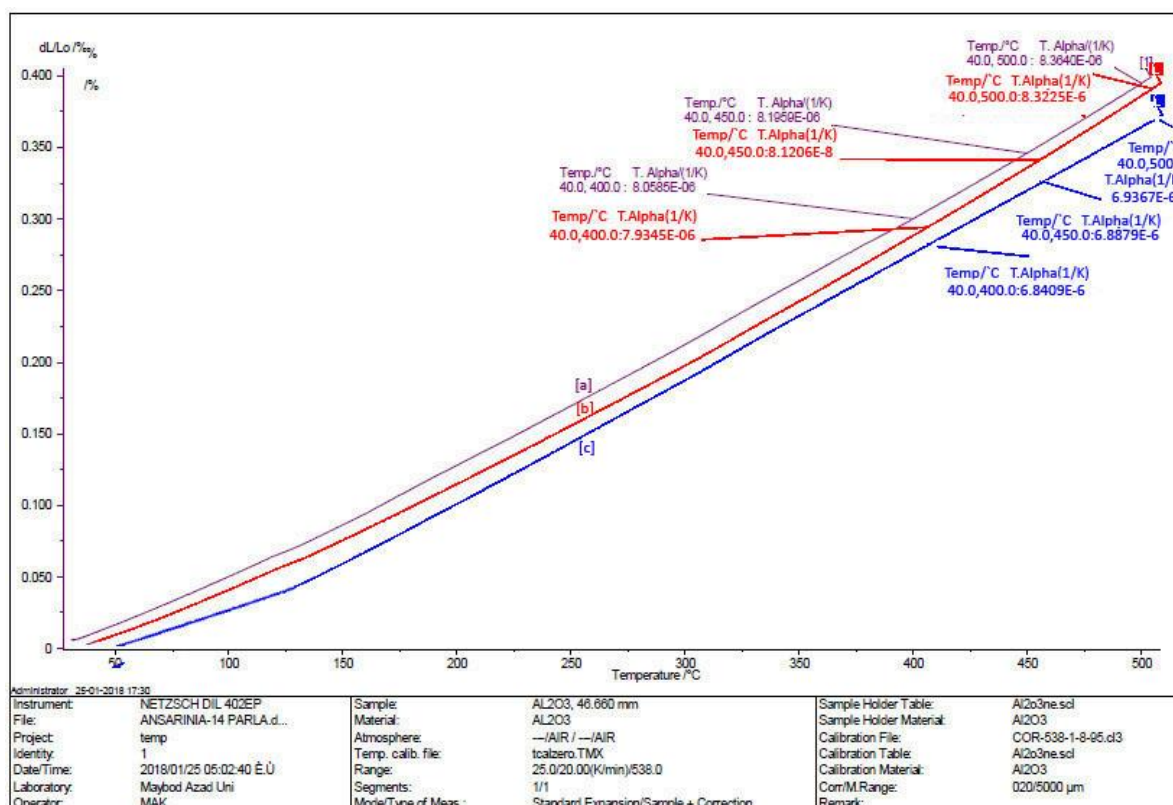
مطابق با اشکال ۱۰ و ۱۱ نمونه ۱۴ دارای افت وزنی بیش‌تر حدود $4/3\%$ نسبت به نمونه ۱۷ که دارای حدود $1/87\%$ افت وزنی در دماهای 200°C ، $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ ، 800°C می‌باشد، دارد که به علت بالا بودن درصد رس بیش‌تر در نمونه ۱۴ و بالاتر بودن درصد فلدسپات بیش‌تر در نمونه ۱۷ می‌باشد. از آنجا که نمونه ۱۴ دارای رس بیش‌تری است در نتیجه آب بیش‌تری را جذب نموده و درصد افت وزنی



شکل ۱۰ - نمودار (TG)-DTA فرمول ۱۴ در دمای ۱۱۳۷°C.



شکل ۱۱ - نمودار (TG)-DTA فرمول ۱۷ در دمای ۱۱۳۷°C.



شکل ۱۲- نمودار دیلاتومتری فرمول ۱۴ در دمای (a) ۱۱۰۰°C، در دمای (b) ۱۱۳۷°C، در دمای (c) ۱۱۸۶°C

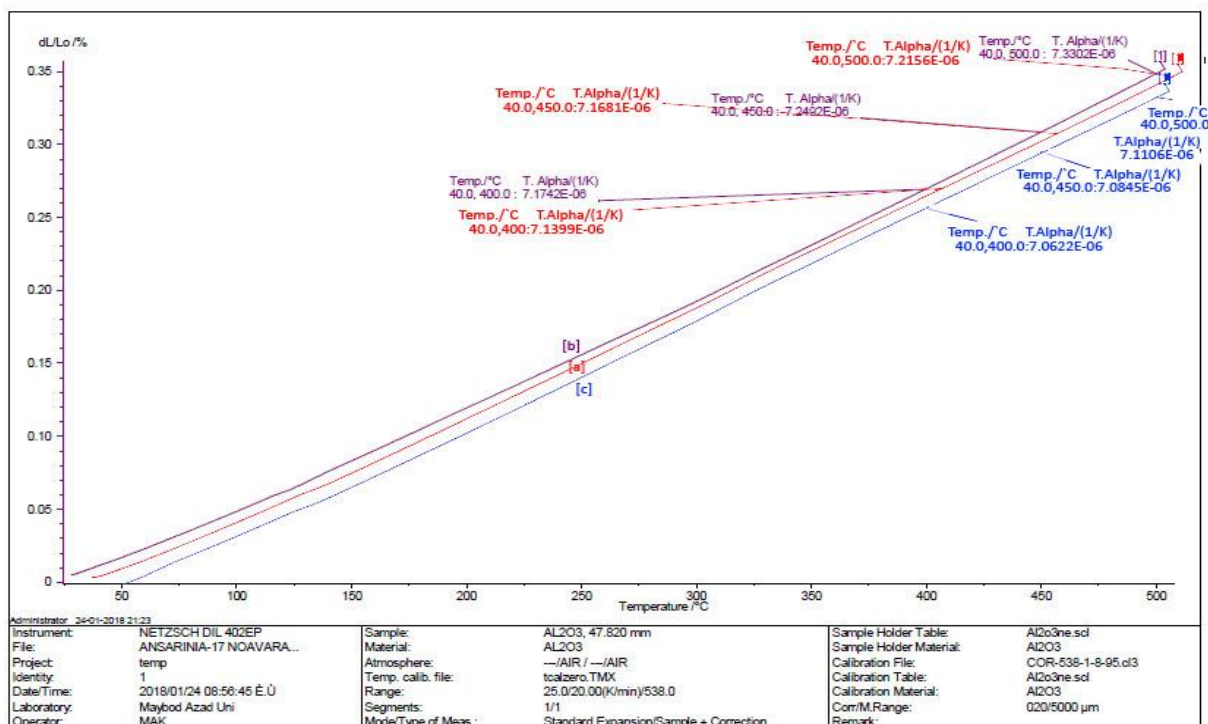
گردد [۲۱، ۲۲].

۴- نتیجه‌گیری

- ۱- با افزایش نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ خواصی چون جذب آب کاهش می‌یابد که علت آن پُر شدن تخلخل‌ها به وسیله فاز مذاب ایجاد شده می‌باشد که این امر منجر به کاهش جذب آب و پرت و افزایش استحکام پخت و درصد انقباض می‌گردد.
- ۲- مطالعات ریزساختاری نشان داد که با افزایش میزان Na_2O تخلخل‌های کم‌تر در نمونه مشاهده می‌گردد چون با افزایش Na_2O نقطه نرمی پایین آمده زیتربینگ بهتر، در نتیجه درصد تخلخل کاهش می‌یابد.

شکل ۱۳ ضریب انبساط حرارتی نمونه ۱۷ را نشان می‌دهد، مشاهده می‌گردد که با افزایش دما از ۱۱۰۰°C به ۱۱۳۷°C، ضریب انبساط حرارتی بدنه افزایش می‌یابد و در دمای ۱۱۸۶°C کاهش می‌یابد.

این موضوع نشان می‌دهد که در ابتدا با افزایش دما ضریب بدنه به علت وجود سیلیس بیش‌تر افزایش یافته و سپس در دمای بالاتر سیلیس در فاز مذاب حل شده و ضریب را کاهش می‌دهد. در صورتی که این بدنه در دمای ۱۱۰۰°C در حال تولید باشد و به دلایلی دمای کوره افزایش یابد قطعات خروجی با توجه به افزایش ضریب در نهایت به صورت محدب خواهند بود که باید با وزن انگوب جبران می‌شود.



شکل ۱۳- نمودار دیلاتومتری فرمول ۱۷ در دمای (a) 1100°C، در دمای (b) 1137°C، در دمای (c) 1186°C

افت وزنی بیش‌تر نسبت به نمونه ۱۷ دارد که به علت بالا بودن درصد رس بیش‌تر در نمونه ۱۴ و بالاتر بودن درصد فلدسپات بیش‌تر در نمونه ۱۷ می‌باشد.

۶- نتایج حاصل از دیلاتومتری نیز نشان داد که با افزایش دما ضریب انبساط حرارتی کاهش می‌یابد چون با افزایش دما فاز مذاب بیش‌تری به وجود می‌آید در نتیجه سیلیس آزاد در فاز مذاب حل شده و ضریب انبساط حرارتی کاهش می‌یابد.

۵- مراجع

- [۱] ک، حمزه‌زاده توفیقی، کاشی و سرامیک بسیار ساده است، تهران، ص ۳۶-۱۳۸۲، ۸۵.
- [۲] م، رستگاری، شناخت کاشی و سرامیک به زبان

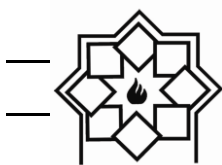
۳- نتایج SEM نشان داد نمونه‌هایی که در دمای ۱۱۰۰°C زینتر گردیدند نسبت به دماهای ۱۱۸۶°C، ۱۱۳۷°C دانه‌ها زاویه دارتر می‌باشند و در دماهای بالاتر از حالت زاویه‌دار شدن خارج شده و تقریباً دایره‌ای گردیدند و نمونه‌ها متراکم‌تر و صاف‌تر گردیدند که نشان‌دهنده زینترینگ بهتر در دماهای بالاتر است.

۴- نتایج XRD نشان داد که نمونه‌های ۱۷ و ۱۴ و ۵ دارای فازهای کوارتز، میکروسلیس، آلپیت، آنورتیت، هماتیت و مولایت می‌باشند و فاز غالب، فاز کوارتز است همچنین در دمای ۱۱۸۶°C مقدار فاز مولایت بیش‌تری نسبت به ۱۱۳۷°C مشاهده گردید.

۵- نتایج حاصل از STA نشان داد که نمونه ۱۴ دارای



- International Congress, Vol.123, PP. 26-29, 2013.
- [13] Y.M., Chiang, Birnie, D.P., Kingery, D.W., "Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering", Wiley, New York, 2001.
- [14] M. C., Conville, W., Lee, "Ceram", Soc. "Vol. 88, pp. 267, 2005.
- [15] G., Cultrone, E., Sebastian, K., Elert, Torre, M. J., Cayalla, O. and Rodriguez-Navarro, C., "Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks" J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 24(3), pp. 547-564, 2004.
- [16] B., Fabbri, C., Fiori, and A., Ravaglioli, "Materia Prima Ceramiche: Tecniche Analitiche e Indagini di Laboratorio", Vol. 3. Faenza Editrice, Faenza, Italia, PP562, 2001.
- [17] J. M. F., Ferreira, P. J. S. Guedes, and P. F., Faim, Recycling of industrial Residues, "the best strategy for waste management. In Al-Azhar Bulletin of Science, Proceedings of Fifth International Science Conference", pp. 293-305, 2003.
- [18] W. Dong, Q. BAO, J. Zhao., "Preparation of porcelain building tiles using K_2O - Na_2O feldspar flux as a modifier agent of low-temperature firing". Journal of the Ceramic Society of Japan., Vol. 125 pp. 690-694, 2017.
- [19] J. Gong, J. Wu, and Z., Guan, "Examination of the indentation size effect in low-load Vickers Hardness testing of ceramics". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 19, pp. 2625-2631, 1999.
- [20] P., Hettiarachchi, J. T. S., Motha, H. M. T. G. A., Pitawala, "Identification of an appropriate body composition for red clay products", Journal of the European Ceramic Society, Vol.56, PP. 285-290, 2010.
- [21] K. Pasiut, J. Partyka, M. M. Bu, M. Grandys, Ł. Kurpaska, W. Piekarczyk, "ساده، تهران، ص ۱۵-۱۰، ۱۳۸۲.
- [3] A., Souza.J., Pinheiro, B.C.A., Holanda, J.N.F., "Processing of floor tiles bearing ornamental rock-cutting waste", Journal of Materials Processing Technology, Vol.210, PP.1894-1904, 2010.
- [4] K., Ikeda., H.-S., Kim, K., Kaizu, and A., Higashi, "Influence of firing temperature on frost resistance of roofing tiles". J. Eur. Ceram. Soc., 24, pp.3671-3677, 2004.
- [5] Hip, B. B., Domonkos, K. A., Kilibarda-Sapotic, R., Ranogajec, J. and Marinkovic-Neducin, R., "In Proceedings of the 7th ECERS on Design of Green and Fired Microstructure of Wall Tiles", Part 3, pp. 1783-1786, 2002.
- [۶] ح.، عبادی، روش‌های تولید قطعات سرامیکی، بابل: مبعث، ۱۳۹۴.
- [۷] ساکمی، فرآیند تولید کاشی و سرامیک، هاشمی زنوز، س.، اصفهان، مترجم (انتشارات) ص ۳۲-۱۰۲، ۱۳۸۱.
- [8] Chiang, Y.M., Birnie, D.P., Kingery, D.W., "Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering", Wiley, New York. 2001.
- [۹] ف.، گلستانی‌فرد، بهره‌ور، م.ع، صلاحی، ا.، روش‌های شناسایی و آنالیز مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۹۵.
- [10] D.,Quinn, "Hardness testing of ceramics". Adv. Mater. Process, Vol. 8, pp 23-27, 2002.
- [11] G.D., Quinn, "Indentation Hardness Testing of Ceramics". ASM Handbook, Vol. 8, Mechanical Testing and Evaluation. Materials Park, Ohio, pp. 244-251, 2000.
- [12] N., Tamsu, Vedat Bayrak, A., Ozdemir, H., "Effects of $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ Ratio on the Deformation Behaviour of the Floor Tile Bodies", Proceedings of the 2nd



An impact of the molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ on nanomechanical properties of glaze materials containing zirconium oxide", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 815, 152411-152422, 2020.

- [22] M. S., Hern´andez-Crespo, and J. Ma., Rinc´on, "New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues", *Ceram. Int.*, Vol.17, pp. 713–720, 2001.

[۲۳] استاندارد ملی ایران به شماره ۹۱۶۹-۳، کاشی‌های سرامیکی، قسمت سوم: تعیین درصد جذب آب.

[۲۴] استاندارد ملی ایران به شماره ۹۱۶۹-۲، کاشی‌های سرامیکی، قسمت دوم: تعیین ابعاد.

[۲۵] استاندارد ملی ایران به شماره ۹۱۶۹-۴، کاشی‌های سرامیکی، قسمت چهارم: تعیین مقاومت خمشی.

Investigation of the Effect of Molar Ratio of Na₂O and K₂O on Floor Tile Bodies

Fatemeh Mirjalili, Hamid reza Abedini, Fatemeh Ansarniya

Department of Material Engineering, Maybod Branch, Islamic Azad University, Maybod, Iran

*Fm.mirjalili@gmail.com

Abstract: In this study, the molar ratio of Na₂O/K₂O on the body of the floor tile was investigated. First, 26 samples with different formulas and different percentages of Na₂O and K₂O were prepared and sintered at three temperatures of 1186°C, 1137°C, 1100°C.

It was observed that, with increasing Na₂O/K₂O ratio, water absorption was decreased which was due to the filling of pores created by the molten phase and the sintering strength and shrinkage percentage were increased. XRD results showed that the samples contain of quartz, silica, albite, anorthite, hematite phases and a small amount of mullite. The results of STA also showed that with increasing Na₂O/K₂O ratio, the softening point led to lower temperatures, which was due to the higher melting of Na₂O than K₂O.

The results of dilatometry also showed that, with increasing the temperature, the coefficient of thermal expansion was decreased. Because with increasing the temperature which was caused to more melt phase due to the dissolving of silica and caused to decrease of the coefficient of thermal expansion.

Keywords: Na₂O/K₂O ratio, curing strength, microstructure.

بازیافت نانوذرات نقره از ضایعات قطعات الکترونیکی به روش احیاء

شیمیایی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهدی خوئینی*، ابوالحسن نجفی، امیر صاحبقران

دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران

*Khoeini_m@srbiau.ac.ir

چکیده:

در پروژه حاضر استفاده از باطله‌های الکترونیکی در سنتز نانوذرات نقره مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از نوسان کننده‌های کریستالی به عنوان قطعه‌ی مصرفی جهت سنتز این ذرات استفاده گردید. نتایج نشان داد که با بهینه نمودن زمان و دمای فرآیند انحلال با محلول اسید نیتریک می‌توان تا بالای ۹۰ درصد نقره را از این قطعات جدا نمود. دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان یک ساعت به عنوان شرایط بهینه این بخش تعیین شدند. در ادامه سنتز نانوذرات نقره با استفاده از محلول نیترات نقره به دست آمده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که غلظت نیترات نقره اولیه تاثیر به سزایی در کیفیت محصول نهایی دارد به طوریکه در غلظت ۱ مولار بهترین شرایط برای سنتز نانوذرات نقره با ویژگی‌های مناسب فراهم می‌شود. مطالعات فازی نشان داد که فاز اصلی ذرات نقره سنتز شده دارای ساختار FCC بوده و هیچگونه فاز ناخواسته‌ای مشاهده نشد. آنالیز ماورای بنفش مرئی پودر سنتز شده نشان داد که در محدوده‌ی طول موج ۴۰۰ الی ۴۵۰ نانومتر پیک اصلی نانوذرات نقره ظاهر شده است. نتایج حاصل از DLS نشان داد که غلظت ۱ مولار غلظت بهینه نیترات نقره در این تحقیق بود به طوریکه محصول سنتز شده دارای ابعاد زیر ۱۵ نانومتر با توزیع باریک گزارش گردید. بررسی‌های انجام گرفته توسط میکروسکوپ نیروی اتمی و عبوری نشان داد که ذرات سنتز شده در این شرایط دارای ابعاد نانومتری با مورفولوژی کروی و توزیع اندازه ذرات یکنواخت می‌باشند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ مهر ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۶ اسفند ۱۳۹۹

صفحه ۳۵ تا صفحه ۴۸

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

بازیافت، ضایعات قطعات

الکترونیکی، نانو ذرات نقره، احیاء

شیمیایی

20.1001.1.23222352.1400.10.2.3.0

:DOR

مهم‌ترین مباحث مدنظر مدیران بخش‌های دولتی و هم

چنین سرمایه‌گذاران بخش‌های خصوصی می‌باشد. نگاه

مدیران بخش‌های دولتی به این مساله اتخاذ تدابیر مدیریتی

اخیرا بحث بازیابی و فرآوری باطله‌های الکترونیکی یکی از

۱- مقدمه



مناسب جهت حفاظت از محیط زیست و عدم آلودگی خاک و آبها توسط عناصر و فلزات موجود در این ترکیبات می باشد. از طرف دیگر سرمایه گذاران در بخش خصوصی به این مساله به عنوان یک فرصت در جهت بازیابی و استحصال عناصر و فلزات قیمتی موجود در این مواد به عنوان مواد اولیه بسیار ارزان قیمت نگاه می کنند. بوردها و مدارات الکترونیکی (PCB) یکی از مهمترین دسته های قطعات و پسماندهای الکترونیکی را تشکیل می دهند که به دلیل وجود عناصر ارزشمند در آنها بحث بازیابی و استحصال فلزات ارزشمند نظیر نقره یکی از ایده های نوین در این راستا خواهد بود. به طور معمول در یک مدار الکترونیکی در حدود ۰/۱ درصد فلز نقره وجود دارد که با توجه به قیمت بالای این فلز و هزینه پایین مواد اولیه و هم چنین تولید یک محصول پیشرفته (محللول کلوئیدی نانونقره) موجب خواهد شد تا طرح حاضر از نظر نوآوری و توجیه پذیری یکی از طرح های حائز اهمیت در حوزه ی تحقیقات دانشگاهی به شمار رود. نانوذرات فلزی به دلیل خواص منحصر به فردی که دارند کاربردهای ویژه ای در صنایع مختلف دارا می باشند. این خواص شامل خواص الکتریکی، مغناطیسی، کاتالیستی و نوری خاص می باشد. این خواص سبب کاربردهای ویژه این نانوذرات در مهندسی پزشکی، علوم زیستی، شیمیایی، نوری و الکترونیکی می شود [۶-۸]. از میان نانوذرات فلزی، نانوذرات نقره به علت دارا بودن خواص کاتالیستی، ضد میکروبی نقش پررنگ ایفا می کند [۷، ۸]. نانونقره دستاورد شگرف علمی از نانوتکنولوژی است که در عرصه های مختلف پزشکی، صنایع مختلف مثل کشاورزی و دامپروری و بسته بندی، لوازم خانگی، آرایشی،

بهداشتی و نظامی کاربرد دارد [۹، ۱۰]. روش های مختلفی برای سنتز نانوذرات نقره استفاده می شود. از جمله ی این روش ها می توان احیای شیمیایی یون های نقره در محلول های آبی یا غیر آبی، روش های بر پایه بستر، احیای الکتروشیمیایی، احیا به کمک امواج اولتراسونیک، احیای فتوکاتالیستی یا احیا توسط تهییج نوری، سنتز به کمک امواج ریزموج، احیای تابشی، روش میکرو امولسیون، احیای بیوشیمیایی و ... را نام برد [۹-۱۱].

مهم ترین نکته در سنتز نانوذرات نقره جلوگیری از کلوخه شدن و به هم چسبیدن این نانوذرات در طول سنتز و نگهداری آنها می باشد. معمولاً از مواد آلی خاصی نظیر مواد فعال سطحی مثل سورفکتنت ها، پلیمرها و لیگاندهای پایدارکننده برای اثر ناپذیر ساختن ذرات برای جلوگیری از توده ای شدن آنها استفاده می شود. ترکیبات آلی می توانند از به هم چسبیدن نانوذرات ممانعت کنند و اجازه دهند تا نانو ذرات جدا از هم تولید شوند. مواد پلیمری هم معمولاً به عنوان عوامل محافظت کننده برای جلوگیری از انباشتگی از طریق برهم کنش آنها با نانوذرات کوچک استفاده می شوند. انتخاب عوامل محافظت کننده یکی از فاکتورهای اساسی در تهیه نانوذرات می باشد. به دلیل اینکه فرایندهای رشد نانو نقره توسط پایدارکننده ها قابل کنترل می باشد امکان دستکاری در شکل و سایز نانوذرات نقره به وسیله انتخاب پایدارکننده های متفاوت وجود دارد. پس عوامل محافظت کننده مختلفی جهت به دست آوردن اشکال مختلف نانو ذرات نقره برای کاربرد هدف امکان پذیر است. رایج ترین روش برای سنتز نانوذرات نقره احیای شیمیایی محللول نمک های نقره توسط عوامل احیاکننده نظیر NaBH_4 ، سیترات و



به دست آمده با استفاده از سورفکتانت ها و عوامل احیا کننده نظیر متاسولفیدها در فاز مایع به کلاسترهای نقره تبدیل می شود که در این مرحله نیز دما، زمان و نسبت واکنشگرها در تولید یک محلول کلوئیدی با غلظت قابل توجه (ppm ۲۰۰۰ تا ۱۰۰) جزو پارامترها و متغیرهای فرآیندی مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

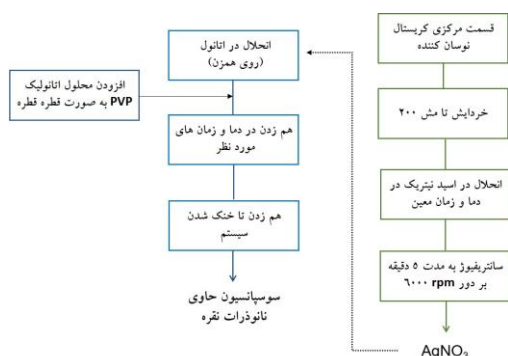
مواد اولیه مصرفی در تحقیق حاضر با ذکر مشخصات در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در پروژه

حاضر

ردیف	ماده	شرح
۱	PVP	Sigma Aldrich, PVP10, (C6H9NO) _n
۲	اسید نیتریک	Merck, 65%, 100456
۳	اتانول	Merck, 100014
۴	استون	Merck, CAS 64-17-5, 100983

شکل ۱ مراحل انجام سنتز نانوذرات نقره را نشان می دهد.



شکل ۱- مراحل عملیاتی سنتز نانوذرات نقره در پروژه

حاضر

آسکوریات است. استفاده از احیا کننده های خیلی قوی مانند بروهیدرید، باعث تولید ذرات بسیار ریزی از نقره می شود اما به همان اندازه کنترل رشد ذرات درشت را نیز مشکل خواهد کرد [۱۰-۱۶].

در تحقیقی که آقای سندی و همکارانش، در کرواسی انجام دادند، از اسید آیکوربیک به عنوان احیا کننده نقره از محلول نیترات نقره و از Doxd19 (نمک سدیم نفتالین با وزن مولکولی بالا، تغلیظ شده با سولفانات فرمالدئید) به عنوان سورفکتانت استفاده کردند [۱۷]. در این روش هیدروسل نقره توسط اضافه کردن 10 cm^3 از اسید آسکوربیک ۱ مولار با سرعت $3 \text{ cm}^3/\text{min}$ به 90 cm^3 محلول شامل ۵ درصد وزنی Doxad19 و ۳۳ مولار نیترات نقره، در حین هم خوردن با سرعت ۹۰۰ rpm در دمای اتاق به دست آمد. سپس برای خارج کردن سورفکتانت و یون های نقره اضافه، نقره رسوب داده شده ۵ بار توسط آب دیونیزه شسته شد. در نهایت پودر نانو ساینز نقره پس از خشک شدن به دست آمد. در تست آنتی باکتری که بر روی باکتری E-coli با این ذرات انجام شد، رشد E-coli در حضور ۲۰ از نقره، به زیر ۵ درصد رسید.

در پروژه حاضر هدف از انجام این طرح در این طرح استفاده از ماده ای اولیه ضایعاتی و ارزان قیمت جهت سنتز نانوذرات نقره می باشد. بدین منظور ابتدا بوردهای الکترونیکی با استفاده از خردکن های دندانهای در ابعاد مناسب خرد می شوند و سپس پودر به دست آمده در محلول حاوی ترکیبات جاذب نقره نظیر برومیدها قرار گرفته و دما و زمان فرآیند به عنوان دو پارامتر مهم در تعیین درصد بازیابی فلز مورد بررسی قرار خواهند گرفت. در نهایت محلول نمک نقره ای



در گام اول و جهت تامین منبع نقره مورد نیاز ۱۰ گرم از قسمت مرکزی کریستال نوسان کننده در هاون عقیق خرد شد و پس از تهیه ی یک پودر همگن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ دقیقه در کوره باکسی نگهداری شد تا تمام آلودگی ها و چربی های احتمالی از آن حذف شود. سپس از محلول اسید نیتریک جهت حل نمودن بخش نقره این پودر استفاده شد و پس از انحلال با استفاده از سانتریفیوژ با دور ۶۰۰۰ rpm بخش مایع حاوی نقره جدا و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و خلأ ۱۰ میلی بار خشک شد تا پودر نیترات نقره جهت استفاده در مراحل بعد به دست آید. جهت سنتز نانوذرات نقره بدین روش ابتدا ۵ گرم نیترات نقره به ۱۰۰ سی سی اتانول افزوده و سیستم به مدت ۳۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس محلول PVP (۵ درصد وزنی) به آرامی و قطره قطره به سیستم افزوده شد بطوریکه در هر ۱۰ ثانیه ۱ قطره افزوده گردید [۱۸، ۱۹]. در نهایت سیستم در دمای و زمان معین تحت اختلاط قرار گرفت.

جهت بررسی تأثیر زمان انحلال بر ویژگی های محصول نهایی، سنتز در زمان های ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت. در مورد دمای واکنش نیز نمونه ها در دماهای مختلف ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد سنتز شدند. همچنین در مورد بررسی اثر غلظت نیترات نقره بر کیفیت محصول نهایی، نمونه هایی با استفاده از محلول ۱ و ۲ مولار نیترات نقره در ۱۰۰ سی سی اتانول سنتز شدند [۲۰-۲۲].

۲-۲- روش های شناسایی و آنالیز مواد

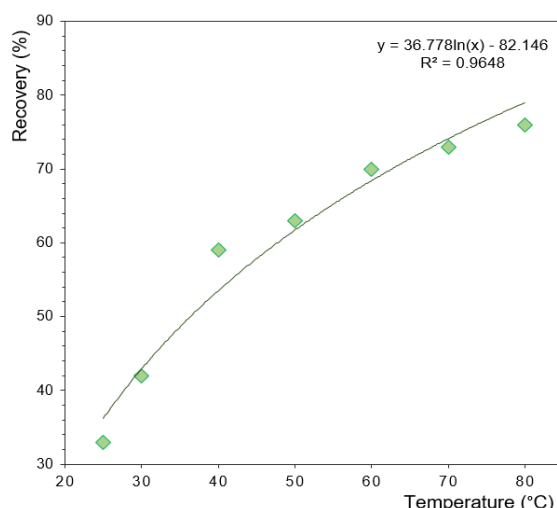
جهت تعیین میزان غلظت نقره در محلول از آنالیز شیمی تر

(ICP-OES) و دستگاه جذب اتمی استفاده شد. نمونه های مورد نظر در ظرف های در بسته قرار داده شدند و به همان صورت به آزمایشگاه کانسارن بینالود ارسال گردیدند و آنالیز تعیین میزان نقره بر روی آن ها انجام شود. جهت تهیه طیف های ماورای بنفش- مرئی از دستگاه UV-Vis کمپانی Perkinelmer مدل Lambda 25 استفاده شد. بدین منظور نمونه ها درون ظرف های کوارتزی دستگاه ریخته شدند و در محدوده ۲۰۰ الی ۹۰۰ نانومتر با دقت ۰/۵ نانومتر از نمونه ها طیف گرفته شد. همچنین نمونه ها به نسبت ۱ به ۳ با اتانول خالص رقیق شدند تا از خطای دستگاهی ناشی از پدیده ماسک شدن و over crowding جلوگیری شود. جهت تصویربرداری از نمونه های سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری کمپانی Phillips مدل CM200 و در ولتاژ کاری Kv100 استفاده شد. جهت تهیه نمونه ها ابتدا مقدار معینی از محلول نانو نقره به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت و سپس یک قطره از آن بر روی زیر پایه مخصوص دستگاه از جنس مس ریخته شد و اجازه داده شد تا حلال از روی زیر پایه خارج شود. به منظور تعیین میانگین اندازه ذرات از روش تفریق دینامیک لیزر DLS استفاده شد. بدین منظور نمونه ها درون ظرف معینی ریخته شدند و با استفاده از دستگاه مدل Malvern اندازه گیری انجام شد. جهت تهیه الگوی پراش نمونه ها از دستگاه X'pert و با لامپی با کاتد از جنس مس (Cu K α) استفاده شد. نمونه ها پس از خشک شدن بر روی نگهدارنده قرار گرفتند و سرعت ۱°/min در محدوده زاویه پراش ۲۰ الی ۹۰ الگوی پراش اشعه ایکس تهیه شد.

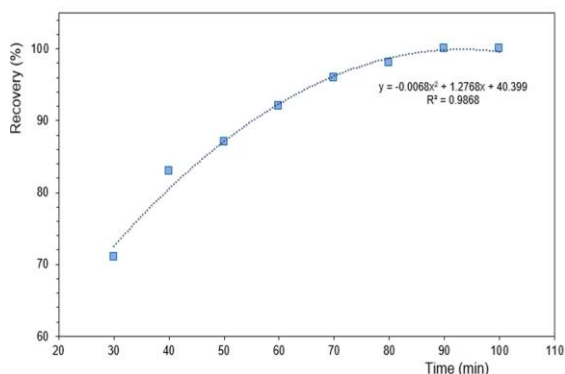
جهت انجام این آنالیز از دستگاه AFM ساخت کمپانی



بالای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در این بخش دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان دمای بهینه مدنظر قرار گرفت در شکل ۳ نتایج منحنی زمان انحلال و میزان درصد بازیابی نقره در هر زمان مشاهده می‌شود.



شکل ۲- منحنی درصد بازیابی عنصر نقره در دماهای مختلف و با استفاده از انحلال اسید نیتریک در زمان ۳۰ دقیقه



شکل ۳- منحنی درصد بازیابی عنصر نقره در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان‌های مختلف

همانطور که مشخص است با افزایش زمان انحلال از ۳۰ به ۶۰ دقیقه، درصد بازیافت نقره افزایش می‌یابد بطوریکه در مدت زمان ۶۰ دقیقه میزان بازیافت نقره در حدود ۹۲ درصد

veeco آمریکا استفاده شد. نمونه‌ها ابتدا به نسبت ۱ به ۵ با اتانول خالص رقیق شدند و سپس ۱ قطره از آن‌ها بر روی زیر پایه‌ای از جنس میکا ریخته شد و اجازه داده شد تا به مدت ۱ ساعت کل حلال از سیستم حذف گردد.

۳- نتایج و بحث

در اولین گام از استخراج نقره از قسمت مرکزی نوسان‌کننده کریستالی، درصد بازیافت و استخراج فلز نقره در دماهای مختلف و در مدت زمان ۳۰ دقیقه با استفاده از محلول اسید نیتریک مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۲ نتایج درصد بازیابی در دماهای مختلف انحلال آورده شده است. همانطور که از این نمودار مشخص است با افزایش دما از ۲۵ الی ۸۰ درجه سانتی‌گراد، درصد بازیافت به‌صورت لگاریتمی افزایش پیدا می‌کند به‌طوریکه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد با حدود ۷۵ درصد بازیافت و انحلال نقره مواجه هستیم. لازم به ذکر است که درصد بازیافت از رابطه ۱ محاسبه گردید:

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

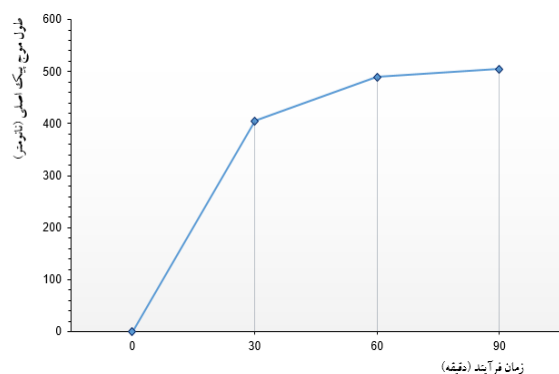
که در این رابطه C_t برابر ۵۰۰۰ ppm و C_0 میزان نقره در محلول اسید نیتریک است که با استفاده از روش آنالیز شیمی تر تعیین می‌گردد.

همانطور که مشخص است درصد بازیافت با افزایش دمای انحلال افزایش می‌یابد به‌طوریکه با افزایش دمای انحلال میزان حل شدن نقره در اسید نیتریک افزایش یافته و طبق رابطه ۱ با افزایش میزان نقره در محلول نیترات نقره، درصد بازیافت افزایش می‌یابد. با توجه به محدودیت‌های انجام فرآیند انحلال و مشکلات موجود در افزایش دمای اسید نیتریک و همچنین تفاوت کم در میزان بازیافت در دماهای



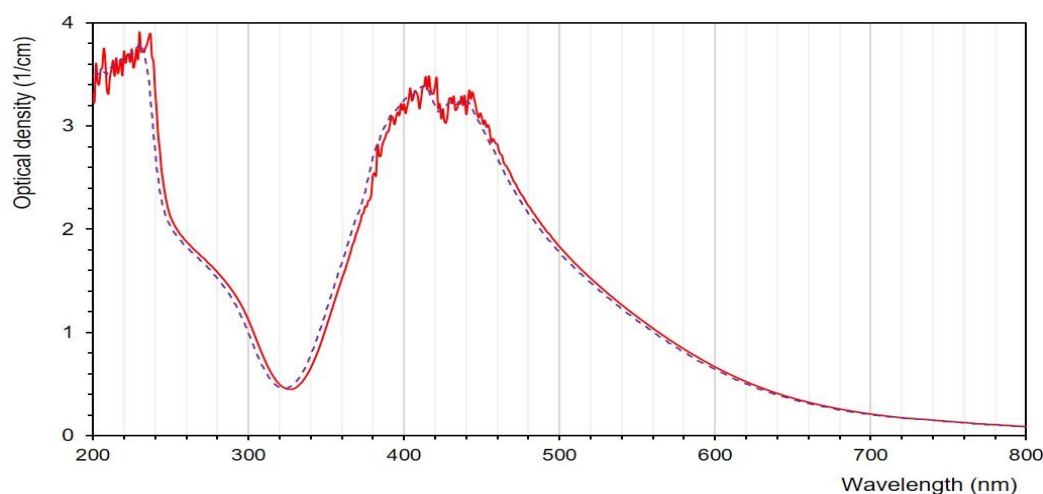
محاسبه شده است. با این حال با افزایش زمان انحلال از ۶۰ به ۹۰ دقیقه صد در صد نقره موجود در باطله الکترونیکی بازیافت شده و در محلول اسید نیتریک وارد شده است. این نتایج نشان می‌دهد که جهت انحلال تمام عنصر نقره موجود در باطله الکترونیکی با استفاده از اسید نیتریک ۱ مولار و دمای فرآیندی ۶۰ درجه سانتی‌گراد به ۱/۵ ساعت زمان نیاز است. با این حال اگر جهت صرفه جویی در انرژی و هزینه‌های تمام شده و همچنین زمان واکنش مدت زمان فرایند از ۱/۵ ساعت به ۱ ساعت نیز کاهش داده شود فقط ۸ درصد از نقره موجود در باطله الکترونیکی از دست می‌رود و شاید با توجه به ملاحظات اقتصادی به‌توان گفت که زمان ۶۰ دقیقه زمان بهینه در این شرایط است. در نهایت اگر این مسائل محدودیت نباشد از نقطه نظر علمی زمان لازم جهت دستیابی به بازیافت صد در صد ۱/۵ ساعت می‌باشد. زمان واکنش احیای یون نقره در حضور اتانول یک پارامتر مهم فرآیندی که می‌بایست در تمام سیستم‌های سنتز نانو ذرات نقره به‌دقت بررسی گردد. همانطور که در فصل سوم بیان شد جهت سنتز نانو ذرات نقره نمونه‌هایی در سه زمان مختلف تهیه شدند تا به‌دقت تأثیر این پارامترها در کیفیت محصول نهایی مورد بررسی قرار گیرد. جهت بررسی شرایط مختلف زمانی بر اندازه ذرات نانو نقره (به‌عنوان مهم‌ترین ویژگی مورد نیاز) از طیف سنجی ماورای بنفش استفاده شد. در شکل ۴ تأثیر زمان فرآیند بر ویژگی حاصل از طیف ماورای بنفش مری نمونه های سنتز شده مشاهده می‌شود. لازم به ذکر است که در تهیه این نمونه‌ها غلظت نیترات نقره و پلیمر به ترتیب ۱ و ۰/۵ مولار در نظر گرفته شده است. همانطور که از این

شکل مشخص است افزایش زمان از ۳۰ به ۶۰ دقیقه موجب جابجایی موقعیت λ_{max} (پیک اصلی) به سمت طول موج های بالاتر شده است و شدت نیز به میزان بسیار کمی افزایش یافته است. با این حال در نمونه تهیه شده در زمان ۹۰ دقیقه نسبت به نمونه ۶۰ دقیقه تغییرات چندانی محسوس نمی‌باشد و با وجود یک افزایش بسیار جزئی در λ_{max} می‌توان گفت که افزایش زمان از ۶۰ به ۹۰ دقیقه تغییری در ویژگی‌های نمونه ایجاد نکرده است. این نتیجه نشان می‌دهد که با افزایش زمان واکنش از ۳۰ به ۹۰ دقیقه با افزایش اندازه نانو ذرات ناشی از پدیده رشد و اتصال خوشه‌های اولیه تشکیل شده مواجه می‌باشیم که این افزایش اندازه ذرات تا زمان ۶۰ دقیقه کاملاً محسوس است. که دلیل اصلی این امر کاهش قابل توجه غلظت Ag^+ و خوراک لازم برای افزایش اندازه ذرات خوشه‌هاست [۲۹].



شکل ۴- منحنی تغییرات طول موج پیک اصلی در نمونه های سنتز شده در زمان فرآیند متفاوت

در شکل ۵ طیف ماورای بنفش مری مربوط به نمونه سنتز شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان یک ساعت (به‌عنوان یک نمونه از کل طیف‌های ماورای بنفش مری) مشاهده می‌شود.



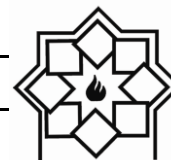
شکل ۵- طیف ماورای بنفش مرئی نانوذرات نقره سنتز شده در زمان ۶۰ دقیقه و دمای ۶۰ درجه سانتی گراد

های فلزی با سرعت بیش‌تری انجام می‌شود و لذا اتانول می‌تواند نقش احیاکننده داشته باشد. همچنین افزایش دما نقش بسیار مهمی در واکنش اکسیداسیون اتانول دارد و لذا در دماهای بالاتر در واحد زمان تعداد بیش‌تری Ag^+ توسط اتانول احیا می‌شوند که این امر موجب تشکیل جوانه‌های زیاد Ag در واحد زمان شده و علاوه بر کاهش اندازه ذرات نانو نقره‌های سنتز شده جمعیت این ذرات نیز افزایش قابل توجهی می‌یابد که تمامی این موارد از نتایج طیف‌های ارائه شده قابل استنباط است.

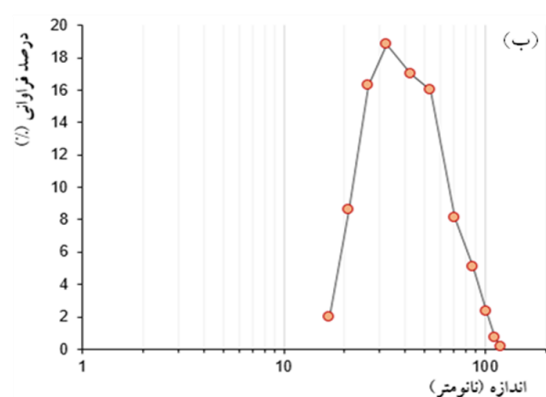
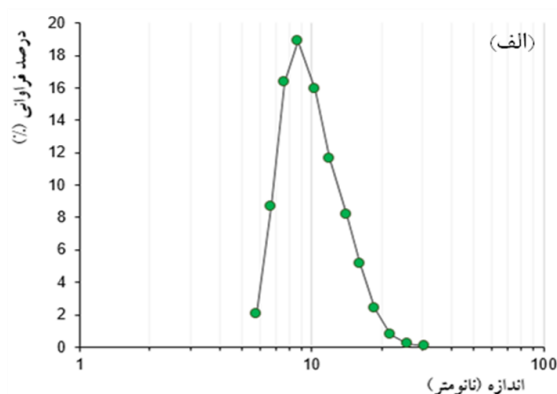
شکل ۷ منحنی توزیع اندازه ذرات داخل فاز مایع را با غلظت های ۱ مولار و ۲ مولار به ترتیب در شکل‌های (۷-الف) و (۷-ب) نشان می‌دهد. با مقایسه نتایج منحنی DLS این دو نمونه مشخص می‌شود که در نمونه تهیه شده با غلظت ۲ مولار از نیترات نقره، توزیع اندازه ذرات پهن است و با طیف وسیعی از نانوذرات نقره در محدوده اندازه ۸۰ الی ۳۰۰ نانومتر مواجه می‌باشیم. این در حالی است که در نمونه تهیه شده با غلظت ۱ مولار نیترات نقره منحنی DLS نشان‌دهنده حضور ذرات سنتز شده در یک محدوده باریک از

همانطور که در این شکل مشخص است یک پیک اصلی در محدوده ۴۰۰ الی ۴۵۰ نانومتر مشاهده می‌شود که به پیک اصلی نانوذرات نقره نسبت داده می‌شود و از نقطه نظر موقعیت پیک نیز، حضور پیک اصلی در شدت حداکثر به‌طور دقیق با نتایج به‌دست آمده همخوانی دارد.

مکانیزم فرآیند سنتز نانوذرات نقره و استحالتهی تبدیل Ag^+ به Ag یکی از مهم‌ترین مواردی است که می‌بایست در تمامی فرآیندهای سنتز نانوذرات نقره به دقت مورد بررسی قرار گیرد. در شکل ۶ واکنش‌های اصلی موجود در سیستم اتانول با نقش احیاکنندگی آن آورده شده است. دستیابی به دلایل انجام واکنش‌های مورد نظر در کنار واکنش‌های موجود در سیستم کمک می‌کند تا به‌توان درک صحیحی از پارامترها و مجهولات فرآیند به‌دست آورد. جهت مشخص نمودن این موضوع لازم است به این نکته اشاره شود که ویژگی احیاکنندگی اتانول در واقع به اکسید شدن آن و تبدیل شدن به الکل‌های ثانویه مربوط می‌باشد. در واقع اتانول می‌تواند بسته به شرایط سیستم اکسید شده و به آلدئید و یا کتون تبدیل شود که این تبدیل در حضور یون

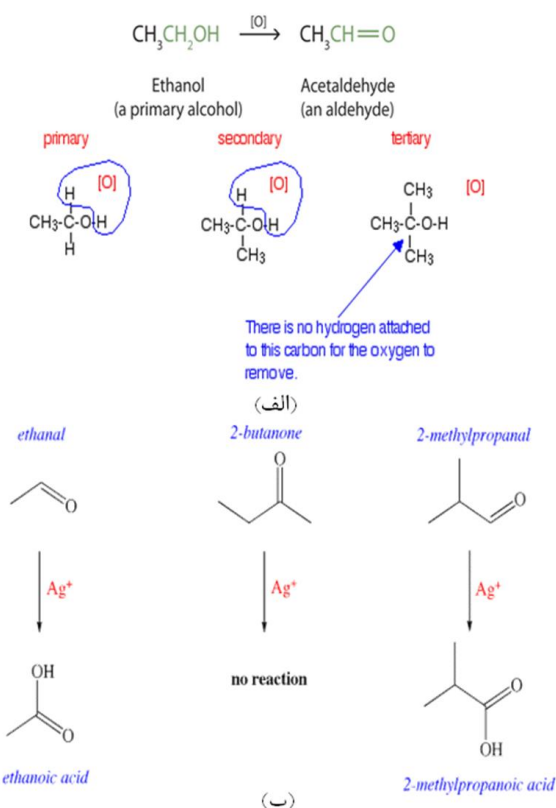


فاز مکعبی (FCC) نقره شامل دسته صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) نسبت داده می‌شود و عدم حضور پیک‌های دیگر مربوط به فازهای مختلف در این الگو به‌خوبی موید خلوص بالای نانوذرات سنتز شده است. ثابت شبکه a_0 محاسبه‌شده از الگوهای پراش اشعه ایکس در حدود ۴/۰۸ آنگستروم می‌باشد که به‌خوبی با ثابت شبکه گزارش‌شده در مراجع برابر ۴/۰۸۶ آنگستروم برای فاز نقره همخوانی دارد. لازم به ذکر است که از کارت استاندارد (JCPDS) شماره ۰۴-۰۷۸۳ جهت مقایسه و سنجش این فاز استفاده شد.



شکل ۷- توزیع اندازه ذرات نانو نقره در غلظت‌های مختلف نیترات نقره مورد استفاده (الف) ۱ مولار (ب) ۲ مولار

نظر اندازه می‌باشند و میانگین نانوذرات در حدود ۱۵ نانومتر محاسبه می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نمونه حاوی ۱ مولار نیترات نقره از نظر اندازه و توزیع آن‌ها برای تهیه محصول نهایی مورد ایده‌آل است.



شکل ۶- (الف) واکنش‌های اصلی در سیستم احیاء شیمیایی نقره با استفاده از اتانول [۳۰].

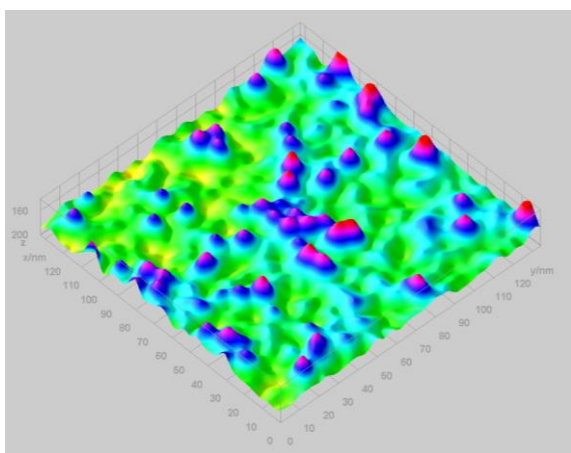
در شکل ۸ الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات نقره با غلظت ۱ مولار آورده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود نانو ذرات نقره سنتز شده از یک ساختار کریستالین برخوردارند و چندین پیک مربوط به دسته صفحات فاز نقره در این الگو مشاهده می‌شود. پیک‌های مشخصه در این الگو که در زوایای ۴۴/۴، ۳۸/۱۵، ۶۵ و ۷۸ درجه ظاهر شده‌اند همگی به دسته صفحات اصلی

$$a_0 = d / (\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2})$$



شده از میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات نقره با غلظت ۱ مولار را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است میانگین اندازه ذرات در محدوده ۱۰ الی ۱۵ نانومتر قرار دارد و دارای توزیعی یکنواخت با مورفولوژی کروی می‌باشند. نتایج حاصله در این تصاویر، نتایج حاصل از آنالیز DLS را تایید می‌کند.



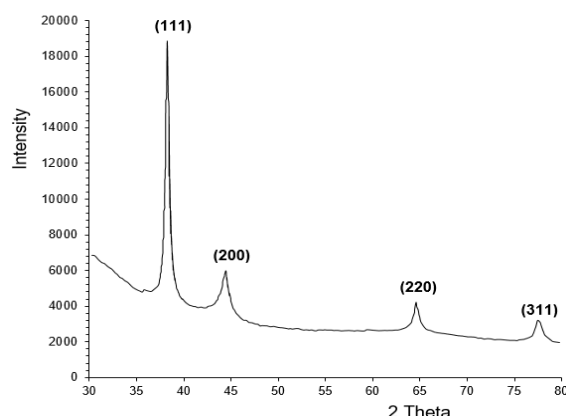
شکل ۹- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی نانو ذرات نقره سنتز شده

۴- نتیجه گیری کلی

در پروژه حاضر سنتز نانوذرات نقره به روش احیاء شیمیایی با استفاده از اتانول به عنوان حلال و عامل احیاگر مورد بررسی قرار گرفت. همچنین یکی از اهداف اصلی این طرح استفاده از باطله‌های الکترونیکی جهت تهیه‌ی منبع نقره اولیه بود. در این راستا اصلی‌ترین نتایج به‌دست آمده در پروژه‌ی حاضر را می‌توان به شرح زیر بیان نمود:

- ۱- قطعات الکترونیکی و باطله‌های آن‌ها یکی از منابع پراهمیت جهت استخراج فلزات به شمار می‌روند. در این بین نوسان‌کننده‌های کریستالی یک منبع غنی از

همچنین با استفاده از رابطه شرر^۲ و در نظر گرفتن پهنای موجود در نصف شدت حداکثر پیک اصلی نانوذرات نقره، اندازه کریستالیت‌ها در حدود ۱۰۵ آنگستروم اندازه‌گیری شد.



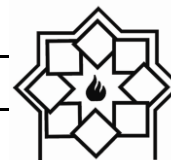
شکل ۸- الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات نقره در محدوده زاویه پراش ۲۰ الی ۸۰ درجه

از میکروسکوپ نیروی اتمی به منظور بررسی دقیق‌تر مورفولوژی و اندازه نانو ذرات نقره سنتز شده استفاده شد (شکل ۹). همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی این نانوذرات به‌خوبی توزیع یکنواخت نانوذرات سنتز شده را از نقطه نظر مورفولوژی و اندازه نشان می‌دهد. میانگین اندازه نانوذرات از این تصویر حدود ۱۵ نانومتر محاسبه شده است که به‌خوبی با اطلاعات به‌دست آمده از نتایج DLS همخوانی دارد.

که در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس (۱,۵۴ آنگستروم)، B پهنای ناشی از اندازه کریستالیت و نصف زاویه پراش پیک مورد نظر است. در این مورد B برابر ۰,۰۱۳ رادیان و θ برابر ۱۹,۱ درجه است.

جهت بررسی مورفولوژی و یکنواختی نانوذرات نقره‌ی سنتز

$$\tau = 0.9\lambda / B \cos \theta$$



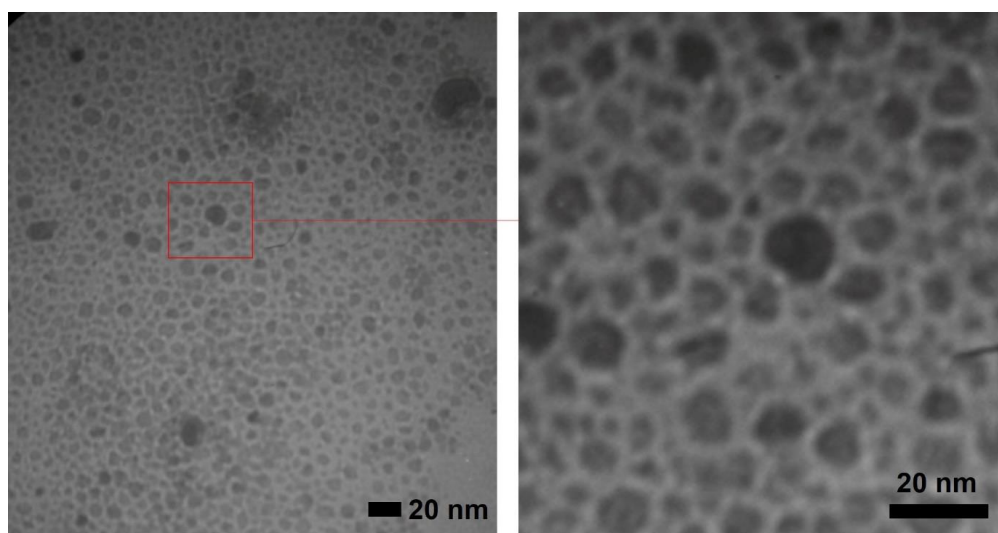
نقره به شمار می‌روند که نه تنها میزان نقره در آن‌ها بسیار بالاست، بلکه نقره به صورت خالص در قسمت مرکزی آن قرار دارد و لذا می‌توان با جداسازی آن قسمت یک منبع ثانویه و خالص نقره در اختیار داشت.

۲- استفاده از اسید نیتریک با غلظت معین و در محدوده‌ی دمایی ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای مدت زمان ۱-۲ ساعت بهترین شرایط را جهت انحلال نقره فراهم می‌آورد. راندمان در این شرایط بیش از ۹۵ درصد نتیجه‌گیری شد.

۳- نانوذرات نقره با استفاده از محلول نیترات نقره به‌دست آمده از باطله‌ی الکترونیکی به روش PVP capping و با استفاده از حلال و عامل احیاگر اتانول انجام گرفت. نتایج نشان داد که در غلظت نیترات نقره اولیه در محدوده ۱ الی ۲ مولار و نسبت مولی مناسب اتانول می‌توان نانوذرات نقره را با موفقیت سنتز نمود.

۴- نتایج آنالیز طیف‌سنجی ماوراء بنفش-مرئی نشان داد که در غلظت نیترات اولیه برابر ۱ مولار زمان فرآیند نه تنها بر میزان نانوذرات سنتز شده تاثیرگذار است و اندازه‌ی نانوذرات با تغییر زمان فرآیند تغییری نمی‌کند. با این حال دمای فرآیند به شدت بر اندازه‌ی نانوذرات سنتز شده تاثیر دارد به طوری که از محدوده‌ی ۱۰ نانومتر تا بالای ۳۰۰ نانومتر اندازه ذرات متفاوتی با تغییر دما می‌توان تهیه نمود.

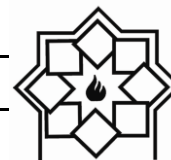
۵- نتایج حاصل از آنالیز DLS نشان داد که با افزایش غلظت نیترات نقره از ۱ مولار به ۲ مولار اندازه ذرات جامد بسیار افزایش یافته و توزیع اندازه ذرات از حالت باریک به حالت پهن تغییر می‌یابد. به عبارت دیگر کیفیت ذرات جامد داخل فاز مایع بسیار افت می‌کند بنابراین جهت ادامه بررسی خواص پودر سنتز شده از پودر حاوی غلظت ۱ مولار نیترات نقره استفاده گردید.



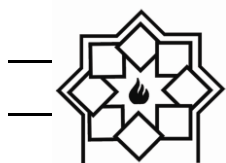
شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه‌های نانوذرات نقره سنتز شده با غلظت ۱ مولار



- options", Resources, Conservation and Recycling, Volume 45, Issue 4, 2005, Pages 368-400.
- [5] Federic Cucchiell, Idiano D'Adamo, S.C. Lenny Koh, Paolo Rosa, "Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 51, 2015, Pages 263-272.
- [6] Chiara Frazzolia, Orish Ebere, "Diagnostic health risk assessment of electronic waste on the general population in developing countries' scenarios", Environmental Impact Assessment Review, Volume 30, Issue 6, 2010, Pages 388-399.
- [8] Abdul Khaliq, Muhammad Akbar Rhamdhani, Geoffrey Brooks and Syed Masood, "Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective", Resources 2014, 3(1), 152-179.
- [9] Pejman Hadi, Meng Xua, Carol S.K. Linb, Chi-Wai Hui, Gordon McKay, "Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization", Journal of Hazardous Materials, Volume 283, 2015, Pages 234-243.
- [10] M.H.Wong, S.C. Wu, W.J. Deng, "Export of toxic chemicals – A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling", Environmental Pollution, Volume ۱۰۵- آنگستروم به دست آمد.
- ۶- طیف آنالیز اشعه X از نمونه تهیه شده در غلظت ۱ مولار نشان داد که اولاً پودر سنتز شده دارای فاز کریستالین مکعبی FCC است و هیچگونه فاز ناخواسته‌ای در پودر سنتز شده مشاهده نشد و اندازه کریستال‌های موجود در این پودرها بسیار ریز و در محدوده ۱۰۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز نشان داد که نمونه‌های تهیه شده با محلول نیترات نقره با غلظت ۱ مولار بهترین شرایط را دارا می‌باشند و نانوذرات نقره سنتز شده در محدوده ۱۵ نانومتر و با مورفولوژی یکنواخت کروی به دست آمد.
- ### ۵- مراجع
- [1] Peeranart Kiddee, Ravi Naidu, Ming H.Wong, "Electronic waste management approaches: An overview", Waste Management Review, Volume 33, Issue 5, 2013, Pages 1237-1250. Acta Materialia.
- [2] PiaT anskanen, "Management and recycling of electronic waste", Acta Materialia, Volume 61, Issue 3, 2013, Pages 1001-1011.
- [3] Grazia Cecerea, Arianna Martinellic, "Drivers of knowledge accumulation in electronic waste management: An analysis of publication data", Research Policy, Volume 46, Issue 5, June 2017, Pages 925-938.
- [4] Hai-YongKang, Julie M.Schoenung, "Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology



- Dong Jiantai. Ma, "Silver nanoparticles immobilized on fibrous nano-silica as highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for reduction of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline", *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, Volumes 158–159, 2014, Pages 129-135.
- [18] Sondi, I, Salopek-Sondi, B: Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. *J. Colloid Interface Sci.* 275, 177–182. (۲۰۰۴)
- [19] Feng, QL, Wu, J, Chen, GQ, Cui, FZ, Kim, TN, Kim, JO: A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus Aureus*. *J. Biomed. Mater. Res.* 52, 662–668 (2008).
- [20] Dapeng Chen, Xueliang Qiao, Xiaolin Qiu, Jianguo Chen, "Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications", *Journal of Materials Science*, 2009, Volume 44, Issue 4, pp 1076–1081.
- [21] Krishna Balantrapu, Dan V. Goi, "Silver nanoparticles for printable electronics and biological applications", *Journal of material research*, Volume 24, Issue 9, 2009, pp. 2828-2836.
- [22] Fumiao. Shen, He. Qian, Yuliang. Cheng, Yunfei. Xie, 149, Issue 2, September 2007, Pages 131-140.
- [11] Wolfgang J. Parak, Andre E. Nel, Paul S. Weiss, "Grand Challenges for Nanoscience and Nanotechnology", *ACS Nano*, 2015, 9 (7), pp 6637–6640.
- [12] Mahdi Khoeini, Abolhassan Najafi, Hossein Rastegar, Mostafa Amani, "Improvement of hollow mesoporous silica nanoparticles synthesis by hard-templating method via CTAB surfactant", *Ceramics International* 45 (10), 12700-12707.
- [13] Guozhong Cao, "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", Imperial college press, 2004.
- [14] W. J. Stark, P. R. Stoessel, W. Wohlleben and A. Hafner, "Industrial applications of nanoparticles", *Chemical Society Reviews*, Issue 16, 2015.
- [15] Maqusood Ahamed, Mohamad S. AlSalhi, M.K.J. Siddiqui, "Silver nanoparticle applications and human health", *Clinica Chimica Acta*, Volume 411, Issues 23–24, 14 December 2010, Pages 1841-1848
- [16] Mahendr Rai, Alka Yadav, Aniket Gade, "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials", *Biotechnology Advances*, Volume 27, Issue 1, January–February 2009, Pages 76-83.
- [17] Zhengping. Dong, Xuanduong. Le, Xinlin. Li, Wei Zhang, Chunxu.



Hang. Yu, Weirong.Yao, Renjun. Pei, Yahui. Guo, HungWing. Li, “Three-way junction-promoted recycling amplification for sensitive DNA detection using highly bright DNA-silver nanocluster as label-free output” , Talanta, Volume 206, 1 January 2020, 120216.

- [23] Shakeel Ahmed, Mudasar Ahmad, Babu Lal Swami, “A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise”, Journal of Advanced Research, Volume 7, Issue 1, January 2016, Pages 17-28.

Recycling of Silver Nanoparticles from Scarp Electronic Components by Chemical Reduction

Mahdi Khoeini*, Abolhassan Najafi, Amir Sahebgharan

Assistant Professor, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

* Khoeini_m@srbiau.ac.ir

Abstract: In the present project, the use of scarp electronic components in the synthesis of silver nanoparticles was investigated. For this purpose, crystalline oscillators were used as a consumable piece to synthesize these particles. The results showed that by optimizing the time and temperature of dissolution process with nitric acid solution up to 90% silver can be separated from these components. The temperature of 60°C and the time of one hour were determined as the optimum conditions of this section. Then, the synthesis of silver nanoparticles was investigated using silver nitrate solution. The results showed that the initial silver nitrate concentration had a significant effect on the final product quality, so that at 1 mollar concentration, the best conditions were provided for the synthesis of silver nanoparticles with suitable properties. Phase's evaluation illustrated that the main phase of the synthesized silver particles had an FCC structure and no unwanted phase was observed. UV analysis of the synthesized powder showed that the core peak of the silver nanoparticles appeared in the wavelength range of 400 to 450 nm. The DLS results showed that the concentration of 1 mollar was the optimum concentration of silver nitrate in the present study. The AFM and TEM observation show that the silver particles synthesized with a particle size less than 20 nanometer, spherical morphology and uniform particle size distribution.

Keywords: Recycling, scarp electronic components, Nano Silver particle, chemical reduction.

کاربرد بتن ژئوپلیمری با پایه خاکستر پوسته برنج در تولید آجرنمای بتنی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سبا نائیج^{۱*}، محسن سرتیپی پور^۲، علیرضا رحمتی^۳

^۱ کارشناسی ارشد فناوری معماری، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

^۲ استاد دانشکده معماری و شهرسازی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

^۳ رئیس کمیته فنی کانون انجمن‌های صنفی بتن آماده ایران، استاد مدعو دانشگاه شهید بهشتی، تهران

* s.naeij@mail.sbu.ac.ir

چکیده:

هدف پژوهش صورت گرفته، تولید آجرنمای بتن ژئوپلیمری با پایه خاکستر پوسته برنج^۱ و فاقد سیمان پرتلند می‌باشد. آلاینده‌ی صنعت سیمان سهمی ۸ درصدی در تولید کل گازهای گلخانه‌ای و آلاینده‌های جهان دارد. امروزه جایگزینی پوزولان‌های آلومینوسیلیکاتی که با عنوان مواد مکمل سیمان^۲ در جهان شناخته می‌شوند، نقش قابل توجهی در کاهش تولید و استفاده از سیمان پرتلند دارند. نوآوری این تحقیق جایگزینی صد درصدی خاکستر پوسته‌ی برنج و حذف کامل سیمان پرتلند بوده و نمونه‌های بتن ژئوپلیمری با استفاده از مقادیر 400 kg/m^3 و 250 kg/m^3 خاکستر، محلول قلیایی فعالساز^۳ سدیم هیدروکسید ۱۰ و ۱۶ مولار در ترکیب با محلول سدیم سیلیکات، ریزدانه (ماسه) و افزودنی تولید شده است و در دو شرایط مختلف ۶۰ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد عمل‌آوری حرارتی شده است. در تمامی طرح‌های اختلاط نسبت محلول قلیایی به خاکستر برابر ۰/۴۵ و نسبت کلی آب به خاکستر برابر ۰/۴۲ می‌باشد. در نهایت ۸ نمونه‌ی تولید شده مطابق استاندارد ملی ۱۶۰۸-۳ در سنین ۳، ۷ و ۲۸ روز مورد آزمایش مقاومت فشاری و مطابق استاندارد ملی ۱۴۷۳۳ در ۲۸ روز مورد آزمایش جذب آب قرار گرفتند که بهترین طرح اختلاط برای ساخت آجرنمای بتن ژئوپلیمری مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش مقادیر خاکستر و مولاریته محلول قلیایی، کارپذیری بتن کاهش یافته و چسبندگی و ویسکوزیته آن افزایش می‌یابد. بالاترین مقاومت کسب شده نمونه مکعبی در سن ۲۸ روز معادل $29/2 \text{ kg/m}^3$ مگاپاسکال مربوط به نمونه با عیار 400 kg/m^3 خاکستر و محلول ۱۶ مولار بوده که در ۹۰ درجه سانتی‌گراد عمل‌آوری شده است. با کاهش مقدار خاکستر به 250 kg/m^3 و حفظ سایر مولفه‌ها، مقاومت فشاری نمونه مکعبی با کاهش ۴۲ درصدی به عدد ۱۶/۸ مگاپاسکال رسید که نشان‌دهنده‌ی تاثیر قابل توجه آن بر مشخصات مکانیکی بتن تولیدشده است. کم‌ترین درصد جذب آب نیز معادل ۳/۴۶٪ و مربوط به نمونه با 400 kg/m^3 خاکستر و محلول قلیایی ۱۶ مولار بوده که با کاهش خاکستر به 250 kg/m^3 و حفظ سایر مولفه‌ها، درصد جذب آب به عدد ۵/۲۳٪ افزایش یافت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ اسفند ۱۳۹۹

پذیرش: ۰۷ اردیبهشت ۱۴۰۰

صفحه ۴۹ تا صفحه ۶۳

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

بتن ژئوپلیمری، خاکستر پوسته برنج، پوزولان، آجرنمای بتنی

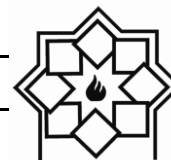
20.1001.1.23222352.1400.10.2.7.4

کد DOR:

^۱ Rice Husk Ash

^۲ Supplementary Cementitious material

^۳ Alkali activator



۱- مقدمه:

در سال ۱۹۷۲ محقق فرانسوی ژوزف دیوید اوویتس^۱ فرآیند بسپارش یا پلیمره سازی را کشف کرد و ۱۱ سال بعد منجر به تولید سیمان های ژئوپلیمری شد. [۱] ایده ی توسعه ی بتن های ژئوپلیمری مبتنی بر تولید مصالح ساختمانی با استفاده از پسماند صنایع مختلف است که از طرفی منجر به تولید مواد ارزان تر شده و از سویی دیگر با استفاده ی مجدد پسماندها و همچنین مصرف انرژی کمتر و تولید کمتر گازهای گلخانه ای به محیط زیست کمک شایانی خواهد کرد. [۲] مکانسیم برقراری پیوند در بتن های سیمان پرتلندی براساس واکنش هیدراتاسیون و تولید ژل کلسیم سیلیکات هیدرات (CSH) می باشد. اما فرآیند بسپارش که در تشکیل پیوند ژئوپلیمرها موثر است یک واکنش شیمیایی نسبتاً سریع مبتنی بر واکنش مواد آلومینوسیلیکاتی است که منجر به ایجاد یک ساختار حلقه ای پلیمری سه بعدی از پیوندهای Si-O-Al-O می شود. این ژئوپلیمر مبتنی بر آلومینوسیلیکات به عنوان اکسید آلومینات سیلیکون یا سیالیت^۲ نامیده می شود. [۳]

سرباره کوره آهن گدازی^۳، خاکستر بادی^۴، خاکستر پوسته برنج و دوده سیلیسی^۵ به عنوان شناخته شده ترین ژئوپلیمرها محسوب می شوند. [۴] واکنش پلیمریزاسیون در شرایط عمل آوری در دمای محیط سرعت بالایی نداشته و روند

کسب مقاومت آن آهسته تر از هیدراتاسیون و بتن های متداول می باشد. اما در شرایط عمل آوری حرارتی که برای بتن های ژئوپلیمری امری متداول است، فرآیند بسپارش و در نتیجه کسب مقاومت تسریع می شود و نسبت به روند کسب مقاومت بتن های متداول پیشی می گیرد. [۵]

خاکستر پوسته برنج به عنوان پسماند صنعت کشاورزی منبع غنی از سیلیس بوده و یکی از مواد ژئوپلیمری می باشد که از احتراق پوسته برنج حاصل می شود. هر تن شالی برنج تقریباً ۲۰۰ کیلوگرم پوسته برنج تولید می کند که در اثر احتراق حدود ۴۰ تا ۵۰ کیلوگرم خاکستر تولید می شود. [۶] پوسته ی برنج حاوی حدود ۵۰٪ سلولز، ۲۵-۳۰٪ لیگنین و ۱۵-۲۰٪ سیلیس است. در فرآیند احتراق، سلولز و لیگنین از بین می روند و سیلیس را برجای می گذارند. هنگامی که پوسته برنج احتراق کامل پیدا کند، خاکستر پوسته برنج (RHA) تولید می شود. دمای کنترل شده، تهویه مناسب و شرایط کوره و سرعت سرد شدن بر روی کیفیت خاکستر تاثیرگذار است. پوسته ای که فرآیند احتراق آن کامل و مناسب باشد به رنگ خاکستری روشن است، درحالی که خاکستری که حاصل احتراق نامناسب است تا حدی سوخته و مایل به سیاه است که نشان دهنده ی تبدیل آن به کربن است. [۷] خاکستری که در دمای بالای ۷۰۰ درجه سانتی گراد و در مدت زمان طولانی تولید شده باشد، دارای سیلیس بلوری و کربن فعال بوده و واکنش پذیری مناسبی برای تولید بتن های ژئوپلیمری ندارد. سیلیس (SiO₂) اساسی ترین ماده ی موجود در خاکستر پوسته ی برنج است. میزان فعالیت خاکستر تحت تاثیر ساختار سلولی سیلیس موجود در خاکستر است. فرم بلوری و بی شکل (آمورف) سیلیس خواص متفاوتی دارند. بنابراین

^۱ Prof. Joseph Davidovits

^۲ sialite

^۳ Ground Granulated Blast Furnance Slag (GGBS)

^۴ Fly Ash

^۵ Silica Fume



تولید خاکستر با سیلیس آمورف حداکثری از اهمیت بالا برخوردار است زیرا فرم بلوری سیلیس منجر به تولید خاکستر با واکنش پذیری کم می شود. [۷] خاکستر ماده‌ای بسیار نرم و ریز است و اندازه متوسط ذرات آن حدود $10\mu\text{m}$ است. [۸] وزن مخصوص، اندازه متوسط ذرات و درجه نرمی (Blaine) خاکستر از جمله ویژگی‌های فیزیکی است که بر روی خواص مکانیکی بتن ژئوپلیمری با پایه RHA تاثیرگذار است. [۹] مورفولوژی متخلخل RHA به دلیل احتراق مواد آلی موجود در ترکیبات آن بوده و موجب بیشتر شدن افت حرارتی (LOI) می شود. [۱۰] کیفیت خاکستر تا حد زیادی تحت تاثیر ساختار متخلخل ذرات، اندازه ذرات و سطح مخصوص آن می باشد. همچنین سرعت خنک شدن بر تخلخل، اندازه‌ی ذرات و میزان آمورف یا کریستالی بودن آن تاثیرگذار است. وقتی خاکستر به سرعت سرد شود اندازه‌ی ذرات کاهش یافته و واکنش پذیری افزایش می یابد. [۱۱] محدوده‌ی کلی که برای خواص پوزولانی مدنظر است، ذرات بین $5/6$ میکرون تا 45 میکرون می باشد و گفته شده ذرات زیر $5/6$ میکرون در واکنش شرکت نمی کنند. [۱۱] همچنین محدوده‌ای که برای چگالی ظاهری RHA مدنظر است، $90-150\text{ kg/m}^3$ می باشد، که نشان دهنده‌ی ساختار پیچیده و متخلخل آن بوده که هوا را به دام می اندازد. حفره‌های روی خاکستر برحسب ابعاد شامل سه دسته منافذ ماکرو (قطر بیش از 50 نانومتر)، منافذ میزو (بین 2 تا 50 نانومتر) و منافذ میکرو (قطر کمتر از 2 نانومتر) می باشد، که منافذ میزو و میکرو روی سطح ویژه و نرمی تاثیرگذار هستند. [۱۲]

واکنش خاکستر و ایجاد پیوند پلیمره سازی در بتن

ژئوپلیمری همچنین نیاز به محلول‌های قلیایی دارد. در این نوع بتن آب نقشی در فعال سازی مواد پوزولانی و برقراری پیوند ندارد، بلکه آب اضافه^۱ برای تامین کارپذیری به مخلوط اضافه می شود. غلظت و نوع محلول قلیایی نقش مهمی در خواص این نوع بتن دارد.

از جمله محلول‌های قلیایی که در بتن‌های ژئوپلیمری مورد استفاده قرار می گیرد، می توان به ترکیب سدیم هیدروکسید با سدیم سیلیکات و ترکیب پتاسیم هیدروکسید با پتاسیم سیلیکات اشاره نمود که ترکیب سدیم هیدروکسید با سدیم سیلیکات، متداول ترین محلول قلیایی استفاده شده برای ساخت بتن ژئوپلیمری می باشد. [۱۳] به همین دلیل از این ترکیب به عنوان محلول قلیایی در این پژوهش استفاده گردیده است. همچنین پژوهش دیگر محققان بیانگر آن است که استفاده از ترکیب دو محلول سدیم هیدروکسید و سدیم سیلیکات منجر به افزایش مقاومت فشاری بتن ژئوپلیمری نسبت به استفاده از ترکیب دو محلول پتاسیم هیدروکسید و پتاسیم سیلیکات می گردد زیرا سود، ظرفیت آزاد کردن بیشتر سیلیکات و مونومر آلومینات را به همراه دارد. [۱۴، ۱۵]

سنگدانه یکی از اجزای اصلی بتن است که مقاومت، کارپذیری و مشخصات مکانیکی بتن تا حد زیادی تحت تاثیر نوع سنگدانه‌ی به کار رفته در آن است. در تولید بتن‌های ژئوپلیمری ترکیبی از ریزدانه و درشت دانه با دانه بندی استاندارد مدنظر است که ویژگی آن‌ها در استاندارد ASTM C136 و استاندارد ملی 302 آمده است. ماسه‌های رودخانه‌ای شسته شده و الک شده با دانه بندی مناسب برای

^۱ Extra water



ساخت نمونه‌های باکیفیت توصیه می‌شود. تحقیقات بر روی بتن ژئوپلیمری بر پایه خاکستر بادی حاکی از آن است که مقدار بهینه سنگدانه برای بتن ژئوپلیمری بر پایه خاکستر بادی و سرباره حدود ۷۰ تا ۷۳ درصد می‌باشد. [۱۶]

جهت بررسی ساختار و مورفولوژی خاکستر، آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی، پراش اشعه ایکس (XRD) در دانشکده متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران انجام شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

۲-۱-۱- خاکستر پوسته برنج

در این تحقیق خاکستر پوسته برنج به عنوان ماده چسباننده مورد استفاده قرار گرفته که از شرکت گیلان کشت خریداری شده است. بر اساس اطلاعات شرکت، خاکستر تولیدشده حاصل احتراق پوسته برنج در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۶۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲۰ دقیقه می‌باشد. همچنین خاکستر به مدت ۴۵ تا ۹۰ دقیقه در آسیاب گلوله‌ای (Ball mill) آسیاب می‌شود تا دانه‌بندی مناسب حاصل شود. آنالیز شیمیایی خاکستر خریداری‌شده در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- مشخصات شیمیایی خاکستر پوسته برنج

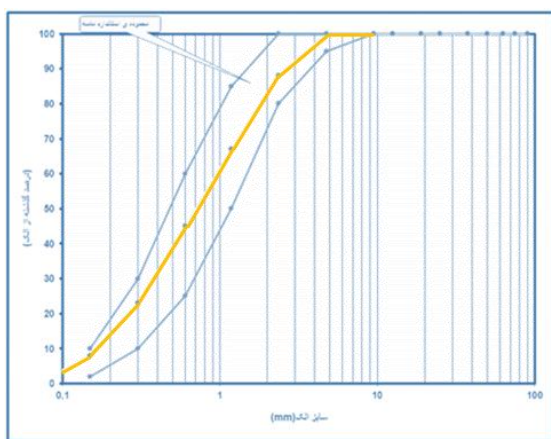
مقدار	مشخصه
۹۰/۴۸	SiO ₂
۰/۰۱	Al ₂ O ₃
۰/۲۱	Fe ₂ O ₃
۱/۰۲	CaO
۰/۷۸	SO ₃
۰/۷۷	MgO
۰/۰۲	Na ₂ O
۱/۹۰	K ₂ O
۱/۱۰	P ₂ O ₅
۳/۷۳	LOI
۸۷۶۰	Blaine (Cm ² /g)
۷/۵٪	مانده بر الک ۴۵ میکرون



شکل ۱- از چپ تصویر پوسته‌ی برنج قبل از سوختن، خاکستر پوسته‌ی برنج آسیاب نشده و خاکستر آسیاب شده



بدین منظور از ماسه‌ی طبیعی و گردگوشه دوبرار شور رودخانه‌ای با ضریب نرمی ۲/۶۹ و چگالی ۲/۴۹ در حالت اشباع با سطح خشک (SSD) مطابق استاندارد ملی ۳۰۲ استفاده شده‌است، که نمودار آن در شکل ۲ نمایش داده شده است و جدول ۲ نمایانگر دانه‌بندی آن است.



شکل ۲- نمودار دانه‌بندی ماسه مصرفی

جدول ۲- آنالیز الک ماسه مصرفی

سایز الک (mm)	شماره الک	وزن مانده (g)	درصد مانده
۰	۰	#۴	۴/۷۵
۱۲	۱۲۰	#۸	۲/۳۶
۲۱	۲۱۰	#۱۶	۱/۱۸
۲۲	۲۲۰	#۳۰	۰/۶
۲۲	۲۲۰	#۵۰	۰/۳
۱۵	۱۵۰	#۱۰۰	۰/۱۵
۷	۷۰	#۲۰۰	۰/۰۷۵
۱	۱۰	زیر الکی	
۱۰۰	۱۰۰۰	جمع کل	

همچنین آسیاب ذرات، تعیین چگالی به روش بالن لوشاتلیه و تعیین سطح ویژه در آزمایشگاه و بخش کنترل کیفیت کارخانه سیمان بجنورد انجام گرفته است. چگالی نسبی خاکستر با روش بالن لوشاتلیه و با استفاده از نفت سفید مطابق استاندارد ملی ۷۱۴۸ و استاندارد ASTM C188 اندازه‌گیری شده است.

۲-۱-۲- محلول قلیایی فعالساز

محلول قلیایی مورد استفاده در این پژوهش ترکیب محلول سدیم سیلیکات (Na_2SiO_3) و محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) با نسبت ۲/۵ می‌باشد. محلول سدیم سیلیکات صنعتی با نسبت $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ معادل ۲/۱، با غلظت ۴۰ درصد و چگالی نسبی ۱/۴۵ مورد استفاده قرار گرفته است. محلول سدیم هیدروکسید با استفاده از سود پرک با خلوص ۹۹ درصد تهیه شده است. برای تولید ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول، ۱۰ و ۱۶ مولار سدیم هیدروکسید به ترتیب ۴۰ و ۶۴ گرم سودپرک مورد استفاده قرار می‌گیرد. محلول سدیم هیدروکسید ۲۴ ساعت قبل از اختلاط تهیه شده و ۱ ساعت قبل از ساخت نمونه‌ها با سدیم سیلیکات ترکیب می‌شود.

۲-۱-۳- سنگدانه

در این پژوهش فقط از ریزدانه (ماسه) عبوری از الک شماره ۴ (۴/۷۵ میلی متر) استفاده شده است. زیرا تولید بتن ژئوپلیمری با هدف غیرباربر و برای تولید آجرنمای بتنی بوده است و استفاده از ریزدانه به تنهایی، یکی از جنبه‌های نوآورانه در این تحقیق است. هرچند به دلیل جذب آب بالای خاکستر و ویسکوزیته‌ی محلول‌های قلیایی، کارپذیری بتن ژئوپلیمری تولید شده پایین است و استفاده از ریزدانه‌ی گردگوشه به افزایش کارپذیری کمک می‌کند.



۲-۱-۴- فوق روان کننده

برای بهبود کارپذیری بتن از فوق روان کننده نفتالین سولفونات NS-MIX شرکت شیمی سازه آرمانی با چگالی ۱/۰۷ و با دوز مصرف ۲ درصد وزن خاکستر استفاده شده است. فوق روان کننده را می توان با آب طرح اختلاط مخلوط کرده و به ترکیب افزود.

۲-۲- طرح اختلاط و ساخت نمونه ها

برای ساخت بتن ژئوپلیمری با پایه خاکستر پوسته برنج و مشاهده تاثیر مقدار خاکستر و مولاریته محلول قلیایی بر خواص مکانیکی و شیمیایی این نوع بتن، از ۴ نوع طرح اختلاط استفاده شده است. از آنجایی که بتن ژئوپلیمری بر پایه خاکستر بادی و خاکستر پوسته برنج برخلاف بتن ژئوپلیمری با پایه سرباره نیاز به عمل آوری حرارتی دارند، تاثیر دمای عمل آوری در ۹۰ درجه به مدت ۴۸ ساعت و ۶۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت نیز بررسی شده است. همچنین برای مقایسه از نتایج مقاومت فشاری نمونه بتنی با سیمان پرتلند نوع ۱ با عیار ۳۵۰ کیلوگرم بر مترمکعب سیمان و نسبت آب به سیمان ۰/۴۲ و سنگدانه یکسان در سنین ۷،۳ و ۲۸ روز استفاده شده است. مقدار سنگدانه در نمونه های سیمان پرتلند از فرمول عبارت ۱ محاسبه شده است.

جدول شماره ۳ مقادیر مواد به کاررفته در هر مترمکعب از طرح اختلاط ها را نشان می دهد. در طرح های اختلاط، برخی از نسبت های ثابت به عنوان مبنای اختلاط مدنظر است که عبارت است از:

- نسبت محلول های قلیایی به خاکستر : ۰/۴۵
- نسبت آب به چسباننده : ۰/۴۲
- دوز مصرف فوق روان کننده : ۲ درصد

- نسبت ترکیب محلول سدیم سیلیکات به سدیم

هیدروکسید : ۲/۵

با معلوم بودن مقدار خاکستر و مولاریته محلول قلیایی و سایر مولفه های ثابت، وزن سنگدانه در حالت اشباع با سطح خشک (SSD) در هر طرح اختلاط با استفاده از فرمول حجم مطلق مطابق راهنمای روش ملی طرح مخلوط بتن، محاسبه می شود.

عبارت ۱: رابطه حجم مطلق برای تعیین جرم سنگدانه

$$A_{SSD} = \rho_{A_{SSD}} \left(1000 - \frac{c}{\rho_c} - \frac{w_f}{\rho_w} - \frac{D}{\rho_D} - V_a \right)$$

پیش از اختلاط، سنگدانه ها به حالت اشباع با سطح خشک (SSD) درآمدند. مراحل اختلاط در مخلوط کن به شرح زیر انجام گرفته است:

- مخلوط کردن ریزدانه و خاکستر پوسته برنج (۱ دقیقه)؛
- افزودن نیمی از محلول قلیایی و ترکیب شدن مواد (۴۵ ثانیه)؛
- افزودن مابقی محلول قلیایی (۴۵ ثانیه)؛
- افزودن ترکیب آب اضافه و فوق روان کننده (۲ دقیقه)؛

پس از پایان اختلاط، بتن حاصل مطابق استاندارد ملی ۱۶۰۸-۲ در قالب های مکعبی ۱۰ سانتی متری و در تعداد لایه های مناسب و در هر لایه با تعداد ضربات مناسب با کوبه استاندارد متراکم شده و قالب گیری گردید. پس از ۲۴ ساعت نمونه از قالب خارج شده و با پوشش نایلون پلی اتیلنی ضخیم در گرمخانه (Oven) مطابق با شرایط عمل آوری حرارتی یادشده، قرار خواهد گرفت. در صورت عدم حفظ رطوبت با نایلون پلی اتیلنی و از بین رفتن سریع



رطوبت، نمونه‌ها دچار جمع‌شدگی و خشکی شده و ترک می‌خورند که موجب کاهش محسوس مقاومت فشاری خواهد شد.

برای ارزیابی نمونه‌ها دو آزمون مقاومت فشاری و جذب آب مدنظر است. بدین منظور از هر طرح اختلاط ۷ آزمون مکعبی ۱۰ سانتی‌متری برای مقاومت فشاری مطابق استاندارد ملی ۱۶۰۸-۳ در سنین ۳، ۷ و ۲۸ روز و ۳ آزمون برای آزمون جذب آب در ۲۸ روز مطابق با استاندارد ملی ۱۴۷۳۳ درنظر گرفته شده است. برای تعیین مقاومت فشاری، نمونه‌ها در سنین یادشده زیر جک هیدرولیک بتن شکن با سرعت ۰/۳ Mpa/s تحت بارگذاری قرار گرفتند.

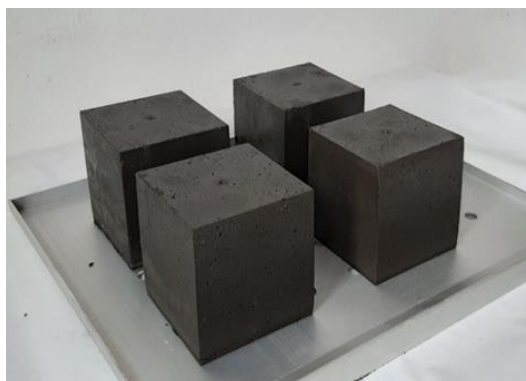
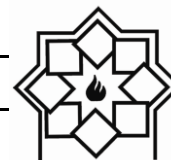
۲-۳- ساخت آجرنما و قطعات ژئوپلیمری

مطابق استاندارد ASTM C1634 معادل استاندارد ملی

۱۶۲۱۱، آجرنمای بتنی-ویژگی‌ها، عرض آجرنمای بتنی حداکثر ۱۰ سانتی‌متر است و سنگدانه‌ی به کار رفته در آن مطابق استاندارد ملی ۳۰۲ می‌باشد. از آنجایی که استاندارد تعریف شده‌ای در دنیا برای بتن ژئوپلیمری فاقد سیمان و قطعات پیش‌ساخته با این نوع بتن موجود نیست، برای سنجش برخی از ویژگی‌های مکانیکی و ظاهری از استاندارد نام برده شده استفاده شده است. بتن ژئوپلیمری تولیدشده در قالب‌های چوبی با ابعاد ۲۰×۱۰×۵/۲ سانتی‌متر قالب‌گیری شده و پس از ۲۴ ساعت از قالب خارج شده است. آجرهای خارج شده از قالب با پوشش نایلون پلی‌اتیلنی به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس در گرم‌خانه عمل‌آوری حرارتی شده‌اند. در شکل ۳ نمونه‌های مکعبی بتن ژئوپلیمری و آجرنمای ژئوپلیمری قالب‌گیری شده قبل از خروج از قالب آمده است.

جدول ۳- طرح اختلاط‌های آزمایش شده

طرح اختلاط	مقادیر مصالح استفاده شده در هر طرح به ازای هر مترمکعب							شرایط عمل آوری
	مولارسته	ریزدانه (kg/m ³)	خاکستر (kg/m ³)	محلول سدیم هیدروکسید (kg/m ³)	محلول سدیم سیلیکات (kg/m ³)	فوق روان کننده (kg/m ³)	آب اضافه (kg/m ³)	
M۱	۱۰	۱۶۰۱/۵	۳۵۰	۴۵	۱۱۲/۵	۷	۴۹	۴۸ h و ۹۰°C
M۲	۱۶	۱۵۹۴/۵	۳۵۰	۴۵	۱۱۲/۵	۷	۵۵	۴۸ h و ۹۰°C
M۳	۱۰	۱۴۷۲	۴۰۰	۵۱/۴۲	۱۲۸/۵۸	۸	۶۰	۴۸ h و ۹۰°C
M۴	۱۶	۱۴۷۵	۴۰۰	۵۱/۴۲	۱۲۸/۵۸	۸	۶۳	۴۸ h و ۹۰°C
M۵	۱۰	۱۶۰۱/۵	۳۵۰	۴۵	۱۱۲/۵	۷	۴۹	۲۴ h و ۶۰°C
M۶	۱۶	۱۵۹۴/۵	۳۵۰	۴۵	۱۱۲/۵	۷	۵۵	۲۴ h و ۶۰°C
M۷	۱۰	۱۴۷۲	۴۰۰	۵۱/۴۲	۱۲۸/۵۸	۸	۶۰	۲۴ h و ۶۰°C
M۸	۱۶	۱۴۷۵	۴۰۰	۵۱/۴۲	۱۲۸/۵۸	۸	۶۳	۲۴ h و ۶۰°C



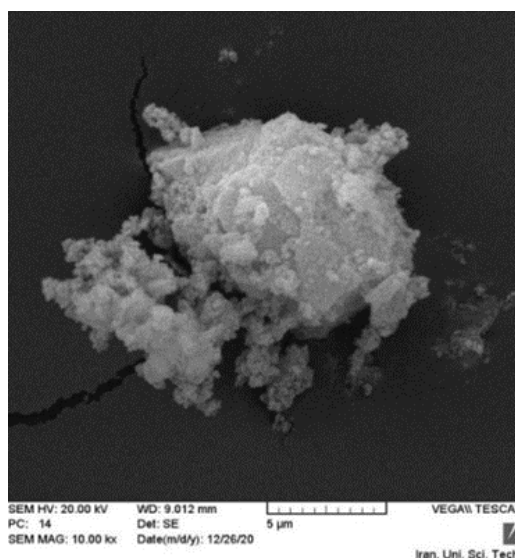
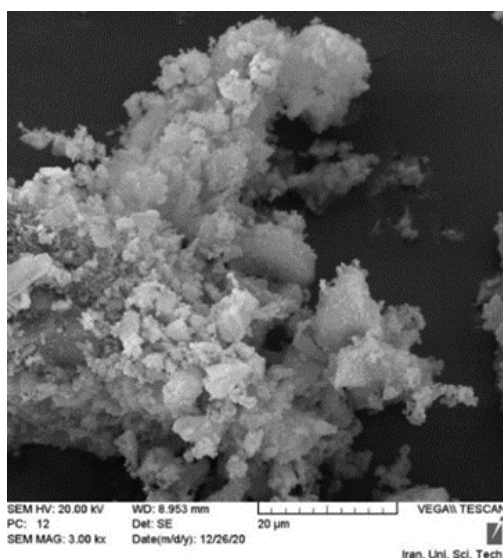
شکل ۳- آزمون‌های مکعبی بتن ژئوپلیمری (راست) و آجرنمای ژئوپلیمری قالب‌گیری شده (چپ)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- چگالی نسبی و بررسی ساختار خاکستر

درصد وزنی سیمان با خاکستر، حجم بیش‌تری از خاکستر به نسبت سیمان وارد مخلوط می‌شود که موجب افزایش حجم کل مخلوط، کاهش چگالی و در نتیجه سبک‌شدن بتن تولید شده خواهد شد. [۱۳] در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) خاکستر با دو بزرگنمایی مختلف آمده است که نشان‌دهنده ذرات با شکل نامنظم و منافذ میکرونی و بسیار ریز روی سطح آن است که دلیل اصلی پایین بودن چگالی توده‌ای RHA می‌باشد.

چگالی نسبی خاکستر با روش بالن لوشاتلیه معادل $2/096$ تعیین شده که در محاسبات طرح اختلاط با تقریب معادل $2/1$ در نظر گرفته شده است. چگالی نسبی RHA در محدوده $2/05-2/53$ می‌باشد، که کمتر از سیمان پرتلند با چگالی نسبی $3/10-3/14$ است. بنابراین در جایگزینی



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی خاکستر پوسته برنج



خمیری و بدون اسلامپ است. با افزایش مولاریته محلول قلیایی از ۱۰ مولار به ۱۶ مولار و افزایش مقدار خاکستر از 35 kg/m^3 به 400 kg/m^3 ، میزان چسبندگی بتن افزایش یافته و بافت آن خمیری تر شده است. کاهش اسلامپ متاثر از افزایش مقدار خاکستر به دلیل سطح ویژه بالای خاکستر پوسته برنج بوده که آب موجود در ماتریس بتن را جذب می کند. [۳]

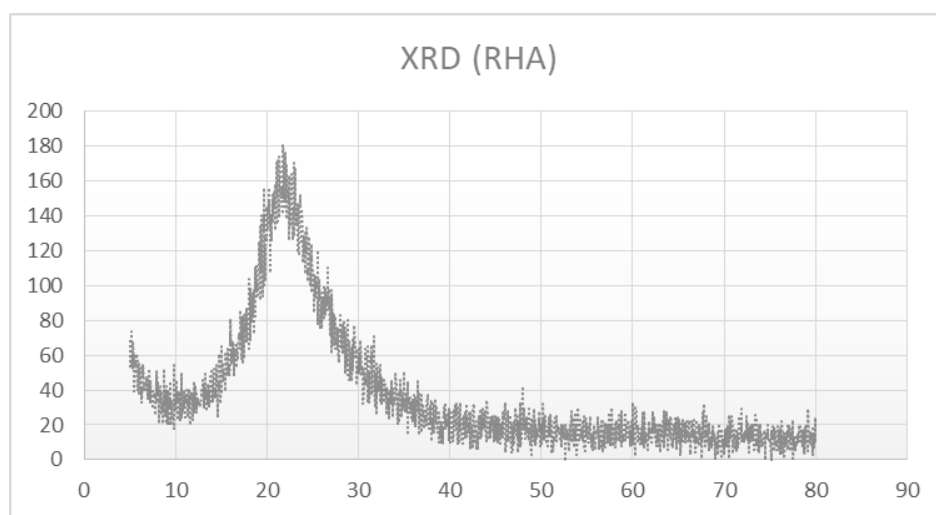
۳-۳- مقاومت فشاری

آزمون مقاومت فشاری یکی از پایه‌ای ترین مولفه‌های سنجش مکانیکی بتن است. نتایج آزمون مقاومت فشاری مکعبی ۱۰ سانتی متری در سنین ۳، ۷ و ۲۸ روز با دو شرایط عمل‌آوری در شکل ۶ آمده است، که با نتایج مقاومت فشاری بتن با سیمان پرتلند مقایسه شده است. کم‌ترین مقاومت فشاری کسب شده در نمونه ۲۸ روزه با عمل‌آوری در ۹۰ درجه سلسیوس معادل $2/11 \text{ Mpa}$ و مربوط به نمونه با عیار 350 kg/m^3 و غلظت ۱۰ مولار می‌باشد.

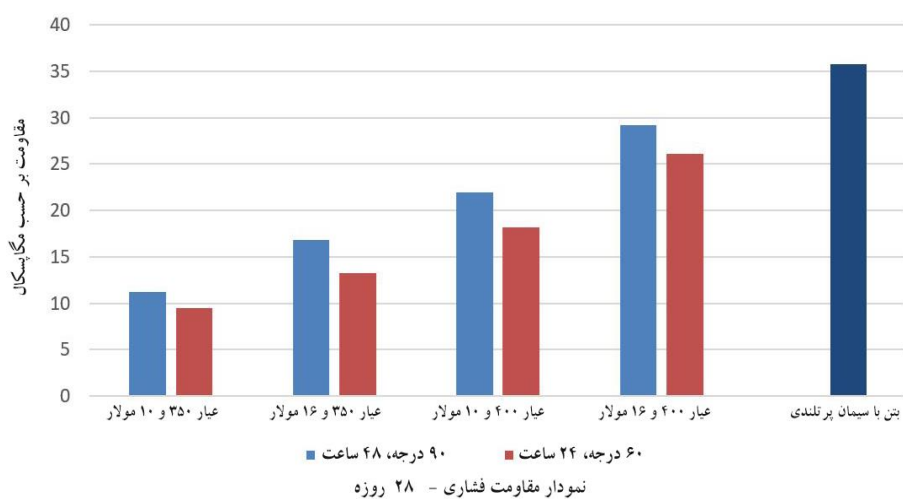
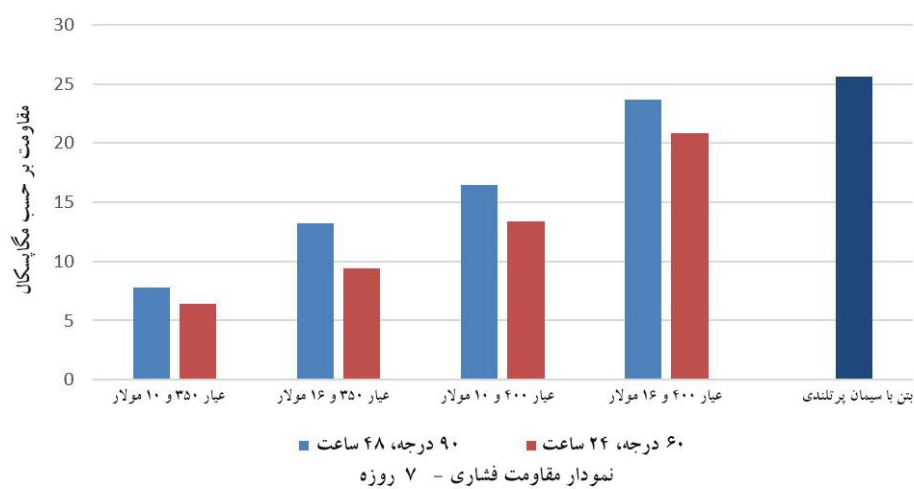
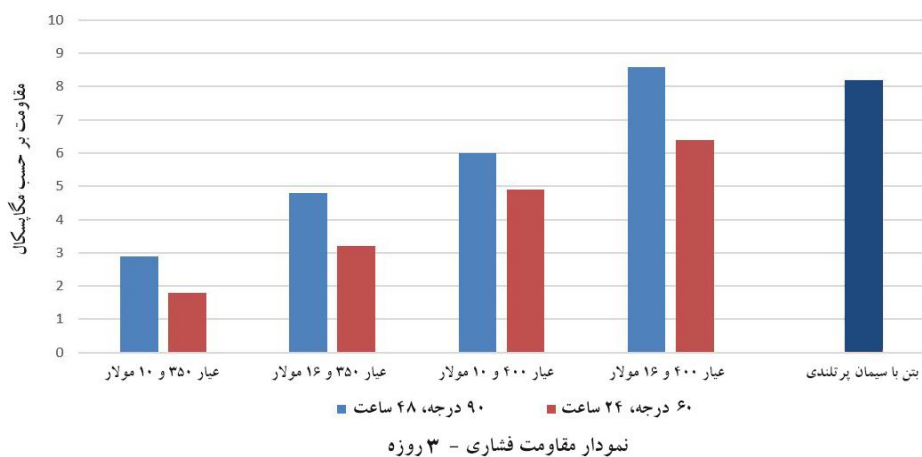
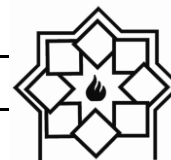
همچنین نمودار پراش اشعه ایکس خاکستر در شکل ۵ آمده است. در نمودار XRD خاکستر هیچ‌گونه پیک بلوری مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد خاکستر مورد آزمایش آمورف می‌باشد، اما با توجه به شیب زیاد نمودار کمی از شرایط بهینه فاصله دارد. [۱۷] فاصله‌ی نمودار از حالت بهینه به دلیل بالا بودن محدوده‌ی دمایی کوره تولید RHA بوده است که در نهایت منجر به کاهش مقاومت فشاری شده است. در مجموع باتوجه به نتایج آزمون XRD و XRF خاکستر خریداری شده دارای بیش از ۹۰ درصد سیلیس آمورف است.

۳-۲- خواص بتن تازه

خاکستر پوسته‌ی برنج دارای ساختار متخلخل و جاذب آب است. از طرفی ویسکوزیته محلول سدیم سیلیکات و خواص چسبندگی آن و غلظت محلول سدیم هیدروکسید، در مجموع موجب کاهش چشمگیر اسلامپ و کاهش روانی بتن شده است. در نهایت بتن تولیدشده در این پژوهش بتنی



شکل ۵- نمودار پراش اشعه ایکس (XRD) خاکستر پوسته برنج



شکل ۶- نتایج آزمون مقاومت فشاری بتن ژئوپلیمری با پایه خاکستر پوسته برنج در سنین گوناگون



ژئوپلیمری امری متداول است، فرآیند پلیمریزاسیون و در نتیجه کسب مقاومت تسریع می‌شود و نسبت به روند کسب مقاومت بتن‌های متداول پیشی می‌گیرد.

۳-۴- جذب آب

جذب آب و مقاومت فشاری دو معیار متفاوتی هستند که ارتباط مستقیم اثبات شده‌ای با هم ندارند. اما با مقایسه‌ی نتایج جذب آب و مقاومت فشاری می‌توان دریافت که نمونه‌های پرمقاومت‌تر از لحاظ معیارهای ظاهری و تخلخل سطحی و همچنین جذب آب عملکرد بهتری دارند. زیرا مقاومت فشاری بالا از ماتریس متراکم‌تر و با تخلخل درونی کمتر حاصل می‌شود در نتیجه جذب آب نیز کاهش می‌یابد. در شکل ۷ نتایج جذب آب درصدی نمونه‌ها در سن ۲۸ روز با عمل‌آوری در ۹۰ درجه سلسیوس آمده است. استاندارد ملی ۱۲۰۳۸ جذب آب حداکثر ۶ درصد را برای قطعات بتنی قابل قبول می‌داند. دو طرح اختلاط با عیار 400 kg/m^3 خاکستر و غلظت ۱۶ و ۱۰ مولار به ترتیب جذب آب معادل $3/46\%$ و $4/58\%$ داشته‌اند، که نشان‌دهنده عملکرد قابل قبول آن‌ها می‌باشد. جذب آب نمونه با عیار 350 kg/m^3 خاکستر و غلظت ۱۶ مولار جذب آب معادل $5/23\%$ درصد داشته که از لحاظ استاندارد ملی ۱۲۰۳۸ قابل پذیرش می‌باشند. اما نمونه با عیار خاکستر 350 kg/m^3 و غلظت ۱۰ مولار به دلیل جذب آب بالای ۶ درصد مطابق استاندارد غیرقابل قبول می‌باشد.

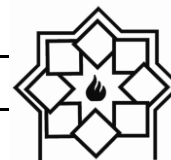
۴- نتیجه‌گیری

۱- فعالیت پوزولانی خاکستر در درجه اول تحت تاثیر

که این عدد با افزایش عیار خاکستر و مولاریته به شکل قابل توجهی افزایش می‌یابد. بیشترین مقاومت فشاری کسب‌شده در نمونه ۲۸ روزه با عمل‌آوری در ۹۰ درجه سلسیوس نیز معادل $29/2 \text{ Mpa}$ و مربوط به نمونه با عیار 400 kg/m^3 و غلظت ۱۶ مولار است. این دو طرح اختلاط به‌عنوان کران بالا و پایین گستره‌ی مقاومت فشاری هستند. با مقایسه نتایج آزمون مقاومت نمونه با عیار 400 kg/m^3 و غلظت ۱۰ مولار و نمونه با عیار 350 kg/m^3 و غلظت ۱۶ مولار می‌توان دریافت که تاثیر عیار خاکستر بر روی مقاومت بیش‌تر از مولاریته می‌باشد.

از طرفی با مقایسه‌ی روند کسب مقاومت بتن ژئوپلیمری با بتن سیمان پرتلندی می‌توان دریافت که بتن ژئوپلیمری در سن ۳ روزه حدود ۳۰ تا ۳۵ درصد مقاومت ۲۸ روزه‌ی خود را کسب کرده که روندی سریع‌تر از بتن سیمان پرتلندی است.

نمونه بتن ژئوپلیمری با عیار 400 kg/m^3 و غلظت ۱۶ مولار در سن ۳ روزه مقاومتی بالاتر از بتن با سیمان پرتلند کسب کرده است اما با گذشت زمان آهنگ کسب مقاومتش از آن کمتر شده و در نهایت نتیجه پایین‌تری کسب می‌کند. همچنین افزایش دما و زمان عمل‌آوری موجب رشد ۳۵ تا ۴۰ درصدی مقاومت فشاری در سنین مختلف نمونه‌ها شد. مقاومت فشاری بتن ژئوپلیمری با عیار ژئوپلیمر و غلظت محلول قلیایی رابطه مستقیم دارد. [۲] در مجموع واکنش پلیمریزاسیون در شرایط عمل‌آوری در دمای محیط سرعت بالایی نداشته و روند کسب مقاومت آن آهسته‌تر از هیدراتاسیون در بتن‌های متداول می‌باشد. اما در شرایط عمل‌آوری حرارتی که برای برخی از انواع بتن‌های



دما و زمان تولید آن است. حالت بهینه خاکستر در دمای ۶۵۰ درجه و در مدت زمان ۶۰ تا ۹۰ دقیقه با سیلیس آمورف حداکثری تولید می‌شود که بر اساس نمودار پراش اشعه ایکس قابل تشخیص و مقایسه است.

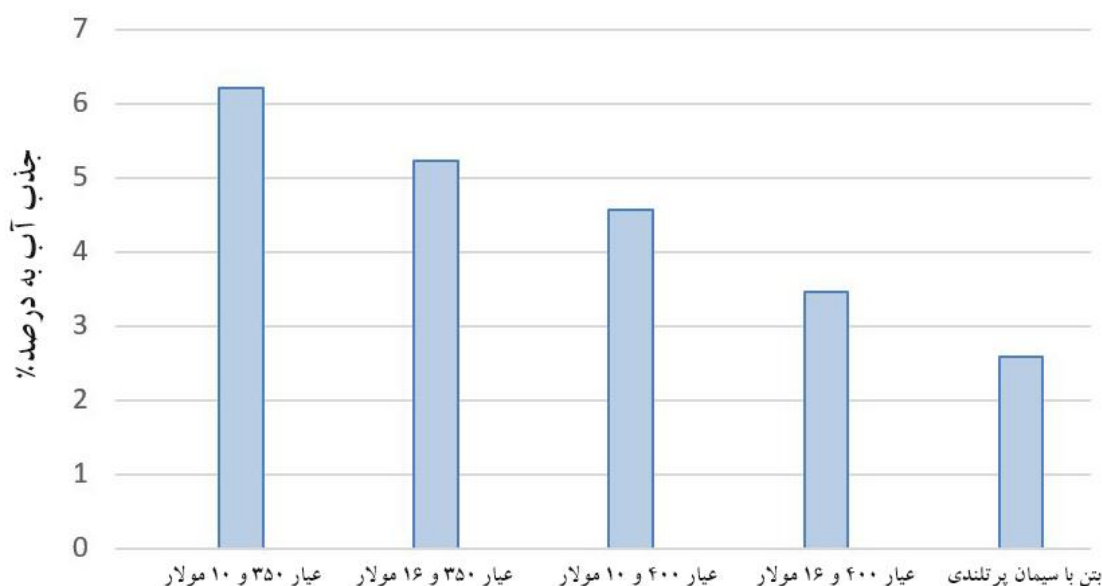
۲- آسیاب مناسب اهمیت ویژه‌ای در میزان واکنش‌پذیری خاکستر دارد. با افزایش زمان آسیاب (حداقل ۴۵ دقیقه) سطح ویژه و نرمی افزایش می‌یابد که تاثیر بسیار زیادی بر روی تسریع واکنش پلیمریزاسیون دارد. ذرات بزرگ‌تر از ۴۵ میکرون تاثیر زیادی بر پیشبرد واکنش و کسب مقاومت بتن ژئوپلیمری ندارند.

۳- خاکستر پوسته‌ی برنج اگر به تنهایی به عنوان ماده جایگزین سیمان مصرف شود، در مقایسه با بتن با سیمان پرتلند مقاومت کم‌تری کسب می‌کند، اما با مخلوط کردن خاکستر بادی و یا سرباره برای تولید

بتن ژئوپلیمری می‌توان به مقاومت‌های بسیار بالا دست یافت. هرچند به دلیل سبک بودن بتن ژئوپلیمری با پایه خاکستر پوسته برنج در مقایسه با بتن با سیمان پرتلند، نهایتاً نسبت مقاومت به وزن قابل قبولی دارد.

۴- مقاومت فشاری و دوام بتن ژئوپلیمری با عیار خاکستر و مولاریته محلول قلیایی رابطه مستقیم دارد. با افزایش خاکستر مخلوط بتن ویسکوزیته بالا و ساختار بسیار همگن و چسبنده کسب می‌کند که هم بر روی کاهش تخلخل و معیارهای ظاهری تاثیر دارد و هم موجب کاهش جذب آب و افزایش مقاومت فشاری خواهد شد.

۵- با افزایش زمان و دمای عمل‌آوری مقاومت فشاری افزایش چشم‌گیری خواهد داشت. دمای ۹۰ درجه و مدت زمان ۴۸ ساعت تاثیر قابل توجهی بر روی افزایش مقاومت بتن ژئوپلیمری دارد.



شکل ۷- نمودار جذب آب بتن ژئوپلیمری در ۲۸ روز مطابق استاندارد ملی ۱۴۷۳۳



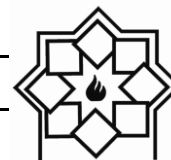
شکل ۸- آجرنمای بتن ژئوپلیمری با پایه خاکستر پوسته برنج در کنار آجرنمای بتنی با سیمان پرتلند

Mineral Admixture for High Performance Concrete (Ph.D thesis). Delft University of Technology, Delft.

- [7] Hwang, C. L. and Chandra, S. (2016). The Use of Rice Husk Ash in Concrete. (assessed 27- 4-2016).
- [8] Badorul Hisham Abu Bakar, Ramadhansyah Putrajaya, Hamidi Abdulaziz (2010), Malaysian Rice Husk Ash – Improving the Durability and Corrosion Resistance of Concrete, Concrete Research Letters, Vol. 1(1)
- [9] Fapohunda Christopher, Akinbile Bolatito, Shittu Ahmed (2017), Structure and properties of mortar and concrete with rice husk ash as partial replacement of ordinary Portland cement, International Journal of Sustainable Built Environment.
- [10] Foong, K. Y., Alengaram, U. J., Jumaat, M. Z. and Mo, K. H. (2015), Enhancement of the mechanical properties of lightweight oil palm shell concrete using rice husk ash and manufactured sand. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering, 16(1), pp. 59–69.
- [11] Nguyen, V.T., (2011). Rice Husk Ash as Mineral Admixture for Ultra Performance Concrete (Ph.D thesis). Delft University of

۵- مراجع

- [1] Prabu Baskar , A. Shalini , J. S. Kishore Kumar (2014), Rice husk ash based geopolymer concrete - A Review, Chemical Science Review and Letters, 3(10), pp. 288-294.
- [2] Parveen Jangra, Dharendra Singhal, Bharat Bhushan Jindal (2017), Experimental study on geopolymer concrete prepared using high-silica RHA incorporating alccofine, Advances in Concrete Construction, Vol. 5, No. 4, pp. 345-358.
- [3] Saraswati Verma, Mayank Kumar (2018), Behaviour of Fly Ash and Rice Husk Ash Based Geopolymer Concrete, Key Engineering Materials, Vol. 775, pp. 596-602.
- [4] Shaswat Kumar Das, Jyotirmoy Mishra, Alok Patel (2018), A Review On Rice Husk Ash Based Geopolymer Concrete, Conference Paper.
- [5] بندار دالی، حسنی نعمت، خداپرست محمد مهدی، ۱۳۹۰، بتن ژئوپلیمری و کاربردهای آن، کنفرانس بین‌المللی بتن‌های ناتراوا، گیلان
- [6] Bui, D.D., (2001). Rice Husk Ash as a



Technology, Delft

- [12] Le, H.T., (2015). Behaviour of Rice Husk Ash in Self-Compacting High Performance Concrete (Ph.D thesis). Institute for Building Materials Science, Bauhaus University Weimar, Germany.
- [13] C. K. Ma, A. Z. Awang, and W. Omar, (2018), Structural and material performance of geopolymer concrete: A review, *Constr. Build. Mater.*, vol. 186, pp. 90–102.
- [14] B.V.R. Djwantoro Hardjito, Steenie E. Wallah, Dody M.J. Sumajouw, (2003) “Geopolymer Concrete: Turn Waste Into Environmentally Friendly Concrete,” In *International Conference On Recent Trends In Concrete Technology And Structures*, Pp. 1–11.
- [15] C. Panagiotopoulou, E. Kontori, T. Perraki, and G. Kakali, (2007), Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media, *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2967–2973.
- [16] B. Joseph and G. Mathew, (2012), Influence of aggregate content on the behavior of fly ash based geopolymer concrete,” *Sci. Iran.*, vol. 19, no. 5, pp. 1188–1194.
- [17] Ramezaniapour, A.A., Khani, M.M., Ahmadibeni, G.H., (2009). The effect of rice husk ash on mechanical properties and durability of sustainable concretes. *Int. J. Civ. Eng.* 9 (8), pp. 63–11.

Application of Rice Husk Ash Based Geopolymer Concrete in Production of Concrete Facing Brick

Saba Naeef^{1*}, Mohsen Sartipipour², Alireza Rahmati³

¹ M.A in Bionic Architecture, School of Architecture and Urbanism, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

² Professor, School of Architecture and Urbanism, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

³ Visiting Professor, School of Architecture and Urbanism, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

*s.naeef@mail.sbu.ac.ir

Abstract: The objective of this paper is to produce Rice husk ash based Geopolymer concrete brick without Portland cement. Pollution of the cement industry produces 8% of the world's greenhouse gases and pollutants. Today, the replacement of aluminosilicate pozzolans, known as supplementary cementitious materials (SCMs), play a significant role in reducing the production and use of Portland cement. In this research, samples of geopolymer concrete with 350 kg/m³ and 400 kg/m³ of rice husk ash, Alkali activator solution consisting of 10 and 16 M sodium hydroxide in combination with sodium silicate solution, fine aggregates and additives were produced and cured at 60 and 90°C. In all 8 mixing designs, water to RHA ratio is 0,42 and alkaline solution to RHA ratio is 0,45. Finally, the specimens were tested for compressive strength according to the Iranian national standard 1608-3 at the ages of 3, 7 and 28 days and according to the Iranian national standard 14733 in 28 days for water absorption.

The results showed that with increasing the amount of RHA and molarity of Alkali activator solution, the workability of concrete decreases and the adhesion and viscosity of concrete increases. The highest Compressive Strength of 100mm Cube after 28 days was 29.2 MPa and it is related to the specimens with 400 kg/m³ of RHA and 16 M Alkali solution, which was Heat cured at 90°C. By reducing the amount of RHA to 350 kg/m³ and preserving other components, the compressive strength decreased by 42% to 16.8 MPa, which indicates the significant effect of these parameters on the mechanical properties of the produced concrete.

The lowest percentage of water absorption was 3,46 % and related to the specimens with 400 kg/m³ of RHA and 16 M alkaline solution. By reducing the RHA content to 350 kg/m³ and preserving other components, the percentage of water absorption increased to 5,23 %.

Keywords: Geopolymer concrete, Rice husk ash, Pozzolans, Concrete Facing Brick.

محاسبه‌ی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی پروسکایت مضاعف

FP-LAPW در دو فاز با استفاده از روش Sr_2NiWO_6

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حمدالله صالحی^{*}، راضیه میرسالاری، پیمان امیری

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

salehi_h@scu.ac.ir*

چکیده:

در این مقاله ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی پروسکایت مضاعف Sr_2NiWO_6 در دو فاز ساختاری تتراگونال و مکعبی مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده‌ی خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی با استفاده از تقریب GGA و اعمال پارامتر هابارد با کد محاسباتی Wien2k انجام شد. در این تحقیق خواص ساختاری ترکیب مورد نظر از جمله ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق آن محاسبه شده است. بررسی ساختار نواری وجود شکافی به اندازه‌ی ۲/۸۰ الکترون ولت را برای فاز تتراگونال و ۲/۷۶ الکترون ولت برای فاز مکعبی را نشان می‌دهد که با شکاف اپتیکی آن همخوانی دارد. همچنین ضریب شکست آن برابر ۲/۲ به دست آمد، که تطابق خوبی با نتایج تجربی دارد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۷ خرداد ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۳ تیر ۱۴۰۰

صفحه ۶۴ تا صفحه ۸۰

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

پروسکایت مضاعف، نظریه‌ی

تابعی چگالی، مدول حجمی،

ساختار نواری.

20.1001.1.23222352.1400.10.2.8.5

کد DOR:

پروسکایت‌ها به دلیل داشتن ویژگی‌های فیزیکی وسیع،

جاذبیت‌های زیادی در بلورشناسی ایجاد کردند. اغلب یون

های فلزی و تعداد قابل توجهی از آنیون‌های جدول تناوبی

در ساختار پروسکایت جای می‌گیرند. اکسیدهای پروسکایت

نام ساختار پروسکایت بعد از کشف ماده‌ی معدنی کلسیم

تیتانات با فرمول شیمیایی CaTiO_3 نام‌گذاری شد.

۱- مقدمه



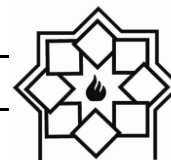
با فرمول شیمیایی ABO_3 دارای ترکیبات متنوعی هستند که خصوصیت‌های ساختاری، الکترونی و مغناطیسی جالبی دارند. اگر مکان B توسط دو کاتیون مختلف B و B' اشغال شود پروسکایت مضاعف با فرمول شیمیایی $A_2BB'O_6$ تشکیل می‌شود. پروسکایت‌های مضاعف دارای فرمول شیمیایی $A_2BB'O_6$ هستند که عناصر زیادی می‌توانند در مکان B و B' قرار بگیرند [۱]. در ساختارهای پروسکایت مضاعف فلزات قلیایی (A) و فلزات واسطه (B و B') می‌توانند به روش‌های مختلفی با هم ترکیب و به مواد فرومغناطیس، پادفرومغناطیس، نیم‌فلز و ابررسانا تبدیل شوند. باتوجه به نوع ساختار مشترک این ترکیبات، سازگاری شبکه در سرتاسر ساختار پروسکایت‌های مضاعف قابل مشاهده است. ویژگی‌های پروسکایت‌های مضاعف عمده‌تاً توسط مکان B و B' به دست می‌آید [۲]. این ترکیبات دارای خواص فیزیکی متنوع و انعطاف‌پذیری شیمیایی بالایی هستند. در طول دهه‌های گذشته مشخص شد با تغییر تعداد الکترون‌های d کاتیون B یا تغییر در اندازه‌ی کاتیون‌ها خواص ساختاری و مغناطیسی پروسکایت‌های مضاعف $A_2BB'O_6$ تغییر می‌کند [۳].

تعدادی از پروسکایت‌های مضاعف $A_2BB'O_6$ عایق هستند که این ترکیبات به عنوان مواد دی‌الکتریک استفاده می‌شوند. به عنوان مثال در دی‌الکتریک‌های ماکروویو که در ارتباطات کاربرد دارند. ترکیبات عایق پروسکایت‌های مضاعف می‌توانند دی‌الکتریک‌های خوبی باشند و ثابت شده پروسکایت‌های مضاعف دارای ثابت دی‌الکتریک بالا هستند. هم چنین ترکیبات نیم‌رسانایی با شکاف انرژی کوچک در پروسکایت‌های مضاعف وجود دارند که می‌توانند

به عنوان الکتروود سلول‌های سوختی مفید باشند. پروسکایت‌های مضاعف دارای خواص مغناطیسی جالبی هستند و اکثر آن‌ها با ساختار پادفرومغناطیس گزارش شده‌اند. تعداد بسیار کمی از این ترکیبات فرومغناطیس هستند، حدود ۳۰ عضو فرومغناطیس در این ترکیبات شناسایی شده است با این حال در پروسکایت‌های مضاعف با دو مکان مختلف B و B' ابرتبادل فرومغناطیسی بین کاتیون‌های همسایه اتفاق می‌افتد. همچنین ۳۰ ترکیب با چینش فری مغناطیس در این پروسکایت‌ها کشف شده که بسیاری از آن‌ها نیم‌فلز هستند [۳].

مطالعه‌ی اکسیدهای فلزات واسطه با ساختار پروسکایت مضاعف در سال ۱۹۵۰ شروع و بسیاری از آن‌ها در اواخر دهه‌ی ۱۹۵۰ تا اواسط دهه‌ی ۱۹۷۰ مورد مطالعه قرار گرفتند، اما به دلیل ویژگی‌های مغناطیسی این ترکیبات در دمای اتاق در اواخر دهه‌ی ۱۹۹۰ دوباره مورد توجه پژوهشگران قرار گرفت.

اولین مطالعات تجربی روی این خانواده در سال ۱۹۵۹ توسط فرزیا و همکاران انجام شد [۴]. Sr_2NiWO_6 عضوی از خانواده‌ی بزرگ پروسکایت‌های مضاعف است که در دسته‌ی عایق‌های پادفرومغناطیس جای می‌گیرد. این ترکیب در دمای اتاق دارای ساختار تتراگونال [۵]، اما در دماهای بالا دارای گذار فاز است و مشخص شده است که ترکیب‌های Sr_2NiWO_6 و Sr_2MgWO_6 در دماهای بالا (۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) از ساختار تتراگونال به ساختار مکعبی تغییر شکل می‌دهند [۶]. فاز مکعبی این ترکیب در سال ۲۰۰۵ توسط ژائو و همکاران شرح داده شد [۷]. در سال



۲- روش انجام محاسبات

محاسبات با استفاده از نظریه ی تابعی چگالی (DFT)^۴ و روش امواج تخت تقویت شده ی خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)^۵ و با استفاده از کد محاسباتی Wien2k [۱۰]، انجام شده است. پارامتر همگرایی $RK_{max}=7$ در نظر گرفته شده است، این پارامتر اندازه ی اتم های پایه را در محاسبات کنترل می کند و تعداد نقاط فضای k برای انتگرال گیری در منطقه ی اول بریلوئن ۵۰۰ نقطه در نظر گرفته شد. برای جداسازی الکترون های ظرفیت از مغزه، انرژی جدایی بین الکترون های ظرفیت و مغزه ۶- ریدبرگ در نظر گرفته شده است. پس از بررسی ساختار بلور، شعاع کره ی مافین-تین برای عناصر Sr، Ni، و W برابر با ۲/۴۰، ۱/۹۰، ۱/۹۰ و ۱/۷۰ آنگستروم در نظر گرفته شد. هم چنین با تعیین مبنای همگرایی ۰/۰۰۰۱ ریدبرگ برای انرژی، بعد از ۱۵ چرخه همگرایی مورد نظر به دست آمد. در این محاسبات مقدار ثابت شبکه برای فاز تتراگونال برابر $a=b=5/63$ و $c=7/93$ ، و برای فاز مکعبی $a=b=c=7/89$ آنگستروم استفاده شده است. در این ترکیب به دلیل وجود الکترون های جایگزیده f و d ، و وجود برهم کنش قوی، نیروی کولنی بین این الکترون ها توسط تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) به خوبی توصیف نمی شود. پس باید جمله ی جایگزیدگی هابارد^۶ (ایده ی اصلی این روش به این صورت است که الکترون ها را به دو زیرگروه تقسیم می کنند. یک زیرگروه الکترون های جایگزیده ی d و f که اندرکنش

۲۰۰۶ تیان^۱ و همکاران ساختار و مشخصات پروسکایت های مضاعف Sr_2NiWO_6 و Sr_2CoWO_6 را به روش سل-ژل بررسی کردند و موفق شدند با استفاده از این روش هر دو ترکیب را تهیه و ساختار بلوری و خواص مغناطیسی شان را بررسی کنند. آن ها دمای نیل را برای این ترکیبات به دست آوردند. علاوه بر این گشاور مغناطیسی اسپینی مؤثر Sr_2NiWO_6 را ۲/۸۷ به دست آوردند که تقریباً برابر با اسپین Ni^{2+} ، ۲/۸۲ است که نشان دهنده ی عدم وجود گشاور در W است. نتایج کار آن ها نشان داد گشاور مغناطیسی در پروسکایت های مضاعف از واکنش بین یون های Ni و Co با W انجام می شود [۸]. هم چنین در سال ۲۰۱۰ و ۲۰۱۲ منون^۲ و همکاران با استفاده از اسپکتروسکوپی رامان در دمای بالا گذارهای فاز پروسکایت های مضاعف از جمله Sr_2NiWO_6 بررسی و یک انتقال فاز برای Sr_2NiWO_6 (از $m/14$ به $Fm3m$ در دمای حدود ۳۰۰ درجه ی سانتیگراد) پیدا کردند [۶]. در سال ۲۰۱۴ بلام^۳ و همکاران افزایش شار و مشخصات Sr_2NiWO_6 را به صورت تجربی مورد بررسی قرار دادند و توانستند تک بلور این ترکیب را بسازند هم چنین خواص ساختاری، مغناطیسی و ترمودینامیکی آن را بررسی کنند [۹] و ثابت کرد که این ترکیب در دمای ۵۴ کلون به صورت پادفرم مغناطیس رفتار می کند. در این مقاله خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی ترکیب Sr_2NiWO_6 در دو فاز تتراگونال و مکعبی در فاز مغناطیسی پایدار پادفرم مغناطیس محاسبه شده است.

^۴Density Functional Theory

^۵Full Potential Linear Augmented plane wave

^۶Hubbard

^۱S. Z. Tian

^۲B. Manoun

^۳C.G.F. Blum



کولنی d-d یا f-f برای آن‌ها از طریق یک هامیلتونی مدل وارد می‌شود و زیرگروه دیگر الکترون‌های غیرجایگزیده‌ی s و p هستند که با استفاده از پتانسیل تک‌ذره‌ای مستقل از اربیتال توصیف می‌شوند. در این روش، اندرکنش کولنی استتار شده، (جایگزیده) عامل قطبش اسپینی و قطبش اربیتالی است. به تقریب شیب تعمیم‌یافته اضافه شود. به این صورت که الکترون‌های جایگزیده‌ی d و f به وسیله‌ی جمله‌ی هابارد و الکترون‌های غیرجایگزیده‌ی s و p با استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته محاسبه می‌شوند.

در این کار مقادیر مختلف پارامتر هابارد برای ترکیب محاسبه و با مقایسه‌ی مقادیر مختلف شکاف انرژی^۱ با مقدار تجربی، مقدار $U=6$ الکترون را برای هر دو فاز ساختاری انتخاب شد. با توجه به این که ترکیب عایق پادفرومغناطیس است، و همچنین با مقایسه‌ی انرژی در دو فاز مغناطیسی فرومغناطیس و پادفرومغناطیس، فاز پایدار پادفرومغناطیس برای محاسبات انتخاب شده است. همچنین در تجزیه و تحلیل داده‌های به دست آمده و جفت و جور کردن آن‌ها با خواص اپتیکی مختلط از تبدیلات کرامرز-کرونیگ (KK) استفاده شد. تبدیلات کرامرز-کرونیگ این امکان را می‌دهد که سهم حقیقی تابع پاسخ نوری را با علم به سهم موهومی در تمام بسامدها و بالعکس تعیین کرد.

۳- نتایج

۳-۱- پارامترهای ساختاری

نمودار تغییرات انرژی نسبت به حجم (E-V) علاوه بر

پارامترهای ساختاری، بینشی نسبت به پایداری سامانه در اختیار قرار می‌دهد. همچنین مدول حجمی بیانگر سختی و مقاومت مواد در برابر فشار و شکنندگی است، هر چه این کمیت بیش‌تر باشد بلور سخت‌تر و خاصیت تراکم‌پذیری آن کم‌تر است. تراکم‌پذیری (K) و ارون مدول حجمی (B_0) است، و با سختی بلور رابطه‌ی عکس دارد. با استفاده از پارامترهای بهینه شده، ثابت شبکه‌ی تعادلی توسط تقریب $GGA+U$ محاسبه شده است. همچنین مدول حجمی و مشتق مدول حجمی با محاسبه‌ی سامانه در حجم‌های مختلف و سپس برازش منحنی‌های انرژی-حجم استخراج شده‌اند. با مقایسه‌ی انرژی مربوط به حجم‌های مختلف سلول واحد می‌توان پایداری حالت را شناسایی و به کمک آن مؤلفه‌های ساختاری بهینه را به دست آورد. تغییرات انرژی بر حسب حجم با استفاده از معادله‌ی مورناگون^۲ به صورت زیر محاسبه می‌شود [۱۱].

$$E(V) = E + \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V/V_0)^{1-B'} - B'}{B' - 1} \right] \quad (1)$$

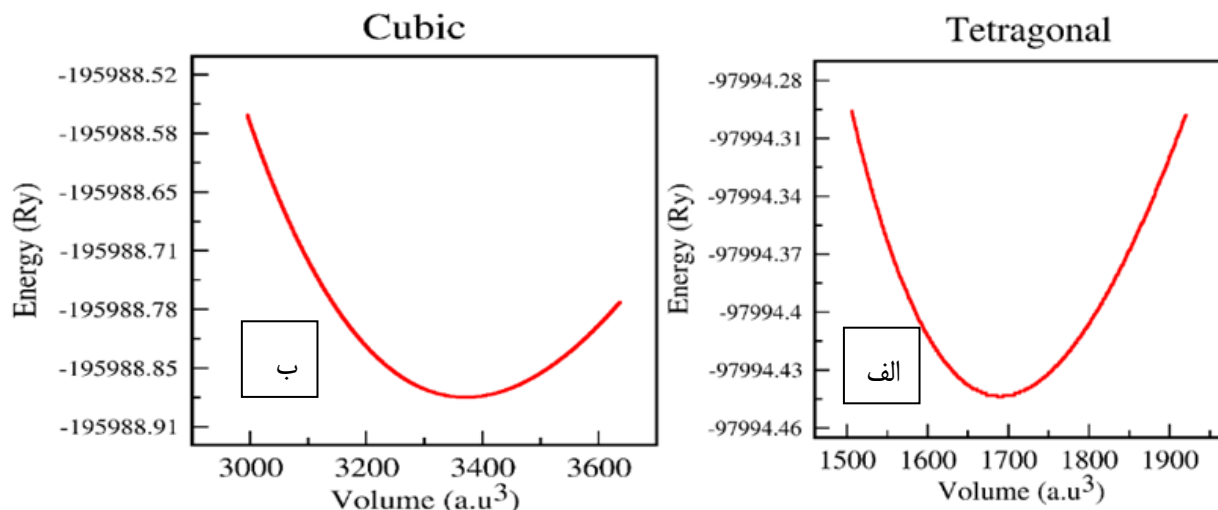
که در آن V_0 حجم سلول اولیه، E انرژی حالت پایه در دما و فشار صفر، B مدول حجمی و B' مشتق آن (نسبت به فشار است و بیانگر معیاری از تغییر سختی بلور با اعمال فشار است و بیانگر وابستگی مدول حجمی به فشار است) می‌باشد. نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم در دو فاز تتراگونال و مکعبی به ترتیب در شکل ۱ (الف) و (ب) نشان داده شده است. نتایج حاصل از محاسبه‌ی ثابت شبکه‌ی تعادلی، مدول حجمی و مشتق آن با اعمال پارامتر هابارد ($U=6$) در جدول ۱ آورده. نتایج به دست آمده سازگاری

^۲ Francis Dominic Murnaghan

^۱ Band gap



خوبی با نتایج تجربی دارد [۹].



شکل ۱- نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم (الف) تتراگونال و (ب) مکعبی.

جدول ۱- نتایج حاصل از پارامترهای ساختاری ترکیب Sr_2NiWO_6

فاز ساختاری	ثابت شبکه a ($\text{\AA}$)	ثابت شبکه c ($\text{\AA}$)	$B(\text{GPa})$	B'	$K(\text{GPa})^{-1}$
تتراگونال	۵٫۶۲	۷٫۹۲	۱۷۲٫۹۷	۴٫۶۹	۰٫۰۰۵۸
مقدار تجربی [۹]	۵٫۶۳	۷٫۹۳	—	—	—
مقدار نظری [۱۲]	۵٫۶۱	۷٫۹۳	—	—	—
مکعبی	۷٫۹۳	۷٫۹۳	۱۷۱٫۵۸	۵٫۰۰	۰٫۰۰۵۸
مقدار تجربی [۷]	۷٫۹۰	۷٫۹۰	—	—	—
مقدار نظری	—	—	—	—	—

نمودار ساختار نواری در بازه ی انرژی ۱۰ تا ۱۰- الکترون ولت برای ترکیب Sr_2NiWO_6 در هر دو فاز ساختاری تتراگونال و مکعبی پادفرومغناطیس با استفاده از تقریب $\text{GGA}+U$ در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده است. در فاز تتراگونال در حالت اسپین بالا و پایین یک شکاف انرژی غیرمستقیم در مسیر $X \rightarrow \Gamma$ مشاهده می شود و برای فاز مکعبی در حالت اسپین بالا و پایین، شکاف

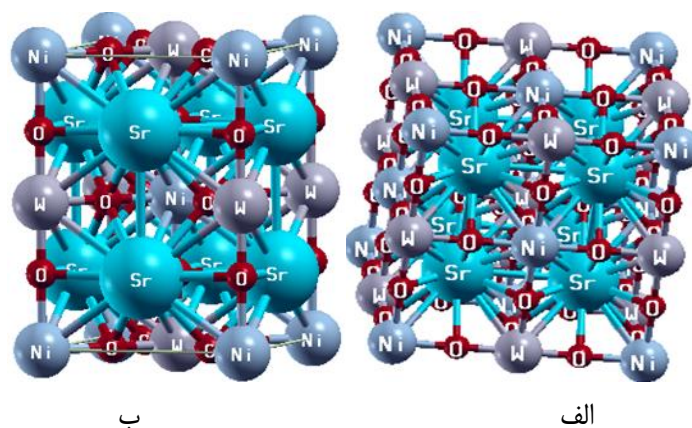
۳-۲- ساختار نواری

ترکیب Sr_2NiWO_6 دارای گروه فضایی $m/14$ با شماره ی ۸۷ است [۵]، و فاز مکعبی دارای گروه فضایی $\text{Fm}3m$ با شماره ی ۲۲۵ است [۷]. در شکل ۲ ساختار Sr_2NiWO_6 در هر دو فاز ساختاری توسط نرم افزار Xcrysden نمایش داده شده است.

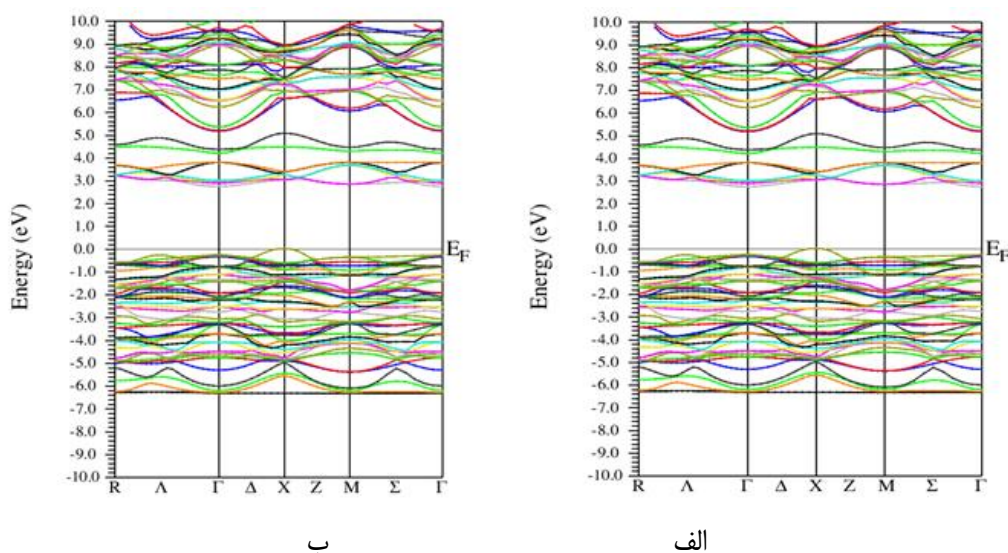


الکترون علاوه بر این که باید از این شکاف عبور کند باید در مسیری افقی با انرژی ثابت اما به ازای مقادیر مختلف k حرکت نماید که این امر با جذب و یا گسیل فوتون همراه است. پهنای نوار ظرفیت در هر دو فاز ساختاری ۵/۵ الکترون ولت است. پهنای نوار رسانش تقریباً ۷ الکترون ولت است. با توجه به نمودارهای ساختار نواری در دو فاز ساختاری مشاهده شد که شکاف انرژی در کانال اسپینی بالا و پایین وجود دارد.

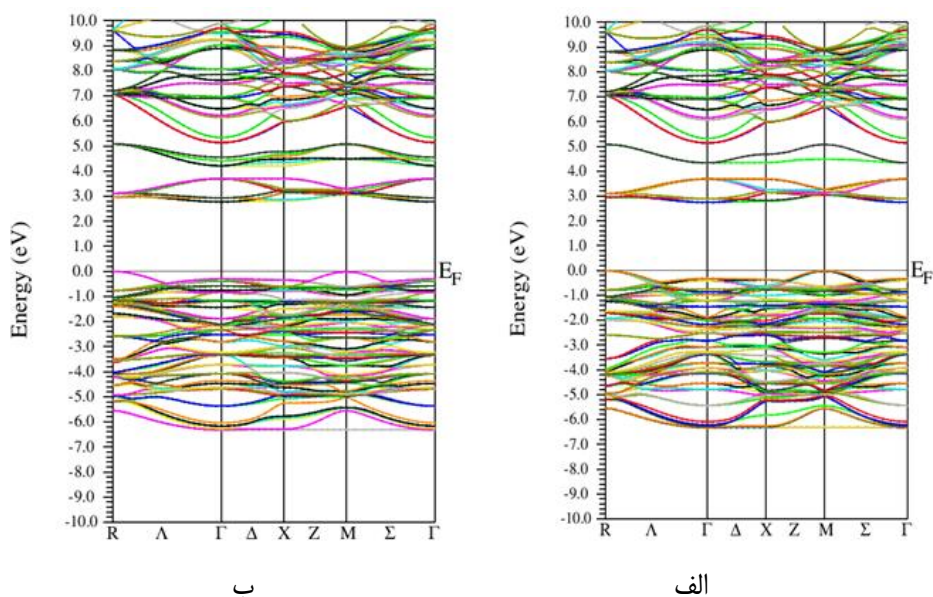
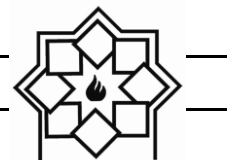
انرژی $X \rightarrow \Gamma$ غیرمستقیم در مسیر مشاهده می شود. شکاف انرژی این ترکیب در فاز تتراگونال در نتایج تجربی ۳/۱ الکترون ولت به دست آمده است، اما در فاز مکعبی مقدار شکاف انرژی ۲/۷۶ الکترون ولت برآورد شد، که داده‌ی تجربی در این مورد وجود ندارد. بنابراین شکاف انرژی در این فاز با ترکیبات مشابه مقایسه شده است. نتایج حاصل از ساختار نواری تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارد [۱۳]. غیرمستقیم بودن این شکاف نیز به این معناست که،



شکل ۲- ساختار بلوری پروسکایت مضاعف Sr_2NiWO_6 (الف) فاز تتراگونال و (ب) فاز مکعبی.



شکل ۳- نمودار ساختار نواری ترکیب Sr_2NiWO_6 در فاز تتراگونال در حالت (الف) اسپین بالا و (ب) اسپین پایین.

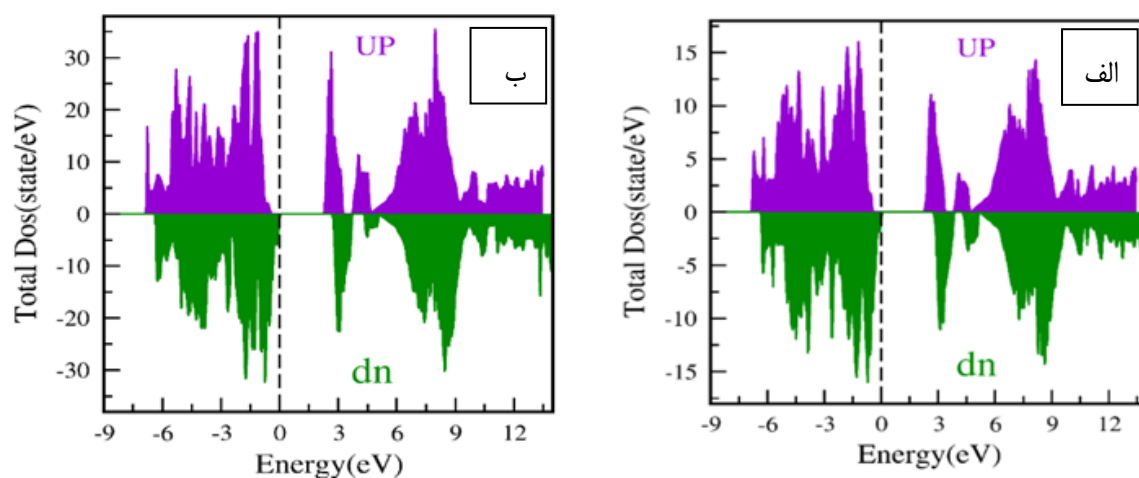


شکل ۴- نمودار ساختار نواری ترکیب Sr_2NiWO_6 در فاز مکعبی در حالت (الف) اسپین بالا و (ب) اسپین پایین.

می‌توان با رویکردی متفاوت به مقدار شکاف انرژی دست یافت و یا مشارکت اتم‌ها و هریک از اربیتال‌های آن‌ها را در ایجاد توزیع الکترونی مذکور مورد بررسی قرار داد [۱۴]. در شکل ۵ چگالی حالت‌های کل ترکیب Sr_2NiWO_6 برای اسپین بالا و پایین در هر دو فاز ساختاری نمایش داده شده است.

۳-۳- چگالی حالت‌ها

چگالی حالت‌های الکترون در یک نوار برابر با تعداد الکترون‌ها در یک بازه‌ی معین انرژی است. این تابع در فرآیندهای الکترونی به ویژه در پدیده‌های تراپردی بسیار مهم است. با استفاده از چگالی حالت‌های مربوط به الکترون



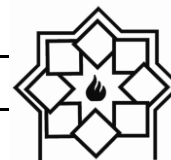
شکل ۵- نمودار چگالی حالت‌های کلی ترکیب Sr_2NiWO_6 (الف) ساختار تتراگونال و (ب) ساختار مکعبی.



مهم‌ترین پارامتری که می‌توان از نمودار چگالی حالت‌ها برداشت کرد شکاف انرژی است با توجه به شکاف به دست آمده در نتایج تجربی که $3/1$ الکترون ولت است، با اعمال پارامتر هابارد، $U=6$ ، الکترون ولت، به شکافی نزدیک به مقدار شکاف تجربی رسید. همچنین لازم به توضیح است روش مورد بررسی در این جا به دلیل عدم وجود مقدار تجربی پارامتر هابارد، روشی کیفی است به همین دلیل مقادیر مختلف 1 تا 7 الکترون ولت را برای این پارامتر امتحان و مشاهده شد که مقدار 6 الکترون ولت برای بررسی خواص این ترکیب در هر دو فاز تتراگونال و مکعبی می‌تواند مناسب‌ترین مقدار ممکن باشد و مقدار شکاف انرژی مورد انتظار را برآورده می‌سازد. لذا محاسبات با اعمال پارامتر هابارد به بزرگی 6 الکترون ولت در هر دو فاز انجام شد. لازم به ذکر است که در محاسبات نظری با افزایش مقدار پارامتر هابارد شکاف انرژی بزرگ‌تر شده و وارد کردن تصحیح هابارد دقت محاسبه‌ی شکاف انرژی را بهبود می‌بخشد. چگالی حالت‌ها برای هر دو فاز ساختاری در بازه $9-14$ الکترون ولت رسم شده است، سطح فرمی بر روی انرژی صفر قرار دارد که با خطچین رسم شده است. در هر دو فاز ساختاری برای کانال اسپین بالا و اسپین پایین خط فرمی نمودار چگالی حالت‌ها را قطع نمی‌کند. با توجه به شکل 5 (الف)، در حالت اسپین بالا و پایین، در فاز تتراگونال شکاف انرژی به پهنای $2/80$ الکترون ولت وجود دارد. شکل 5 (ب)، فاز ساختاری مکعبی در حالت اسپین بالا و پایین شکاف انرژی به اندازه $2/76$ الکترون ولت را نشان می‌دهد، نتایج به دست آمده شکاف انرژی در هر دو فاز ساختاری، با نتایج تجربی موجود سازگاری خوبی دارد. این

شکاف انرژی نشان دهنده‌ی رفتار عایق این ترکیب در هر دو فاز ساختاری است. از آن جا که تشخیص اربیتال‌هایی که در ایجاد شکاف، نقش بیشتری دارند از روی نمودار چگالی حالت‌های کلی امکان‌پذیر نیست به منظور بررسی دقیق‌تر و تفکیک اربیتال‌های ظرفیت، نمودار چگالی حالت‌های جزئی نیز با تقریب $GGA+U$ در شکل 6 در بازه‌ی $7-13$ الکترون آورده شده است. در شکل 6 (الف) و (ب) چگالی حالت‌های جزئی اربیتال $5d$ اتم نیکل در حالت اسپین بالا و پایین همراه با چگالی حالت‌های کلی نشان داده شده است. همچنین در شکل 6 (پ) چگالی حالت‌های جزئی اربیتال d اتم تنگستن و در شکل 6 (ت) چگالی حالت‌های جزئی اربیتال p اتم اکسیژن نشان داده شده است. با توجه به این که نمودار چگالی حالت‌های جزئی در هر دو فاز ساختاری تتراگونال و مکعبی مشابه است، لذا در این جا تنها چگالی حالت‌های جزئی در فاز مکعبی رسم شده است. همچنین با توجه به بررسی فاز پایدار پادفرومغناطیس ترکیب مورد نظر، اتم $Ni1$ و $Ni2$ اتم‌های قطبیده‌ی اسپینی در راستای اسپین بالا و پایین هستند.

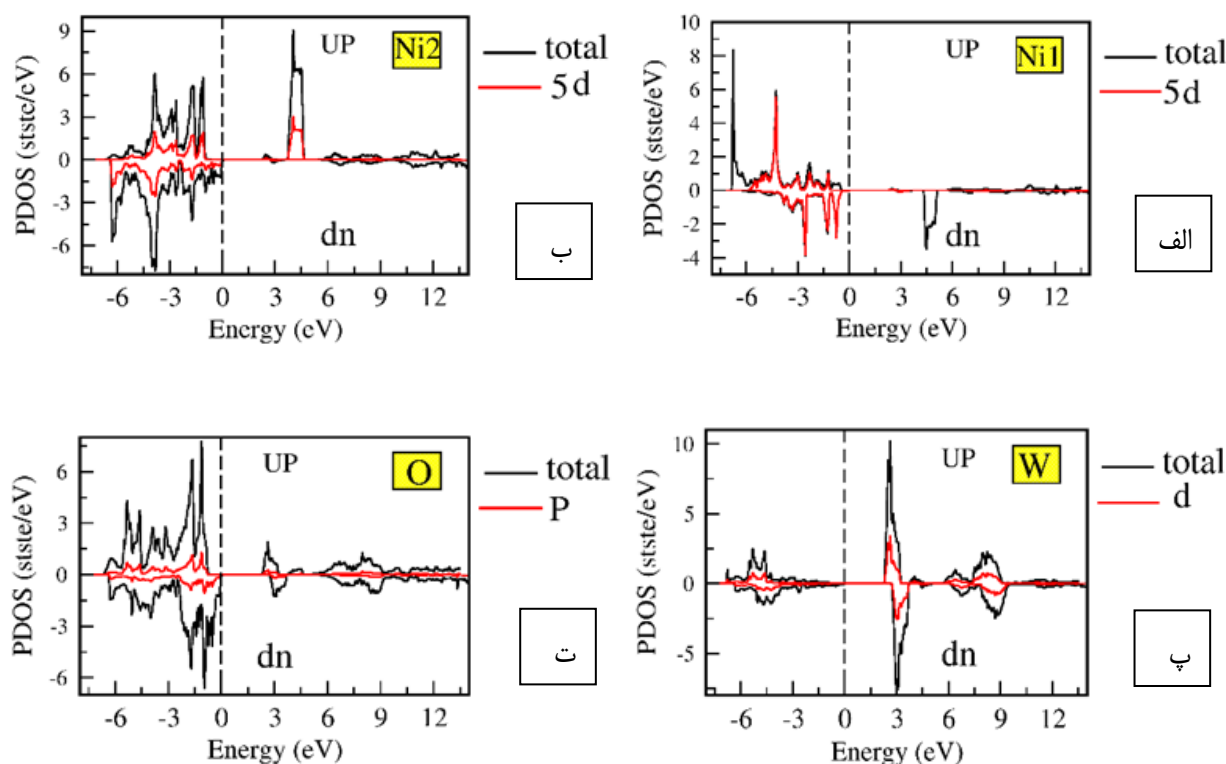
اربیتال‌های نزدیک تراز فرمی به دلیل نقش آن‌ها در ایجاد پیوند بین اتم‌ها و همچنین ایجاد شکاف انرژی از اهمیت بیشتری برخوردار هستند. الکترون‌های اتم نیکل به دلیل گستردگی اربیتالی که اشغال می‌کنند، مسئول خواص مغناطیسی سامانه هستند. با توجه به شکل 6 در می‌یابیم اربیتال d اتم نیکل در نوار ظرفیت در حالت اسپین بالا و پایین دارای مشارکت عمده‌ای است. اما در نوار رسانش در حالت اسپین پایین شاهد مشارکت بیش‌تر اربیتال d هستیم که با توجه به آرایش اربیتالی اتم نیکل که پنج الکترون در



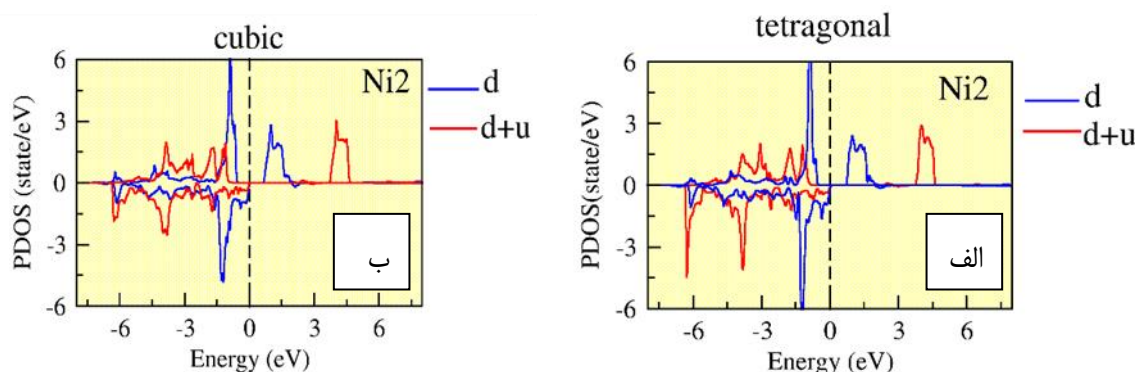
ترتیب نمودار اربیتال d اتم نیکل با اعمال پارامتر هابارد و بدون پارامتر هابارد برای فاز تتراگونال و مکعبی رسم شده است.

در محاسبه ی خواص یک ترکیب الکترون های غیرجایگزیده ی S و p به وسیله ی تقریب GGA و الکترون های جایگزیده ی d و f به وسیله ی پارامتر هابارد محاسبه می شود. با توجه به شکل ۷ مشاهده می شود که پارامتر هابارد نقش تأثیرگذاری در اربیتال d عناصر دارد. علاوه بر این در شکل ۸ چگالی ابر الکترونی این ترکیب در فاز ساختاری تتراگونال در صفحه ی (۱۰۰) با استفاده از تقریب GGA+U نشان داده شده است.

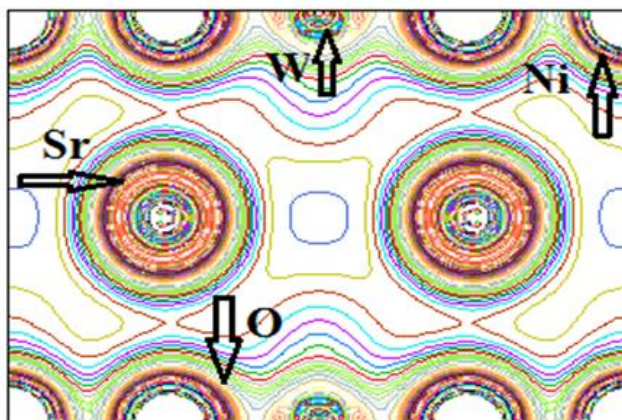
حالت اسپین بالا و سه الکترون در حالت اسپین پایین جایگاه های اربیتال d را پر می کنند قابل قبول است. با توجه به قله های نزدیک خط فرمی در شکل ۵ و مقایسه با شکل ۶ مشاهده می شود اتم اکسیژن و نیکل دارای بیشترین سهم در ایجاد شکاف انرژی هستند. با توجه به این که تنگستن در حالت غیرمغناطیسی در نظر گرفته شد، با اعمال پارامتر هابارد شاهد جابه جایی حالت های آن هستیم که این جابه جایی ناشی از تأثیر غیرمستقیم هیبرید شدن اربیتال 3d اتم نیکل با اربیتال 2p اتم اکسیژن است. علاوه بر این برای درک بهتر نقش پارامتر هابارد در افزایش شکاف انرژی، و تأثیر این پارامتر بر اربیتال d در شکل ۷ (الف) و (ب) به



شکل ۶- چگالی حالت های کلی و جزئی در فاز مکعبی برای مقدار $U=6$ الکترون ولت (الف) $Ni1:d$ ، (ب) $Ni2:d$ ، (پ) $W:d$ و (ت) $O:p$



شکل ۷- نقش پارامتر هابارد بر ارییتال d اتم نیکل در (الف) فاز تتراگونال و (ب) فاز مکعبی

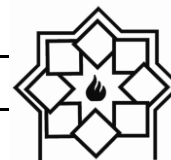


شکل ۸- نمایش دو بعدی چگالی ابر الکترونی در صفحه‌ی (۱۰۰) برای ساختار تتراگونال.

در نمایش دوبعدی چگالی ابرالکترونی در گوشه جای گرفته‌اند، اتم نیکل و اتم‌هایی که در کنار اتم نیکل قرار دارند اتم اکسیژن می‌باشند. اتم‌هایی که در مرکز هر ضلع واقع شده‌اند اتم‌های تنگستن می‌باشند. با توجه به الکترون‌گاتیوی این عناصر که برای نیکل ۱/۹۱ و برای اکسیژن ۳/۴۴ است، اختلاف الکترون‌گاتیوی ۱/۵۳ به دست می‌آید که نشان دهنده‌ی پیوند کووالانسی است و در مقایسه با شکل ۸ نیز در تطابق کامل است، زیرا تراکم خطوط اطراف اتم اکسیژن بیش‌تر از نیکل است. همچنین با توجه به الکترون‌گاتیوی استرانسیوم که ۰/۹۵ است، اختلاف

طبق مقیاس الکترون‌گاتیوی ارائه شده توسط پائولینگ هر چه اختلاف الکترون‌گاتیوی بین دو عنصر کم‌تر باشد (صفر تا ۱/۷) پیوند بیش‌تر از نوع کووالانسی است و اگر این اختلاف بزرگ باشد (۱/۷ تا ۳/۳) پیوند یونی است. تراکم زیاد الکترون بین اتم‌ها نشان‌دهنده‌ی قوی‌بودن پیوند و تراکم کم‌تر الکترون بین دو اتم نشان‌دهنده‌ی ضعیف بودن پیوند است.

با توجه به موقعیت اتم‌ها در شکل ۲ پایین‌ترین لایه انتخاب شد، که در نمایش دوبعدی صفحه‌ی رسم شده در شکل ۸ می‌باشد، در نتیجه برای ترکیب Sr_2NiWO_6 اتم‌هایی که



ریشه ی $\varepsilon_1(\omega)$ ، یا به بیان دیگر مقدار انرژی که به ازای آن کمیت $\varepsilon_1(\omega)$ صفر می گردد دارای مفهوم فیزیکی می باشد و در واقع شرط لازم برای پلاسمون های حجمی در ماده هستند ولی شرط کافی برای آن ها، وجود اتلاف انرژی است.

با توجه به شکل ۹ مشاهده می شود نمودار تابع دی الکتریک در هر دو فاز ساختاری کاملاً شبیه به هم است. سهم حقیقی تابع دی الکتریک ترکیب Sr_2NiWO_6 در انرژی ۵ الکترون ولت دارای یک کمینه است که در این انرژی باید سهم موهومی این تابع بیشینه شود، و همچنین در محدوده ی انرژی ۲۴ الکترون ولت نیز سهم حقیقی تابع دی الکتریک دارای یک کمینه می باشد که در محدوده ی این نقطه سهم موهومی این تابع بیشینه شده است.

در هر دو فاز همان گونه که مشاهده می شود سهم موهومی تقریباً تا انرژی ۲/۷ الکترون ولت به آرامی پیش می رود که ناشی از جذب فوتون های کم انرژی است که منجر به گذارهای درون نواری می شود، اما بعد از ۲/۷ الکترون ولت سهم موهومی به صورت ناگهانی افزایش می یابد که این امر بیانگر جذبی است که به دنبال آن گذارهای میان نواری رخ می دهد. همچنین بعد از انرژی ۲۷ الکترون ولت دارای تغییرات آرام است که ناشی از جذب فوتون های کم انرژی است و منجر به گذارهای درون نواری می شود.

شکاف اپتیکی با استفاده از سهم موهومی تابع دی الکتریک قابل محاسبه است، با توجه به سهم موهومی تابع دی الکتریک در شکل ۹ در فاز تتراگونال می توان مقدار ۲/۸ الکترون ولت برای شکاف انرژی اپتیکی و در فاز مکعبی نیز مقدار ۲/۷ الکترون ولت را تشخیص داد.

الکترونگاتیوی این اتم با اکسیژن ۲/۴۹ است که نشان دهنده ی پیوند یونی است. همچنین از شکل ۸ چنین بر می آید که میان دو اتم استرانسیوم و اکسیژن تراکم بار بسیاری وجود دارد که این تراکم زیاد نشانه ی پیوند یونی است، و با توجه به اختلاف الکترونگاتیوی دو اتم نتیجه ی درستی است. از آن جا که الکترونگاتیوی اکسیژن بیش تر از استرانسیوم است، الکترون های بیش تری را در پیوند به خود جذب می کند. پیوند میان سایر اتم های ترکیب نیز از نوع کووالانسی است.

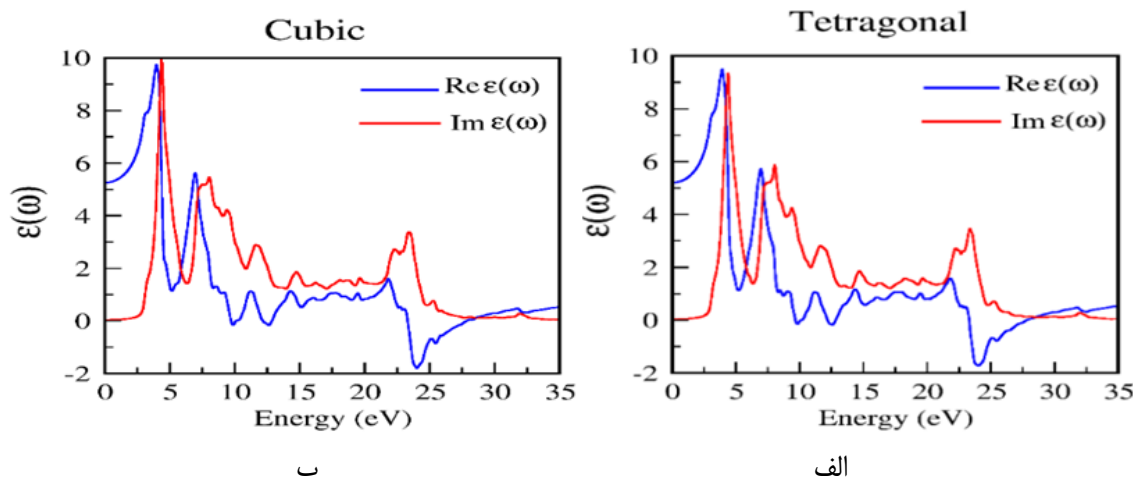
۳-۴- خواص اپتیکی

۳-۴-۱- تابع دی الکتریک

تابع دی الکتریک برای توصیف پاسخ بلور به میدان الکترومغناطیسی به کار می رود. و با استفاده از آن می توان ویژگی های اپتیکی ماده، رسانندگی الکتریکی و کاربردهای تکنولوژیکی بسیاری را تعیین کرد. یکی از مهم ترین کمیت های اپتیکی، تابع دی الکتریک مختلط است که با رابطه ی زیر تعریف می شود [۱۵]:

$$\varepsilon = \varepsilon_L + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2)$$

در این رابطه سهم حقیقی و سهم موهومی تابع دی الکتریک است، که داشتن هر دو سهم برای درک دقیق سایر توابع اپتیکی مانند ضریب شکست و ضریب خاموشی ضروری است. یکی از مهم ترین ثابت های اپتیکی تابع دی الکتریک مختلط است. این تابع نقطه شروع مناسبی برای دستیابی به سایر خواص اپتیکی است. سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ترکیب Sr_2NiWO_6 در فاز تتراگونال و مکعبی به ترتیب در شکل ۹ (الف) و (ب) نشان داده شده است.

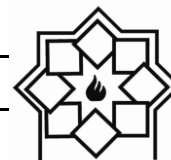


شکل ۹- نمودار تابع دی‌الکتریک ترکیب Sr_2NiWO_6 (الف) ساختار تتراگونال و (ب) ساختار مکعبی.

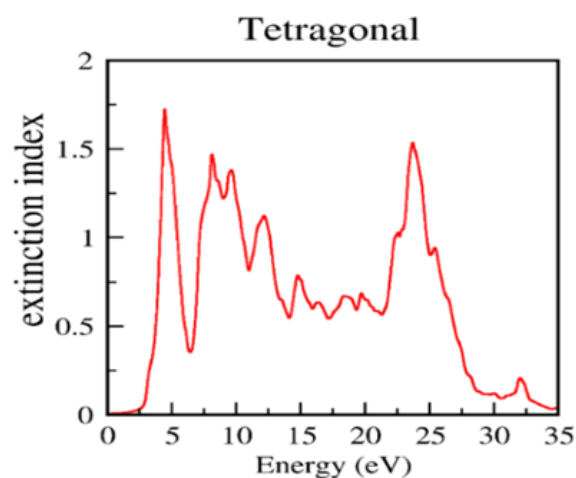
۳-۴-۲- ضریب شکست و ضریب خاموشی

ضریب شکست پارامتر فیزیکی مهمی است که وابسته به اثر متقابل میکروسکوپی اتمی است، ضریب خاموشی برای یک ماده نیز سنجشی از میزان جذب پرتو الکترومغناطیسی توسط آن ماده است. اگر پرتو الکترومغناطیسی به آسانی از داخل آن عبور کند، ماده ضریب خاموشی پایینی دارد. برعکس اگر پرتو به سختی درون ماده نفوذ کند، دارای ضریب خاموشی بالایی است. از طرف دیگر با توجه به مشابهت ضریب شکست و ضریب خاموشی در هر دو فاز، در ادامه این نمودارها برای یکی از فازها آورده شده است. نمودار ضریب شکست و ضریب خاموشی برای فاز تتراگونال در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است. مقدار ضریب شکست استاتیک بر طبق شکل ۱۰ برابر با مقدار $2/2$ می باشد که در بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک نیز ذکر گردیده است. با افزایش انرژی فوتون فرودی، ضریب شکست ابتدا تا انرژی در بازه‌ی شکاف انرژی دارای تغییرات بسیار محدود است اما بعد از محدوده‌ی شکاف انرژی با توجه به این که گذار الکترون‌ها به نوار رسانش آغاز می‌گردد سرعت

در توصیف این حالت می‌توان گفت با بررسی ویژگی اپتیکی یک ماده به دلیل این که حالت‌های اسپین بالا و پایین قابل تفکیک نمی‌باشند، حالت کلی ماده در نظر گرفته می‌شود. از مقایسه‌ی نمودارهای چگالی حالت‌های کلی با سهم موهومی تابع دی‌الکتریک، برای هر دو فاز ساختاری در حالت‌های اسپینی بالا و پایین برای ترکیب Sr_2NiWO_6 شکاف انرژی مشاهده شده است، و این نتیجه با نتیجه‌ی حاصل از خواص اپتیکی که در حالت کلی شکاف انرژی $2/7$ و $2/8$ الکترون‌ولت مشاهده شد سازگار است. همچنین در ناحیه‌ای که $\epsilon_1(\omega)$ منفی است، امواج منتشر نمی‌شوند و فرآیندهای جذب و اتلاف صورت می‌گیرد. با توجه به شکل ۹ و با بررسی $\epsilon_1(\omega)$ ، مشاهده می‌شود که در انرژی حدود 22 الکترون‌ولت سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک صفر می‌شود و می‌تواند یکی از انرژی‌های لازم برای پلاسمون حجمی است و به ازای موج الکترومغناطیس با انرژی بیش‌تر از 22 الکترون‌ولت موج در ترکیب انتشار نمی‌یابد اما با افزایش انرژی موج فرودی به ازای فوتون‌هایی با انرژی بزرگ‌تر از 25 الکترون‌ولت دوباره موج قادر به انتشار در ترکیب است.



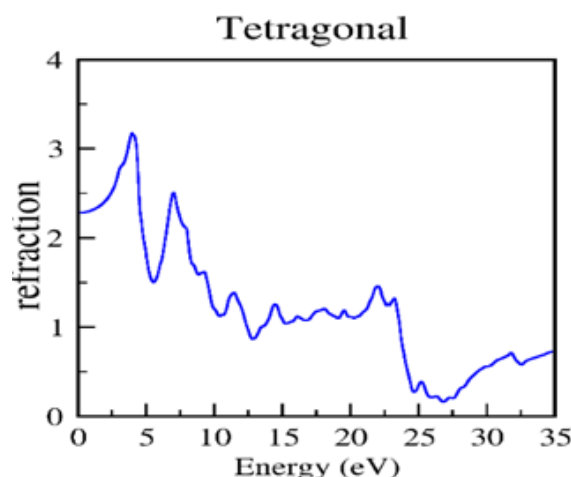
درون ترکیب است اما با افزایش انرژی فوتون های فرودی رفته رفته گذار آغاز می شود و عبور موج به سادگی قبل از آن نخواهد بود که این امر با افزایش ضریب خاموشی همراه است. تا در نهایت پس از انجام گذارهای اولیه تا قبل از انرژی حدود ۵ الکترون ولت، ضریب خاموشی کاهش می یابد.



شکل ۱۱- نمودار ضریب خاموشی ترکیب Sr_2NiWO_6 در فاز ساختاری تتراگونال.

با نگاهی گذرا به نمودارهای بالا در هر دو فاز ساختاری می توان به تشابه آنها با نتایج حاصل از تابع دی الکتریک پی برد، که ضریب شکست رفتاری مشابه با سهم حقیقی و ضریب خاموشی رفتاری مشابه با سهم موهومی تابع دی الکتریک از خود نشان می دهند. با توجه به نمودار سهم حقیقی تابع دی الکتریک برای ترکیب Sr_2NiWO_6 که در محدوده ی انرژی ۵ و ۲۴ الکترون ولت دارای کمینه بود، انتظار می رود که نمودار ضریب شکست در همین محدوده ی انرژی، دارای کمینه باشد، از طرفی نمودار مربوط به سهم موهومی تابع دی الکتریک در محدوده ی ۵ الکترون ولت

نور در ترکیب کاهش می یابد و به دنبال آن ضریب شکست ترکیب افزایش می یابد. با انجام گذارهای اولیه که انرژی آنها هم در ساختار نواری و هم در سهم موهومی تابع دی الکتریک نشان داده شد الکترون هایی که در لبه ی بالایی نوار ظرفیت قرار دارند گذار انجام می دهند و الکترون های بعدی که جایگزیدگی بیش تری در اتم دارند به انرژی های بالاتری برای گذار احتمالی خود نیاز دارند لذا میزان گذار الکترون ها کاهش یافته و سرعت نور در ترکیب افزایش می یابد و به دنبال آن ضریب شکست روند نزولی در پیش می گیرد تا این که در انرژی ۲۵ الکترون ولت سرعت نور در بلور با سرعت آن در خلأ برابری می کند.



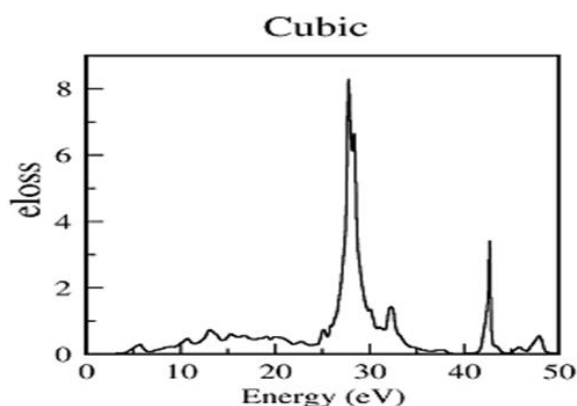
شکل ۱۰- نمودار ضریب شکست ترکیب Sr_2NiWO_6 در فاز ساختاری تتراگونال.

اگر ضریب خاموشی در یک بلور پایین باشد موج الکترومغناطیس به آسانی از آن عبور می کند. در نتیجه همان طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده است تا انرژی هایی در بازه ی شکاف انرژی که هنوز گذار الکترون ها آغاز نشده است موج الکترومغناطیسی قادر به عبور آسان تر از



$$EELS(\omega) = \text{Im} \left| \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right| = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (3)$$

این رابطه بیان می‌کند که تابع اتلاف انرژی با سهم موهومی تابع دی‌الکتریک نسبت عکس دارد؛ به این معنا که در بازه‌هایی که تابع اتلاف دارای قله است، سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مقادیر بسیار کوچکی دارند. در شکل ۱۲ نمودار تابع اتلاف برای ترکیب Sr_2NiWO_6 در فاز ساختاری مکعبی رسم شده است.



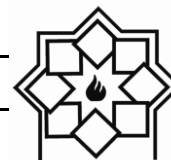
شکل ۱۲ - نمودار ضریب اتلاف ترکیب Sr_2NiWO_6 ساختار مکعبی.

با توجه به شکل ۱۲ انرژی پلاسمون حجمی برای ترکیب Sr_2NiWO_6 در هر دو فاز ساختاری ۲۷/۷۶ الکترون ولت است که این قله ی اصلی در نمودار افت، همان قله ی پلاسmoni است و ترکیب در بسامدهای بالاتر از آن به صورت شفاف رفتار می‌کند و با توجه به نمودارهای مربوط به سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک که نسبت عکس با نمودار تابع اتلاف دارند نیز در تطابق است چرا که نمودار سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک ترکیب Sr_2NiWO_6 بعد از ۲۷ الکترون ولت تقریباً هموار شده و مقدار بسیار کمی را نشان می‌دهد.

دارای یک بیشینه بود که با نمودار ضریب خاموشی در تطابق است. از طرفی در نقاطی که نمودار ضریب شکست دارای بیشینه است نمودار ضریب خاموشی کمینه می‌شود. جذر سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر منجر به ضریب شکست استاتیکی می‌شود [۱۵]، که با توجه به نمودارهای شکل ۹ در هر دو فاز ساختاری محل برخورد نمودار تابع دی‌الکتریک در سهم حقیقی با محور عمودی عدد ۵/۱ را نشان می‌دهد در نتیجه مقدار ۲/۲ برای ضریب شکست در هر دو فاز پیش‌بینی می‌شود که با نتیجه شکل ۱۰ در تطابق کامل است.

۳-۴-۳- تابع اتلاف انرژی

تابع اتلاف (EELS) انرژی یکی از کمیت‌های مهم برای بررسی خواص میکروسکوپی و ماکروسکوپی جامدات می‌باشد. این تابع متناسب با احتمال اتلاف انرژی E در واحد طول برای الکترون در حال عبور از محیط است. شاخص قله در نمودار تابع اتلاف انرژی به عنوان قله ی پلاسmoni شناخته می‌شود که بیانگر برانگیختگی‌های حجمی چگالی بار الکترون‌های در حال عبور است. در یک بلور امکان حضور چند قله ی پلاسmoni وجود دارد، مقدار بیشینه ی آن متناظر با پلاسمون حجمی است و بسامد منطبق با آن بسامد پلاسما نامیده می‌شود. وجود قله‌های پلاسmoni در این نقاط، چندان دور از انتظار نیست، زیرا در این نقاط سهم‌های موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک بسیار کوچک هستند، بنابراین در این انرژی‌ها منحنی‌های مربوط به تابع اتلاف انرژی الکترون با قله‌هایی مواجه خواهند شد. رابطه ی بین تابع دی‌الکتریک و تابع اتلاف انرژی به صورت زیر است [۱۶]:



۴- نتیجه گیری

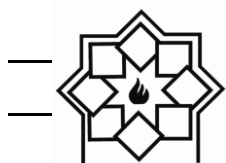
محاسبات ابتدا به ساکن، دوره ۶ ویژه نامۀ شماره ۲۸۲-۷۵، ۱۳۹۵.

- [5] D. Iwanaga, Y. Inaguma, M. Itoh, "Structure and Magnetic Properties of Sr_2NiAO_6 (A=W, Te)", Materials Research Bulletin, Vol.35, pp. 449-457, 2000.
- [6] B.J. Manoun, M. Igartua, P. Lazor, "High Temperature Raman spectroscopy studie of the phase transitions in Sr_2NiWO_6 and Sr_2MgWO_6 double perovskiteoxides", journal of Molecular structure, Vol. 971, pp. 18-22, 2010.
- [7] F. Zhao, Z. Yue, Z. Gui, L. Li, "Preparation, Characterization and Microwave Dielectric Properties of A_2BWO_6 (A=Sr, Ba; B=Cr, Ni, Zn) Double Perovskite Ceramics", Japanese Journal if Applied physics, Vol. 11, pp. 8066-8070, 2005.
- [8] S. Z. Tian, J. C. Zhao, C. D. Qiao, X. L. Ji and B. Z. Jiang, "Structure and properties of the ordered double perovskites Sr_2MWO_6 (M=Co, Ni) by sol-gel route", Materials Letter, Vol. 60, pp. 2747-2750, 2006.
- [9] C.G.F. Blum, A. Holcombe, M. Gellesch, M. I. Sturza, S. Rodan, R. Morrow, A. Maljuk, P. Woodward, P. Morris, A.U.B. Wolter, B. Büchner, S. Wurmehl, "Flux growth and characterization of Sr_2NiWO_6 single crystals", Journal of Crystal Growth, Vol. 421, pp. 39-44, 2015.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, H.D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, "An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Vienna, Austria, 2013.
- [11] F.D. Murnaghan, "Acad-sci", USA, pp. 30244-30256, 1994.
- [12] Y.P. Liu, H.R. Fuh, Y.K. Wang, "Expansion research on half-metallic materials in double perovskites of $\text{Sr}_2\text{BB'O}_6$ (B = Co, Cu, Ni; B' = Mo, W,

در این مقاله با استفاده از نرم افزار Wien2k و روش FP-LAPW خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی پروسکایت مضاعف Sr_2NiWO_6 در دو فاز ساختاری تتراگونال و مکعبی مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته و اعمال پارامتر هابارد به مقدار ۶ الکترون ولت انجام شد. ابتدا پارامترهای شبکه بهینه سازی و با نتایج دیگران مقایسه شد. نتایج حاصل از محاسبات شکاف انرژی نشان داد که در هر دو فاز ساختاری برای اسپین بالا و پایین شکاف انرژی وجود دارد که مطابق با نتایج تجربی ترکیب رفتار عایق از خود نشان داد. در بررسی ویژگی های اپتیکی ضمن محاسبه ی ضریب شکست استاتیک و مقایسه ی آن با سهم حقیقی تابع دی الکتریک نتایج قابل قبولی با چگالی حالت ها به دست آمد و شکاف اپتیکی در هر دو فاز ساختاری مشاهده شد.

مراجع

- [1] T. Hashemifar. A. Mokhtari. V. Soleymanian, "Electronic, Structural and Magnetic Properties of the Sr_2CoWO_6 Doubleperovskite Using GGA(+U)", J Supercond Nov Magn, Vol. 948, 016, pp. 3793-7, 2016.
- [2] A.H. Johnson, "Growth and Characterization of Double Perovskite Buffer Materials for Thin Film Applications", The Ohio State University, pp. 1-287, 2014.
- [3] S. Vasala, "M. Carppinen, $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ Perovskite", Progress in Solid State Chemistry, 2014.
- [۴] ط. هاشمی فروع. مختاری، بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیس پروسکایت مضاعف Sr_2NiWO_6 با استفاده از



- Tc, Re, BB0 =FeTc)", Computational Materials Science, Vol. 92, pp. 63–68, 2014.
- [13] T. Kumar Mandal and J. Gopalakrishnan, "New Route to Ordered Double Perovskites: Synthesis of Rock Salt Oxides, Li_4MWO_6 , and Their Transformation to Sr_2MWO_6 (M = Mg, Mn, Fe, Ni) via Metathesis", Chemistry of Materials, Vol. 17, pp. 2310-2316, 2005.
- [14] M. A. Omar, "Elementary solid state physics: principles and applications", Addison-Wesley, 1975.
- [15] G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, "Optical properties of solids", Proceedings of the International School of Physics, 1966.
- [16] M.P. Michael, "Condensed matter physics". John Wiley & Sons, 2010.

Calculation of Electronic, Structural and Optical Properties of Sr_2NiWO_6 in Two Phase by FP-LAPW Method

Salehi Hamdollah*, Mirsalari Raziye, AmiriPeyman

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

*salehi_h@scu.ac.ir

Abstract: In this paper, we investigate the structural, electronic and optical properties of tetragonal and cubic phase of Sr_2NiWO_6 . The calculations have been performed using the FP-LAPW method in the framework of perturbation density functional theory with GGA+U approximation by Wien2k package. In this research structural properties of Sr_2NiWO_6 such as lattice constants, bulk modulus and its derivative properties are investigated during structural calculations. The result of band structures show that there is bandgap 2.80 eV for tetragonal and 2.73 eV for cubic phase. The calculated are in good agreement with theoretical and experimental results.

Keywords: Double perovskites, density functional theory, bulk modul, bandstructure.

سنتز و شناسایی نانو ذرات بر پایه نیکل (Ni(OH)_2 , NiO , Ni)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مسیح دربندی^{*}، مهسا عین‌اللهی

آزمایشگاه تحقیقاتی نانو مواد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

* masih.darbandi@tabrizu.ac.ir

چکیده:

چکیده: در کار حاضر، ما یک روش سلوترمال^۱ ساده و مقرون به صرفه برای تهیه نانو ذرات Ni(OH)_2 ، NiO و Ni ایجاد کرده‌ایم. ابتدا نانو ذرات Ni(OH)_2 از طریق فرآیند سلوترمال سنتز شدند. سپس از نانو ذرات Ni(OH)_2 پیش‌سنتز شده به عنوان ماده اولیه برای تهیه نانو ذرات NiO و Ni با آنیل کردن در دماهای مختلف استفاده شد. آنالیز نانو ساختارهای به دست آمده توسط پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای ارزیابی تبلور، مورفولوژی، اندازه و ترکیب آن‌ها صورت گرفت. ما برای درک نقش عوامل مختلف به ویژه زمان و دمای کلسیناسیون در محصولات نهایی، واکنش‌های مختلفی را در چندین شرایط مختلف سنتز انجام داده‌ایم. نتایج نشان داد که بسته به شرایط سنتز امکان دستیابی به نانو ذرات مختلف بر پایه نیکل وجود خواهد داشت. نانو ذرات سنتز شده برای اولین بار برای تجزیه رنگ با استفاده از متیلن بلو^۲ (MB) به عنوان آلاینده مدل در $\text{pH} = 7$ و دمای اتاق در حضور نور UV مورد استفاده قرار گرفت. تست‌های سونوفوتوکاتالیست^۳ به منظور تخریب متیلن بلو (MB) بر روی محصولات به دست آمده نشان داد که NiO نسبت به سایر نانو ذرات سنتز شده دیگر در این پژوهش، اثربخشی بیش‌تری دارد. از آنجایی که در طی فرآیند سنتز از هیچ ماده شیمیایی سمی گران قیمت و پیچیده استفاده نشده است، نتایج این تحقیق می‌تواند از نظر علمی و صنعتی در تولید سایر نانومواد مورد توجه قرار گیرد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ دی ۱۳۹۹

پذیرش: ۰۵ اردیبهشت ۱۴۰۰

صفحه ۸۱ تا صفحه ۹۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

نانو ذرات بر پایه نیکل، سنتز، روش سلوترمال، شناسایی،

سونوفوتوکاتالیست

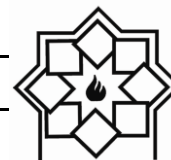
20.1001.1.23222352.1400.10.2.4.1

:DOR

^۱ Solvothermal

^۲ methylene blue

^۳ sonophotocatalytic



۱- مقدمه

امروزه سنتز نانومواد با اندازه‌ها، مورفولوژی‌ها و تخلخل‌های خاص مورد توجه کاربردهای علمی و صنعتی قرار گرفته است، زیرا خواص فیزیکی و شیمیایی نانومواد نه تنها به ترکیب شیمیایی آن‌ها بلکه به فاز، ساختار، تخلخل، بلورینگی، اندازه، توزیع اندازه و شکل آن‌ها بستگی دارد [۱، ۲].

در این راستا، تلاش‌های مختلفی برای ترکیب نانوذرات بر پایه نیکل با اشکال و اندازه‌های مختلف برای ارتقاء ویژگی‌های آن‌ها انجام شده است [۳-۵].

نانوذرات بر پایه نیکل قابلیت کاربرد در فرایندهای مختلف مانند سنجش گاز [۶، ۷]، تصفیه آب [۸]، عملکرد الکتروشیمیایی [۹]، باتری‌های قابل شارژ قلیایی [۱۰]، آهنربای دائمی [۱۱، ۱۲]، در تولید سیستم‌های ضبط و ذخیره‌سازی اطلاعات [۱۳]، فعالیت‌های ضد میکروبی [۱۴، ۱۵]، سیستم خنک‌کننده مغناطیسی کاربرد دارند [۱۶].

روش‌های متعددی برای ساخت نانوذرات بر پایه نیکل وجود دارد که در منابع گزارش شده است که از جهات مختلفی می‌توانند بر مورفولوژی و اندازه دانه محصول نهایی تأثیر بگذارند که شامل روش‌های متنوع از جمله روش‌های شیمیایی مرطوب [۱۷، ۱۸]، سلوترمال [۱۹، ۲۰]، رسوب دهی شیمیایی [۲۱، ۲۲]، تجزیه حرارتی [۲۳، ۲۴]، با کمک سورفاکتانت‌ها و قالب‌ها [۲۵، ۲۶] است. هر کدام از این روش‌ها فواید و معایب خود را دارند. یکی از معایب روش‌های ذکر شده، نیاز به مواد اولیه، زمان و عملیات پیچیده بیش‌تر می‌باشد. علاوه بر این، محصولات نهایی ممکن است با حذف سورفاکتانت یا قالب‌ها آلوده گردند.

در ابتدا نانوذرات $\text{Ni}(\text{OH})_2$ از طریق روش سولوترمال با

استفاده از پیش مواد معدنی سنتز شد. سپس سعی شد نانوذرات $\text{Ni}(\text{OH})_2$ سنتز شده به عنوان پیش‌ماده برای سنتز نانوذرات NiO و Ni استفاده گردد. به منظور دستیابی به نانوذرات Ni و NiO ، نانوذرات سنتز شده $\text{Ni}(\text{OH})_2$ تحت یک عملیات حرارتی ثانویه (کلکیناسیون) قرار گرفت. با آنالیز نانوساختارهای به‌دست آمده در هر مرحله، با پراش پودر اشعه ایکس XRD و همچنین بررسی مورفولوژی و اندازه نانوساختارها با میکروسکوپ (SEM)، شرایط مناسب برای به‌دست آوردن هر کدام از مواد بهینه گردید. به‌طور کلی، با یک روش سنتز سلوترمال، تنها با تغییر در شرایط واکنش، محصولات مختلفی از ترکیبات نیکل‌دار، از جمله هیدروکسید نیکل، نیکل، اکسید نیکل به‌دست آمد که هر یک می‌توانند کاربردهای متنوعی نشان دهند.

روند تصفیه فاضلاب یک چالش جدی فزاینده برای کل جهان است. [۲۷] به همین دلیل، تصفیه ماهرانه فاضلاب توجه عمده محققان را برای حل این مسئله جلب کرده است. [۲۸] روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌های رنگی از فاضلاب از جمله تخریب فوتوکاتالیستی [۲۷، ۲۸، ۲۹]، جذب، انعقاد/لخته‌شدن، [۳۰] فرآیندهای پیشرفته اکسیداسیون، [۳۱] ازن‌سازی، [۳۲] فیلتراسیون غشایی [۳۳] و عملیات‌های بیولوژیکی توسعه یافته و استفاده شده است. در این میان، تخریب فوتوکاتالیستی به عنوان محبوب‌ترین فرایند تصفیه در محلول آبی با مزایای بهره‌وری بالا و عملکرد ساده شناخته شده است. در دو دهه گذشته توجه زیادی به تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی توسط اکسید نیمه‌رسانا مانند TiO_2 ، ZnO ، NiO ، Cu_2O ، SnO_2 و In_2O_3 به دلیل کارایی بالای فوتوکاتالیزوری، کم هزینه



۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

در این سنتز از نیکل استات چهارآبه^۲ (محصول کارخانه مرک^۳) به عنوان پیش ماده نیکل، آب مقطر و اولئیک اسید^۴ به عنوان حلال و لیگاند استفاده شده است.

برای سنتز از یک اتوکلاو از جنس فولاد زنگ‌نزن، با یک آستر تفلونی (با قابلیت تحمل حرارتی تا ۲۵۰ درجه سانتی گراد) استفاده شد. به منظور مشخصه‌یابی از طریق پراش اشعه ایکس، از دستگاه Philips PW1730 با طول موج ۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم و زوایای براگ بین ۱۰ تا ۸۰ درجه استفاده شد.

در این پژوهش، از این آنالیز برای بررسی فازهای ماده سنتز شده و خلوص آن و نیز محاسبه‌ی اندازه بلوری ذرات از معادله شرر [۳۶] استفاده شده است که به صورت معادله ۱ می‌باشد:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

λ طول موج $\text{CuK}\alpha$ مربوط به دستگاه و معمولاً برابر با ۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم است. K فاکتور شکل می‌باشد که معمولاً عددی نزدیک به ۰/۹ بجای آن گذاشته می‌شود. β پهنای پیک در نصف ارتفاع یا همان FWHM که باید برحسب رادیان در فرمول جایگزاری شود. θ زاویه حاصله از مقادیر 2θ منطبق با قله بیشینه در الگوی پراش XRD است. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت

بودن و سمیت کم، پایداری فیزیکی و شیمیایی بالا، جذب شده است. به خصوص، توانایی قوی در تجزیه کامل آلایندہ های آلی به گونه‌های بی‌ضرر قابل توجه می‌باشد [۳۴].

تابش التراسونیک^۱ یکی دیگر از روش‌های مورد استفاده در گندزدایی آب می‌باشد. تحقیقات نشان می‌دهد که با سونولیز مولکول‌های آب، رادیکال‌های هیدروکسیل و سایر اکسیدان ها تولید می‌شود [۳۵].

به منظور استفاده موثر از نانوذرات در گندزدایی، استفاده از استراتژی ترکیبی ارزش دارد. مارکوویس و همکاران دریافتند که استفاده از سونوفوتوکاتالیز اثر تخریب بالاتری در مقایسه با سونولیز و کاتالیز به تنهایی دارد [۳۵].

با توجه به موارد ذکر شده در بالا در این کار، ما برای اولین بار اثر سونوفوتوکاتالیست نانوذرات NiO و Ni(OH)_2 را برای تخریب آلایندہ آلی متیلن بلو (MB) بررسی کردیم. با این وجود یک روش بهینه که بر اساس آن بتوان نانوذرات نیکل با ترکیب شیمیایی متفاوت (هیدروکسید، اکسید، فلز خالص) صرفاً بر پایه تغییر در پارامترها در سنتز به دست آورد در منابع گزارش نشده است. با این وجود و علیرغم همه تلاش‌های صورت گرفته به نظر می‌رسد جای کار بیشتری در این زمینه وجود داشته باشد.

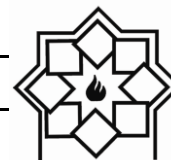
در این مقاله سعی شده است با استفاده از شیمی محلول، که یک روش کم‌هزینه و ساده می‌باشد، نانوذرات بر پایه نیکل با ساختار متبلور خوب، ترکیب و سایز کنترل شده و یکپارچه تهیه شود. در کار حاضر ما یک روش سلوترمال ساده برای تهیه نانوذرات NiO ، Ni(OH)_2 و Ni ارائه نموده‌ایم.

^۲Nickel acetate tetrahydrate

^۳Merck

^۴Oleic acid

^۱Ultrasonic



۵ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و مجدداً به مدت نیم ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده شد، تا محلول همگن شود. سنتز در اتوکلاو با دماهای ۲۵۰ تا ۲۹۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۱۰ ساعت صورت گرفت.

بعد از فرآیند سنتز، محلولی دوفازی متشکل از فاز آبی و فاز روغنی به دست آمد. پس از چند مرحله شستشو با استفاده از حلال های استون، اتانول، پروپانول و بوتانول، به منظور حذف اولئیک اسید و مواد اضافی، نمونه ها داخل خشک کن با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت خشک شدند.

۲-۲-۲-۲- کلسیناسیون برای به دست آوردن سایر نانوذرات

پودرهای هیدروکسید نیکل به دست آمده جهت کلسینه شدن، داخل کوره قرار گرفتند و نمونه ها پس از حرارت دهی، به رنگ مشکی تغییر رنگ دادند. رنگ و ظاهر نانو پودرهای به دست آمده، قبل و بعد از کلسیناسیون، در شکل ۱ قابل مشاهده است.

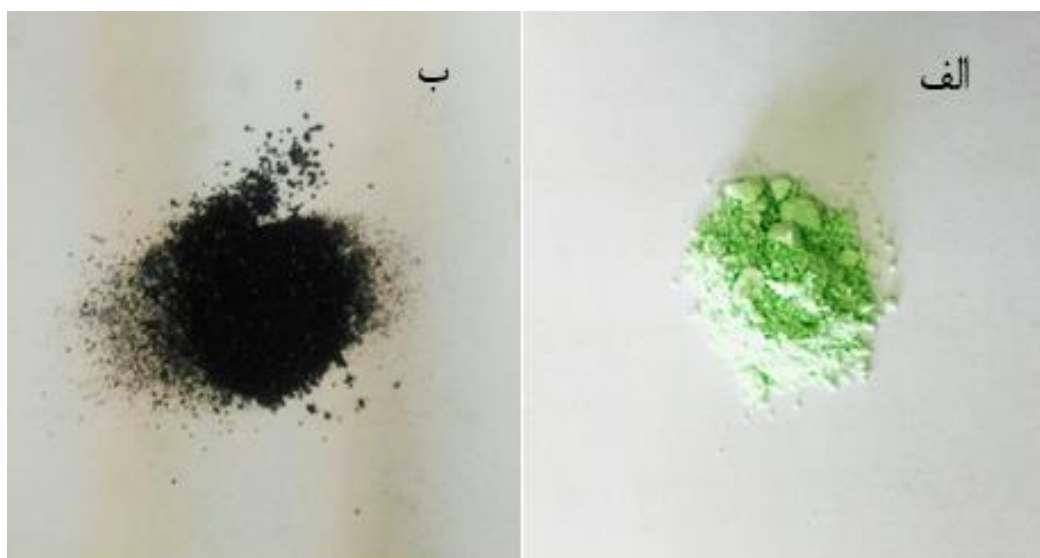
Zeiss با مدل LEO 1530 برای بررسی مورفولوژی نانوذرات استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات سنتز شده تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM با دستگاه Philips CM20 ثبت شد.

۲-۲-۲- روش آزمایش

سنتز با استفاده از اولئیک اسید به عنوان حلال و لیگاند، و نیکل استات چهارآبه به عنوان پیش ماده معدنی، در دو مرحله سنتز هیدروکسید نیکل و سپس کلسیناسیون برای دستیابی به اکسید نیکل و نیز ترکیباتی از نیکل و اکسید نیکل با نسبت های مختلف انجام گرفت.

۲-۲-۱- سنتز هیدروکسید نیکل

در ابتدا ۲/۴۸ گرم نیکل استات چهار آبه به عنوان پیش ماده ی نیکل، به ۳۵ میلی لیتر اولئیک اسید اضافه شد و به مدت نیم ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس



شکل ۱- نانوذرات (الف) قبل و (ب) بعد از کلسیناسیون

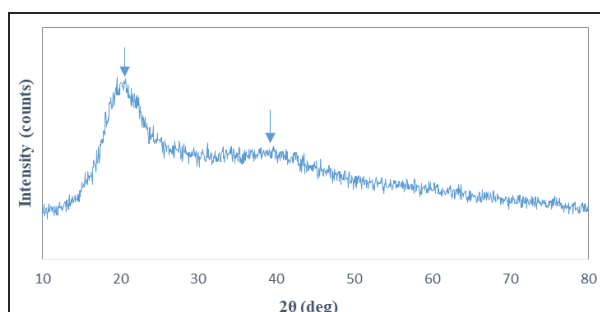


دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu برای بررسی میزان عبور نور و تخریب رنگدانه استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی سنتز هیدروکسید نیکل

در شکل ۲ الگوی پراش XRD نمونه سنتز شده به روش سلوترمال در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و قبل از عملیات حرارتی ثانویه نشان داده شده است.



شکل ۲- الگوی XRD نمونه سنتز شده سلوترمال قبل از عملیات حرارتی ثانویه

الگوی پراش XRD نمونه سنتز شده، تشکیل هیدروکسید نیکل را در این مرحله مشخص کرد. همان‌طوریکه در تصویر مشخص است، دو قله قابل مشاهده است که مربوط

تشکیل فازهای نانوذرات و ویژگی‌های ساختاری آن‌ها به شدت وابسته به درجه حرارت کلسیناسیون است. لذا نانوذرات سنتز شده، در دماهای مختلف ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شدند (با شیب دمایی ۳ درجه سانتی‌گراد در دقیقه). علاوه بر درجه حرارت، مدت زمان حرارت‌دهی نیز از عوامل تاثیرگذار می‌باشد. کوره در دمای بهینه شده ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم و در مدت زمان‌های مختلف ۱، ۲ و ۴ ساعت نمونه از کوره خارج و بررسی شد.

مراحل سنتز و مشخصه‌یابی نانو ذرات مختلف در شماتیک زیر نمایش داده شده است.

۳-۲-۲- آزمایش سونوفوتوکاتالیستی

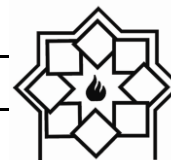
۲۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی متیلن بلو (MB) با غلظت ۲۰ ppm تهیه و نانوذرات کاتالیست سنتز شده، به آن اضافه شد. پس از نیم ساعت هم‌خوردن در تاریکی به منظور رسیدن به تعادل جذب و دفع سطحی، بلافاصله داخل جعبه UV تحت تابش نور و همزمان تحت پروب التراسوند^۱ با هورن^۲ تیتانیومی به قطر ۱۴ میلی‌متر و قدرت ۱۲۰ W قرار داده شد. به مدت ۶۰ دقیقه نمونه‌برداری کرده و پس از سانتریفیوژ تست انجام شد.

مخلوط پیش‌ماده‌ها	انتقال به اتوکلاو ۲۵۰°C-۱۰h	کلسیناسیون	مشخصه‌یابی	تست سونوفوتوکاتالیستی
----------------------	--------------------------------	------------	------------	--------------------------

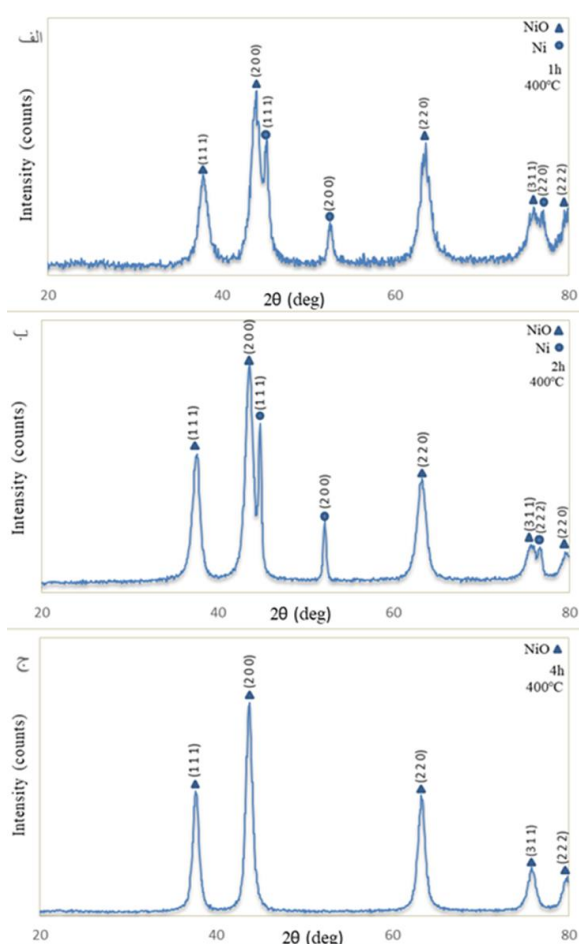
شماتیک ۱: مراحل سنتز و مشخصه‌یابی نانو ذرات مختلف

^۱ultrasound probe

^۲Horn



دار انجام شد. طیف XRD برای سه نمونه ی کلسینه شده در دمای ثابت ۴۰۰ درجه سانتی گراد در زمان های مختلف، در شکل ۴ مقایسه شده است. با توجه به اینکه فرایند حرارت دهی در دماهای بالاتری نسبت به شکل ۳ صورت گرفته است لذا ظاهر نتایج متفاوت تر می باشد، بدین صورت که تغییر فاز صورت گرفته و همچنین خاصیت بلورینگی بهتر شده است.

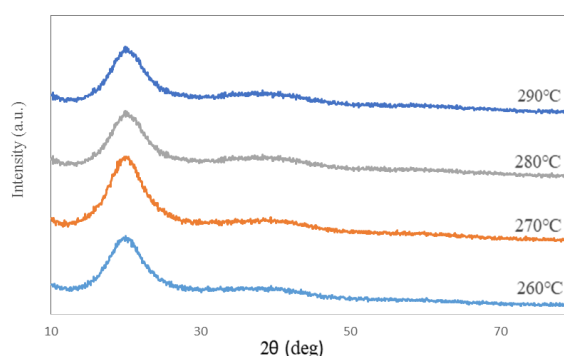


شکل ۴- تاثیر زمان کلسیناسیون با دمای یکسان ۴۰۰

درجه سانتی گراد، در مدت زمان های مختلف، الف) ۱ ساعت، ب) ۲ ساعت، ج) ۴ ساعت حرارت دهی

به نانوذرات هیدروکسید نیکل می باشد. لازم به ذکر است که چون سنتز در دمای پایین صورت گرفته است قله ها بصورت دامنه دار و پهن می باشد که البته با عملیات حرارتی بعدی بهتر خواهد شد.

برای تعیین دقیق تر واکنش تشکیل هیدروکسید، با شرایط یکسان واکنش، دمای کوره ۲۶۰، ۲۷۰، ۲۸۰ و ۲۹۰ درجه سانتی گراد تنظیم شد و نتایج حاصل از XRD، طبق شکل ۳، نشان داد که از ۲۶۰ تا ۲۹۰ درجه سانتی گراد نیز محصول واکنش هیدروکسید نیکل می باشد.

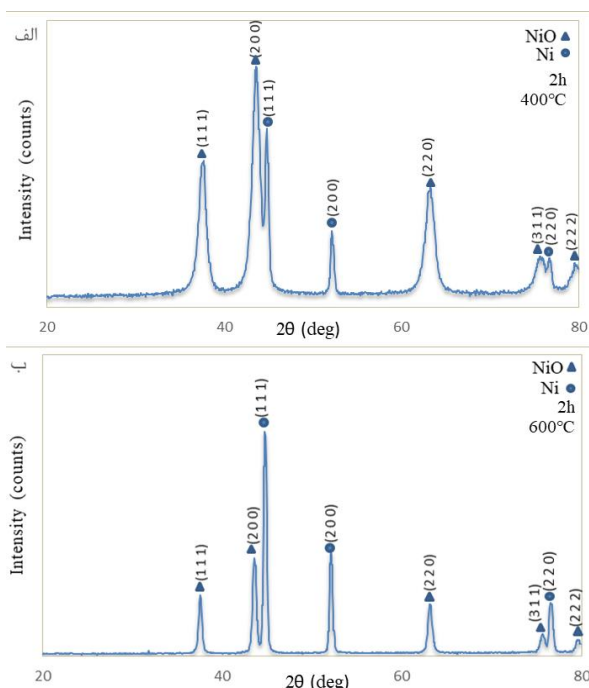


شکل ۳- الگوی XRD نانوذرات سنتز شده در ۴ دمای مختلف قبل از عملیات حرارتی ثانویه

همانطوریکه در شکل ۳ مشخص است قله اصلی مربوط به نانو ذرات $\text{Ni}(\text{OH})_2$ قابل مشاهده است که با افزایش دما این قله تیزتر و قابل مشاهده شده است یعنی اینکه افزایش دما باعث بهتر شدن خاصیت بلورینگی محصول نهایی گردیده است.

۳-۲- بررسی عوامل موثر کلسیناسیون بر محصول

در ادامه حرارت دهی ثانویه در دماها و مدت زمان های مختلف برای تکمیل واکنش تبدیل به سایر ترکیبات نیکل



شکل ۵- تاثیر دمای کلسیناسیون با زمان یکسان ۲ ساعت در دماهای مختلف، (الف) ۴۰۰، (ب) ۶۰۰ درجه سانتی گراد

جدول ۱- مقایسه زمان و دمای کلسیناسیون و محصولات واکنش

کد نمونه	دمای کلسیناسیون (°C)	زمان کلسیناسیون (h)	محصول واکنش
250	—	—	Ni(OH) ₂
400-1	۴۰۰°C	۱h	NiO + Ni
400-2	۴۰۰°C	۲h	NiO + Ni
400-4	۴۰۰°C	۴h	NiO
600-2	۶۰۰°C	۲h	NiO + Ni

طبق معادله شرر، اندازه بلوری نانوذرات به دست آمده برای نمونه ۴۰۰-۱ معادل ۷/۵۲ نانومتر، نمونه ۴۰۰-۲ معادل ۹/۹۷ نانومتر و برای نمونه ۴۰۰-۴ معادل ۱۲/۴ نانومتر به

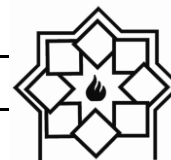
از بین نانوذرات کلسینه شده، الگوی پراش XRD خالص ترین نانوذرات اکسید نیکل مربوط به کلسیناسیون ۴۰۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۴ ساعت می باشد که در شکل ۴، (ج) مشخص است.

این طیف ساختار بلور را با پنج پیک نشان می دهد. پیک های مشخص شده در زوایای ۳۷/۴، ۴۳/۴۵، ۶۲/۹۵، ۷۶/۶۵، ۷۹/۶۵ درجه به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱ ۱ ۱)، (۲ ۰ ۰)، (۲ ۲ ۰)، (۳ ۱ ۱)، (۲ ۲ ۲) می باشد، که تشکیل فاز خالص نانوذرات اکسید نیکل مکعبی را نشان می دهد. به علاوه پیکی برای ناخالصی هایی از قبیل Ni، α -Ni(OH)₂ و β -Ni(OH)₂ یا فازهای دیگر در طیف مشاهده نشد. لازم به ذکر است که فقط تا حدی در مورد فازهای بلوری می توانیم مطمئن باشیم. اطمینان در خصوص عدم وجود هر ناخالصی یا فاز دیگری، با روش هایی تکمیلی، مثلاً آنالیزهای عنصری، به دست می آید.

در مرحله بعد، برای بررسی تاثیر دمای کلسیناسیون بر واکنش، الگوی پراش XRD نمونه کلسینه شده در ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت، با نمونه ای که در ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شده، در شکل ۵، مقایسه شده است.

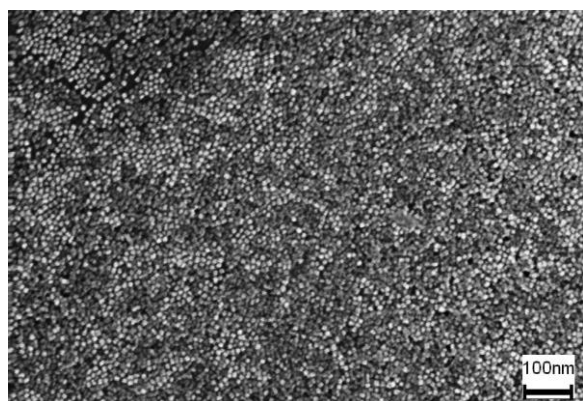
همانطوریکه از شکل مشخص است با افزایش دمای حرارت دهی از ۴۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی گراد پهنای پیک ها کم تر شده است (بلورینگی افزایش یافته است)، همچنین شدت پیک های Ni نسبت به NiO بیش تر شده است یعنی مقدار Ni نسبت به NiO در محصول نهایی افزایش یافته است.

مواد مختلفی که در دما و زمان های کلسیناسیون مختلف به دست آمد، در جدول ۱ زیر آمده است.



در شرایط کلسیناسیون ۲ ساعت در ۶۰۰ درجه سانتی گراد، نسبت اکسید نیکل به نیکل کمتر از ۲/۱ شد و دارای پیک های تیز است، شدت قله های مربوط به فاز اکسید نیکل به صورت کاملاً محسوس کاهش یافته و قله های مربوط به فاز نیکل بیش تر شده است.

برای بررسی مرفولوژی و ساختار نانو ذرات سنتز شده، نانوذرات NiO توسط SEM بررسی گردید (شکل ۶) در تصویر SEM که در شکل ۶ نشان داده شده است، نانوذرات نسبتاً یکنواختی مشاهده می شود. کلوخه شدن برخی ذرات نانوکریستال می تواند به ابعاد بسیار کوچک آن ها با انرژی بالای سطحی نسبت داده شود.



شکل ۶- تصویر SEM از نانوذرات NiO

شکل ۷ تصاویر TEM نانو ذرات NiO را با بزرگنمایی های متفاوت را نشان می دهد. برای حل مشکل کلوخه ای شدن نانو ذرات از گرید Carbon/Formvar برای تصویربرداری در TEM استفاده گردید. همانطوریکه در تصاویر مشخص است نانوذرات هم اندازه می باشند و پراکندگی اندازه آن ها زیاد نیست. پراکندگی اندازه نانو ذرات از روی نتایج TEM محاسبه گردید که حدود ۱۱,۷ نانومتر می باشد.

دست آمد. به این ترتیب اثر زمان و دمای کلسیناسیون بر اندازه بلورک نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اطلاعات به دست آمده از محاسبه اندازه بلورک نانوذرات سنتز شده، مشاهده شد که اندازه بلورک ها با افزایش زمان کلسیناسیون افزایش پیدا کرده است. پس هرچه زمان بیش تری کلسینه شده، بلورک ها رشد بیشتری پیدا کرده اند. اندازه بلورک نانوذرات علاوه بر زمان کلسیناسیون، به دمای کلسیناسیون نیز وابسته است و با افزایش دمای کلسیناسیون افزایش یافته است. بنابراین دما و زمان کلسیناسیون نقش مهمی در کنترل اندازه ذرات دارد که به تغییرات خصوصیات ساختاری و نواری نانوذرات NiO و Ni کمک می کند [۳۷].

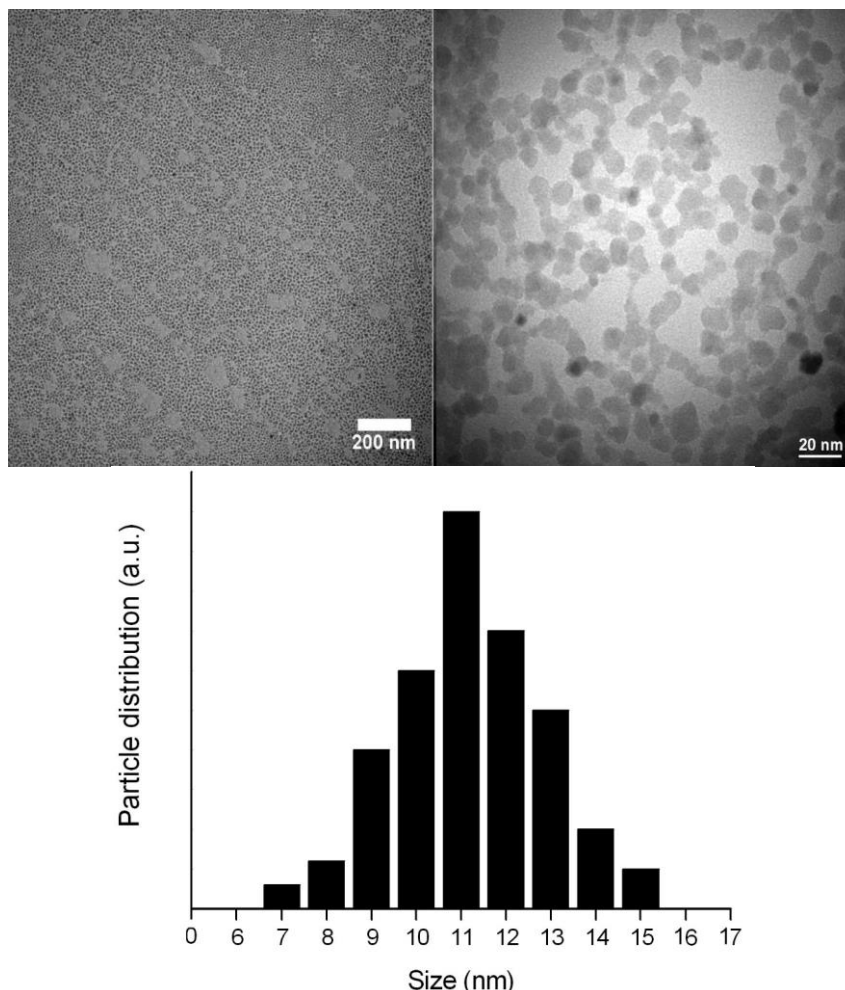
با بررسی الگوی XRD نمونه ها در دمای کلسیناسیون ۴۰۰ درجه سانتی گراد، در یک ساعت ابتدایی، مخلوطی از نانوذرات اکسید نیکل و نیکل با نسبت ۲/۳ به دست آمد. در ساعت دوم کلسیناسیون نیز همین نسبت حفظ شد. با این تفاوت که با افزایش زمان کلسیناسیون از ۱ ساعت به ۲ ساعت، شاهد از بین رفتن میکروپراش ها بودیم، که حضورشان به دلیل وجود نقص های داخلی و ساختاری در ماده است [۳۸، ۳۹]. می توان نتیجه گرفت که نقص های داخلی و ساختاری با افزایش دما تا حدی از بین رفته اند. به دلیل اینکه غلظت نقص ها تحت تاثیر آنیل گرمایی، با افزایش دما کاهش می یابد [۳۷، ۴۰].

با بهینه کردن شرایط کلسیناسیون، به مدت ۴ ساعت کلسیناسیون در ۴۰۰ درجه سانتی گراد، پس از بررسی الگوی XRD نمونه، مشاهده شد که نانوذرات خالص اکسید نیکل حاصل می شود، قله های مربوط به فاز نیکل کامل از بین رفته و تنها فاز اکسید نیکل باقیمانده است.

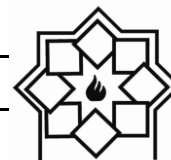


سونولیز به عنوان فرآیند اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه فاضلاب آلوده، یک روش دوستدار محیط زیست است. این پدیده شامل هسته‌زایی، رشد و فروپاشی میکرو حباب‌های گاز در محیط مایع تحت امواج اولتراسونیک است [۴۲]. در طول تشکیل حباب‌ها و مراحل فروپاشی، با تشکیل رادیکال‌های آزاد به عبارتی گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر می‌توانند به سرعت مولکول‌های رنگ موجود در پساب‌های صنعتی را اکسید کنند. آلاینده‌های آلی به مواد کوچک‌تر و کم‌مضرتر تبدیل می‌شوند [۴۳].

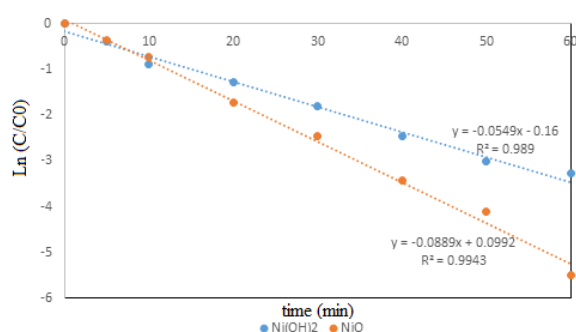
در این مطالعه، عملکرد فوتوکاتالیستی محصولات سنتز شده با تجزیه نوری ماده آلی متیلن بلو (MB)، یک آلاینده معمولی در صنعت نساجی، تحت اشعه ماورا بنفش و در حضور امواج التراسوند در $\text{pH}=7$ ارزیابی شد. ترکیبات NiO به دلیل فعالیت فوتوکاتالیستی خوب، کم‌هزینه و غیرسمی بودن، در کارهای مختلف تحقیقاتی توجه زیادی را در مورد تخریب آلاینده‌ها تحت تابش نور جلب کرده است [۴۱].



شکل ۷- تصاویر TEM از نانوذرات NiO سلوترمال با بزرگ‌نمایی متفاوت (بالا) و پراکندگی اندازه نانوذرات (پایین)



زمان t و 0 دقیقه می باشد. ثابت سرعت (k) یک واکنش شبه مرتبه اول را می توان با معادله $\ln(C_t/C_0) = -kt$ محاسبه کرد، شیب خط مستقیم ثابت سرعت واکنش خواهد بود (برحسب min^{-1} به عنوان واحد). ثابت سرعت متناظر NiO و Ni(OH)₂ به ترتیب 0.089 و 0.054 به دست آمد. با توجه به مقادیر به دست آمده مشخص است که نانو ذرات NiO نسبت به Ni(OH)₂ کارایی بهتری داشته به طوریکه سرعت آن حدود 1.6 برابر بیش تر می باشد.



شکل ۸- نمودار تخریب سونوفوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط نانوذرات NiO و Ni(OH)₂ خط چین ها نشان دهنده رگرسیون خطی بین نقاط به دست آمده در آزمایش است.

۴- نتیجه گیری

در کار حاضر ما یک روش سلوترمال ساده برای تهیه نانوذرات NiO، Ni(OH)₂ و Ni بدون استفاده از مواد شیمیایی سمی ارائه نمودیم. سنتز در دو مرحله انجام شد. به این ترتیب در ابتدا نانوذرات Ni(OH)₂ در شرایط بهینه به دست آمد و سپس با کلسیناسیون، واکنش تشکیل اکسید نیکل و نیکل کامل شد. عملیات حرارت دهی ثانویه سبب بهتر شدن بلورینگی نانوذرات شد. برای به دست آوردن شرایط مناسب

سونوکاتالیز به تنهایی برای اکسیداسیون رنگ ها در پساب های صنعتی به مصرف زیاد انرژی و زمان تخریب زیاد نیاز دارد، پس کاربرد مستقیم آن در مقیاس بزرگ دشوار است. برای حل این مشکلات، سونوفوتوکاتالیز (سونوکاتالیز + فوتوکاتالیز) می تواند یک استراتژی امیدوارکننده برای فرایند تصفیه آب باشد [۴۱، ۴۴].

نمودار تخریب سونوفوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط نانوذرات سنتز شده NiO (نمونه با کد ۴۰-۴۰) و Ni(OH)₂ (نمونه با کد ۲۵۰) در شکل ۸ نشان داده شده است. جذب مشخصه MB در 664 نانومتر با افزایش زمان قرار گرفتن در معرض نور UV و التراسوند به سرعت کاهش می یابد و پس از 60 دقیقه کاملاً ناپدید می شود. درصد تخریب رنگدانه در 30 دقیقه برای فوتوکاتالیست NiO و Ni(OH)₂ به ترتیب 91.4 درصد و 83.6 درصد با استفاده از فرمول زیر به دست آمد.

$$\% \text{ degradation} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100 \quad (2)$$

که در آن، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و مقدار رنگ پس از عملیات سونوفوتوکاتالیستی برحسب میلی گرم بر لیتر است. غلظت اولیه همان مقداری است که در ابتدا استفاده شده است و غلظت زمان t از طریق جذب نور و قانون بیر-لامبرت^۱ محاسبه شده است.

واضح است که سینتیک واکنش تجزیه MB شبه مرتبه اول است زیرا یک رابطه عالی خطی بین تغییرات $\ln(C/C_0)$ و زمان تابش وجود دارد.

($R^2 > 0.98$) که در آن C_0 و C_t غلظت MB در محلول در

^۱ Beer- Lambert law



- batteries", Dalton Transactions, vol.47.32, pp.11166-11175, 2018.
- [4] Yasin, Ghulam, et al. "Synthesis of spheres- like Ni/graphene nanocomposite as an efficient anti-corrosive coating; effect of graphene content on its morphology and mechanical properties", Journal of Alloys and Compounds, vol.755, pp.79-88, 2018.
- [5] Gaur, Anand PS, et al. "Morphologically tailored nano-structured MoS₂ catalysts via introduction of Ni and Co ions for enhanced HER activity", Applied Surface Science, vol.516, pp.146094, 2020.
- [6] Bagheri, Sara, et al. "Hydrogen-Sensing Characterization of Pd-Doped CuO Nanoparticles; Synthesized by Solvothermal method.", 2014.
- [7] Vinichenko, Y. P., and E. N. Sidorova. "Synthesis and characterization of nickel hydroxide nanoparticles obtained by chemical deposition method under different precipitation conditions", Journal of Physics: Conference Series, vol.741, No.1.IOP Publishing, 2016.
- [8] Zhao, Junfeng, et al. "A facile homogeneous precipitation synthesis of NiO nanosheets and their applications in water treatment", Applied Surface Science, vol.337, pp.111-117, 2015.
- [9] Wu, Yuansheng, et al. "Self-assembled three-dimension flower-like nickel hydroxide synthesis with one-pot hydrothermal method for electrochemical applications", Materials Letters, vol.264, pp.127358, 2020.
- [10] Wang, Lanlan, et al. "Free-standing, flexible β -Ni (OH)₂/ electrochemically-exfoliated graphene film electrode for efficient oxygen evolution", Applied Surface Science, vol.433, pp.88-93, 2018.
- [11] Nielsch, K., et al. "Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays", Applied Physics Letters, vol.79.9, pp.1360-1362, 2001.

کلسیناسیون و محصولات حاصل، عملیات کلسیناسیون در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های مختلف ۱، ۲ و ۴ ساعت بررسی شد. بنابراین، با یک روش سنتز سلوترمال، تنها با تغییر در دما و زمان کلسیناسیون، محصولات مختلفی از ترکیبات نیکل‌دار، از جمله هیدروکسید نیکل، اکسید نیکل و نیکل به‌دست آمد که هر یک می‌توانند کاربردهای متنوعی داشته باشند.

در این کار، برای اولین بار، ما یک روش سونوفوتوکاتالیستی سازگار با محیط زیست و کارآمد را با پتانسیل کاربرد برای تصفیه موثر آب‌های آلوده از رنگ صنعتی با استفاده از نانوذرات NiO کشف و با موفقیت انجام دادیم. حذف کامل آلاینده‌ها در کم‌ترین زمان با فرآیند سونوفوتوکاتالیستی انجام شد.

تشکر و قدردانی

تصاویر TEM توسط گروه پروفیسور فارله از دانشگاه دویسبورگ-اسن آلمان^۱ فرم شده است. بدینوسیله نویسندگان این مقاله، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1] Cao, G., "synthesis, properties & applications, Imperial College Press", Nanostructures & nanomaterials, 2004.
- [2] Wu, Juntao, et al. "Preparation, morphology and properties of nano-sized Al₂O₃/polyimide hybrid films", European polymer journal, vol.41.1, pp.73-81, 2005.
- [3] Chen, Sheng, et al. "Rice-shaped porous ZnMn₂ O₄ microparticles as advanced anode materials for lithium-ion

^۱ Prof. Farle, Duisburg-Essen University, Germany



- electrode material for asymmetric supercabbattery", *Journal of Alloys and Compounds*, vol.822, pp.153581, 2020.
- [22] Tang, Shaochun, et al. "Facile and rapid synthesis of nickel nanowires and their magnetic properties", *Journal of Nanoparticle Research*, vol.13.12, pp.7085-7094, 2011.
- [23] Khan, Aslam, et al. "Effect of Bi contents on key physical properties of NiO NPs synthesized by flash combustion process and their cytotoxicity studies for biomedical applications", *Ceramics International*, vol.46.12, pp.19691-19700, 2020.
- [24] Kalam, Abul, et al. "Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by thermal decomposition of nickel linoleate and their optical properties", *Materials characterization*, vol.68, pp.77-81, 2012.
- [25] Bao, Jianchun, et al. "Template synthesis of an array of nickel nanotubules and its magnetic behavior", *Advanced Materials*, vol.13.21, pp.1631-1633, 2001.
- [26] Thema, F. T., et al. "Single phase Bunsenite NiO nanoparticles green synthesis by *Agathosma betulina* natural extract", *Journal of alloys and compounds*, vol.657, pp.655-661, 2016.
- [27] Maniammal, K., G. Madhu, and V. Biju. "Nanostructured mesoporous NiO as an efficient photocatalyst for degradation of methylene blue: structure, properties and performance", *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol.16, pp.266-275, 2018.
- [28] Sabouri, Zahra, et al. "Plant-based synthesis of NiO nanoparticles using *salvia macrosiphon* Boiss extract and examination of their water treatment", *Rare Metals*, vol.584, pp.1-11, 2019.
- [29] Suo, Zhirong, Xiaonan Dong, and Hui Liu. "Single-crystal-like NiO colloidal nanocrystal-aggregated microspheres with mesoporous structure: Synthesis and enhanced electrochemistry,
- [12] Wang, Z. K., et al. "Spin-wave quantization in ferromagnetic nickel nanowires", *Physical review letters*, vol.89.2, pp.027201, 2002.
- [13] McHenry, M. E., and D. E. Laughlin. "Nano-scale materials development for future magnetic applications", *Acta materialia*, vol.48.1, pp.223-238, 2000.
- [14] Al-Qubaisi, Mothanna Sadiq, et al. "Cytotoxicity of nickel zinc ferrite nanoparticles on cancer cells of epithelial origin", *International journal of nanomedicine*, vol.8, 2497, 2013.
- [15] Kang, Gi Soo, et al. "Long-term inhalation exposure to nickel nanoparticles exacerbated atherosclerosis in a susceptible mouse model", *Environmental health perspectives*, vol.119.2, pp.176-181, 2011.
- [16] De Vidts, Pauline, et al. "A Nonisothermal Nickel-Hydrogen Cell Model", *Journal of the Electrochemical Society*, vol.145.11, pp.3874, 1998.
- [17] Niu, Helin, et al. "Synthesis and one-dimensional self-assembly of acicular nickel nanocrystallites under magnetic fields", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol.108.13, pp.3996-3999, 2004.
- [18] Sun, Lixia, et al. "Formation of one-dimensional nickel wires by chemical reduction of nickel ions under magnetic fields", *Chemical communications*, vol.27, pp.2844-2846, 2007.
- [19] Zhou, Wei, et al. "Synthesis of Ni nanochains with various sizes: the magnetic and catalytic properties", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol.113.40, pp.17355-17358, 2009.
- [20] Zhao, Biao, et al. "Investigation on the electromagnetic wave absorption properties of Ni chains synthesized by a facile solvothermal method", *Applied surface science*, vol.307, pp.293-300, 2014.
- [21] Nwanya, Assumpta Chinwe, et al. "Zea mays lea silk extract mediated synthesis of nickel oxide nanoparticles as positive



- characterization and properties", Chemical reviews, vol.104.9, pp.4063-4104, 2004.
- [39] Di Monte, Roberta, and Jan Kašpar. "Heterogeneous environmental catalysis—a gentle art: $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ mixed oxides as a case history", Catalysis today, vol.1001-2, pp.27-35, 2005.
- [40] Widjonarko, Nicodemus Edwin. Physics of Nickel Oxide Hole Transport Layer for Organic Photovoltaics Application. Diss. University of Colorado at Boulder, 2013.
- [41] He, Yuanhua, Franz Grieser, and Muthupandian Ashokkumar. "The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions", Ultrasonics sonochemistry, vol.18.5, pp.974-980, 2011.
- [42] Augugliaro, Vincenzo, et al. "The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, vol.7.4, pp.127-144, 2006.
- [43] Madhavan, Jagannathan, et al. "Sonophotocatalytic degradation of monocrotophos using TiO_2 and Fe^{3+} ", Journal of hazardous materials, vol.177.1-3, pp.944-949, 2010.
- [44] Lops, Carmine, et al. "Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro-and nano-particles of ZnO ", Applied Catalysis B: Environmental, vol.243, pp.629-640, 2019.
- photocatalysis and water treatment properties", Journal of Solid State Chemistry, vo; 206, pp.1-8, 2013.
- [30] Mahmoudabadi, T. Zarei, et al. "Effectiveness of Plantago major extract as a natural coagulant in removal of Reactive Blue 19 dye from wastewater", International Journal of Environmental Science and Technology, vol.16.12, pp.7893-7900, 2019.
- [31] Bermejo, M. D., and M. J. Cocero. "Destruction of an industrial wastewater by supercritical water oxidation in a transpiring wall reactor", Journal of hazardous materials, vol.137.2, pp.965-971, 2006.
- [32] Rosal, Roberto, et al. "Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation", Water research, vol.44.2, pp.578-588, 2010.
- [33] Rezakazemi, Mashallah, Afsaneh Khajeh, and Mohammad Mesbah. "Membrane filtration of wastewater from gas and oil production", Environmental Chemistry Letters, vol.16.2, pp.367-388, 2018.
- [34] Jayakumar, G., A. Albert Irudayaraj, and A. Dhayal Raj. "Photocatalytic degradation of methylene blue by nickel oxide nanoparticles", Materials Today: Proceedings, vol.4.11, pp.11690-11695, 2017.
- [35] Zhang, Lingling, et al. "Sonophotocatalytic inactivation of E. coli using ZnO nanofluids and its mechanism", Ultrasonics sonochemistry, vol.34, pp.232-238, 2017.
- [36] Varghese, Thomas, and K. M. Balakrishna. Nanotechnology: An introduction to synthesis, properties and applications of nanomaterials. Atlantic Publishers & Distributors, 2012.
- [37] Albalawi, Muidh. "Effect of Surfactant on Structural and Electrochemical Properties of Nickel Oxide." 2016.
- [38] Fernandez-Garcia, M., et al. "Nanostructured oxides in chemistry:

Synthesis and Characterization of Nickel Based Nanoparticles (Ni(OH)₂, NiO, Ni)

M. Darbandi*, M. Eynollahi

Nanomaterials research lab, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

* masih.darbandi@tabrizu.ac.ir

Abstract: In the present work, we have developed a simple and cost-effective solvothermal method for the preparation of Ni(OH)₂, NiO and Ni nanoparticles. First Ni(OH)₂ nanoparticles was synthesized via solvothermal process. Later the as-synthesized Ni(OH)₂ nanoparticles was used as a precursor to prepare NiO and Ni nanoparticles by calcination at elevated temperatures. The obtained nanostructures were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) to evaluate their crystallinity, morphology, size and composition. Synthesis conditions were altered in a controlled manner to understand the role of various factors especially the duration and temperature of the calcination on the final products. The results proved that the synthesis condition would be possible to tailor to reach different Nickel based nanoparticles. The synthesized NPs were used for the first time for dye decomposition using methylene blue (MB) as a model pollutant at pH=7 and room temperature in presence of UV light. Sonophotocatalytic tests proved that NiO NPs had higher performance in dye degradation. In addition, since no toxic chemicals were used during the synthesis process, the results of this study can potentially be of both academic and industrial importance in the developing of facile synthetic process toward the preparation of other nanomaterials.

Keywords: Nickel based nanoparticles, Synthesis, Solvothermal method, characterization, sonophotocatalist.

اثر افزودن AIN بر رفتار سینتر بدون فشار و خواص مکانیکی، ریز ساختاری و خواص حرارتی نانوکامپوزیت ZrB₂-SiC

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حمیدرضا کاظم منش، مه‌ری مشه‌دی*

مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

*me_mashadi@yahoo.com

چکیده:

کامپوزیت‌های سرامیکی ZrB₂-20 vol.% SiC از پودرهای خام تجاری موجود به‌وسیله فرآیند سینتر بدون فشار در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد برای یک ساعت تحت اتمسفر آرگون تهیه شدند. همچنین AIN در مقادیر ۰، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد حجمی به عنوان تقویت‌کننده به آن‌ها اضافه شد. به منظور اختلاط بهتر، پودرها به مدت یک ساعت تحت آسیای سیاره‌ای با گلوله و محفظه از جنس کاربید تنگستن قرار گرفتند، سپس تحت پرس هیدرولیک به قرص تبدیل شدند. قرص‌ها ابتدا پیرولیز و سپس سینتر شدند. مورفولوژی و ریزساختار نمونه‌ها به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص و همچنین آنالیز فازی XRD جهت تعیین نوع فازها به‌کار گرفته شد. آزمایش‌ها سختی سنجی، آنالیز حرارتی و چقرمگی شکست از نمونه‌ها به عمل آمد. انقباض نمونه‌ها قبل و بعد از فرآیند سینتر اندازه‌گیری شد. مشخص شد که با افزودن AIN به کامپوزیت ZrB₂-SiC چقرمگی شکست، دانسیته نسبی، انقباض و سختی افزایش یافت. اندازه ذرات و تخلخل همزمان با افزودن AIN کاهش چشمگیری داشت. افزودن AIN تا ۱۰٪ حجمی، چقرمگی شکست، دانسیته نسبی و سختی را به ترتیب تا ۳/۸۷، ۲/۸۷ و ۹۸٪ و ۱۴/۸ گیگاپاسکال برای نمونه ی AIN -10 vol.% SiC -20 vol.% ZrB₂ افزایش داد. افزایش مقدار بیش‌تر AIN نه تنها خواص مکانیکی را افزایش نداد، بلکه به‌دلیل برهم‌کنش فازهای موجود، باعث کاهش این خواص شد. همچنین رفتار حرارتی از دمای محیط تا ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن AIN نفوذ حرارتی و هدایت حرارتی نانوکامپوزیت را کاهش می‌دهد که این امر احتمالاً بخاطر ریزدانه شدن ساختار با ورود AIN است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۵ مرداد ۱۳۹۹

پذیرش: ۰۹ اسفند ۱۳۹۹

صفحه ۹۵ تا صفحه ۱۱۱

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

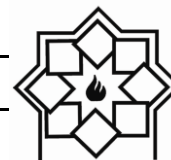
۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

سرامیک‌های فوق دما بالا، دی بورید زیرکونیم، نیتريد آلومینیم، سینتر بدون فشار

20.1001.1.23222352.1400.10.2.5.2

دور: DOR



۱- مقدمه

سرامیک‌های فوق دما بالا^۱، دسته‌ای از مواد پیشرفته شامل بورید، کاربید و نیتريد فلزات انتقالی از قبیل زیرکونیم، هافنیم، تیتانیم و دیگر فلزات نسوز هستند که به عنوان مثال می‌توان به HfB_2 , ZrB_2 , ZrC , HfN و غیره اشاره کرد.

در صنایع هوافضا دو سرامیک HfB_2 و ZrB_2 به عنوان سرامیک‌های فوق دما بالا شناخته شده هستند. این دو بورید دارای نقطه ذوب بالایی هستند (بیش از ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) و همچنین هدایت حرارتی و الکتریکی بالا، سختی بالا، استحکام خوب و پایداری شیمیایی در دماهای بالا دارند. نقطه ذوب بالای بوریدها از واکنش منحصر به فرد فلزات و پیوندهای کووالانسی و یونی قوی آن‌ها سرچشمه می‌گیرد [۱]. این خواص ویژه، سرامیک‌های فوق دما بالا را برای کاربردهای سازه‌ای^۲ دمای بالا مناسب کرده است. انرژی آزاد منفی تشکیل بالای این مواد باعث شده تا پایداری شیمیایی و حرارتی آن‌ها زیادی باشد. در مقایسه با کاربیدها و نیتريد‌ها، بوریدها تمایل بسیاری به انتقال حرارت دارند که این امر منجر به افزایش مقاومت به شوک حرارتی این دسته از مواد و در نتیجه ایده‌آل بودن آن‌ها برای کاربردهای دمای بالا است [۲]. از طرفی هزینه تولید کمتر دیبورید زیرکونیم و نیز وزن مخصوص کمتر آن نسبت به دیبورید هافنیوم منجر به انتخاب آن در کاربردهای هوافضایی شده است. یکی از مهم‌ترین موارد استفاده از آن‌ها، در کاربردهایی که تحت تنش حرارتی شدیدی هستند

می‌توان نام برد. دمای سطوح داخلی قطعات، در کسری از ثانیه (۰/۱۵ ثانیه) تا حدود ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش پیدا می‌کند، در حالیکه دمای سطح خارجی هنوز در حد دمای اتاق است. این اختلاف دمایی ایجاد شده منجر به تولید تنش فشاری قسمت گرم (داخل) و تنش کششی در قسمت سرد (خارج) قطعه می‌شود. بوریدها به دلیل داشتن هدایت حرارتی زیاد می‌توانند حرارت را به سرعت منتقل کرده و بنابراین یک تعادل حرارتی در تمام سطح مقطع قطعه ایجاد کنند. به این ترتیب تنش‌های حرارتی در قطعه به شدت کاهش پیدا می‌کند.

اما این سرامیک‌ها دارای نقاط ضعفی همچون قابلیت سینتر شدن پایین به علت حضور ناخالصی‌های اکسیدی نظیر اکسیدهای بور و زیرکونیم بر روی سطح آن‌ها و همچنین پایین بودن چقرمگی شکست آن‌ها است که این چقرمگی پایین موجب می‌شود تا سرامیک بدون اینکه انرژی را تا مرحله شکست در خود به میزان زیادی ذخیره کند، به طور ناگهانی و به صورت ترد بشکند و خسارات زیادی را برای صنایع هوافضا، ساخت کوره‌های دیرگداز، الکترودهای قوس پلاسما و غیره به بار آورد. یکی از راه‌های بهبود نقاط ضعف این کامپوزیت، اضافه کردن برخی افزودنی‌ها به عنوان تقویت کننده و یا کمک سینتر همچون AlN , SiC , ZrC و غیره به این سرامیک‌ها است. افزودنی‌های سرامیکی می‌تواند چقرمگی شکست، سختی، استحکام و قابلیت سینترپذیری را افزایش دهد. نیتريد آلومینیوم (AlN) یک سرامیک سخت با دمای ذوب بالاست و دارای خواصی نظیر مقاومت الکتریکی، هدایت حرارتی و پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی،

^۱Ultra High Temperature Ceramics

^۲Structural



استحکام مکانیکی مناسب است که داشتن این خواص سبب شده است تا AIN در تجهیزات دما بالا استفاده شود [۳]. پیش از این تحقیقاتی در رابطه با تاثیر افزودن AIN به کامپوزیت ZrB_2-SiC انجام شده است. ون بو هان و همکارانش [۴] تاثیر افزودن AIN به عنوان کمک سینتر بر کامپوزیت‌های سرامیکی $ZrB_2 - 20 \text{ vol.\% SiC}$ را به روش پرس داغ در اتمسفر جریان گاز آرگون بررسی کرد. مشخص شد که AIN به عنوان کمک سینتر به مقدار زیادی زینتر پذیری ZrB_2 را اصلاح می‌کند و کامپوزیت‌های فوق‌العاده متراکم به روش پرس داغ به دست آمدند، به طوریکه با افزودن AIN در مقادیر مختلف، دانسیته‌ی کامپوزیت ZrB_2-SiC خالص از میزان ۹۲٪ به میزان ۹۲/۷ تا ۱۰۰ درصد افزایش یافت. همچنین خواص مکانیکی نیز به دلیل اصلاح در خاصیت سینترپذیری و ریزساختار، به طور قابل توجهی افزایش پیدا کرد. خواص مکانیکی در دمای اتاق کامپوزیت سرامیکی ZSA به‌خاطر افزودن کمک سینتر اصلاح شد. چقرمگی شکست و استحکام خمشی در دمای اتاق به ترتیب در حدود ۵/۷۳ و ۸۴۰ مگاپاسکال بود.

جان لیانگ و همکارانش [۵] سرامیک‌های $ZrB_2 - 20\text{vol.\%SiC} - 10 \text{ Vol.\% AIN}$ را به روش پرس داغ در دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد سینتر کردند. برای ارزیابی رفتار شوک گرمایی این کامپوزیت از طریق آزمایشات و مدلسازی روش کوئچ در آب کمک گرفته شد. تکشیر ترک، با افزایش تفاوت دما از ۱۰۰ تا ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد پایدار شد. از سوی دیگر وقتی که تفاوت دما بزرگ‌تر یا مساوی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد شد، ترک به

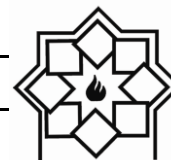
صورت ناپایدار توسعه پیدا کرد. سرانجام یک مدل تئوری با در نظر گرفتن تنش باقیمانده و تنش گرمایی جهت آنالیز این فرآیند تعیین شد و با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شد. آن‌ها گزارش دادند که چگالی نسبی نمونه در حدود ۹۸/۷ درصد است. این در حالیست که چگالی سرامیک ZrB_2 خالص (بدون SiC و AIN) پس از پرس گرم ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، در حدود ۸۵ الی ۸۹ درصد است.

نصیری و همکارانش [۶] نیز با بررسی همزمان تاثیر ذرات SiC نانو و میکرون بر سرامیک ZrB_2 به روش سینتر بدون فشار و تقویت شده با نیتريد آلومینیوم گزارش کردند که خواص فیزیکی و مکانیکی سرامیک بهبود یافته است به گونه‌ای که بهترین نتایج در ۷/۵ درصد حجمی نیتريد آلومینیوم به‌دست آمد. بر اساس پژوهش آن‌ها، در ترکیبی از این کامپوزیت با درصد حجمی ۷/۵ درصد حجمی AIN چگالی نسبی ۹۸ درصد رسید و همچنین سختی و چقرمگی شکست نیز با افزایش همراه بود که مقادیر آن به ترتیب برابر با ۱۷/۱ و ۵/۷ مگاپاسکال در مجذور متر رسید.

هدف از این پژوهش، بررسی تاثیر افزودنی AIN بر خواص فیزیکی (نظیر میزان تخلخل، چگالی)، خواص مکانیکی (نظیر میزان سختی و چقرمگی شکست) و به ویژه خواص حرارتی (نظیر نفوذپذیری و هدایت حرارتی) کامپوزیت ZrB_2-SiC به روش سینتر بدون فشار است که بررسی خواص حرارتی این کامپوزیت به روش سینتر بدون فشار در مقایسه با روش‌های دیگر سینتر کم‌تر در پژوهش‌ها دیده شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق، از روش سینتر بدون فشار برای تولید



کامپوزیت ZrB₂ - SiC استفاده شد پودر ZrB₂ با متوسط اندازه ذرات زیر ۱۰ میکرون از شرکت Nurilks روسیه با خلوص ۹۹٪ به عنوان زمینه کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. از پودر SiC (آلفا) نانو با اندازه ذره ۴۰ نانومتر و خلوص در حدود ۹۹/۹ درصد دارای سطح ویژه ۹۰ متر مربع بر گرم از شرکت Nurilks روسیه مورد استفاده قرار گرفت. پودر AIN هگزاگونال با متوسط اندازه ذرات ۱۰ میکرون و خلوص بیش از ۹۸ درصد و مقدار اکسیژن ۰/۲۵ درصد وزنی به عنوان فاز تقویت کننده مورد استفاده قرار گرفت. در تحقیقات قبلی ثابت شد [۷] که حضور فازهای ثانویه نانومتری در زمینه سرامیکی باعث افزایش چشمگیر در خواص کامپوزیت می شود. البته این در صورتی است که توزیع ذرات نانومتری بطور یکنواخت صورت گرفته و تا حد ممکن از آگلومره شدن آن ها جلوگیری شود.

فرآیند پراکنده سازی^۱ توسط دستگاه اولتراسونیک به مدت زمان پنج دقیقه انجام گرفت و سپس آسیاب انجام شد. به منظور مقایسه رفتار پراکندگی نانو پودر SiC از اتانول نیز به عنوان محیط پراکنده کننده استفاده شد. بررسی میکروسکوپی SEM جهت بررسی پراکندگی ذرات نانو در سوسپانسیون صورت گرفت. برای بهبود سینترپذیری و به منظور کاهش اندازه ذرات، همگن سازی ترکیب و خردایش پودرها به مدت یک ساعت با استفاده از اتانول با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه تحت گاز آرگون با محفظه و گلوله هر دو از جنس کاربید تنگستن انجام شد. نسبت گلوله به پودر، ۱:۱۰ در نظر گرفته شد. آسیاب کردن با افزایش سطوح پر

انرژی باعث ریزتر و فعال تر شدن ذرات می گردد. به منظور خروج اتانول، دوغاب در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد در آون خشک گردید.

در مرحله بعد مخلوط مواد اولیه در داخل قالب پرس تک محوره به شکل قرص هایی با قطر ۱۱ میلی متر و ارتفاع ۵ میلی متر شکل دهی شد. فشار اعمالی بر نمونه ها ۸۰۰ بار معادل ۸۰ مگاپاسکال بود. در مرحله بعد نمونه ها در قالب لاستیکی قرار گرفته، خلا شده و سپس تحت فشار ۲۰۰ مگاپاسکال تحت پرس ایزواستاتیک سرد^۲ قرار گرفتند.

پس از آماده سازی نمونه ها عملیات حرارتی آن ها در دو مرحله پیرولیز و سینتر انجام گرفت. فرآیند پیرولیز در یک کوره لوله ای تحت اتمسفر آرگون با سرعت گرمایش پنج درجه در دقیقه به مدت زمان سه ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد انجام شد. سپس فرآیند سینتر بدون فشار در کوره القایی با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه از دمای محیط تا دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت زمان یک ساعت تحت گاز آرگون انجام گرفت. در پایان مراحل پیرولیز و سینتر، ابعاد نمونه ها اندازه گیری شد و تغییرات حجم ثبت گردید. تعیین دانسیته واقعی، تئوری و نسبی دانسته واقعی نمونه ها با روش ارشمیدس مطابق با استاندارد ASTM C373-88 و دانسیته تئوری با استفاده از قانون مخلوط ها تعیین شد. از تقسیم دانسیته واقعی به دانسیته تئوری، دانسیته نسبی به دست می آید. روش ارشمیدس به منظور تعیین دانسیته و میزان تخلخل نمونه های سینتر شده به کار میرود و به منظور انجام تست حداقل

^۲ Cold Isostatic Pressing

^۱ Dispersion



تعداد سه نمونه با ابعاد و شکل یکسان آماده شدند.

شناسایی ریزساختار، مورفولوژی ذرات پودر، اندازه ذرات و نحوه توزیع آن‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ ساخت شرکت فیلیپس و مدل VEGA بررسی شد. نحوه توزیع فازها به روش الکترون برگشتی^۲ و مورفولوژی و اندازه ذرات توسط روش الکترون ثانویه مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز شیمیایی کلی سطح مقطع نیز به وسیله طیف سنجی پراش انرژی اشعه ایکس^۳ انجام شد. به منظور تعیین اندازه دانه از سطح نمونه یک تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع الکترون برگشتی گرفته و سپس با روش تقاطع خطی اندازه دانه تعیین گردید. در این روش خط راستی با طول مشخص بر روی تصویر ترسیم شد و تعداد دانه‌هایی که خط آن‌ها را قطع کرد، مورد شمارش قرار گرفت. با تقسیم طول خط بر تعداد دانه‌های منقطع قطر متوسط دانه‌ها بدست آمد.

$$G=1.56 (L/MN) \quad (۱)$$

در این رابطه G متوسط اندازه دانه، M بزرگنمایی، L طول خط و N تعداد کل انقطاع خط توسط دانه‌ها است. سختی نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM C1327 تحت بار دو کیلوگرم و به مدت زمان بارگذاری ۱۰ ثانیه اندازه گیری شد. چقرمگی شکست با دستگاه فرو گذاری ویکرز کوپا^۴ مدل UVI تحت بارهای ۳۰ کیلوگرم اندازه‌گیری شد. بدین ترتیب که با اعمال بار مکانیکی ترک‌هایی روی سطح نمونه ایجاد گردید. طول ترک‌های شعاعی بوسیله

میکروسکوپ نوری اندازه‌گیری شد و بر اساس رابطه (۲)

مطابق استاندارد ASTM E399 چقرمگی محاسبه شد.

$$K1C=0.073(P/C^{1.5}) \quad (۲)$$

در این رابطه P نیرو بر حسب نیوتن و C نصف طول ترک بر حسب میلی‌متر است.

آنالیز فازی (پراش اشعه ایکس^۵) به وسیله دستگاه مدل PW3710 ساخت شرکت فیلیپس انجام شد و نتایج آن با نرم افزار PANalytical X-pert High Score تفسیر شد. اندازه‌گیری نفوذ و هدایت حرارتی نمونه‌ها به وسیله تکنیک نانو فلاش (LFA447/2-4N) و با استفاده از دستگاه (NETZSCH -Gerätebau GmbH, Postfach, Germany) انجام شد. در این تکنیک منبع فلاش یک لامپ فلاش زنون است که در رنج طول موج ۲-۰/۱۵ میکرومتر کار می‌کند. نمونه‌ها ابتدا به منظور افزایش جذب انرژی اشعه زنون توسط اسپری گرافیت کلئیدی پوشش داده می‌شوند. سپس با اعمال تابش اشعه در محیط خلاء و افزایش دما، نفوذ حرارتی در دماهای مختلف توسط آشکار ساز ثبت می‌شود. نمونه‌های مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ قابل مشاهده است.

جدول ۱- نامگذاری نمونه‌ها بر حسب درصد حجمی نیتريد

آلومینیم

کد نمونه	درصد حجمی AIN در نمونه
ZS	صفر
ZSA5	۵
ZSA10	۱۰
ZSA15	۱۵
ZSA20	۲۰

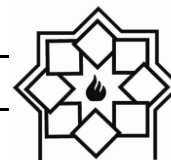
^۱ Scanning electron microscope

^۲ Backscatter electron

^۳ Energy dispersive X-ray spectroscopy

^۴ Koopa

^۵ X-ray Diffraction

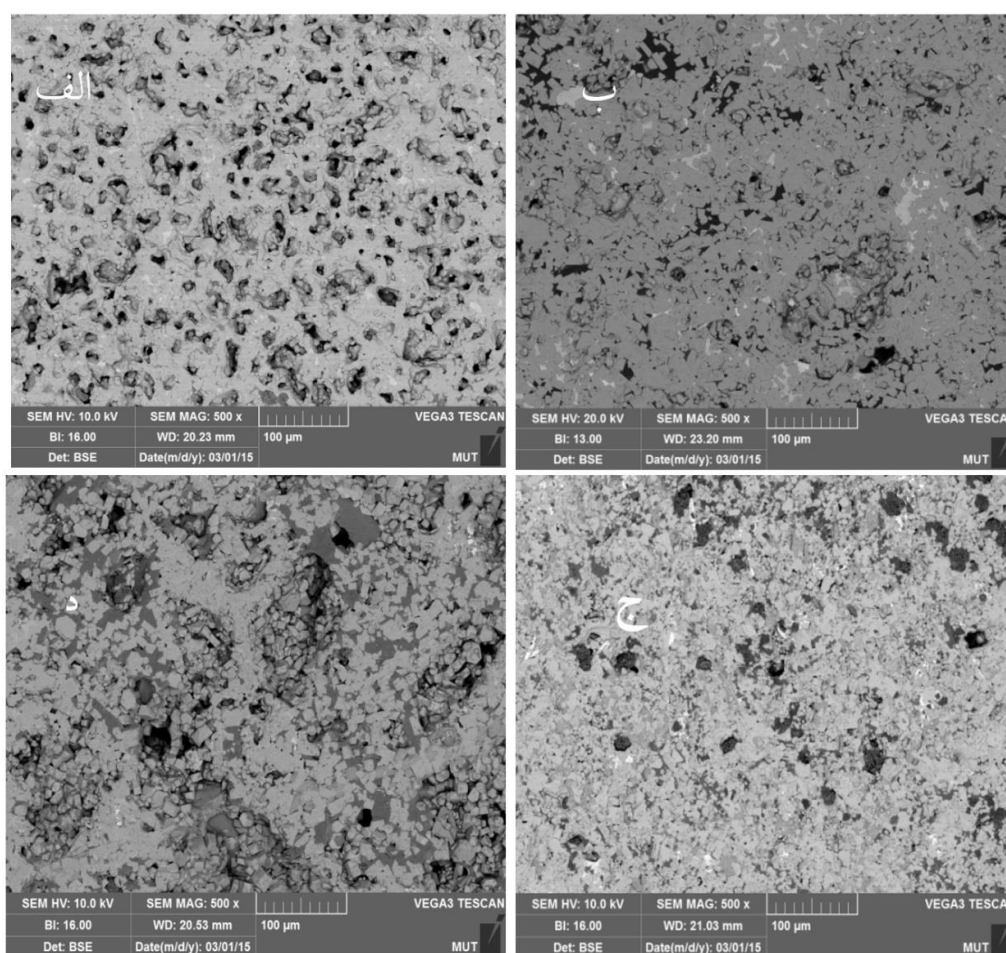


۳- بحث و نتایج

۳-۱- اثر افزودن AlN بر ریزساختار کامپوزیت ZrB₂-20 vol% SiC

شکل (۱)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی برگشتی و الکترون ثانویه از نمونه‌های سینتر شده در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر (۱-الف) مشاهده می‌شود، به دلیل عدم حضور فاز AlN و به تبع آن رشد سریع دانه‌های ZrB₂ در دماهای بالا،

تخلخل‌ها بین مرز دانه‌ها محبوس شده و از نظر مرفولوژی نسبت به نمونه‌های حاوی AlN، بزرگ‌تر و بیش‌تر هستند و همچنین دانسیته نسبتاً پایینی حاصل شده است. در واقع با افزودن AlN به نانو کامپوزیت ZrB₂-SiC از رشد دانه‌های فاز زمینه در دمای بالا و به تبع آن محبوس شدن تخلخل‌ها در مرز دانه‌ها ممانعت به عمل آمده و ساختار با افزایش AlN چگال‌تر می‌شود. همچنین با وجود اختلاف ضریب انبساط حرارتی اجزا، میکرو ترک زیادی در نمونه‌ها مشاهده نشد.



شکل ۱- تصاویر SEM از (الف) ZS، (ب) ZSA5، (ج) ZSA10، و (د) ZSA15



بخش خاکستری مربوط به فاز ZrB_2 (و)، بخش خاکستری روشن فاز ZrC (ج) و بخش خاکستری تیره نیز احتمالاً فاز ZrO_2 (ه) است. فازهای سنگین تر دارای رنگ های روشن تری هستند. حضور فازهای ثانویه در ریزساختار، به دلیل وارد کردن فازهای مرز دانه ای که می توانند نقطه ذوب پایین تر داشته باشند و مسیرهایی را برای نفوذ اکسیژن در ماده تأمین کنند، تأثیر مخربی روی قابلیت های دما بالا دارد. حضور ناخالصی های اکسیژن برای قابلیت متراکم سازی پودرهای اولیه مخرب است و باعث رشد سریع دانه ها می شود.

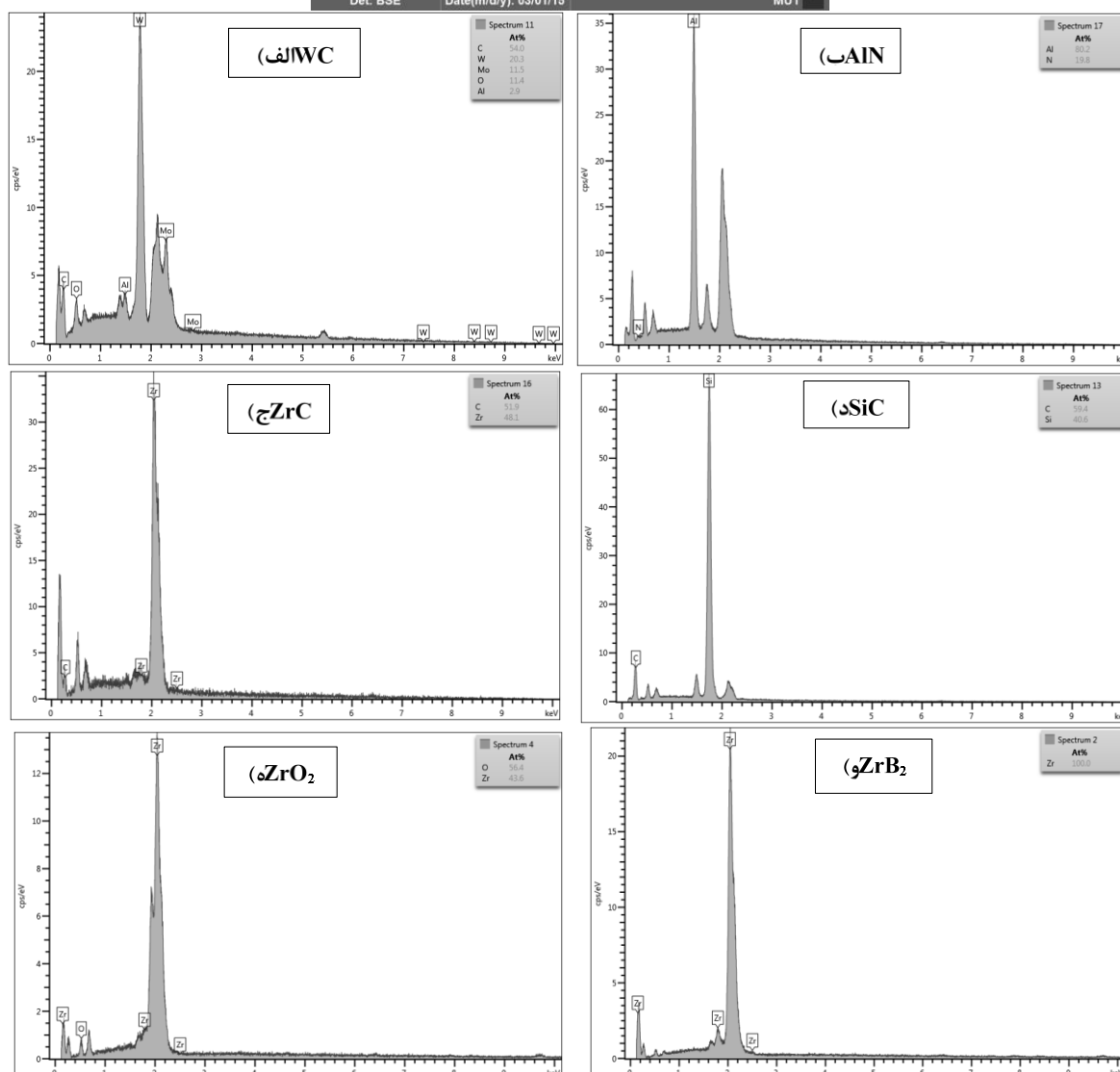
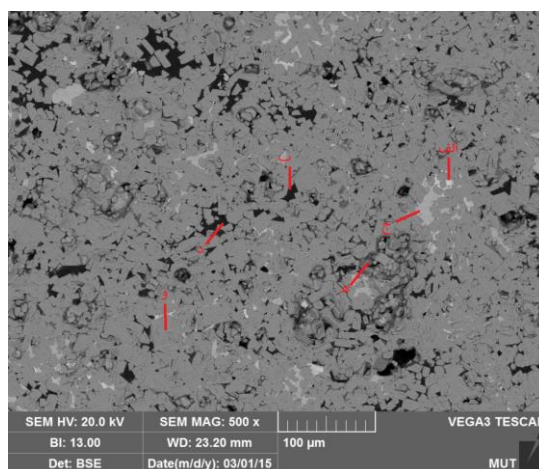
۳-۲- اثر افزودن AIN بر انقباض، دانسیته نسبی و تخلخل کامپوزیت

با داشتن ابعاد نمونه ها قبل و بعد از فرآیند سینتر می توان درصد انقباض را محاسبه کرد. در جدول ۱ مقادیر درصد انقباض، درصد تخلخل و دانسیته نسبی نمونه های سینتر شده در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی گراد آورده شده است. تراکم پذیری از طریق تشکیل فاز مایع اتفاق می افتد. این فاز مایع از واکنش بین $MoSi_2$ (که به عنوان کمک سینتر استفاده شد)، و Al_2O_3 و SiO_2 که به عنوان محصولات اکسیداسیون در پودرهای اولیه AIN و SiC به وجود می آیند، تشکیل می شود. دمای یوتکتیک $MoSi_2$ و Al_2O_3 ، SiO_2 در محدوده ی ۱۳۸۰ تا ۱۶۰۰ درجه سانتی گراد است که بستگی به مقدار نسبی آن ها دارد. انقباض اولیه سیستم ZrB_2 -SiC-AIN در دمای ۱۴۹۰ شروع می شود. افزودن ذرات $MoSi_2$ زیترپذیری را به علت حضور سیلیکای سطحی روی ذراتش بهبود می بخشد.

تصاویر سطح مقاطع نمونه های پولیش شده ZSA یک توزیع یکنواخت ذرات تقویت کننده را در زمینه ZrB_2 -SiC نشان می دهد که نهایتاً سبب بهبود خواص می گردد. فازهای سنگین تر دارای رنگ های روشن تری هستند که این موضوع احتمالاً به دلیل بازتابش بهتر الکترون ها از سطوح مربوط به فازهای سنگین است. وجود ذرات SiC سیب جلوگیری از رشد دانه می شود؛ ولی علیرغم وجود این مانع در برابر رشد، به دلیل فعال بودن مکانیزم نفوذ در دمای بالاتر و نقش اساسی این مکانیزم در رشد دانه، دانه های ZrB_2 رشد زیادی داشته است که نشان دهنده دمای نسبتاً بالای سینتر است.

به دلیل اختلاف کم دانسیته SiC و AIN تمایز این دو فاز در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به سختی قابل رویت است. با توجه به تصاویر، درصد تخلخل نمونه ها با افزایش AIN در حال کاهش است. با افزایش AIN ساختار از نظر اندازه دانه همگن تر شده و تشکیل دانه های ریز و همگن در واقع نیرو محرکه ی ساختار را برای چگال تر شدن افزایش می دهد.

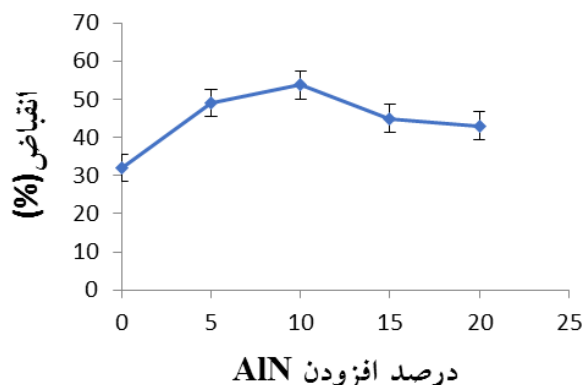
شکل ۲ آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه ZSA5 با مشخص کردن فازهای گوناگون را نشان می دهد. آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نشان می دهد که بخش سفید رنگ حاوی ترکیبات WC است که از محیط آسیاب وارد گردیده است (الف) بخش های سیاه رنگ مربوط به حضور فازهای AIN (ب) و SiC (د) است که همانگونه که اشاره شد به دلیل اختلاف کم دانسیته SiC و AIN تمایز این دو فاز در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به سختی قابل رویت است.



شکل ۲- آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه ZSA5 با مشخص کردن فازهای گوناگون

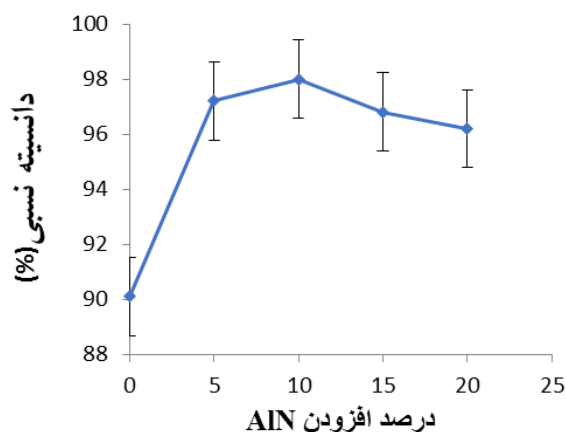


می تواند عامل دوم در روند نزولی درصد انقباض کلی باشد. در شکل ۳ نمودار انقباض کامپوزیت های $ZrB_2-SiC-AlN$ حاوی مقادیر مختلف AlN آورده شده است.



شکل ۳- نمودار انقباض نمونه های حاوی مقادیر مختلف AlN

در شکل ۴ تغییرات دانسیته نسبی کامپوزیت های $ZrB_2-SiC-AlN$ حاوی مقادیر مختلف AlN آورده شده است.



شکل ۴- نمودار دانسیته نسبی نمونه های حاوی مقادیر مختلف AlN

از شکل های ۳ و ۴ مشاهده می شود که دانسیته و درصد انقباض با هم در ارتباط مستقیم هستند. درصد انقباض

تشکیل سیلیکای آمورف روی ذرات $MoSi_2$ که نتیجه پایداری ترمودینامیکی این فاز است اجتناب ناپذیر است و این سیلیکای آمورفی، فعالیت های جنبشی فرآیند سینتر را (مانند لغزش مرزانه ای) افزایش می دهد.

در نتیجه انقباض $ZrB_2-SiC-AlN$ از یک دمای پایین تر ($1300-1490$ درجه سانتی گراد) در مقایسه با $ZrB_2-SiC-AlN$ بدون $MoSi_2$ شروع می شود [۸].

با توجه به جدول ۲ مشاهده می شود که با افزایش AlN انقباض نمونه ها بیش تر شده و این روند با توجه به اثر مثبت AlN و $MoSi_2$ بر رفتار سینتر کامپوزیت های بر پایه ی ZrB_2 منطقی به نظر می رسد.

جدول ۲- مقادیر دانسیته نسبی، درصد تخلخل و درصد

انقباض نمونه ها

کد نمونه	انقباض (%)	تخلخل (%)	دانسیته نسبی (%)
ZS	۳۲	۷/۸	۹۰/۱
ZSA5	۴۹	۱/۳	۹۷/۲
ZSA10	۵۳/۷۴	۱/۱	۹۸
ZSA15	۴۵	۱/۵	۹۶/۸
ZSA20	۴۳	۱/۷	۹۶/۲

البته در نمونه های با درصد حجمی بالاتر از ZSA10 انقباض کمتر شده است که دلیل این روند نزولی انقباض می تواند مربوط به تشکیل فازهای جدید مانند Al_2SiO_5 در این نمونه ها باشد.

به طور کلی با افزایش بیش از مقدار بهینه افزودنی نیتريد آلومینیم ذرات دچار آگلومراسیون می شوند و این امر باعث اختلال در انقباض می شود. از طرفی ایجاد فاز جدید اکسیدی با انبساط احتمالی که در اطراف خود ایجاد می کنند



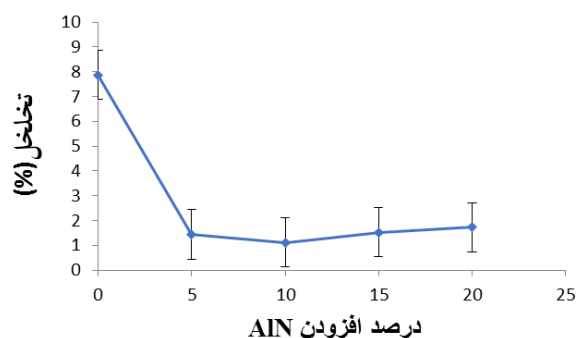
رشد دانه‌های فاز زمینه ZrB_2 و ممانعت از حبس شدن تخلخل بین دانه‌ها، موجب بهبود رفتار سینتر، کاهش تخلخل و به دنبال آن افزایش دانسیته نمونه‌ها شده است. به نظر می‌رسد یکی از دلایل وجود تخلخل بالا در این پژوهش نسبت به پژوهش‌های دیگر محققان، وجود اکسیژن یا به عبارتی ناخالص بودن گاز آرگون به کار رفته در کوره است. همچنین آلوده شدن نانو ذرات SiC سبب کاهش دانسیته نسبی و افزایش تخلخل می‌شود.

تأثیر SiC روی مقاومت اکسیداسیون ZrB_2 و نقش آن در کاهش تخلخل نیز قابل چشم پوشی است. بین دماهای ۱۱۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد، نرخ اکسیداسیون ZrB_2 به دلیل تبخیر مذاب B_2O_3 در این محدوده دمایی افزایش می‌یابد. در دمای بالای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد، نرخ اکسیداسیون برای ZrB_2 یکپارچه به واسطه آنکه نرخ تبخیر مذاب B_2O_3 در نتیجه ساختار متخلخل و غیر محافظ ZrO_2 بزرگتر از تشکیل B_2O_3 است افزایش می‌یابد. B_2O_3 در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد فشار بخاری معادل ۲۳۳ پاسکال دارد، در مقایسه با SiO_2 که ۰/۰۰۳ پاسکال است. بنابراین در طی اکسیداسیون در دمای بالای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، عمده B_2O_3 تشکیل شده، احتمالاً از لایه بوروسیلیکات ($B_2O_3-SiO_2$) تبخیر شده و یک لایه بوروسیلیکات غنی از SiO_2 را به عنوان لایه خارجی بر جای می‌گذارد. لایه بوروسیلیکات غنی از SiO_2 به دلیل فشار بخار کم، دمای ذوب و ویسکوزیته بالا، سبب افزایش مقاومت به اکسیداسیون در دماهای بالای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد می‌گردد که می‌تواند سرعت نفوذ اکسیژن از بین لایه‌ها را کاهش داده و تبخیر B_2O_3 را در این بازه دمایی

معیاری از انجام سینتر است که هرچه قدر افزایش یابد بیانگر این نکته است که سینتر بهتر صورت گرفته است. عملیات سینتر سبب حذف تخلخل و در نتیجه آن افزایش دانسیته می‌شود. با افزایش بیش از ۱۰ درصد حجمی AlN و به دنبال آن توزیع غیر یکنواخت ذرات و تشکیل فازهای ثانویه (Al_2SiO_5) که به حضور آن در آنالیزفازی اشاره شده است، دانسیته کاهش یافته است.

۳-۳- اثر افزودن AlN بر تخلخل کامپوزیت $ZrB_2-20\text{ vol\% SiC}$

در اینجا تخلخل‌های ظاهری بر اساس استانداردهای به کار رفته، شامل تخلخل‌های باز می‌باشد. با توجه به جدول ۱، دانسیته نسبی و تخلخل نمونه ZS به ترتیب ۹۰/۱ و ۷/۸ درصد گزارش شده است. در شکل ۵ نمودار تخلخل کامپوزیت $ZrB_2-SiC-AlN$ حاوی مقادیر مختلف AlN آورده شده است.



شکل ۵- نمودار تخلخل نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف AlN

میزان تخلخل بالا در نمونه ZrB_2-SiC بدون فاز افزودنی AlN کاملاً مشخص است. در نمونه‌های حاوی AlN هر سه پارامتر انقباض، دانسیته نسبی و تخلخل بهبود یافته است. به طور کلی افزوده شدن فاز AlN با جلوگیری از



متوقف کند.

بدون افزودنی‌ها (ZS)، رشد دانه زیاد، همراه با تراکم نسبتاً آرام بود که این به دلیل وجود اکسید سطحی B_2O_3 روی ذرات ZrB_2 است که مکانیسم‌های نفوذ را به تعویق می‌اندازد. B_2O_3 مایع در دمای ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد حذف می‌شود. در صورتی که حذف نشود باعث رشد دانه‌ها شده و سبب جلوگیری از تراکم‌پذیری می‌شود. نتایج حاکی از آن است که هرچقدر میزان AIN بالاتر برود میزان تخلخل کاهش می‌یابد و درصد بهینه افزودن AIN، ۱۰ درصد حجمی می‌باشد. مطابق واکنش (۳) افزودن AIN می‌تواند سینترپذیری پودر ZrB_2 را با حذف لایه‌های اکسیدی بهبود بخشد.

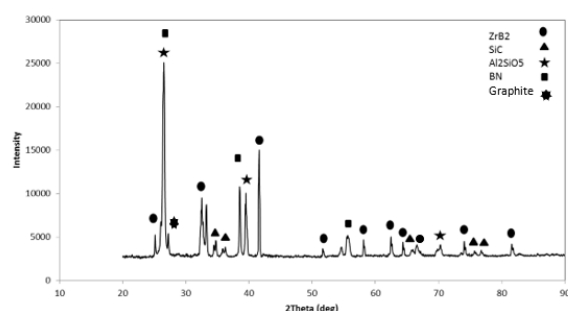


فرآیند تراکم‌پذیری از طریق این فاز مرزدانه‌ای شکل‌پذیر^۱ (که در دمای پایین‌تر تولید می‌شود)، افزایش می‌یابد. وقوع چنین فازی نه تنها برای آرایش مجدد ذرات ZrB_2 مطلوب است بلکه نیرو محرکه انتقال جرم را نیز افزایش می‌دهد. علاوه بر آن، سینترپذیری کامپوزیت ZrB_2 -SiC با افزودن AIN که با SiC، فاز محلول جامد را تشکیل داد و تشکیل ساختار درون دانه‌ای را ارتقا داد، نسبتاً اصلاح شد. برای از بین بردن ناخالصی‌های اکسیدی از کزین آزاد استفاده گردید، کربن، SiO_2 را به SiC و گاز CO تبدیل می‌کند. محصولات گازی دیگر مانند SiO، CO، و B_2O_3 نیز تولید می‌گردد. این واکنش‌ها در دماهای نسبتاً بالا رخ می‌دهد و در نتیجه گازهای ایجاد شده از نمونه خارج شده و کامپوزیتی با دانسیته بالا به دست می‌آید. کربن از طریق

رزین فنولیک (که یک ماده آلی است و به راحتی کربن را آزاد می‌کند) تامین می‌شود. دمای کربونیزه شدن رزین، دمای پیرولیز است. [۹] در دمای ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، B_2O_3 نیز خارج می‌گردد و در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد سینتر صورت می‌گیرد و بنابراین کربن با حذف ناخالصی‌های سطحی ZrO_2 و B_2O_3 سبب ارتقا زینترپذیری شده و از رشد دانه جلوگیری می‌کند.

۳-۴- نتایج آنالیز فازی پراش اشعه ایکس نمونه های ZrB

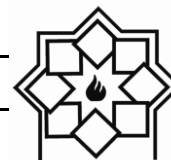
همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است، علاوه بر حضور فازهای ZrB_2 و SiC، بر اثر برهم‌کنش فازهای اولیه، حضور فاز (Al_2SiO_5) نیز تشخیص داده شد. با توجه به یکسان بودن دمای سینتر و پارامترهای دیگر و اینکه این فاز در بالاترین درصد AIN استفاده شده در این تحقیق رخ داده است، امکان دارد که این پدیده در نمونه‌های بالاتر از ZSA10 رخ دهد. قاعدتاً اثرات منفی مشاهده شده در خواص ریزساختاری و مکانیکی نمونه‌های بالاتر از ZSA10 را می‌توان ناشی از تشکیل فاز (Al_2SiO_5) دانست.



شکل ۶- الگو پراش اشعه ایکس نمونه ZSA20 بعد از سینتر در دمای ۲۱۰۰°C

به دلیل اینکه پیک‌های AIN و SiC همپوشانی دارند

^۱ Ductile



حجمی AlN مشاهده می‌شود و سپس اندازه دانه افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد با افزایش میزان پودر AlN توزیع ذرات غیر یکنواخت گردیده و احتمال برخورد ذرات بیش‌تر شده و در نتیجه اندازه دانه‌ها افزایش یافته است. همچنین اگر نانوذرات SiC دچار آگلومراسیون شده باشند این موضوع از یک جهت سبب رشد دانه‌های SiC و از جهت دیگر باعث کاهش نقش ممانعت‌کننده ذرات SiC در برابر رشد دانه‌های ZrB₂ می‌گردد و در نهایت رشد این دانه‌ها را در بر خواهد داشت [۱۱].

روند رو به رشد دانه‌ها در مقادیر بیش از ۱۰٪ حجمی AlN در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشهود است. به نظر می‌رسد که AlN در مقادیر کم‌تر از ۱۰٪ حجمی دارای اثر ممانعت‌کننده در برابر رشد دانه و دارای اثر مثبت در تراکم‌پذیری کامپوزیت‌های ZrB₂ می‌باشد. افزایش مقدار بیش‌تر از حد بهینه AlN سبب رشد دانه گردیده و در نتیجه سینترپذیری را مشکل‌تر و تخلخل را افزایش می‌دهد.

۳-۶- اثر افزودن AlN بر خواص مکانیکی کامپوزیت ZrB₂-20Vol% SiC

در جدول ۴ مقادیر سختی ویکرز و چقرمگی شکست نمونه‌های سینترشده آورده شده است.

جدول ۴- نتایج سختی ویکرز و چقرمگی شکست

کد نمونه	چقرمگی شکست (MPa.m ^{1/2})	سختی ویکرز (Gpa)
ZS	۳/۰۸±۰/۰۲	۱۳/۰۱±۰/۰۳
ZSA5	۳/۰±۶۴/۲۰	۱۴/۲±۰/۲۶
ZSA10	۳/۸۷±۰/۱۴	۱۴/۸±۰/۱۴
ZSA15	۳/۴۸±۰/۵	۱۳/۹±۰/۳۳
ZSA20	۳/۴۵±۰/۱۷	۱۳/۸۳±۰/۱۲

با توجه به داده‌های موجود در جدول، حضور AlN موجب

تخمین مقدار نسبی آن‌ها جهت تعیین اینکه محلول جامد SiC-AlN تشکیل شده یا نه ممکن نیست. حضور فاز BN در آنالیز پراش اشعه ایکس کاملاً مشهود است. برطبق این آنالیز و مطالعات قبلی [۱۰] روی مواد بر پایه‌ی ZrB₂، مقدار این فاز به وسیله آنالیز تصویری در حدود یک درصد حجمی تخمین زده می‌شود. زیرا AlN می‌تواند با B₂O₃ به عنوان لایه‌ی سطحی روی ZrB₂ مطابق با رابطه (۳) واکنش دهد و تشکیل BN و Al₂O₃ دهد.

وجود عوامل واکنشی C و WC به واسطه واکنش با ناخالصی‌های اکسیدی حاضر در سطح مواد اولیه (ZrO₂ و B₂O₃) که مانع از تراکم‌پذیری می‌گردند باعث ارتقا تراکم پذیری می‌گردد.

۳-۵- تاثیر افزودن AlN بر اندازه دانه کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC-AlN

جدول ۳ نتایج اندازه دانه کامپوزیت‌ها ZrB₂-SiC-AlN حاوی مقادیر مختلف AlN را نشان می‌دهد.

جدول ۳- نتایج اندازه دانه نمونه‌های سینترشده در دمای ۲۱۰۰°C

اندازه دانه (μm)	کد نمونه
۱۵/۲	ZS
۱۰/۶	ZSA5
۸/۶	ZSA10
۱۱/۲	ZSA15
۱۲/۹	ZSA20

نمونه ZS عاری از فاز AlN دارای بیش‌ترین میانگین اندازه دانه در حدود ۱۵/۲ μm و نمونه ZSA10 دارای کم‌ترین میانگین اندازه دانه در حدود ۸ μm بود.

بر اساس جدول ۳، روند نسبی کاهش اندازه دانه تا ۱۰٪



فاز ثانویه می‌تواند چقرمگی شکست را به دلیل انحراف ترک در سطوح مشترک مرزدانه افزایش دهد. این موضوع به تنش باقیمانده درون دانه‌ها و در مرزدانه‌ها مربوط است [۱۱]. ترک ناشی از اثر ویکرز روی سطح پولیش شده، نشان از اختلاطی از شکست درون دانه‌ای و برون دانه‌ای دارد. ترک‌ها تمایل به ازدیاد در طول دانه‌های SiC (درون دانه‌ای) و بین دانه‌های ZrB_2 (بین دانه‌ای) دارند و انحراف ترک کاملاً آشکار است. همچنین احتمالاً افزایش چقرمگی، به دلیل وجود میکروتورک‌های به وجود آمده در اثر اختلاف در ضریب انبساط حرارتی SiC، AlN و ZrB_2 است.

بدون حضور فاز ثانویه، ترک به راحتی اشاعه می‌یابد، ولی با حضور آن، ترک انرژی بیشتری جهت حرکت نیاز دارد که در نتیجه چقرمگی ماده با کامپوزیت شدن افزایش می‌یابد. با درشت‌تر شدن اندازه دانه ZrB_2 نسبت به SiC چقرمگی شکست افزایش می‌یابد [۱۱].

افزایش دانسیته و کاهش اندازه دانه ناشی از بهبود فرآیند سینتر در حضور AlN و همچنین کاهش تخلخل‌ها از یک سو و پراکندگی همگن‌تر نانو ذرات SiC در زمینه که موجب انحراف مکرر ترک از مسیر مستقیم می‌شود، از سوی دیگر، می‌تواند عامل بهبود چقرمگی باشد. چقرمگی در نمونه ZSA20 با کاهش مواجه شده است که می‌تواند به علت اثر مخرب فازهای جدید ناشی از برهم کنش فازهای اولیه در این نمونه باشد.

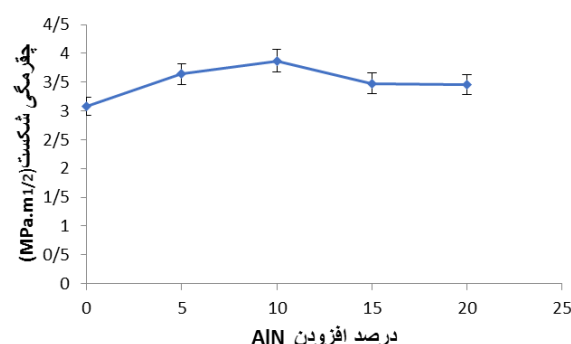
در شکل ۸ نمودار سختی نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف AlN آورده شده است.

همانگونه که ملاحظه می‌شود، به دلیل تراکم بالاتر نمونه ZSA10، سختی بالاتری حاصل شد. دلیل افزایش سختی

بهبود چقرمگی شکست شده است. در شکل ۷ نمودار چقرمگی شکست کامپوزیت‌های ZrB_2 -SiC- AlN حاوی مقادیر مختلف AlN آورده شده است.

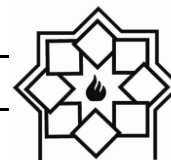
چقرمگی نمونه‌ها با استفاده از اندازه طول ترک و بار اعمالی محاسبه گردید. با توجه به تراکم بالاتر در نمونه ZSA10 حرکت ترک در نمونه به سختی انجام پذیرفته و در نتیجه این درصد نمونه دارای چقرمگی بالاتری نسبت به دیگر درصد‌های افزودنی است. همچنین انحراف ترک در برخورد با دانه‌های SiC دلیل دیگر افزایش چقرمگی است. اندازه دانه ریزتر، دانسیته را بهبود می‌بخشد و همچنین با ارتقا پل‌زنی ترک، چقرمگی شکست را افزایش داده و از تکثیر ترک‌های ناشی از تنش‌های حرارتی ممانعت می‌کند.

ریزدانگی افزایش سطح مرزدانه را به همراه دارد و باعث طولانی شدن مسیر تکثیر ترک می‌شود. همچنین اصلاح چقرمگی شکست برای مقاومت شوک حرارتی نیز سودمند است.



شکل ۷- نمودار چقرمگی شکست نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف AlN

چقرمگی شکست تحت تاثیر اندازه ذرات فاز ثانویه و توزیع آن‌ها می‌باشد. اندازه بزرگ‌تر دانه ZrB_2 و اندازه کوچک‌تر



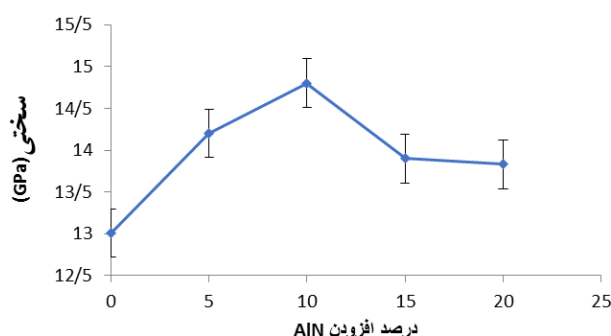
ترکیبات حاوی نانوذرات، تغییر شکل مرز دانه‌ها از حالت راست و مستقیم به حالت خمیده و نامنظم است. این تغییر شکل ناشی از نفوذ نانوذرات SiC به مرز دانه‌ها در طول فرآیند سینتر می‌باشد. این تغییر شکل باعث تغییر مداوم مسیر حرکت ترک شده و به این ترتیب از انرژی ترک کاسته می‌شود و در نتیجه چقرمگی افزایش می‌یابد.

دلیل دیگر که می‌توان برای افزایش چقرمگی در ترکیبات حاوی نانوذرات بیان کرد حضور نانو ذرات SiC در مسیر حرکت ترک می‌باشد که یا باعث تغییر مسیر ترک شده و یا آن را متوقف می‌کند. در هر دو حالت حضور نانوذرات موجب افزایش چقرمگی می‌شود [۱۲].

رفتار سختی و چقرمگی شکست را می‌توان با استفاده از تأثیرات متقابل ذرات SiC و ترک توجیه کرد. در برخورد ترک با ذرات SiC دو حالت ممکن است رخ دهد: اول آنکه ترک ذره را بشکند و دوم آنکه ترک ذره را دور بزند و حلقه‌هایی از ترک را در اطراف ذره به وجود آورد. در حالت اول ترک باید انرژی بسیار زیادی داشته باشد و شکست از نوع درون دانه‌ای است که این امر منجر به کاهش چقرمگی و افزایش سختی می‌شود. در حالت دوم ترک انرژی کافی برای شکست دانه را ندارد و در نتیجه وارد مرز دانه شده و دانه را دور می‌زند که این امر منجر به افزایش چقرمگی و کاهش سختی در نمونه‌های میکرون می‌شود.

نتایج سختی و چقرمگی با توجه به روند تراکمی نمونه‌ها قابل توجیه است. با توجه به تراکم بالاتر در نمونه ZSA10، حرکت ترک در این نمونه به سختی انجام پذیرفته و در نتیجه این درصد نمونه دارای چقرمگی بالاتری نسبت به دیگر درصدهای افزودنی می‌باشد.

در دمای بالا می‌تواند ایجاد فاز شیشه‌ای در دمای بالا و پرشدن رخنه‌های سطحی باشد.



شکل ۸- نمودار سختی نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف AlN

همان‌طور که از داده‌های جدول پیداست، سختی نمونه‌ها با افزایش درصد AlN افزایش یافته است. با توجه به اینکه سختی ZrB_2 حدوداً ۲۲ GPa و سختی AlN در حدود ۱۱ GPa گزارش شده است، نقش آن در کاهش اندازه دانه‌ها و به طبع آن بهبود دانسیته می‌تواند عامل دیگر بهبود سختی این کامپوزیت باشد.

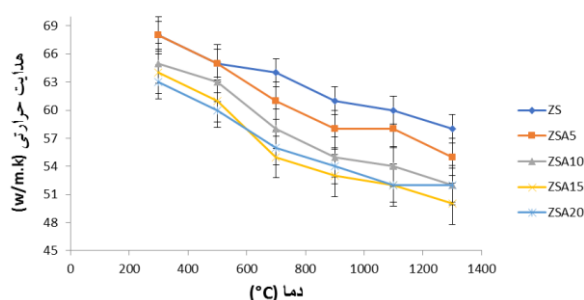
دلیل اینکه این مقادیر سختی و چقرمگی کمتر از مقادیر مقالات محققین دیگر است این است که چون در این پژوهش سینتر بدون فشار به کار گرفته شده است، دمای بالای سینتر و زمان طولانی نگهداری در این دمای سینتر می‌تواند سبب رشد دانه‌ها گردد که برای خواص مکانیکی مضر است. همچنین دلایل دیگری همچون تخلخل باقیمانده در میکروساختار، حضور فاز دوم مانند C و WC، میکروتُرک‌ها یا برخی فاکتورهای دیگر را می‌توان برشمرد. حضور ذرات نانو در ترکیبات، سختی و چقرمگی را بطور همزمان افزایش می‌دهد. یکی از دلایل افزایش چقرمگی



۳-۷-۲- هدایت حرارتی

در شکل ۱۰ پارامتر حرارتی نمونه‌ها از دمای 300°C تا دمای 1300°C اندازه‌گیری شده است.

با توجه به نمودار، افزودن AlN به نانو کامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ، هدایت حرارتی آن را کاهش داده است. همانگونه که اشاره شد کاهش اندازه دانه فاز زمینه ناشی از حضور AlN در کاهش هدایت حرارتی موثر بوده است. بیشینه مقدار هدایت حرارتی در دمای 300°C مربوط به نمونه ZS با مقدار 68 W/m.k و کمترین مقدار هدایت حرارتی مربوط به نمونه ZSA20 با مقدار 63 W/m.k است.



شکل ۱۰- تغییرات هدایت حرارتی نمونه‌ها از دمای 300°C تا 1300°C

۴- نتیجه‌گیری

۱- افزودن AlN، قابلیت سینتر و توانایی تولید کامپوزیت

با تراکم بالا را بهبود می‌بخشد.

۲- تراکم‌پذیری، سختی و چقرمگی شکست با افزودن

AlN به دلیل اصلاح تخلخل و ممانعت از رشد دانه

بهبود پیدا کرد که این موضوع در نتایج دانسیته و

تصاویر SEM قابل ملاحظه می‌باشد.

۳- سختی و چقرمگی شکست از برای کامپوزیت بدون

افزودنی AlN (ZS) $14/8 \text{ GPa}$ و $3/87 \text{ Mpa.m}^{0.5}$

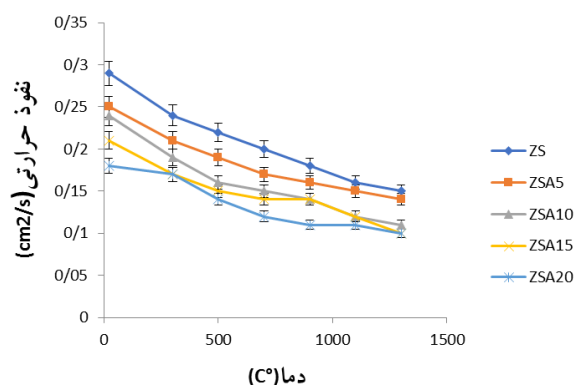
۳-۷-۳- بررسی اثر افزودن AlN بر رفتار حرارتی

نانوکامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$

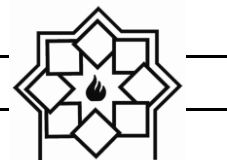
۳-۷-۱- نفوذ حرارتی

در شکل ۹ تغییرات ضریب نفوذ حرارتی کامپوزیت‌های $\text{ZrB}_2\text{-SiC-AlN}$ حاوی مقادیر مختلف AlN از دمای محیط تا دمای 1300°C اندازه‌گیری شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما نفوذ حرارتی تمام نمونه‌ها با کاهش مواجه شده است. این کاهش تا دمای 300°C با شیب تند و پس از آن با شیب ملایم اتفاق می‌افتد که بیانگر وابستگی کمتر نفوذ حرارتی به دما، در دماهای بالاتر از 300°C است. با توجه به نمودار، افزودن AlN به نانو کامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ، نفوذ حرارتی آن را کاهش داده است. این روند کاهشی با توجه به بالاتر بودن نفوذ حرارتی ذاتی AlN نسبت به ZrB_2 و SiC غیر قابل انتظار است. البته کاهش اندازه دانه فاز زمینه ناشی از حضور AlN نیز تا حدی در کاهش نفوذ حرارتی موثر بوده است. بیشینه مقدار نفوذ حرارتی دمای محیط مربوط به نمونه ZS با مقدار $0/29$ و کمترین مقدار نفوذ حرارتی مربوط به نمونه ZSA20 با مقدار $0/18$ است



شکل ۹- تغییرات نفوذ حرارتی نمونه‌ها از دمای محیط تا 1300°C



- SiC-AlN Ceramic composite”, Material science and Engineering, Vol. 515, pp. 146-151, 2009.
- [5] J. Liang, Y. Wang, G. Fang, J. Han, “Research on thermal shock resistance of ZrB₂-SiC-AlN ceramics using an indentation-quench method”, Alloys and compounds, Vol. 493, pp. 659-698, 2010.
- [6] زینب نصیری، مهری مشهدی، بررسی تاثیر همزمان ذرات کاربید سیلیسیم نانو و میکرون بر خواص ریزساختاری و رفتار مکانیکی کامپوزیت بر پایه دیبورید زیرکونیم تقویت شده با نیتريد آلومینیم، نشریه علم و مهندسی سرامیک، دوره ۵، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۵.
- [7] Z. Nasiri, M. Mashhadi and A. Abdollahi, “Effect of short carbon fiber addition on pressureless densification and mechanical properties of ZrB₂-SiC-C of nanocomposite”, Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 51, pp. 216-223, 2015.
- [8] D. Sciti, S. Guicciardi, “Microstructure and mechanical properties of novel ternary electroconductive ceramics”, Materials Research, Vol. 19, pp. 3343-3352, 2004.
- [9] Z. Nasiri, M. Mashhadi, “Microstructure and mechanical behavior of ternary phase ZrB₂-SiC-AlN nanocomposite”, Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 78, pp. 186-192, 2019.
- [10] C. Zhang, E. Hilmas and G. Fahrenholtz, “Pressurelessly sintered ZrB₂-SiC composite bodies and a method for producing the same” U.S. PATENT, N: US 2007/0270302 A1, 2007.
- [11] J. Liang, Y. Wang, G. Fang and G. Wang, “Influence of oxidation healing for cracks on the strength of hot-pressed ZrB₂-SiC-AlN ceramics”, Applied Ceramic Technology, Vol. 9, pp. 441-446, 2012.
- برای نمونه ZSA10 افزایش یافت. هرچند آزمایشات نشان داد که سختی و چقرمگی شکست وقتی که مقادیر بالاتر از ۱۰٪ AlN اضافه شد، افزایش پیدا نکرد و حتی به خاطر تشکیل فازهای ثانویه باعث کاهش این خواص شد.
- ۴- بدون افزودنی‌ها ZS، رشد دانه زیاد، همراه با تراکم نسبتاً کم بود که احتمالاً به دلیل وجود اکسید سطحی B₂O₃ روی ذرات ZrB₂ است که مکانیسم‌های نفوذ را به تعویق می‌اندازد.
- ۵- دانسیته کامپوزیت SiC - ZrB₂ بدون AlN تنها ۹۰٪ بود، در حالی که افزودن ۱۰٪ AlN دانسیته را تا ۹۸٪ افزایش داد. اندازه‌گیری دانسیته، سختی، چقرمگی شکست، تهیه تصاویر SEM و آنالیز XRD نشان می‌دهد که بهینه درصد افزودن AlN، ۱۰ درصد حجمی می‌باشد.

منابع

- [1] S. Tang, C. Hu, “Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications”, Materials Science & Technology, Vol. 33(2), pp. 117-130, 2017.
- [2] P. Hu, K. Gui, Y. Yang, S. Dong and X. Zhang, “Effect of SiC content on the ablation and oxidation behavior of ZrB₂-Based ultrahigh temperature ceramics composites”, Materials, Vol. 6, pp. 1730-1744, 2013.
- [3] X. Zhang, P. Hu, “Effect of various additives on the oxidation behavior of ZrB₂-based ultra-high temperature ceramics at 1800°C”, American Ceramic Society, Vol. 93, pp. 345-349, 2006.
- [4] W. Han, X. Zhang, W. Tai, J. Han, “High temperature deformation of ZrB₂-

Effect of AlN Addition on Microstructure, Mechanical and Thermal Properties of Pressureless Sintered ZrB₂-SiC Composites

H. Kazemmanesh, M. Mashhadi*

**Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology,
Iran**

*me_mashadi@yahoo.com

Abstract: ZrB₂-SiC ceramic composites were prepared from commercially available powders by pressureless sintering at 2100°C, and aluminum nitride (AlN) was added in the amount of 5-10-15 & 20 vol% as a sintering aid. Microstructure, thermal and mechanical properties were investigated and compared with the composite without AlN. It was shown that the addition of AlN greatly improved the thermal conductivity and enabled the production of nearly full dense composite. The hardness and toughness were improved by adding 10 vol.% of AlN due to the improvement in densification and inhibition of grain growth. Meanwhile the Physical properties were improved when 10 vol.% AlN was added to ZrB₂-SiC composite. In present work, thermal behavior from ambient temperature up to 1300°C was also evaluated. The results showed that the addition of AlN reduces the thermal penetration and thermal conductivity of the nanocomposite, which is probably due to the fine-grained structure with the introducing of AlN.

Keywords: UHTCs, ZrB₂, AlN, Pressureless Sintering.

بهینه کردن میزان تبدیل فرایند کاتالیزوری اکسیداسیون بنزیل الکل با استفاده از نانوذرات طلا بر روی پایه‌های متفاوت کربنی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

صدیقه قدمگاهی

استادیار، گروه شیمی، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد، تهران، ایران

maghadamgahi@gmail.com & s.ghadamgahi@iauet.ac.ir

چکیده:

تأثیر پایه کربنی بر میزان فعالیت کاتالیزوری نانو ذرات طلا (Au_{101}) که بر روی انواع مختلف پایه‌های کربنی نشان ده شده‌اند که شامل: نمونه‌های کربن فعال نوریت (Norit) با حالت‌های مختلف فیزیکی (به عنوان مثال پودری، گرانولار و دانه گرانولار که پودر شده است)، کربن ولکان (V)، کربن‌های مزوپور CMK-3 (C_3)، CMK-8 (C_8) و NCCR-41 (C_{41}) بوده‌اند برای اکسیداسیون بنزیل الکل مورد مطالعه قرار گرفته است. کاتالیزورهای طلا سنتز شده بر روی پایه‌های کربنی از طریق تست‌شو با تولوئن داغ (W) و سپس عملیات حرارتی بوسیله جریان ثابتی از هوا (S) یا تحت خلاء (V) در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت فعال گردیدند. بیش‌ترین میزان تبدیل ن اکسیداسیون بنزیل الکل به بنز آلدهید، اسید بنزوئیک و متیل بنزوات مربوط به نانوکاتالیزور $Au_{101}/C_8 (W+S)$ به میزان تبدیل ۹۶٪ با اندازه تقریبی ذرات ۳/۱ نانومتر بوده است. اگر چه، نانوکاتالیزور Au_{101}/C_{41} (تست‌شو با تولوئن داغ و سپس حرارت داده شده تحت خلاء در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت) با اندازه تقریبی ذرات طلا ۲/۶ نانومتر بیش‌ترین گزینش‌پذیری انتخابی را نسبت به متیل بنزوات به عنوان یک محصول اصلی (۸۸٪ S) پس از مدت زمان ۳ ساعت واکنش دارا بوده است. در مجموع، نوع پایه کربنی در کنار شرایط فعال سازی کاتالیزوری را می‌توان به عنوان نقش مهمی در واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل در حضور نانوکاتالیزور طلا در نظر گرفت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ دی ۱۳۹۹
پذیرش: ۰۴ اردیبهشت ۱۴۰۰
صفحه ۱۱۲ تا صفحه ۱۲۷
در دسترس در نشانی:
www.ijcse.ir
زبان نشریه: فارسی
شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲
شاپا الکترونیکی:
۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

پایه‌های کربنی، نانو ذرات طلا، اکسیداسیون بنزیل الکل، فعال سازی، نانو کاتالیزور.

20.1001.1.23222352.1400.10.2.9.6

کد DOR:

فرد آن تا سال ۱۹۷۰ ناشناخته بوده؛ تا اینکه Haruta و

همکارانش از کاربرد آن در اکسیداسیون بی‌هوازی مونو

اکسیدکربن استفاده کردند [۱، ۲]. در پژوهش‌های سال‌های

اگر چه طلا خصلت نانوذره‌ای دارد، اما خواص منحصر به

۱- مقدمه



اخیر در خصوص نانوذرات طلا، به علت کشف خصوصیات چشمگیر کاتالیزوری و کارکردهای بالقوه‌اش، تبدیل به یکی از حوزه‌های فعال مورد توجه برای دانشمندان قرار گرفته است [۲-۶]. از آن به بعد، بسیاری از مطالعات انجام شده بر روی اکسیداسیون انتخابی CO که در حضور کاتالیزور نانوذرات طلا صورت گرفته است و وابستگی میزان فعالیت و گزینش‌پذیری محصولات را به عواملی از جمله پایه کاتالیزوری اثبات نموده است [۲].

در زمینه اکسیداسیون الکل، مطالعات اخیر نشان داده است که در مورد نانوذرات طلا بدون پایه کاتالیزوری، ذرات طلای کوچک‌تر فعال‌تر هستند، در حالی که برای نانوذرات طلا بدون پایه کاتالیزوری، ذراتی که تا حدی بزرگ‌تر بوده اند، میزان تبدیل بالاتری را نشان داده‌اند [۷، ۸].

ثابت شده طلای "برهنه" یا بدون لیگندهای محافظ با اندازه ذرات حدود ۴ نانومتر، یک کاتالیزور فعال برای ترکیبات آلی مانند اکسیداسیون الکل و اکسیداسیون الفین‌ها می‌باشد، این فرایند کاتالیزوری به ویژه هنگامی که بر روی نانو ذره مذکور بر روی یک پایه تثبیت گردیده است، نتیجه بهتری را از خود به نمایش گذاشته است [۹، ۱۰]. به عنوان مثال، Comotti و همکارانش دریافتند که نانوذرات طلای برهنه تثبیت شده بر روی پایه کربنی با سایز حدود ۳/۶ نانومتر می‌تواند به عنوان یک کاتالیزور فعال برای اکسیداسیون هوازی گلوکز به گلوکونات استفاده شود [۱۰].

برای جلوگیری از تجمع نانوذرات فلزی، این نوع نانو ذرات می‌توانند بر روی پایه‌های جامد تثبیت شوند (به عنوان مثال کربن، اکسیدهای فلزات، ژئولیت‌ها و غیره) یا با برهم‌کنش با لیگندهایی از مولکول‌های آلی کوچک تا پلیمرهای بزرگ

تثبیت شوند [۱۱، ۱۲]. تعامل نانوذرات با تثبیت‌کننده یکی از عوامل محوری تعیین‌کننده عملکرد تبدیل کاتالیزوری است [۱۳]. به طور کلی، اگر تعاملات به دلیل مسدود شدن سایت‌های سطح نانو ذرات بسیار ضعیف باشد، میزان تبدیل توسط نانوکاتالیزورها کاهش می‌یابد، در حالی که تعامل بیش از حد ضعیف قادر به تثبیت سیستم کاتالیزوری نیست و منجر به لخته شدن نانو ذرات می‌شود [۱۱]. در ضمن، شکل هندسی نانوذرات نیز ممکن است نقش مهمی در تعامل نانو ذرات با پایه نیز داشته باشد [۱۳].

پایه‌های کاتالیزورها به طور معمول از نظر خصلت کاتالیزوری عموماً خنثی هستند و افزایش سطح، هدف اصلی از استفاده از آن‌ها می‌باشد، تا سطح بالایی از نانو ذرات فلزی تجمع نیافته بروی پایه تثبیت گردد [۱۴، ۱۵]. این پایه‌ها دارای منافذ و سطوح داخلی تا صدها متر مربع در گرم هستند. بسیاری از کاتالیزورهای صنعتی دارای اجزای اضافی نظیر ترویج دهنده‌ها هستند که می‌توانند ترکیبی از سطح ویژه و بزرگ با ذرات اندازه مناسب را برای اتصال بهتر با واکنش‌دهنده‌ها فراهم کنند [۱۳، ۱۶].

کربن یک ماده کم‌هزینه، با سطح زیاد و سازگار با محیط زیست است که به عنوان پایه، استفاده از آن در حال افزایش است [۱۷، ۱۸]. کربن فعال یک اصطلاح رایج است که برای توصیف مواد مبتنی بر کربن با عملکرد تجاری استفاده می‌شود و حاوی ساختارهای منافذ داخلی توسعه یافته است [۱۹]. سطح و ساختارهای منافذ داخلی کربن، نقش مهمی در پراکندگی نانو ذرات فلزی و از این رو خاصیت تبدیل کاتالیزوری واکنشگرها را دارا می‌باشند [۲۰]. علاوه بر این، در این نوع کاتالیزورهای مورد استفاده، فلزات تثبیت شده بر



روی پایه را می‌توان با سوزاندن ساده کاتالیزور نیز بازیابی نمود [۱۸]. سطوح کربن فعال می‌تواند شامل گروه‌های اسیدی مانند، گروه‌های کربوکسیل، کربونیل و فنول باشد که می‌توانند از سنتز اولیه، فرایند فعال‌سازی، پیش‌فعال‌سازی و عملیات حرارتی حاصل شوند [۱۹، ۲۱، ۲۲]. این گروه‌ها در مواردی می‌توانند در نقش تکیه‌گاه‌های نانوذرات فلزی عمل نمایند و در نتیجه رشد ذرات را کاهش داده، پراکندگی آن‌ها را بهبود بخشند و نتیجتاً پایداری آن‌ها را افزایش دهند [۲۳، ۲۴].

کربن ولکان نوعی از نانوذرات کربن با با حجم منافذی در حدود 0.67 سانتی‌متر مکعب می‌باشد [۲۵، ۲۶]. استفاده از این نوع کربن به عنوان یک پایه بی‌اثر برای ساخت نانو کاتالیزورها با استفاده از نانوذرات ساخته شده با استفاده از فلزات نجیب منجر به تبدیل کاتالیزوری ضعیف می‌گردد. این امر می‌تواند به دلیل سطح کم این پایه کاتالیزوری ($235 \text{ m}^2/\text{g}$) این گونه پایه‌ها و وجود میکروسپورهای زیاد آن ($0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$) باشد [۲۶].

کربن‌های مزوپور دارای یک شبکه منافذ به هم پیوسته، سطح زیاد قابل تنظیم با خواص سطحی متناسب، حجم منافذ بالا با اندازه منافذ قابل تنظیم و توزیع باریک اندازه منافذ می‌باشد. این ویژگی‌ها باعث ایجاد چنین پایه‌هایی برای ساخت کاتالیزورهایی با پراکندگی یکنواخت نانو ذرات فلزی می‌شود که در فرآیندهای مختلف فعال هستند [۲۴، ۲۷، ۲۸]. این نوع مواد می‌توانند منشأ طبیعی داشته باشند یا با فعال کردن نمونه‌های حاوی کربن به دنبال آن‌ها ساخته شوند [۲۹].

CMK-3 نوعی کربن مزوپور مصنوعی متشکل از نانومیل

های کربنی است که در یک الگوی شش ضلعی دو بعدی مرتب شده‌اند و با استفاده از الک سیلیکا SBA-15 به شکل یک قالب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۰]. به‌طور مثال، Selvam و همکارش Kuppan، میزان توزیع اندازه نانوذرات پلاتین را بر روی پایه‌ی کربنی CMK-3 (Pt/CMK-3) و همچنین کربن فعال (Pt/AC) برای فرایند اکسیداسیون بررسی کردند [۲۸]. آن‌ها دریافتند اکسیداسیون متانول توسط Pt/CMK-3 میزان تبدیل بالاتری (۹۵٪) را نسبت به نانوذرات پلاتین بروی پایه کربن فعال از خود نشان می‌دهد. دلیل این امر می‌تواند مربوط به سطح بالاتر آن (۹۹۷ مترمربع در گرم)، اندازه منافذ بزرگ‌تر (۴ نانومتر) و حجم منافذ مناسب‌تر ($1/3$ سانتی‌متر مکعب در گرم) در این نوع پایه کربنی باشد [۲۴]. همچنین نوعی دیگر از کربن مزوپور CMK-8، با آرایش مکعبی سه بعدی است. این نوع ساختار، کربنی مکعبی از شبکه‌های مداوم اما نفوذی کانال‌های کایرال است که از طریق یک روش ساخت نانو ساختارها با استفاده از قالب سیلیس KIT-6 به عنوان قالب اصلی ساخته می‌شود [۳۱، ۳۲]. این شبکه کربنی منحصر به فرد بوده، بسیار پر شاخه و درهم تنیده با کانال سه بعدی که احتمالاً ورودی‌ها و کانال‌های قابل دسترسی را فراهم می‌کند. همچنین به عنوان یک میزبان دارای منافذ بسیار باز با دسترسی آسان و مستقیم برای نانو ذرات می‌باشد که ممکن است منجر به میزان تبدیل بیش‌تر هنگامی که از این نوع کربن به عنوان پایه کاتالیزوری استفاده می‌شود، نیز دارا باشد [۳۲]. بطور مثال، Maiyalagan و همکارانش، به بررسی اثر کاتالیزوری نانو کاتالیزور Pt-Ru/CMK-8 را برای اکسیداسیون متانول



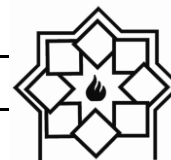
پرداختند [۳۲]. نتایج نشان داد که دلیل انتقال بهتر جرم ناشی از حجم منافذ نسبتاً بزرگ ($1/48$ سانتی متر مکعب در گرم)، سطح بسیار بالا (1149 مترمربع در گرم) و متوسط قطر منافذ بزرگ ($3/2$ نانومتر) آین.ع ساختار کربنی می باشد [۳۲]. ساختار دیگری از کربن های مزوپورها، NCCR-41 است که از یک ماده کربن مصنوعی دیگر ساخته شده است. این ساختار منافذ شش ضلعی دو بعدی را نشان می دهد که می تواند به فرایند دستیابی و پراکندگی خوب نانوذرات فلزی و از بین بردن مشکلات انتشار این نانوذرات به علت کاهش میزان بارگذاری آن ها نسبت به پایه کربنی کمک نماید [۲۸]. Selvam و همکارش Kuppan برای Pt/NCCR-41 به عنوان یک کاتالیزور در Pt/AC برای اکسیداسیون متانول استفاده نمودند و دریافتند که به دلیل افزایش سطح بسیار زیاد (1080 مترمربع در گرم)، قطر منافذ بزرگ تر ($2/2$ نانومتر نسبت به کربن فعال که $1/3$ نانومتر بوده) و حجم منافذ مناسب تر ($0/83$ سانتی متر مکعب در گرم که نسبت به کربن فعال $0/879$ سانتی متر مکعب در گرم بوده)، این کاتالیزور عملکرد خوبی از خود به نمایش می گذارد [۲۸]. میزان تبدیل بالاتر واکنشگرها به وسیله نانوذرات که بروی کربن های مزوپور، مانند CMK-3، CMK-8 و NCCR-41 تثبیت شده اند، به پراکندگی بالای نانوذرات پلاتین نسبت داده شده که اساساً این نوع پایه های کاتالیزوری دارای مساحت سطح بالا، حجم منافذ بزرگ و توزیع اندازه منافذ مناسبی دارند می باشد [۱۵، ۲۸، ۳۲].

اخیراً بر اساس تحقیقات انجام شده در حوزه تاثیر پایه بر روی فعالیت کاتالیزوری، مشخص گردیده که نانوذرات طلا که بر روی پایه های متفاوتی پراکنده شده اند در برخی فرایند

های، های اکسیداسیون تبدیل کاتالیزوری، انتخاب ناهمگنی را از خود نشان می دهند. بنابراین می توان گفت که نقش پایه کاتالیزوری بسیار پیچیده است و باید در کنار عوامل موثر دیگر بر فرایندهای کاتالیزوری مانند سایز ذرات، نوع نانوذرات، نحوه سنتز نانوذرات، نوع و شرایط فعالسازی و غیره باید عامل پایه در این نوع فرایندها نیز مورد بررسی قرار گیرد. هدف از این مقاله دستیابی به بینش عمیق تری در مورد نقش طبیعی پایه کربنی با مشاهده رفتار کاتالیزوری نانوذرات طلا است که بر روی انواع مختلف ساختارهای کربنی در شرایط بهینه شده برای اکسیداسیون بنزیل الکل استفاده شده است.

۲- فعالیت های تجربی

کلیه شرایط انجام واکنش کاتالیزوری در این مقاله بر اساس از نتایج تحقیقات انجام شده توسط قدمگاهی و همکارانش گرفته شده است. کاتالیزورهای طلا ابتدا از طریق نشان دادن نانوذرات طلای از پیش سنتز شده (Au_{101}) بر روی انواع مختلف پایه های کربنی (Au_{101}/C) ساخته شده اند. سپس نانو کاتالیزورهای طلا سنتز شده ابتدا با تولوئن داغ به مدت یک ساعت شسته شده و به دنبال آن در جریانی از هوای ثابت یا تحت خلا در دمای $100^{\circ}C$ به مدت 3 h برشته شده اند. آزمایش های صورت گرفته با استفاده از 50 میلی گرم نانو کاتالیزور طلا، $2/5$ میلی مول بنزیل الکل به عنوان واکنشگر، $2/5$ میلی مول باز، $1/25$ میلی مول انیسول به عنوان استاندارد داخلی، 25 میلی لیتر متانول به عنوان حلال، در دمای $80^{\circ}C$ ، در فشار 73 psi از گاز اکسیژن با سرعت هم زدن 750 rpm در مدت زمان 3 h انجام شده که در ذیل نمایش داده شده است [۳۳].



طی آن گرما خارج می‌شود. از گاز نیتروژن خروجی برای اندازه‌گیری مساحت سطح و توزیع اندازه تخلخل‌ها استفاده شده است.

ساختارهای نانوذرات و نانو کاتالیزورهای طلا با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی فیلپس CM20 با وضوح بالا (TEM) بررسی شده است. متوسط قطر ذرات با شمارش حداقل ۱۵۰ ذره در هیستوگرام‌هایی با بزرگنمایی بالا با استفاده از نرم افزار Image J تعیین شده است [۳۴].

کاتالیزورهای طلا ابتدا با سانتیفریوژ (۵۰۰۰ دور در دقیقه، ۱۵ دقیقه) جدا شد و مخلوط حاصل از انجام واکنش با استفاده از یک سیستم Dionex کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) مجهز به ستون فاز معکوس Luna 5µ C18 و آشکارساز UV مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. میزان تبدیل واکنشگرها (C) و گزینش پذیری محصولات (S) بر طبق فرمول‌های ذیل محاسبه شده است:

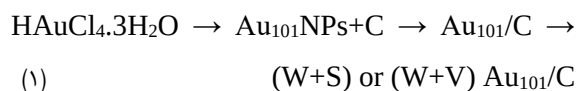
$$C = \frac{(n_{\text{react}})_i - (n_{\text{react}})_f}{(n_{\text{react}})_i} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{prod}} = \frac{(n_{\text{prod}})_f}{[(n_{\text{react}})_i - (n_{\text{react}})_f]} \times 100\% \quad (3)$$

که در آن n_{react} و n_{prod} نشان‌دهنده مقادیر مولی واکنش دهنده‌ها و محصولات است و اندیس‌های i و f به ترتیب بیانگر حالت اولیه و نهایی واکنش هستند. به منظور اطمینان از تکرارپذیری، هر آزمایش حداقل سه بار تکرار شده است.

۴- نتایج و بحث

اثر پایه‌های کربنی شامل نمونه‌های کربن فعال نوریت با حالت‌های مختلف فیزیکی (به عنوان مثال پودری، گرانولار و گرانولار که پودر شده است)، کربن‌های مزوپور CMK-3، CMK-8، NCCR-41 و کربن ولکان (V) بوده

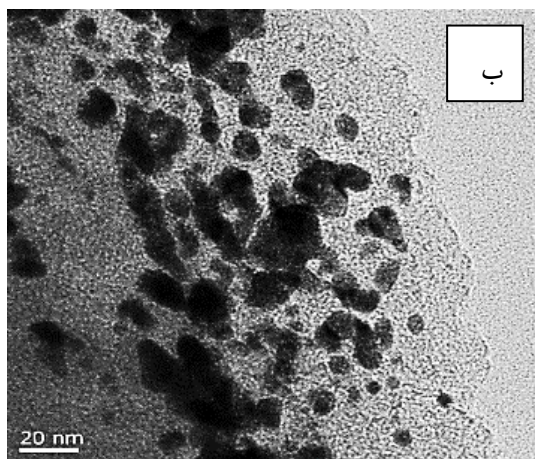
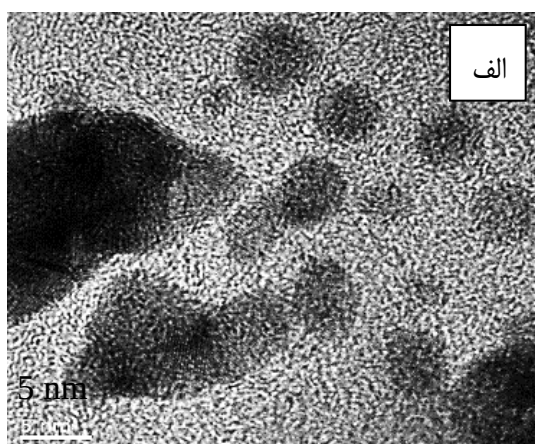


۳- روش‌های مشخصه‌یابی و دستگاه‌های آنالیزی

خصوصیات نانوذرات فلز نجیب تا حدودی پیچیده است. زیرا نه تنها نانوذرات فلز بسیار کوچک هستند بلکه می‌توانند توزیع‌های مختلفی از شکل، اندازه و غیره را نیز داشته باشند. بنابراین، با یک تکنیک دستگاهی به تنهایی نمی‌توان اطلاعات کاملی در مورد خصوصیات ذرات مورد بررسی را ارائه داد. توصیف ذرات با استفاده از تکنیک‌های مختلف برای به‌دست آوردن بینش عمیق‌تر در مورد ساختار، اندازه و خصوصیات کاتالیزوری ضروری است. نانوذرات فلز نجیب را می‌توان با دو روش فیزیکی و شیمیایی مشخصه‌سازی نمود. نمونه‌های متداول استفاده شده در این مقاله عبارت است از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، اندازه‌گیری مساحت سطح و منافذ (BET) و اندازه‌گیری کمی محصولات واکنش اکسیداسیون نیز با استفاده از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) صورت گرفته است. ویژگی سطحی پایه‌های کربنی (BET) که شامل حجم منافذ، قطر منافذ و مساحت سطح بوده است، توسط Quantachrome CHEM BET-3000 مشخصه‌سازی گردیده است. قبل از اندازه‌گیری، نمونه‌ها در N_2 (10 sccm) در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت گاززدایی شده‌اند. در این دما، گاز نیتروژن به صورت فیزیکی روی سطح نمونه مورد نظر جذب می‌شود که این فرایند جذب را می‌توان به عنوان یک میعان برگشت‌پذیر یا لایه‌بندی مولکول‌ها روی سطح نمونه در نظر گرفت که در



گرانولار (جدول ۲) مشاهده شده است. برای هر دو حالت برشته شدن در هوای ساکن یا تحت خلا که پس از انجام شستشو با تولوئن داغ صورت پذیرفته است. با این حال نتایج حاصل بیانگر گزینش پذیری بالای این نوع پایه نسبت به بنزآلدئید به عنوان محصول اصلی این واکنش اکسیداسیون (تقریباً به میزان ۶۰٪) در کنار محصولات فرعی دیگر که شامل اسید بنزوئیک و متیل بنزوات (۲: ۱) بوده است.



شکل ۱- تصاویر TEM (ب) بزرگنمایی کم و (الف) بزرگنمایی زیاد Au₁₀₁/AC_g فعال شده (شسته شده با تولوئن و پس از آن برشته شده به مدت ۳ ساعت در هوای ثابت در ۱۰۰ درجه سانتی گراد) می باشد.

است. مشخصات دقیق این پایه های کربنی، برای روشن کردن اثرات اندازه ذرات بر میزان تبدیل کاتالیزوری در ادامه ارائه گردیده است. برخی از خصوصیات این پایه ها که می توانند بر تبدیل کاتالیزوری کاتالیزورهای طلا تأثیر بگذارند که شامل مساحت سطح، قطر منافذ و حجم منافذ می باشد [۳۵] که در جدول ذیل ذکر شده است.

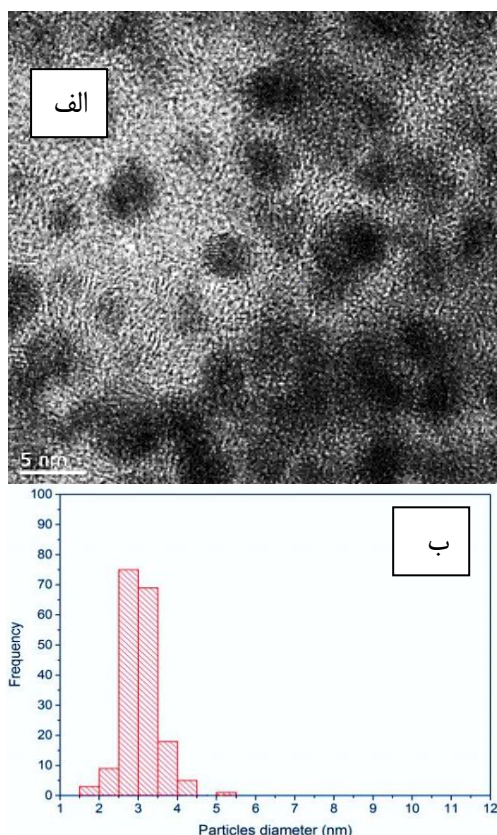
جدول ۱- برخی از خواص ساختاری کربن ها که به عنوان پایه های نانو کاتالیزورهای طلا استفاده شده است.

کد پایه کربنی	مساحت سطح BET (m ² g ⁻¹)	قطر منافذ D (nm)	حجم منافذ Vp (cm ³ g ⁻¹)
Powder (Norit)	813	2/3	044
Granular (Norit)	1227	1/2	58/0
CMK-3	997	4	3/1
CMK-8	1905	9/2	6/1
NCCR-41	1080	2/2	83/0
Vulcan	254	Broad	67/0

*در تعیین کد کاتالیست ها، کربن فعال نوریت که به صورت تجاری موجود است به صورت پودری بوده (RX3EXTRA (SX1G 8001-9)، و در فرم گرانولار (570104) بوده است. این کربن ها به ترتیب AC_g و AC و همچنین نمونه هایی که از کربن دانه ای نوریت آسیاب شده بود به صورت AC_g + p تعیین شده اند.

تصاویر TEM از Au₁₀₁/AC_g نشان داد که بسیاری از ذرات طلا بر روی کربن فعال گرانولار به عنوان پایه تجمع شده اند و ذرات بسیار بزرگی را تشکیل داده اند (شکل ۱).

اگرچه، چند ذره کوچک طلا نیز وجود دارد، اما میزان تبدیل پایین بنزیل الکل به محصولات (حدود ۷٪) برای کربن



شکل ۲- الف) تصویر TEM از Au₁₀₁/AC فعال شده (شسته شده با تولوئن و پس از آن برشته شده در هوای ساکن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت) می باشد. ب) هیستوگرام توزیع اندازه ذرات است که اندازه متوسط ذرات طلا برابر ۳ ± ۰/۱ نانومتر تعیین شده است.

نانوذرات Au₁₀₁ که روی کربن فعال پودری نوریت تثبیت شده است (W+S) میزان تبدیل بالاتری (۷۵٪) را نشان داده است و همچنین گزینش پذیری بالاتری نسبت به متیل بنزوات به عنوان محصول اصلی داشته و نسبت محصول ۳: ۱ برای استر به اسید بوده است. اگر چه تولید قابل توجهی از آلدئید را نشان نمی دهد (جدول ۲).

تصویر TEM از Au₁₀₁/AC نشان داد که قطر متوسط ذرات ۳ ± ۰/۱ nm با توزیع اندازه باریک نشانگر تجمع بسیار کم تر ذرات طلا می باشد (شکل ۲)؛ اگر چه هر دو نوع کربن فعال نوریت دارای سطح بالا، همراه با قطر و حجم منافذ نسبتاً زیادی هستند.

کربن های مزوپور CMK-3، CMK-8 و NCCR-41 با انواع ساختارهای منافذ، حجم منافذ و از نواحی سطحی به عنوان تکیه گاهی برای تهیه نانو کاتالیزورهای Au₁₀₁ استفاده شده که به اختصار به ترتیب Au₁₀₁/C₃، Au₁₀₁/C₈ و Au₁₀₁/C₄₁ نمایش داده شده اند، این سه نوع کاتالیزور مذکور میزان تبدیل کاتالیزوری بالایی از خود نشان داده اند (جدول ۳) که حتی قابل مقایسه با Au₁₀₁/AC می باشد.

جدول ۲- مقایسه میزان تبدیل و گزینش پذیری با استفاده از نانوذرات طلای بر روی انواع کربن فعال به عنوان پایه که شامل: نوریت پودری، گرانولار و گرانولار پودر شده می باشد، مدت زمان واکنش ۳ ساعت بوده است.

کد کاتالیزورها	فعال سازی	تبدیل %	گزینش پذیری %		
			بنز آلدهید	اسید بنزوئیک	متیل بنزوات
Au ₁₀₁ /AC	W+ S	75	0	24	76
Au ₁₀₁ /AC	W+ V	91	0	24	74
Au ₁₀₁ /AC _g	W+ S	1	59	27	14
Au ₁₀₁ /AC _g	W+ V	3	60	26	14
Au ₁₀₁ /AC _{g+p}	W+ S	1	65	24	13
Au ₁₀₁ /AC _{g+p}	W+ V	6	66	24	12



جدول ۳- مقایسه میزان تبدیل و گزینش پذیری نانوذرات طلا که بر روی کربن فعال (پودری) نوریت و انواع مختلف کربن های مزوپور شامل CMK-3، CMK-8 و NCCR-41 نتبیت و سپس فعال شده، که در طی مدت زمان ۳ ساعت واکنش می باشد.

کد کاتالیزورها	فعال سازی	تبدیل %	گزینش پذیری %		
			متیل بنزوات	اسید بنزوئیک	بنز آلدهید
Au ₁₀₁ /AC	W+ S	75	76	24	0
Au ₁₀₁ /AC	W+ V	91	74	24	0
Au ₁₀₁ /C ₃	W+ S	72	84	16	0
Au ₁₀₁ /C ₃	W+ V	78	81	19	0
Au ₁₀₁ /C ₈	W+ S	96	84	16	0
Au ₁₀₁ /C ₈	W+ V	95	85	16	0
Au ₁₀₁ /C ₄₁	W+ S	35	89	10	1
Au ₁₀₁ /C ₄₁	W+ V	88	88	12	0

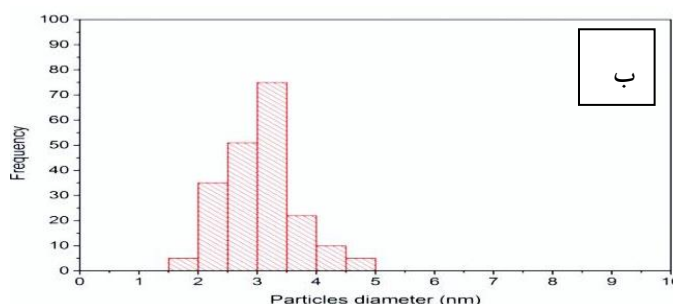
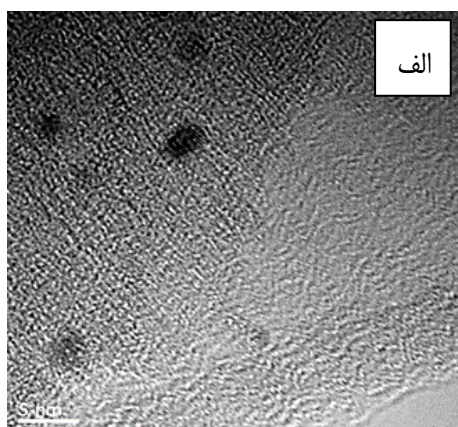
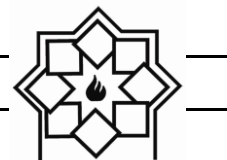
محصول در این نوع پایه کاتالیزوری می باشد. کربن مزوپور 8 - CMK دارای ساختار منافذ بسیار مرتبی می باشد. کاتالیزور ساخته شده از نانو ذرات Au₁₀₁ بر روی پایه کربنی 8 - CMK (Au₁₀₁/C₈) بسیار کار آمد است. بدون در نظر گرفتن برشته شدن در هوای ثابت یا تحت خلا، بالاترین میزان تبدیل بنزیل الکل (%۹۶ ~) به وسیله این نوع پایه کربنی رخ داده است. این احتمالاً به این دلیل ساختار سه بعد کربن مزوپورهای بوده که باعث نفوذ آسان واکنش دهنده ها و محصولات شده است [۳۱، ۳۲]. علاوه بر این موضوع، می تواند مربوط به سطح بالا (۱۹۰۵ متر مربع در گرم)، قطر مناسب (۲/۹ نانومتر)، توزیع ایده آل ذرات (۳ ~ نانومتر) و منافذ مناسب این نوع کربن به عنوان پایه کاتالیزوری باشد. گزینش پذیری واکنش با این نوع کاتالیزور نسبت به متیل استر با نسبت تقریباً ۵: ۱ (استر به اسید) بوده است.

نتایج نشان می دهد که این نوع پایه کربنی علاوه بر 3- CMK دارای گزینش پذیری بالایی نسبت به متیل بنزوات به عنوان محصول اصلی (%۸۵ ~) بوده است.

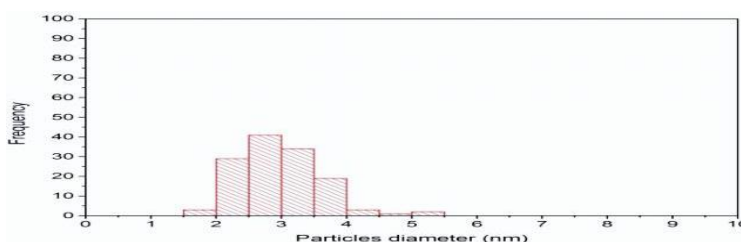
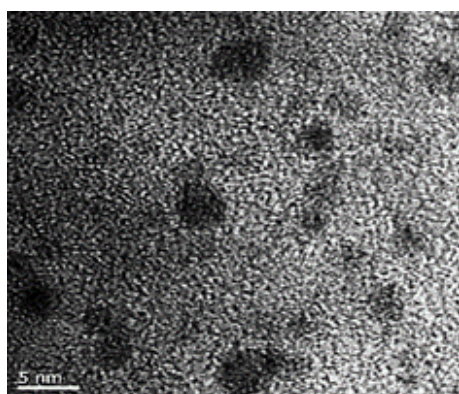
ذرات طلای بر روی پایه کربنی CMK-3 که با شستشو با تولوئن و به دنبال آن در ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت تحت هوای ساکن و یا تحت خلا برشته می شوند، به ترتیب میزان تبدیل بالایی به میزان ۷۲% و ۷۸% را نشان داده اند.

میزان این تبدیل ها، قابل مقایسه با میزان تبدیل بنزیل الکل توسط نانوذرات طلا بروی پایه کربن فعال پودری نوریت بوده، که احتمالاً بازتابی از شباهت های سطح، اندازه منافذ، قطر متوسط ذره (۱/۱ ± ۳/۱ نانومتر) و توزیع اندازه ذرات است، می باشد [۳۶].

اگر چه، متیل استر به عنوان محصول اصلی (با گزینش پذیری ۸۳% ~) و اسید بنزوئیک به عنوان محصول جزئی (با گزینش پذیری ۱۶%) ولی بدون ایجاد بنز آلدهید بوده است. نتایج نشان می دهد که استفاده از این نوع پایه کاتالیزوری موجب دستیابی به گزینش پذیری بالاتری در کاتالیزورهای طلا نسبت به متیل بنزوات به عنوان محصول اصلی (%۸۱ و %۸۴) از خود به نمایش می گذارد. که این امر نشان از پیشرفت قابل توجهی در گزینش پذیری بالای این



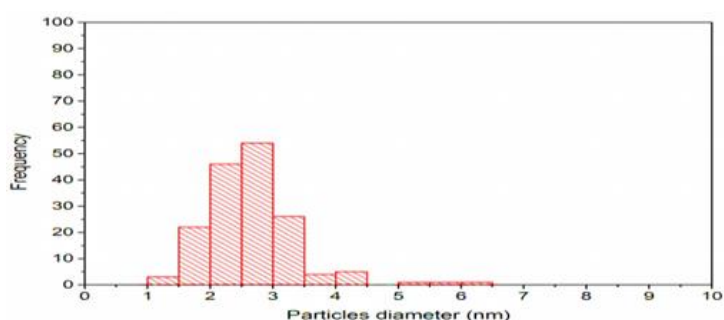
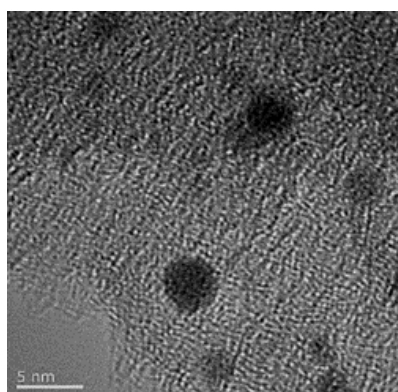
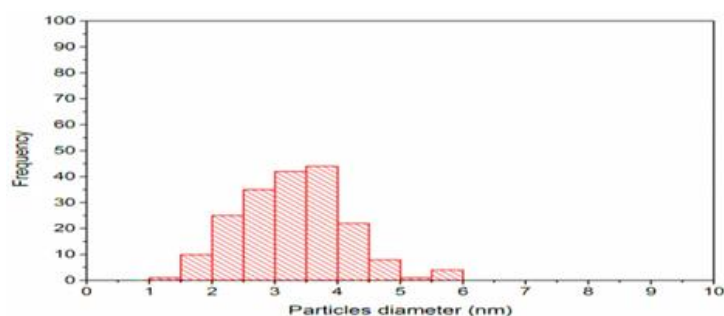
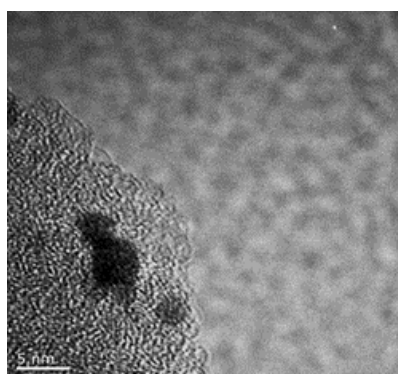
شکل ۳- سمت چپ: تصویر TEM از نانو ذرات طلای که بر روی کربن ۳-CMK تثبیت شده است که با تولوئن شسته شده و سپس در جریانی از هوا در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت برشته شده است. سمت راست: هیستوگرام توزیع اندازه ذرات با اندازه متوسط ذرات طلا 3.5 ± 0.1 نانومتر تعیین شده است.



شکل ۴- سمت چپ: تصویر TEM از نانو ذرات طلا بر روی پایه کربنی مزوپور ۸-CMK (شسته شده با تولوئن و پس از آن برشته شده در هوای ساکن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت) می باشد. سمت راست: هیستوگرام توزیع اندازه ذرات با اندازه متوسط ذرات طلا برابر 3.3 ± 0.1 نانومتر تعیین شده است.

فعال شده در فرایند شستشو و عملیات گرمایی در هوای ساکن فقط ۳۵٪ بوده در که حالی همین میزان تبدیل واکنشگر توسط نانو کاتالیزور Au₁₀₁/NCCR-41 که تحت خلا فعال گردیده به میزان ۸۸٪ بوده است. در هر دو مورد، نسبت محصولات برای متیل بنزوات به اسید بنزوئیک تقریباً ۹:۱ بوده که بیشترین میزان گزینش پذیری نسبت به متیل استر را نسبت به کاتالیزورهای طلا در این مطالعه دارا بوده است.

با توجه به جدول ۳ و مقایسه بین شکل های ۵ الف و ۵ ب و تفاوت معقول بین اندازه ذرات طلا و تبدیل کاتالیزوری مربوط به فعال نمودن نانو کاتالیزور Au₁₀₁/NCCR-41 در هوای ثابت یا تحت خلا بوده است. سایز نانو ذرات طلا بروی این نوع پایه کربنی به ترتیب 3.3 ± 0.1 و 2.6 ± 0.1 نانومتر بوده است. میزان تبدیل واکنشگر بنزیل الکل به محصولات در حضور نانو کاتالیزور Au₁₀₁/NCCR-41



شکل ۵- الف: سمت چپ: تصویر TEM از نانوذرات طلا بر روی کربن NCCR-41 (شسته شده با تولوئن و پس از آن برشته شده در هوای ساکن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت) می باشد. سمت راست: هیستوگرام توزیع اندازه ذرات با اندازه متوسط ذرات طلا 3.3 ± 0.1 نانومتر تعیین شد. ب: سمت چپ: تصویر TEM از نانوذرات طلا بر روی کربن NCCR-41 (شسته شده با تولوئن و پس از آن برشته شده در هوای خلا در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت) سمت راست: هیستوگرام توزیع اندازه ذرات با اندازه متوسط ذرات طلا 2.6 ± 0.1 نانومتر تعیین شد.

میزان تبدیل فرایند اکسیداسیون، ممکن است مربوط به تفاوت در نوع و تعداد گروه های عاملی پایه کربنی، مساحت سطح، قطر منافذ و حجم منافذ پس از عملیات برشته شدن در هوا یا تحت خلا باشد [۳۷-۳۹].

در مجموع، در میان نانوکاتالیزورهای طلا ساخته شده بر روی پایه های کربنی مزوپور، استفاده از کربن CMK-8 بالاترین تبدیل کاتالیزوری برای اکسیداسیون بنزیل الکل (۹۵٪) را نشان داده که حتی در مقایسه با میزان تبدیل کاتالیزوری کربن فعال پودری نوریت (۹۱٪) نیز عملکرد

چنین اختلاف بزرگی برای میزان تبدیل واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل در این گونه از نانو کاتالیزورهایی با پایه کربنی تنها مربوط به تفاوت، در نوع برشته شدن در هوای ساکن (۳۵٪) یا تحت خلا (۸۸٪) بوده است، می باشد. نتایج حاصل از شکل های ۵ نمایانگر تفاوت در میانگین اندازه نانو ذرات می باشد که شامل 3.3 ± 0.1 نانومتر بوده است که برای فرایند شستشو و سپس برشته شدن در هوای ساکن و 2.6 ± 0.1 نانومتر برای فرایند شستشو و سپس برشته شدن تحت خلا می باشد. دلیل این اختلاف در

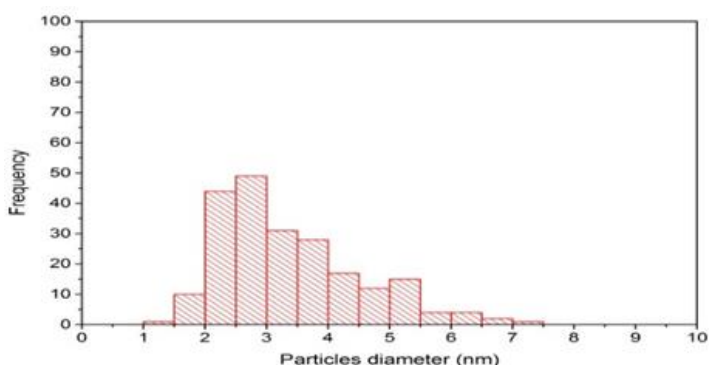
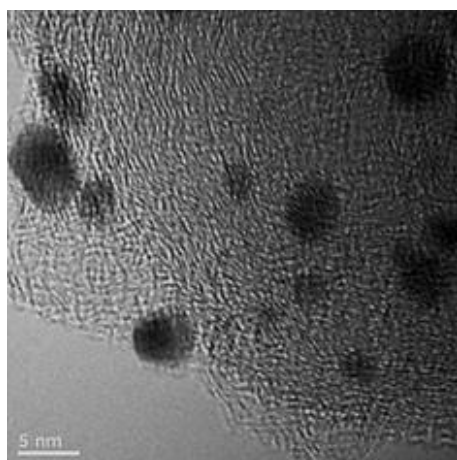


بهبودی را از خود به نمایش گذاشته است [۴۰]. این تبدیل بالا می‌تواند به دلیل ساختار منافذ سه بعدی این پایه کربنی باشد که قابلیت دسترسی ذرات طلا به واکنش‌دهنده‌ها را بهبود می‌بخشد [۲۴، ۴۱]. نانوذرات طلا که بر روی پایه های کربنی CMK-3 و NCCR-41 تثبیت شده‌اند میزان تبدیل کمتری از واکنشگرها را از خود نشان داده‌اند، که ممکن است مربوط به تداخل کم‌تر این دو نوع پایه کاتالیزوری کربن مزوپور باشد [۲۴، ۲۸]. نانوذرات طلا تثبیت شده بر روی پایه کربن‌های مزوپور (CMK-3, CMK-8 & NCCR-41) گزینش‌پذیری بالاتر (۸۱٪) نسبت به متیل بنزوات به عنوان محصول اصلی در مقایسه با کربن فعال پودری نوریت (۷۶٪) از خود نشان داده‌اند. این نتایج تأیید می‌کند که میزان تبدیل واکنشگرها و گزینش‌پذیری محصولات توسط نانوذرات طلا که بر روی پایه کربنی تثبیت شده‌اند به نوع پایه نیز بستگی دارد [۳]. همانطور که در جدول ۴ ارائه شده است نانو ذرات Au₁₀₁ که بر روی کربن فعال پودری نوریت تثبیت شده است، هنگام شستشو با تولوئن داغ و به دنبال آن برشته کردن در هوای ساکن (۷۵٪) یا تحت خلا (۸۷٪) در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت انجام شده، میزان تبدیل و گزینش‌پذیری بالایی را برای اکسیداسیون

بنزیل الکل از خود نشان داده‌اند. تفاوت بین اندازه متوسط نانوذرات و توزیع اندازه و پراکندگی نانوذرات طلا بر روی کربن فعال نوریت پودری و کربن ولکان به با توجه متفاوت بودن سایز ذرات در این دو نوع پایه کربنی در تصاویر TEM حاصل در شکل‌های ۲ و ۵ قابل مشاهده می‌باشد. تصاویر مربوط به کربن ولکان توزیع اندازه گسترده، تراکم کم و پراکندگی زیاد نانوذرات طلا را در این نوع پایه کربنی نشان می‌دهد، که احتمالاً به دلیل تعداد قابل توجه میکروپورها (۲~ نانومتر) در مقایسه با مزوپورها (با سایز ۲ تا ۹ نانومتر) می‌باشد [۲۵، ۳۲]. همچنین، نانوذرات طلای با سایز تقریبی حدود ۲ نانومتر ممکن است منافذ کوچک پایه کربنی را مسدود کنند که این موضوع به علت این است که قطر این نانو ذرات تقریباً با قطرات منافذ پایه کربنی برابر می‌باشد. اگر چه، کربن فعال پودری نوریت سطح موثر بیش تری نسبت به کربن ولکان دارد و مهم‌تر از همه، بخش بیش‌تری از این سطح موثر مربوط به مزوپورها در این نوع کربن می‌باشد [۳۲]. علاوه بر این، نانوذرات طلای تثبیت شده بر روی این پایه کربنی می‌توانند متحرک باشند؛ از این رو این نانو ذرات مستعد تجمع شدن در کربن ولکان نسبت به کربن فعال پودری نوریت هستند، زیرا نانوذرات طلا فعل و انفعالات ضعیف‌تری با کربن ولکان دارند [۴۲].

جدول ۴- مقایسه میزان تبدیل و گزینش‌پذیری بین ذرات Au₁₀₁ بر روی پایه کربن فعال نوریت پودری و کربن ولکان در طول مدت زمان ۳ ساعت واکنش.

کد کاتالیزورها	فعال‌سازی	تبدیل %	گزینش‌پذیری %		
			بنز آلدهید	اسید بنزوئیک	متیل بنزوات
Au ₁₀₁ /AC	W+ S	75	0	24	76
Au ₁₀₁ /AC	W+ V	91	0	24	76
Au ₁₀₁ /Cv	W+ S	0	0	0	0
AU ₁₀₁ /Cv	W+ V	0	0	0	0



شکل ۶- سمت چپ: تصویر TEM از نانوذرات طلای (Au_{101}) که بر روی پایه کربن ولکان تثبیت و فعال شده‌اند (W+S). سمت راست: هیستوگرام توزیع اندازه ذرات با اندازه متوسط ذرات طلا برابر با 3.4 ± 0.2 تعیین شده است.

سطح پایه‌های کربنی مزوپور CMK-8 تثبیت شده است، با بیش‌ترین قطر منافذ و ساختار شبکه سه‌بعدی، عملکرد بالاتری را در مقایسه با کربن فعال پودری نوریت نشان دادند. نانوذرات طلا که بر روی کربن ولکان تثبیت شده‌اند در مقایسه با کربن فعال منافذ کم‌تری داشته و در نتیجه میزان تبدیل کم‌تری از واکنشگرها را نیز نشان داده‌اند. احتمالاً نانوذرات طلای کوچک‌تر از ۴ نانومتر منافذ کربن ولکان را مسدود کرده و قابلیت دسترسی واکنش‌دهنده‌ها را به این نوع کاتالیزور را در مجموع کاهش داده‌اند.

در مجموع، تبدیل نانوکاتالیزورها طلا نشان داد که نانو ذرات کوچک طلا تثبیت‌شده بر روی پایه‌های متفاوت کربنی بعد از فرایند فعال‌سازی که شامل شستشو و سپس برشته‌شدن نانو کاتالیزورها در هوای ثابت (W+S) بوده است از نظر میزان تبدیل فرایند اکسیداسیون بنزیل الکل به ترتیب ذیل رفتار نموده‌اند:

$$Au_{101}/Norit \text{ (powder)} < Au_{101}/CMK-8 < Au_{101}/V < Au_{101}/NCCR-41 < Au_{101}/CMK-3. \quad (4)$$

در مجموع حجم منافذ بزرگ‌تر، تعداد بیش‌تر مزوپورها و سطح بالاتر از این نوع کربن‌های مزوپور منجر به میزان تبدیل بیش‌تری از واکنشگرها در این نوع نانوکاتالیزورهای طلا برای اکسیداسیون بنزیل الکل گردیده است [۴۰].

۵- نتیجه‌گیری

تثبیت نانوذرات طلا به دلیل ساختار پایه کاتالیزوری و تعاملات خاصی که بین ذرات طلا و پایه رخ می‌دهد، نقشی اساسی در تبدیل کاتالیزور و گزینش‌پذیری انتخابی آنان دارد. نانو ذرات کوچک طلا (Au_{101}) که بر روی کربن فعال پودری نوریت و مزوپورهای تثبیت شده‌اند CMK-3, CMK8 & NCCR-41 در مقایسه با کربن فعال ولکان یا کربن فعال گرانولار، میزان تبدیل بیش‌تری از فرایند اکسیداسیون بنزیا الکل از خود به نمایش گذاشته‌اند؛ این موضوع می‌تواند به دلیل مساحت سطح، قطر منافذ و حجم منافذ مناسب برای تثبیت نانوذرات طلا بروی پایه‌های کربنی باشد. در همین حال، ذرات طلا که بر روی



- [5] G.C. Bond, D.T. Thompson, "Catalysis by gold", Catal. Rev.—Sci. Eng., Vol. 641, pp. 319-388, 2001.
- [6] G. Bond, D. Thompson, "Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide", Gold Bull., Vol. 33, pp. 51-50, 2000.
- [7] M. Haruta, "Spiers Memorial Lecture Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles", Faraday Discuss., Vol. 152, pp. 11-32, 2011.
- [8] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, "Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: Reinvestigation of a liquid phase oxidation", Catal. Today, Vol. 61, pp. 165-172, 2000.
- [9] M. Boronat, A. Corma, "Molecular approaches to catalysis: Naked gold nanoparticles as quasi-molecular catalysts for green processes", J. Catal., Vol. 284, pp. 138-147, 2011.
- [10] M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese, M. Rossi, "The catalytic activity of "naked" gold particles, Angew". Chem., Int. Ed., Vol. 43, pp. 5812-5815, 2004.
- [11] Y. Zhang, X.-Y. Quek, L. Wu, Y. Guan, E.J. "Hensen, Palladium nanoparticles entrapped in polymeric ionic liquid microgels as recyclable hydrogenation catalysts", J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 379, pp. 53-58, 2013.
- [12] Y. Li, M.A. El-Sayed, "The Effect of Stabilizers on the Catalytic Activity and Stability of Pd Colloidal Nanoparticles in the Suzuki Reactions in Aqueous Solution", J. Phys. Chem. B., Vol. 105, pp. 8938-8943, 2001.
- [13] A. Kulkarni, R.J. Lobo-Lapidus, B.C. Gates, "Metal clusters on supports: Synthesis, structure, reactivity, and catalytic properties", Chem. Commun., Vol. 46, pp. 5997-6015, 2010.
- [14] R.Y. Parapat, O.H.I. Saputra, A.P. Ang, M. Schwarze, R. Schomäcker, "Support effect in the preparation of supported metal catalysts via microemulsion", RSC

با این حال، هنگامی که نانو کاتالیزورهای طلا ابتدا شسته شده و سپس تحت خلا برشته شده‌اند (W+V) تبدیل کاتالیزوری متفاوتی از خود به نمایش گذاشته شده‌اند که و به ترتیب ذیل می‌باشد:

$$\text{Au}_{101}/\text{V} < \text{Au}_{101}/\text{CMK-3} < \text{Au}_{101}/\text{NCCR-41} < \text{Au}_{101}/\text{Norit (powder)} < \text{Au}_{101}/\text{CMK-8} \quad (5)$$

به طور کلی، نانوذرات طلا بروی NCCR-41 پس از فرایند فعال سازی (W+V) با اندازه ذرات طلا $2/6 \pm 0/1$ نانومتر، میزان تبدیل بالایی را نشان داده‌اند (۸۸٪) که در حقیقت، بعد از ۳ ساعت زمان واکنش، بالاترین گزینش پذیری را نسبت به متیل بنزوات به عنوان محصول اصلی (۸۸٪) را نشان داده‌اند. علاوه بر این، نانوذرات تثبیت شده بر روی CMK-8 پس از فعال سازی (W+V) با اندازه ذرات طلا $3/3 \pm 0/1$ نانومتر بیشترین میزان تبدیل (۹۶٪) را بعد از ۳ ساعت واکنش نشان داده‌اند.

منابع

- [1] M. Haruta, "Novel catalysis of gold deposited on metal oxides", Catal. Surv. Jpn., Vol. 1, pp. 61-73, 1997.
- [2] M. Haruta, "Gold as a low-temperature oxidation catalyst: Factors controlling activity and selectivity", Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 110, pp. 123-134, 1997.
- [3] S. Ghadamgahi, "Influence Type and Temperature of Activation on the Catalytic Activity of Derived Form of Au₁₀₁ Nanocatalysts", Kinet. Catal., Vol. 61, pp. 291-298, 2020.
- [4] S. Ghadamgahi, K. Rahmani, "Improvement the catalytic activity of activated Au/GO–CeO₂ nanocatalysts by facile ball milling–hydrothermal methods for PROX operation", Appl Nanosci, Vol. 10, pp. 4281-4290, 2020.



- 231-236, 2000.
- [23] V. Celorrio, M.G. Montes de Oca, D. Plana, R. Moliner, D.J. Fermín, M.J. Lázaro, "Electrochemical performance of Pd and Au-Pd core-shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 7152-7160, 2012.
- [24] B. Kuppan, P. Selvam, "Platinum-supported mesoporous carbon (Pt/CMK-3) as anodic catalyst for direct methanol fuel cell applications: The effect of preparation and deposition methods", *Prog. Natural Sci.*, Vol. 22, pp. 616-623, 2012.
- [25] V. Raghuvier, A. Manthiram, "Mesoporous carbon with larger pore diameter as an electrocatalyst support for methanol oxidation, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 7, pp. A336-A339, 2004.
- [26] V. Raghuvier, A. Manthiram, "Mesoporous carbons with controlled porosity as an electrocatalytic support for methanol oxidation", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, pp. A1504-A1510 2005.
- [27] A. Corma, "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", *Chem. Rev.*, Vol. 97, pp. 2373-2419, 1997.
- [28] P. Selvam, B. Kuppan, Synthesis, "characterization and electrocatalytic properties of nano-platinum-supported mesoporous carbon molecular sieves, Pt/NCCR-41", *Catal. Today*, Vol. 198, pp. 85-91, 2012.
- [29] N.D. Lysenko, M.V. Opanasenko, P.S. Yaremov, A.V. Shvets, V.G. Il'in, "Structural and sorption properties of carbon replicas obtained by matrix carbonization of organic precursors in SBA-15 and KIT-6", *Theor. Exp. Chem.*, Vol. 46, pp. 51-57, 2010.
- [30] M. Baikousi, A.B. Bourlinos, A. Douvalis, T. Bakas, D.F. Anagnostopoulos, J. Tuček, K. Šafářová, *Advances*, Vol. 4, pp. 50955-50963 2014.
- [15] A.-M. Azad, M.J. Duran, A.K. McCoy, M.A. Abraham, "Development of ceria-supported sulfur tolerant nanocatalysts: Pd-based formulations", *Appl. Catal., A.*, Vol. 332, pp. 225-236, 2007.
- [16] J. Roggenbuck, M. Tiemann, "Ordered mesoporous magnesium oxide with high thermal stability synthesized by exotemplating using CMK-3 carbon", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, pp. 1096-1097, 2005.
- [17] C.Y. Liu, Y.Z. Tan, S.S. Lin, H. Li, X.J. Wu, L. Li, Y. Pei, X.C. Zeng, "CO self-promoting oxidation on nanosized gold clusters: triangular Au-3 active site and CO induced O-O scission", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, pp. 2583-2595, 2013.
- [18] D.A. Bulushev, I. Yuranov, E.I. Suvorova, P.A. Buffat, L. Kiwi-Minsker, "Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation", *J. Catal.*, Vol. 224, pp. 8-17, 2004.
- [19] M. Haruta, "Spiers memorial lecture role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles", *Faraday Discuss.*, Vol. 152, pp. 11-32, 2011.
- [20] K. Guillois, S. Mangematin, A. Tuel, V. Caps, "Gold-catalyzed aerobic epoxidation of trans-stilbene in methylcyclohexane. Part II: Identification and quantification of a key reaction intermediate", *Catal. Today*, Vol. 203, pp. 111-115, 2013.
- [21] M.M. Nigra, I. Arslan, A. Katz, "Gold nanoparticle-catalyzed reduction in a model system: Quantitative determination of reactive heterogeneity of a supported nanoparticle surface", *J. Catal.*, Vol. 295, pp. 115-121, 2012.
- [22] C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, "Selective liquid phase oxidation using gold catalysts", *Top. Catal.*, Vol. 13, pp.



- "Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over U_3O_8 -supported nano-gold catalysts", *Appl. Catal., A*, Vol. 375, pp. 252-257, 2010.
- [39] A. Valente, C. Palma, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, "Oxidation of pinane over phthalocyanine complexes supported on activated carbon: Effect of the support surface treatment", *Carbon*, Vol. 41, pp. 2793-2803, 2003.
- [40] G.G. Park, T.H. Yang, Y.G. Yoon, W.Y. Lee, C.S. Kim, "Pore size effect of the DMFC catalyst supported on porous materials", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 28, pp. 645-650, 2003.
- [41] T. Kawase, H. Yoshitake, "Cathodes comprising Li_2MnSiO_4 nanoparticles dispersed in the mesoporous carbon frameworks, CMK-3 and CMK-8, Microporous Mesoporous Mater.", Vol. 155, pp. 99-105, 2012.
- [42] J. Kilmartin, "Molecular gold clusters as precursors to heterogeneous catalysts Chemistry", Imperial College London, London, England, pp. 243, 2010.
- R. Zboril, M.A. Karakassides, "Synthesis and characterization of $\gamma-Fe_2O_3$ /carbon hybrids and their application in removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions", *Langmuir*, Vol. 28, pp. 3918-3930, 2012.
- [31] J.-W. Lang, X.-B. Yan, X.-Y. Yuan, J. Yang, Q.-J. Xue, "Study on the electrochemical properties of cubic ordered mesoporous carbon for supercapacitors", *J. Power Sources*, Vol. 196, pp. 10472-10478, 2011.
- [32] T. Maiyalagan, A.B.A. Nassr, T.O. Alaje, M. Bron, K. Scott, "Three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (CMK-8) as highly efficient stable Pd electro-catalyst support for formic acid oxidation", *J. Power Sources*, Vol. 211, pp. 147-153, 2012.
- [33] S. Ghadamgahi, B.E. Williamson, V.B. Golovko, "Activity of catalysts derived from Au101 immobilized on activated carbon", *Catal. Lett*, Vol. 146, pp. 1027-1032, 2016.
- [34] Image J (Image processing and analysis in Java), 2010.
- [35] H. Kitahara, H. Sakurai, "Anti-addition mechanism in the intramolecular hydroalkoxylation of alkenes catalyzed by PVP-stabilized nanogold", *Molecules*, Vol. 17, pp. 2579-2586, 2012.
- [36] N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, D. Morgan, A.F. Carley, R. Tiruvalam, C.J. Kiely, D. Bethell, G.J. Hutchings, "Solvent-free oxidation of benzyl alcohol using Au-Pd catalysts prepared by sol immobilisation", *PCCP*, Vol. 11, pp. 5142-5153, 2009.
- [37] A. Pigamo, M. Besson, B. Blanc, P. Gallezot, A. Blackburn, O. Kozynchenko, S. Tennison, E. Crezee, F. Kapteijn, "Effect of oxygen functional groups on synthetic carbons on liquid phase oxidation of cyclohexanone", *Carbon*, Vol. 40, pp. 1267-1278, 2002.
- [38] V.R. Choudhary, D.K. Dumbre,

Optimization of the Catalytic Activity of Gold Nanoparticles Immobilized on Different Types of Carbon for Benzyl Alcohol Oxidation

Sedigheh Ghadamgahi

Department of Chemistry, East Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

maghadamgahi@gmail.com & s.ghadamgahi@iauet.ac.ir

Abstract: The effect of applying different types of carbon substances including: Norit® activated carbon samples with different physical shapes (i.e., powder, granola and granola, which has powdered), Vulcan carbon (V), CMK-3 mesoporous carbon (C₃), CMK-8 mesoporous carbon (C₈) and also NCCR-41 mesoporous carbon (C₄₁) as nanocatalysts support on the catalytic activity of small gold nanoparticles (Au₁₀₁) was studied. These gold nanocatalysts were activated by hot toluene (W) and then heated by constant air flow (S) or under vacuum (V) at 100°C for 3 h. The highest catalytic activity was exhibited by Au₁₀₁/C₈ (W+S) nanocatalysts at the rate of 96% with approximately 3.3 nm particle size. However, Au₁₀₁/C₄₁ (wash with hot toluene and then heated under vacuum at 100°C for 3 h) showed the highest selectivity of methyl benzoate as the major product (S%: 88) during a 3 h reaction time with an approximate 2.6 nm gold particle size. It appears that, the type of carbon support can be considered as an important player in the oxidation of benzyl alcohol in the presence of gold nanocatalysts in addition to the type of activation procures.

Keywords: Carbon support, gold nanoparticles, benzyl alcohol oxidation, catalytic activation, nanocatalysts.

بررسی نقش نشاسته در یک غشای رسی ساخته شده به روش ریخته‌گری ژلی جهت حذف آرسنیک از آب

نوع مقاله: علمی پژوهشی

دانیال غفوری، حسین سرپولکی*، سید محمد میر کاظمی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

Danial74.ghafoori@gmail.com & *hsarpoolaky@iust.ac.ir & mirkazemi@iust.ac.ir

چکیده:

در زمینه تصفیه آب استفاده از غشاهای رسی به دلیل ارزان قیمت بودن و قابلیت دسترسی آسان و همچنین دمای زینتر پایین یکی از بهترین گزینه‌ها است. در پژوهش حاضر از ترکیب کائولن سوپرزئوز، بالکلی TA و فلدسپار (۱۵:۴۵:۴۰) استفاده شد. غشاهای رسی به روش‌های مختلفی شکل داده شده است اما در این پژوهش سعی شد تا با روش ریخته‌گری ژلی که در آن از ماده غیرسمی نشاسته ذرت استفاده شده است، این غشاها شکل داده شود. بدین منظور از مقادیر مختلف نشاسته ذرت (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) و دماهای مختلف زینتر (۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) استفاده شد. به منظور تعیین خواص غشاهای رسی چگالی کلی و درصد تخلخل باز به عنوان معیار انتخاب غشای مناسب در نظر گرفته شد. ترکیب دارای ۱۰ درصد وزنی نشاسته از نظر درصد تخلخل باز به عنوان نمونه بهینه شناسایی شد. سپس از این نمونه برای آنالیز عبور آب (LMH) استفاده شد. این غشا تحت فشارهای ۷-۱ بار قرار گرفت و با افزایش فشار، میزان عبور آب از میان تخلخل‌های غشای رسی افزایش یافت به طوریکه در فشار ۷ بار این مقدار به $743 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ رسید. تصاویر SEM به دست آمده از این غشا نشان داد که در سیستم میکروفیلتراسیون قابل استفاده است. استفاده از غشای رسی در حذف آرسنیک از آب مورد بررسی قرار گرفت که از میزان 10 mg/l به 1 mg/l رسید که بازده این فرآیند ۹۰٪ به دست آمد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۸ بهمن ۱۳۹۹

پذیرش: ۰۵ اردیبهشت ۱۴۰۰

صفحه ۱۲۸ تا صفحه ۱۴۰

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

غشای رسی، نشاسته ذرت، ریخته‌گری ژلی، میکروفیلتراسیون، آرسنیک

20.1001.1.23222352.1400.10.2.6.3

کد DOR:

۱- مقدمه

در کشورهای در حال توسعه یا توسعه‌یافته افزایش داده است. ورود مواد خطرناک به زیست‌بوم، روز به روز در حال افزایش است. مشکلاتی که در آب آشامیدنی وجود دارد شامل فلوراید، آرسنیک و مواد آلی طبیعی اضافی، فلزات

آب آشامیدنی تمیز یکی از ملزومات اساسی زندگی هر انسانی است. با این حال، فرآیند صنعتی شدن و استفاده گسترده از مواد شیمیایی، میزان آلاینده‌های آب آشامیدنی را



سنگین و انواع پاتوژن‌ها است که عوامل اصلی بیماری‌های مختلف ناشی از آب هستند. از آنجایی که جلوگیری از ورود این مواد شیمیایی در منابع آب آشامیدنی امکان‌پذیر نیست؛ تنها راه برای حفظ آب آشامیدنی سالم، توسعه فناوری‌های تصفیه آب است [۱]. در میان روش‌های تصفیه آب، استفاده از روش غشایی در ابعاد وسیع صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در طی چند سال گذشته، استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت به عنوان ماده اصلی غشای سرامیکی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲، ۳]. مطالعات مختلف نشان داده‌اند که در سراسر جهان، بیش از ۲/۵ میلیارد نفر دسترسی محدود به آب آشامیدنی تمیز دارند که عمدتاً در مناطقی هستند که از لحاظ اقتصادی توسعه کم‌تری یافته‌اند [۴]. غشاهای سرامیکی ارزان قیمت این امکان را دارند که از لحاظ حجمی از ظرفیت تصفیه بالایی برخوردار شوند که تأمین آب تمیز و قابل اعتماد را در مناطق فقیرنشین جهان تسهیل می‌کند [۴].

رس‌ها و به خصوص کائولن در صنعت تصفیه آب جزو غشاهای ارزان قیمت^۱ طبقه‌بندی می‌شوند. مواد ارزان قیمت متنوعی به عنوان جایگزین مواد مرسوم نظیر آلومینا یا زیرکونیا در صنعت تصفیه آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این مواد ارزان قیمت شامل کانی‌های طبیعی (رس‌ها، زئولیت، کوارتز و آپاتیت) یا مواد دورریز صنایع مختلف (خاکستر) می‌شوند. در نمودار دایره‌ای زیر انواع مواد ارزان قیمت و همچنین میزان استفاده از هر کدام در صنعت تصفیه آب، آورده شده است. این شکل نشان می‌دهد که

انواع رس‌ها و همچنین خاکستر بادی^۲، نقش برجسته‌ای در این زمینه دارند [۵].

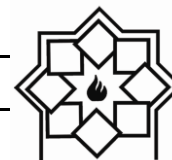
غشاهای رسی یکی از گزینه‌های مطلوب برای حذف آلاینده‌های آب آشامیدنی است. یکی از معضلات موجود در جهان وجود فلزات سنگین از قبیل آرسنیک در آب آشامیدنی است. این ماده باعث بسیاری از بیماری‌های پوستی و تنفسی در انسان است و اخیراً موارد بسیاری از سرطان به علت استفاده از آب آشامیدنی آلوده به آرسنیک گزارش شده است [۴، ۶]. یکی از روش‌های جدید شکل‌دهی سرامیک‌ها روش ریخته‌گری ژلی است [۷] که می‌توان با استفاده از این روش قطعات متخلخل و متراکم را شکل داد. در دهه اخیر به منظور سمی‌بودن مواد اولیه مورد استفاده در ریخته‌گری ژلی تلاش شده از مواد غیرسمی همانند نشاسته استفاده شود. عامل ژلاسیون و ایجاد تخلخل در قطعه نهایی نشاسته ذرت است [۸].

این ماده با افزایش دما دچار انبساط شده و سرتاسر ذرات جامد را می‌پوشاند و در نهایت در محدوده دمایی 55°C - 80°C باعث تشکیل بدنه‌ای با استحکام خام بالا می‌شود [۹]. و در نهایت با افزایش دما تا 600°C نشاسته می‌سوزد و از ترکیب خارج می‌شود و جای خالی آن تخلخل را در قطعه بر جای خواهد گذاشت [۱۰].

در شکل زیر انواع رس‌های استفاده شده در صنعت تصفیه آب آورده شده است. در جدول ۱ دمای زینتر، درصد تخلخل، اندازه تخلخل و کاربرد هر کدام از رس‌ها که بر پایه کائولن است، نشان داده شده است.

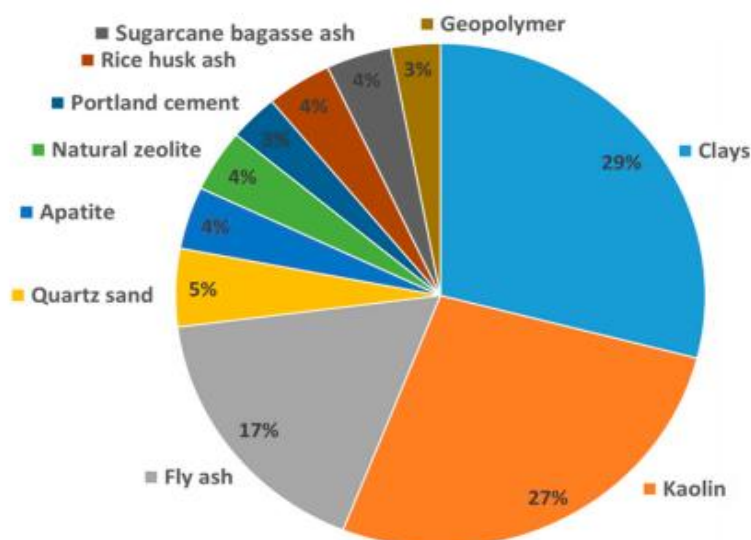
^۲ Fly ash

^۱ Low cost membranes1



جدول ۱- استفاده از کائولن و خاک‌های دیگر در ساخت غشاهای رسی

مواد ترکیب شده با کائولن	روش شکل‌دهی	دمای زینتر (°C)	درصد تخلخل (%)	اندازه تخلخل (μm)	کاربرد
کوارتز، سدیم کربنات، کلسیم کربنات، اسید بوریک	پرس	۹۰۰	۳۵-۳۹	۰/۷۲ - ۱/۶۹	میکروفیلتراسیون [۱۱]
کوارتز، بالکلی، پیروفیلیت، فلدسپار	اکستروژن	۹۵۰	۵۳	۰/۳۱	میکروفیلتراسیون روغن از آب [۱۲]
کربنات کلسیم	اکستروژن	۱۱۵۰-۱۳۰۰	۴۲-۵۰	۴-۸	پایه غشا [۱۳]
آلمینا و آلومینیوم هیدروکسید	پرس	۱۳۰۰-۱۵۵۰	۴۶	۱/۳	پایه غشا [۱۴]
رس طبیعی موروکان، نشاسته ذرت	ریخته‌گری ژلی	۹۵۰	۳۵/۸	۲ - ۲/۴	میکروفیلتراسیون [۸]



شکل ۱- استفاده از غشاهای ارزان قیمت در صنعت تصفیه آب [۵]

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده در ساخت غشای رسی متخلخل ساخته‌شده به روش ریخته‌گری ژلی عبارتست از:

۱- کائولن سوپرنوز خام و کلسینه $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ (مجموعاً ۴۰ درصد وزنی ترکیب خاک): پلاستیسیته

کم و دیرگدازی بالا

۲- بالکلی TA خام و کلسینه $(3SiO_2Al_2O_3)$

(مجموعاً ۴۵ درصد وزنی ترکیب خاک): عامل ایجاد

پلاستیسیته و استحکام خام نمونه‌ها

۳- فلدسپار پتاسیک (۱۵ درصد وزنی ترکیب خاک): به

عنوان فلاکس عمل می‌کند و در دمای پایین فاز

شیشه تشکیل می‌دهد.



- ۴- سدیم تری پلی فسفات (5/0) STPP درصود وزنی دوغاب): سدیم تری پلی فسفات یا STPP یک ترکیب معدنی با فرمول شیمیایی $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ است. این ماده در صنایع کاشی و سرامیک به عنوان روانساز استفاده می شود. در اینجا نیز از نوع صنعتی آن به عنوان روانساز استفاده شد.
- ۵- نشاسته ذرت طبیعی (مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی دوغاب): در این پژوهش از نوع خوراکی آن، به عنوان عامل ژلاسیون در هنگام ریخته گری ژلی و عامل تخلخل در قطعه پایدانی استفاده شد.
- ۶- آب مقطر: ۴۰ درصد وزنی دوغاب

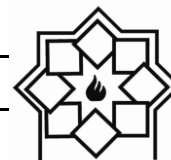
۲-۲- روش های آزمایشگاهی

فرمولاسیون دوغاب ها بر اساس جدول ۲ تعیین شده است. با توجه به فلوچارت رسم شده در شکل ۲، پس از اختلاط مواد اولیه، دوغاب حاصل را در یک ظرف پلیمری (پلی اتیلن) ریخته و با استفاده از گلوله های آلومینایی با سرعت ۲۰۰ rpm به مدت ۲ ساعت بالمیل می شوند. سپس به منظور نفوذ آب در بین لایه های رس و همچنین افزایش پلاستیسیته آن فرآیند aging (انبارداری) انجام می شود.

بدین منظور دوغاب پس از خروج از بالمیل به مدت ۲۴ ساعت در ظرفی ریخته می شود و به طور کامل درزگیری می شود تا آب دوغاب امکان خروج و تبخیر را نداشته باشد. پس از این زمان دوغاب به مدت ۱۵ دقیقه با فشار mmHg ۵۰۰ تحت هوازداپی قرار می گیرد تا حباب های هوای احتمالی که منجر به حفره های انقباضی در قطعه نهایی می شود از بین برود. سپس دوغاب در درون قالب های پلیمری (پلی اتیلن) ریخته شده و در خشک کن در دمای 80°C به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. سپس نمونه ها در دمای 110°C به مدت ۲ ساعت خشک شدند. در نهایت نمونه ها در سه دمای مختلف (1050°C ، 1100°C و 1200°C) به مدت ۲ ساعت برای بررسی خواص ریزساختاری و غشایی زینتر شدند. شمایی از تمام این مراحل در شکل ۲ آورده شده است. چگالی کلی نمونه ها به روش ارشمیدس ASTM C134-C135 اندازه گیری شد. سطح شکست نمونه ها برای بررسی عمق غشای رسی با استفاده از دستگاه SEM (مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN) مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی توزیع اندازه تخلخل غشاهای رسی از آنالیز تصاویر SEM در نرم افزار ImageJ و رسم نمودار هیستوگرام داده ها استفاده شد.

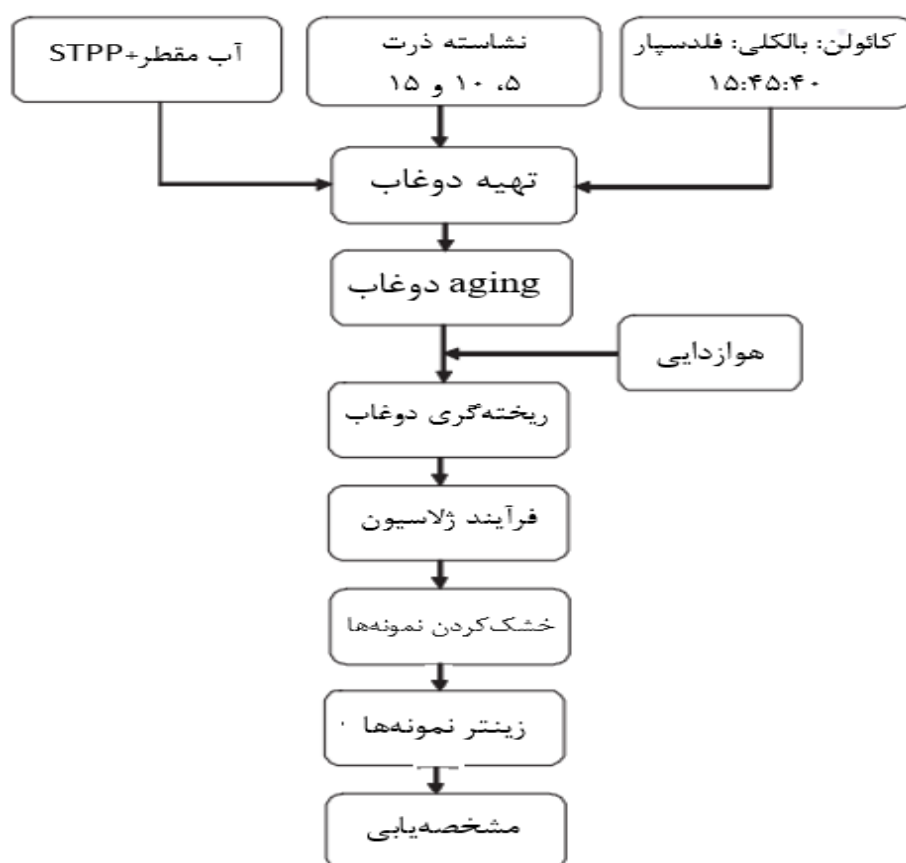
جدول ۲- ترکیب شیمیایی رس های استفاده شده توسط شرکت های سازنده

مواد اولیه	رطوبت (%)	L.O.I	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
کائولن سوپرزنوز	۲	۹	۰/۴	۰/۳	۱/۲	۰/۵۵	۰/۰۵	۰/۵۵	۲۴	۶۳
بالکلی TA	۱/۵	۸/۱۹	۰/۱۳	۵/۲۸	۰/۶۰	۰/۱۵	۱/۱۷	۰/۴۷	۲۶/۵۰	۵۷/۴۵
فلدسپار پتاسیک	۰	۰/۸۲	۳/۰۱	۸	۰/۴۵	۰/۱	۰/۰۱	۰/۰۵	۱۸/۳۹	۶۶/۷۷



مخزن محصول هدایت می‌شود. با توجه به اینکه مرحله خروج نشاسته بسیار حائز اهمیت است و باید در دمای خروج آن (60°C) به نمونه‌ها زمان داد تا نمونه دچار انقباض شدید و در نهایت ترک نشود [۱۵]، [۱۶]. منحنی زینتر نمونه‌های رسی در شکل زیر آورده شده است. همانطور که در شکل زیر مشخص است در دمای 600°C درجه سانتی‌گراد نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت نگهداری می‌شوند که این منجر به عدم انقباض شدید نمونه‌ها خواهد شد [۸].

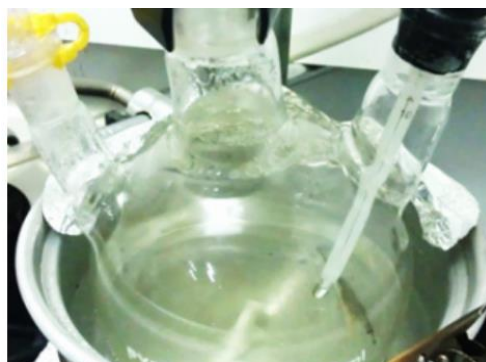
همچنین برای تعیین شار عبوری از میان غشای رسی از دستگاهی مطابق شکل ۴ استفاده شد. در این شکل ماژول شامل ۳ مسیر است. در نیمه زیرین ماژول، مسیر (۱) برای آب ورودی در نظر گرفته شده، که با استفاده از شلنگی که از دستگاه آزمایش به آن متصل می‌شود و با اعمال فشار (بستن تدریجی شیر) آب وارد ماژول می‌شود. مسیر (۲) که توسط شلنگ دیگر دستگاه آزمایش غشا به آن متصل می‌شود، با استفاده از جریان برگشتی فاضلاب از ماژول به مخزن خوراک ارسال می‌شود. در نیمه بالایی، مسیر سوم (۳) قرار دارد که توسط آن، آب تصفیه‌شده از درون غشا به



شکل ۲- فلوچارت ساخت غشای رسی



(۱)



(۲)



(۳)



(۴)

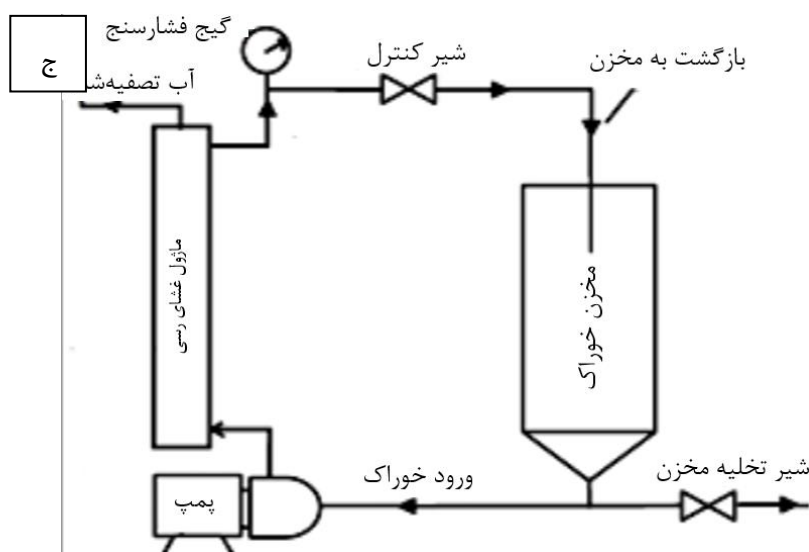
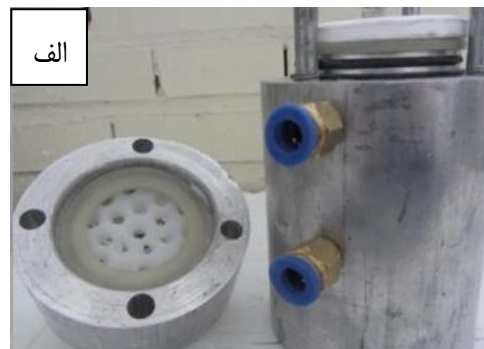
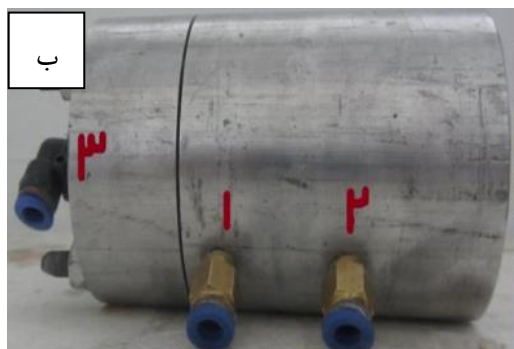
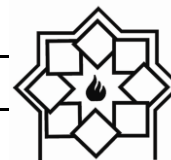


(۵)

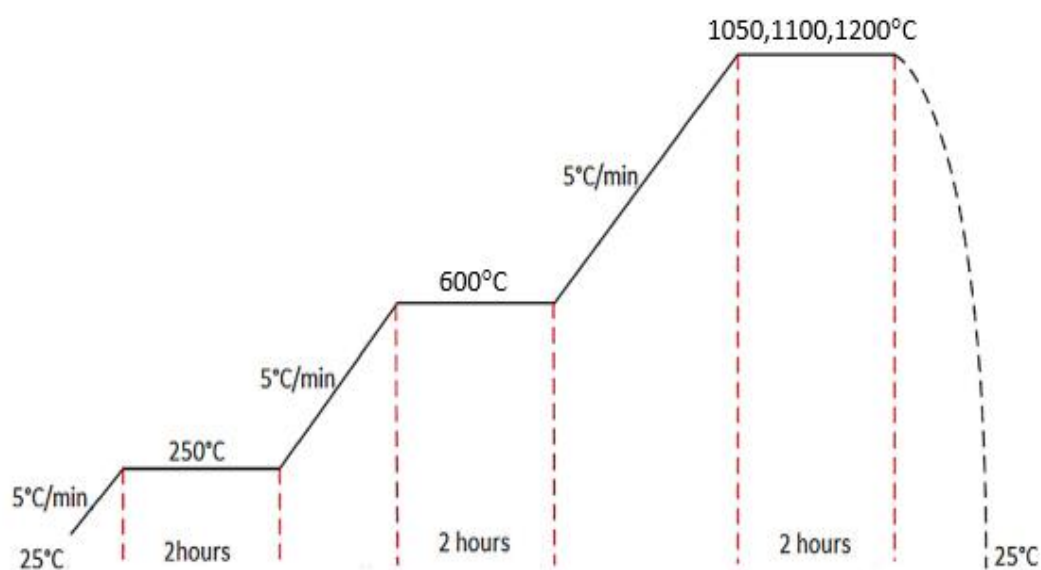


(۶)

شکل ۳- مراحل ساخت غشای سرامیکی (۱) آماده سازی دوغاب (۲) هوازدایی (۳) ریخته گری (۴) ژلاسیون (۵) خشک کردن (۶) زینتر کردن



شکل ۴- ماژول آب‌بندی شده محتوی غشا، الف) به صورت باز، ب) به صورت بسته، ج) شمایی از سیستم تصفیه آب



شکل ۵- منحنی زینتر غشاهای رسی [۸]



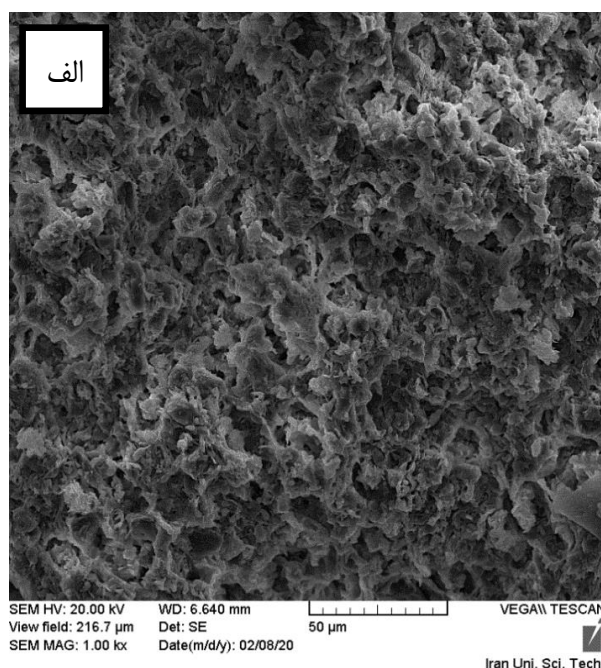
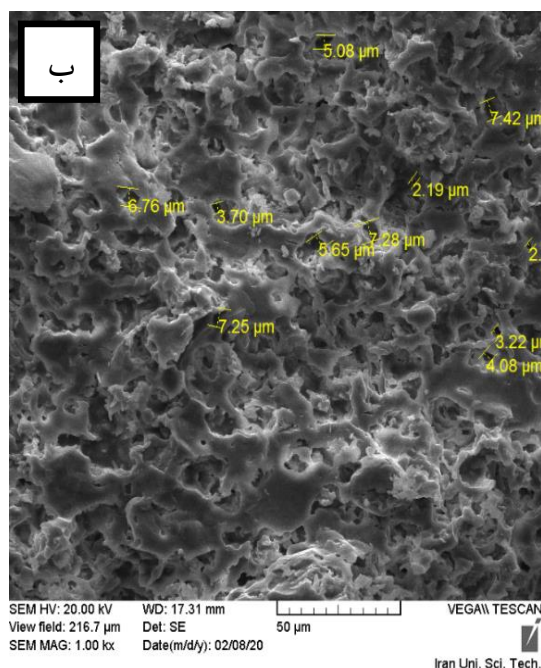
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریزساختار غشای رسی

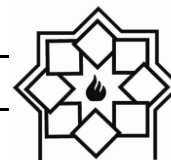
تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌ی رسی با ۱۰ درصد نشاسته در دو دمای زینتر ۱۱۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۶ آورده شده است. با توجه به شکل زیر با افزایش مقدار نشاسته، درصد تخلخل نمونه‌ها افزایش پیدا می‌کند؛ زیرا با افزایش مقدار نشاسته به دلیل افزایش تماس میان ذره‌های نشاسته و تورم گرانول‌های نشاسته، درصد تخلخل‌های ناشی از سوختن نشاسته افزایش یافته و در نتیجه درصد تخلخل نمونه افزایش پیدا می‌کند [۱۷، ۱۸]. همچنین، با افزایش مقدار نشاسته، مقدار ترکیب خاک کاهش پیدا کرده و در نتیجه فشردگی میان ذره‌های آن

کاهش پیدا می‌کند، به همین دلیل، درصد تخلخل نمونه‌ها با کاهش مقدار ترکیب خاک افزایش پیدا می‌کند [۱۹]. با افزایش مقدار نشاسته، به دلیل افزایش تماس بین ذرات نشاسته، اندازه گردنه‌ی ایجاد شده بین ذره‌های نشاسته افزایش پیدا می‌کند [۱۷].

همچنین، با افزایش مقدار نشاسته، به دلیل افزایش گردنه‌ی ایجاد شده میان ذره‌ها، اندازه‌ی تخلخل نمونه‌ها نیز افزایش پیدا می‌کند [۱۷]. از تصاویر می‌توان مشاهده نمود که میان تخلخل‌های ناشی از سوختن نشاسته (اتصال تخلخل بزرگ به وسیله‌ی گردنه‌های کوچک میان آن‌ها)، به هم پیوستگی سه‌بعدی (حتی در مقادیر کم نشاسته) وجود دارد که همین عامل موجب افزایش درصد تخلخل، اندازه‌ی تخلخل و اندازه‌ی گردنه‌ی ایجاد شده میان تخلخل‌ها می‌شود [۲۰].

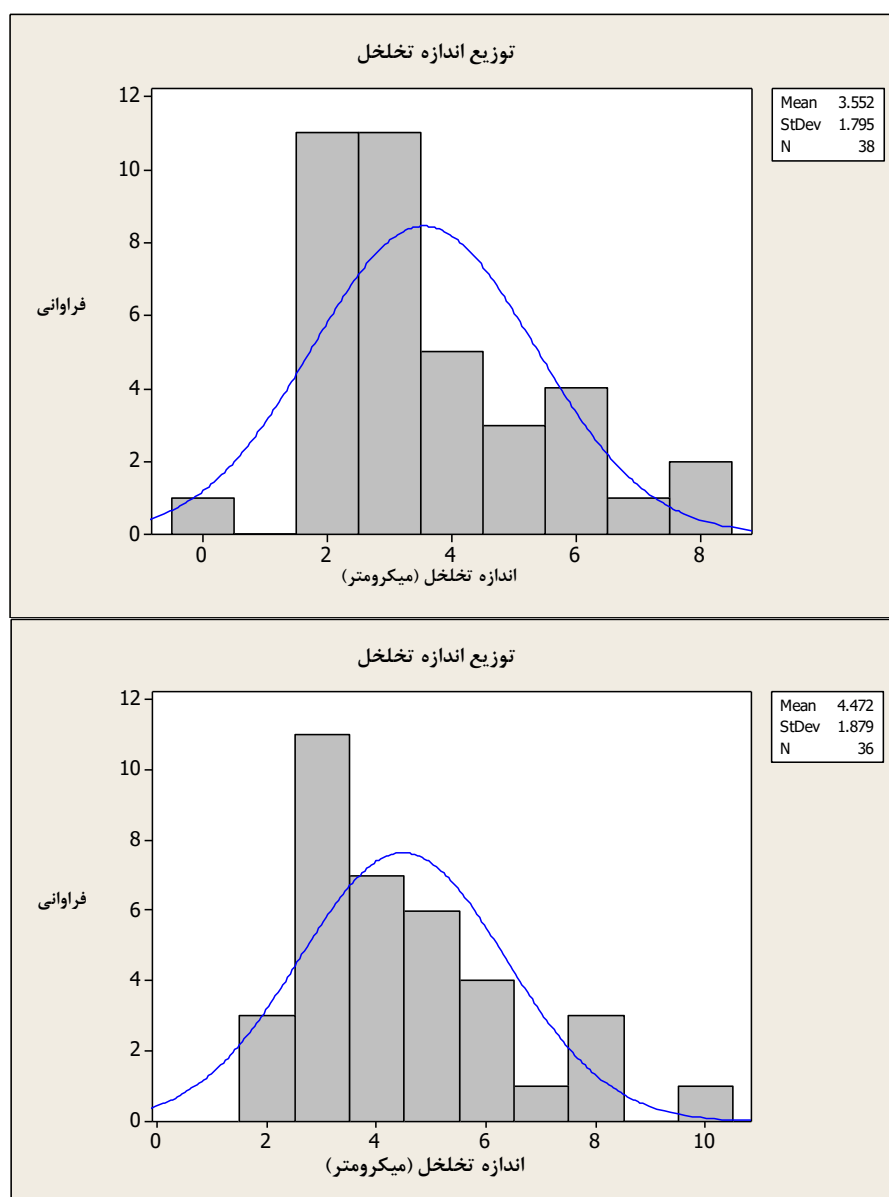


شکل ۶- ریزساختار نمونه دارای ۱۰ درصد نشاسته زینتر شده در دمای الف) ۱۱۰۰ (ب) ۱۲۰۰



این سیستم $1-10\text{ }\mu\text{m}$ است. افزایش دمای زینتر از 1100°C به 1200°C درجه سانتی‌گراد باعث کاهش درصد تخلخل از 30% به 10% درصد وزنی و افزایش متوسط اندازه تخلخل از $3/55$ به $4/47$ میکرومتر شده است. در شکل ۷ نمودار هیستوگرام از اندازه تخلخل غشاهای رسی با استفاده از نرم‌افزار ImageJ آورده شده است.

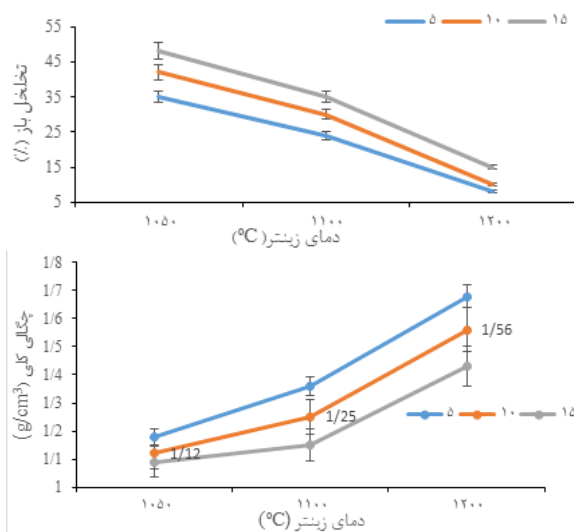
همچنین با افزایش دمای زینتر به دلیل تشکیل گردنه‌ای‌ها به وسیله ماده گدازآور (فلدسپار) کاهش تخلخل و افزایش چگالی کلی بدنه‌ها دیده می‌شود. همچنین اندازه تخلخل‌ها به وسیله نرم‌افزار ImageJ به دست آمد که با اعداد گزارش شده توسط منابع در خصوص غشاهای قابل استفاده در سیستم میکوفیلتراسیون مطابقت دارد. محدوده تخلخل‌ها در



شکل ۷- توزیع اندازه تخلخل با استفاده از ImageJ (الف) دمای 1100°C و (ب) دمای 1200°C



۳-۲- تخلخل باز و چگالی کلی



شکل ۸- الف) چگالی کلی بر حسب مقدار نشاسته و ب) درصد تخلخل باز بر حسب مقدار نشاسته

۳-۳- نتایج عبوردهی آب

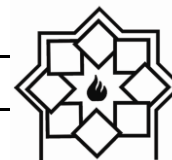
به منظور دستیابی به نتایج مطلوب باید غشاهای ساخته شده بدون هرگونه نقص باشد زیرا با اعمال فشار نقص ایجاد شده می‌تواند به عنوان نقطه تمرکز تنش عمل کند و باعث تخریب نمونه شود. به طور کلی محدوده فشاری که برای غشاهای رسی انتخاب می‌شود بین ۱-۷ bar است زیرا بالاتر از این فشار به دلیل تخلخل زیاد قطعه شکست و ترد بودن آن شکست اتفاق می‌افتد.

از بین نمونه‌های ساخته شده با توجه به اینکه هم استحکام نمونه و هم درصد تخلخل آن باید بالا باشد، نمونه دارای ۱۰ درصد وزنی نشاسته انتخاب شد. دمای زینتر بهینه این نمونه ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است؛ زیرا در این دما درصد تخلخل باز نمونه ۳۰ درصد بوده و استحکام آن حد وسط را دارد.

نمودار زیر میزان شار آب خالص را نشان می‌دهد. بر اساس این نمودار با افزایش فشار وارده بر غشای رسی میزان شار

شکل زیر تأثیر درصد نشاسته و دمای زینتر بر چگالی کلی و تخلخل باز نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در دمای زینتر ثابت با افزایش مقدار نشاسته، چگالی کلی نمونه‌ها کاهش و درصد تخلخل باز نمونه‌ها افزایش می‌یابد؛ زیرا با خروج نشاسته در دمای بالا (حداکثر تا دمای ۶۰۰°C) تخلخل‌ها تشکیل می‌شوند که به صورت محدب شکل بوده و همچنین تمایل به انقباض این تخلخل‌ها پایین می‌باشد. حال با افزایش مقدار نشاسته، جای خالی آن (تخلخل) افزایش یافته و در نتیجه چگالی کلی نمونه‌ها کاهش و درصد تخلخل باز نمونه‌ها افزایش می‌یابد [۱۷، ۱۸]. همچنین با افزایش مقدار نشاسته، بار جامد (ترکیب خاک‌ها) کاهش یافته و فشردگی میان ذرات جامد نیز کاهش پیدا می‌کند و فضای خالی میان ذرات افزایش یافته و چگالی کلی نمونه‌ها کاهش و درصد تخلخل باز آن‌ها افزایش می‌یابد [۱۶]. با افزایش دمای زینتر در مقدار نشاسته ثابت، چگالی کلی نمونه‌ها افزایش و درصد تخلخل باز آن‌ها کاهش می‌یابد؛ به دلیل اینکه با افزایش دمای زینتر رد ذرات رسی و به هم پیوستن آن‌ها اتفاق می‌افتد (فاز شیشه تشکیل شده به تشکیل گردنه‌ها کمک می‌کند) که موجب کاهش تخلخل‌های میان ذرات رسی شده و در نتیجه چگالی کلی نمونه‌ها افزایش و درصد تخلخل باز آن‌ها کاهش می‌یابد [۱۷، ۲۱].

در شکل ۸ دیده می‌شود که با افزایش دما از ۱۱۰۰ به ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در نمونه ۱۰ درصد وزنی نشاسته، چگالی کلی از ۱/۲۵ به ۱/۵۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب افزایش و همچنین تخلخل باز از ۳۰ به ۱۰ درصد وزنی کاهش یافت.

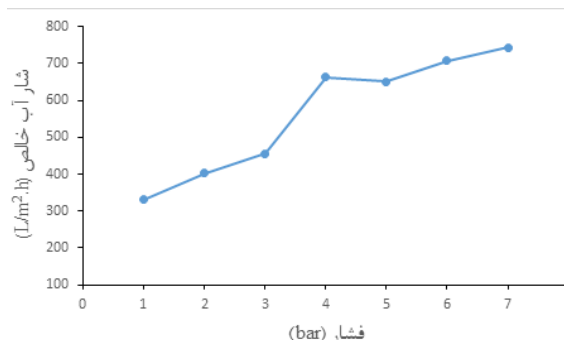


شار عبوری و همچنین فیلتر کردن آرسنیک انتخاب شد. در نهایت بازده این روش ۹۰٪ به دست آمد.

مراجع

- [1] R. Srinivasan, Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water, Advances in Materials Science and Engineering, pp.1-17, 2011.
- [2] B.K. Nandi., R. Uppaluri, M.K. Purkait, Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications, Applied Clay Science, Vol. 42(1-2), pp. 102-110, 2008.
- [3] M. Purushothaman, G. Pugazhenth, Development of Ceramic Supports Derived from Low-Cost Raw Materials for Membrane Applications and its Optimization Based on Sintering Temperature, International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 8(1), pp. 227-238, 2011.
- [4] S.K. Hubadillah, M.H.D. Othman, T. Matsuure, Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review, Ceramics International, Vol. 44(5), pp. 4538-4560, 2018.
- [5] Abdullayev, M.F. Bekheet, D.A.H. Hanaor, Materials and Applications for Low-Cost Ceramic Membranes, Membranes, Vol. 9, pp.105-135, 2019.
- [6] J.B. Bundschuh, The Global Arsenic Problem: Challenges for Safe Water Production, AK Leiden, 2010.
- [7] O.O. Omatete, M.A. Janney, S.D. Nunn, Gelcasting: From laboratory development toward industrial production, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 17(2), p.p 407-413, 1997.
- [8] H.Elomari, B. Achiou, A. Karim, Influence of starch content on the

آب خروجی افزایش می‌یابد. همچنین با بررسی درصد جذب آرسنیک توسط غشای رسی در نمونه محلولی که شامل ۱۰ mg/l آرسنیک وجود داشت با فشار ۴ bar به ۱ mg/l رسید. بازده این روش حدود ۹۰ درصد است.



شکل ۹- نمودار فشار بر حسب شار آب خالص در نمونه ۱۰ درصد وزنی نشاسته

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، غشاهای رسی با روش ریخته‌گری ژلی به کمک نشاسته ذرت شکل داده شدند. همچنین تأثیر مقدار نشاسته و دمای زینتر بر خواص فیزیکی، ریزساختاری و تصفیه آب مورد بررسی قرار گرفت. در مقادیر کم نشاسته نمونه‌ها درصد بالایی تخلخل (بیش از ۳۵ درصد) نشان دادند که این به دلیل به هم پیوستگی تخلخل‌ها در سه بعد است. با بررسی دمای ژلاسیون در محدوده ۵۵-۸۰ درجه سانتی‌گراد دمای ۷۰°C به عنوان دمای بهینه ژلاسیون انتخاب شد. دماهای زینتر نمونه‌ها در محدوده ۱۰۵۰-۱۲۰۰°C مورد بررسی قرار گرفت که دمای بهینه از نظر استحکام و تخلخل برای قطعه نهایی ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد شناخته شد. سپس غشای رسی با ۱۰ درصد وزنی نشاسته که در دمای ۱۱۰۰°C زینتر شده برای تست



- International, Vol. 38(6), pp. 4723-4728, 2012.
- [17] E. Gregorová, Z. Živcová, W. Pabst, Starch as a Pore-forming and Body-forming Agent in Ceramic Technology, *Starch - Stärke*, Vol. 61(9), pp. 495-502, 2009.
- [18] Z. Živcová, E. Gregorová, W. Pabst, Low- and High-temperature Processes and Mechanisms in the Preparation of Porous Ceramics via Starch Consolidation Casting, *Starch - Stärke*, Vol. 62(1), pp. 3-10, 2010.
- [19] W. Pabst, A model for the body formation in starch consolidation casting, *Journal of Materials Science Letters*, Vol.21(14), pp. 1101-1103, 2002.
- [20] E. Gregorová, Z. Živcová, and W. Pabst, Porosity and pore space characteristics of starch-processed porous ceramics, *Journal of Materials Science*, Vol.41(18) pp. 6119-6122, 2006.
- [21] X.J. Mao, W. Shi-Wei, S. Shun-Zo, Preparation of Porous Silica Ceramics with Low Dielectric Constant, *Chinese Journal of Aeronautics*, Vol. 19, 2006.
- properties of low cost microfiltration membranes. *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol. 5(3), pp. 313-319, 2017.
- [9] M.L Sandoval, M.A. Camerucci, A.G. Tomba Martinez, High-temperature mechanical behavior of cordierite-based porous ceramics prepared by modified cassava starch thermogelation, *Journal of Materials Science*, Vol. 47(23), pp. 8013-8021, 2017.
- [10] S. Li, C.A. Wang, J. Zhou, Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics, *Ceramics International*, Vol. 39(8), pp. 8833-8839, 2013.
- [11] S. Emani, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for mosambi juice clarification, *Desalination*, Vol. 317, pp. 32-40, 2013.
- [12] R. Kumar, A. Ghoshal, G. Pugazhenth, Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw Materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic Oily Wastewater Treatment, *Journal of Membrane Science*, Vol. 490, pp. 92-102, 2015.
- [13] Harabi, B.Boudaira, F.Bouzerara, Porous Ceramic Supports for Membranes Prepared from Kaolin (DD3) and Calcite Mixtures, Vol. 127, pp.1164-1166, 2015.
- [14] G. Chen, Design and preparation of high permeability porous mullite support for membranes by in-situ reaction, *Ceramics International*, Vol. 41(7), pp. 8282-8287, 2015.
- [15] R. Dhouib-Sahnoun, S. Baklouti, Characterization of flat ceramic membrane supports prepared with kaolin-phosphoric acid-starch, *Applied Clay Science*, Vol. 83-84, pp. 399-404, 2013.
- [16] R.M. Khattab, M.M.S. Wahsh, N.M. Khalil, Preparation and characterization of porous alumina ceramics through starch consolidation casting technique, *Ceramics*

Investigation of the Role of Starch in a Clay Membrane Made by Gel Casting to Remove Arsenic from Water

Danial Ghafoori, Hosein Sarpoolaki*, S.Mohammad Mirkazemi

Department of materials engineering, Iran university of science and Technology, Tehran, Iran

Danial74.ghafoori@gmail.com & *hsarpoolaki@iust.ac.ir & mirkazemi@iust.ac.ir

Abstract: In the field of water treatment, the use of clay membranes is one of the best options due to its low cost and easy accessibility as well as low sintering temperature. In the present study, a combination of kaolin superzonouz, ballclay TA and feldspar (40:45:15) was used. Clay membranes have been formed in different ways, but in this study, an attempt was made to form these membranes by the gel casting method, which uses a non-toxic substance of corn starch. For this purpose, different amounts of corn starch (5, 10 and 15 wt.%) and different sintering temperatures (1050, 1100 and 1200°C) were used. In order to determine the properties of clay membranes, bulk density and percentage of open porosity were considered as criteria for selecting the appropriate membrane. The composition containing 10 wt.% of corn starch was identified as the optimal sample in terms of open porosity. This sample was then used for water permeate analysis (LMH). This membrane was subjected to pressures of 1-7 bar and with increasing pressure, the rate of water passage through the porosity of the clay membrane increased so that at a pressure of 7 bar this value reached 743 l/m².h. The SEM images obtained from this membrane showed that it can be used in microfiltration system. The use of clay membranes alone is not effective in removing arsenic and will be up to 72%. However, the use of coagulant (FeCl₃) increased the amount of arsenic removed to 94%.

Keywords: Clay membranes, Gel casting, Corn starch, Arsenic, Coagulant.

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 10, No. 2, 2021

ISSN: 2322-2352

Published by: Iranian Ceramic Society (ICerS)

Editor in Charge:

Prof. V. K. Marghussian

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

Editor in Chief:

Prof. J. Javadpour

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

Editorial Board:

Prof. M. A. Bahrevar

Materials and Energy Research Center

Prof. A. Beitollahi

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

Prof. F. GolestaniFard

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

Prof. H. Sarpoolaky

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

Prof. A. Kianvash

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

Prof. F. MoztaZadeh

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

Prof. B. Eftekhari

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

Dr. M. A. Faghihi-Sani

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

Dr. A. Nemati

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

Dr. M. Solati

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

Dr. E. TaheriNassaj

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

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

P.O.Box: 16845-111

Tel.: +9821-77899399

Fax.: +9821-77899399

E-mail: Info@ijcse.ir

www.ijcse.ir

Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228

Advisory Board:

Dr. A. Aghaiee

Research Materials and Energy

Dr. S. Baghshahi

Materials Department, Engineering Faculty, Imam Khomeini International University

Dr. S. Javadpoor

Department of Materials Science and Engineering, University of Shiraz

Dr. M. Rezvani

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

Dr. A. Simchi

Department of Materials Science and Engineering, Sharif university of Technology

Dr. T. Ebadzadeh

Research Materials and Energy

Prof. A. Ataiee

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

Dr. P. Alizadeh

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

Dr. E. Ghasemi

Institute for Color Science and Technology

Eng. H. Ghassai

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

Dr. R. Naghizadeh

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

Dr. M.A. Hadian

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

Dr. A. Youssefi

Pare Tavous Research Institute