



نشریه علمی
(علمی - پژوهشی)

دوره پنجم شماره ۴ زمستان ۱۳۹۵

ISSN: 2322-2352

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

صاحب امتیاز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول:

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سر دبیر:

دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر جعفر جوادی‌پور، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز

دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر

دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر

دکتر احسان طاهری نساچ، دانشگاه تربیت مدرس

دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف

دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

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

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

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

داوران این شماره:

- ◀ دکتر هاجر قنبری - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر هودسا مجیدیان - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر بیژن افتخاری یکتا - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ مهندس محمد کریمی - صحنه سرایی دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر سهیل مهدوی - دانشگاه صنعتی سهند
- ◀ دکتر شهاب خامنه اصل - دانشگاه تبریز
- ◀ دکتر محمد ولاشجردی - دانشگاه اراک
- ◀ دکتر رسول اژتیان - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مهدی قهاری - پژوهشگاه صنایع رنگ
- ◀ دکتر حمیدرضا صمیم - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مجید مرکزی - پژوهشگاه صنایع رنگ
- ◀ دکتر مهدی شاهی اصل - دانشگاه محقق اردبیلی
- ◀ دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر سید مرتضی مسعودپناه - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر امیرارشد لنگرودی - پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

فهرست مقالات

- ۱ فعال سازی حرارتی و بررسی نظم ساختاری کائولینیت در کائولن و بال کلی
سمیرا پورحسن، رحیم نقی زاده، جعفر جوادپور، علی الهوردی
- ۱۳ تاثیر ضایعات چینی استخوانی بر روی رفتار زینتر بدنه چینی سخت
علی آراسته نوده
- ۲۳ بررسی امیدانس الکتروشیمیایی پوشش نانو ساختار Ti/TiN اعمال شده بر روی سطح آلومینیوم
۷۰۷۵ با روش کندو پاش مغناطیسی خلاء بالا
اسفندیار مولوی، علی شانقی، سجاد قاسمی
- ۳۵ بررسی رفتار خوردگی پوشش اکسیدی ایجاد شده بر آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ به روش
اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی
زهرا معصومی لقمان، آرش فتاح الحسینی، سید امید گشتی
- ۴۵ بررسی بهبود بخشی پلاسمایی پلاسمای ترکیبی نیتروژن و اکسیژن بر خواص فوتوکاتالیستی
لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم
مریم جامعی، آزاده حقیقت زاده، بابک مزینانی
- ۵۷ اثر دما بر تشکیل فازهای مختلف نانوذرات $CuInS_2$ سنتز شده به روش ترمولیز
مهسا یدالهی، سمیه اعلم الهدی، سید محمد میر کاظمی، یاسر وحیدشاد
- ۶۷ بررسی تأثیر همزمان ذرات کاربید سیلیسیم نانو و میکرون بر خواص ریزساختاری و رفتار
مکانیکی کامپوزیت بر پایه دیبورید زیرکونیم تقویت شده با نیتريد آلومینیم
زینب نصیری، مهری مشهدی

فعال سازی حرارتی و بررسی نظم ساختاری کائولینیت در کائولن و بال کلی

سمیرا پورحسن^۱، رحیم نقی‌زاده^{۱*}، جعفر جوادیپور^۱، علی الهوردی^۲^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران^۲ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* rmaghizadeh@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ اسفند ۱۳۹۵

پذیرش: ۲۰ خرداد ۱۳۹۶

کلید واژه:

مناکائولن، کلسینه کردن،
درجه‌هیدروکسیل‌زدایی، کائولن،
بال کلی، نظم ساختاری کائولینیت

چکیده:

در این پژوهش دو نوع کائولن ایرانی و خارجی و دو نوع بال کلی ایرانی و خارجی جهت فعال‌سازی حرارتی و بررسی نظم ساختاری انتخاب شدند. کلسینه کردن در دمای ۷۰۰°C به مدت ۳ ساعت انجام گرفت تبدیل کائولن به متاکائولن با استفاده از آنالیزهای حرارتی افتراقی و وزن‌سنجی (DTA/TG)، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی مادون قرمز فوری (FTIR) بررسی شد، همچنین درجه هیدروکسیل‌زدایی کائولینیت موجود در کائولن‌ها و بال‌کلی‌های مورد مطالعه با استفاده از منحنی TG محاسبه شد. بیشترین درجه هیدروکسیل‌زدایی پس از کلسینه کردن در دمای ۷۰۰°C به مدت ۳ ساعت ۹۰٪ و کمترین آن در همان شرایط حدود ۶۲٪ بود. در این پژوهش نظم ساختاری کائولینیت با استفاده از DTA، FTIR و XRD بررسی شد. بر اساس نتایج DTA و FTIR بالاترین نظم متعلق به کائولن خارجی و کمترین نظم متعلق به بال کلی ایرانی بود ولی شاخص‌های نظم مربوط به XRD نتایج متفاوتی با آنالیزهای فوق نشان داد.

۱- مقدمه

بلوری مختلف داشته باشد [۱]. مینرال کائولینیت به وفور در پوسته زمین موجود می‌باشد و عملیات حرارتی آن در ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه‌سانتی‌گراد منجر به هیدروکسیل‌زدایی و تبدیل آن به متاکائولینیت یا متاکائولن می‌شود. در متاکائولن شبکه Si-O تا حد زیادی بدون تغییر باقی می‌ماند ولی شبکه Al-O نظم خود را کاملاً از دست می‌دهد و در مجموع می‌توان گفت که متاکائولن ساختار نامنظم دارد، متاکائولن نسبت به کائولن اولیه واکنش‌پذیری بالایی دارد و به عنوان ماده افزودنی پوزولانی در صنعت بتن جهت افزایش استحکام

کائولینیت؛ آلومینیوسیلیکات آبدار با ترکیب $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ است. از نظر ساختاری، کائولن از ورقه‌های هشت‌وجهی آلومینا و ورقه‌های چهاروجهی سیلیس تشکیل شده است. ترکیب تئوری آن Al_2O_3 ۴۶/۵۴٪، SiO_2 ۳۹/۵٪، H_2O ۱۳/۹۶٪ است. ساختمان بلوری کائولینیت تری‌کلینیک با $a=5/15\text{\AA}$ ، $b=8/94\text{\AA}$ و $c=7/39\text{\AA}$ می‌باشد که می‌تواند نظم‌های



است. P_0 نسبت بین شدت پیوندهای مشاهده شده در دو گروه هیدروکسیل سطح داخلی یعنی 3620 cm^{-1} و 3700 cm^{-1} و P_2 نسبت بین شدت پیوندهای مشاهده شده در دو گروه هیدروکسیل سطح بیرونی یعنی 3670 cm^{-1} و 3650 cm^{-1} است. هنگامی که $P_0 > 1$ و $P_2 < 1$ باشد کائولینیت کاملاً منظم است [۷]. از آنجایی که امروزه کاربرد متاکائولن در صنعت سیمان پرتلند برای تهیه سیمان‌های مخلوط رو به رشد است هدف این تحقیق؛ بررسی و مقایسه یک نوع کائولن و بال کلی ایرانی با کائولن و بال کلی خارجی از نظر میزان هیدراسیون زدایی کائولینیت به متاکائولن و در نتیجه میزان فعالیت خاصیت پوزولانی آن‌ها در مقایسه باهم می‌باشد از آنجایی که دمای خروج هیدروکسیل‌ها ارتباط مستقیمی با میزان نظم اولیه موجود در کائولینیت دارد سعی شده است این موضوع نیز با روش‌های مختلف و به صورت مقایسه‌ای سنجیده شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش از کائولن ایرانی کاشمر، کائولن خارجی A301S مربوط به کشور پرتغال، بال کلی ایرانی آباده از نوع (Spv1) و بال کلی خارجی (claymot) مربوط به کشور پرتغال استفاده شده است که آنالیز شیمیایی و مینرالی آن‌ها به ترتیب در جدول ۱ و ۲ ارائه شده است آنالیز مینرالی مواد اولیه از روش محاسباتی با استفاده از آنالیز شیمیایی تهیه شده است.

استفاده می‌شود [۳ و ۲]. مطالعه عیوب در نمونه‌های کائولینیت بر اساس الگوی پراش اشعه ایکس، آنالیز افتراقی حرارتی (DTA) و آنالیز فوریه تبدیل مادون قرمز (FTIR) انجام می‌گیرد. تعیین نظم ساختاری با الگوی XRD شامل موقعیت پیک و شدت پراش در ناحیه پیک‌های براگ است. تفسیر این الگوها به دو روش کمی و کیفی انجام می‌گیرد [۴]. حضور عیوب در ساختار کائولینیت اغلب با روش XRD محاسبه می‌شود زیرا الگوهای XRD در شدت و موقعیت پیک‌ها متفاوت هستند و این پیک‌ها حساسیت یکسانی به عیوب ندارند. مشخصات عیوب در ساختار کائولینیت از پیک‌های (021) و (111) در محدوده‌ای از 2θ 19° تا 24° تعیین می‌شود. زیرا این پیک‌ها حساسیت بیشتری به جابجایی صفحات اتمی دارند. عیوب ساختاری، شدت پیک را تضعیف کرده و پیک‌هایی $(11\bar{1})$ و $(1\bar{1}\bar{1})$ را غیرقابل تشخیص می‌کند [۵]. شاخص هینکلی (HI^1) یکی از غالب‌ترین روش‌های استفاده شده برای تعیین حالت نظم-بی‌نظمی در کائولینیت است که برابر با نسبت شدت پیک $(1\bar{1}0)$ $(20/4^\circ)$ و $(11\bar{1})$ (2θ) برابر 2θ به ارتفاع کل $(1\bar{1}0)$ است. پیک‌های کائولینیت و پیک‌های کوارتز در زوایای 20° تا 23° هم‌پوشانی دارند [۶]. مزیت عمده شاخص هینکلی کاربرد ساده و آسان آن است و مفهومی صرفاً تجربی دارد [۴]. روش‌های دیگر برای محاسبه نظم کائولینیت با روش XRD شامل $AGFI^2$ ، $WIRI^3$ و $FWHM^4$ است. برای تعیین نظم کائولینیت با استفاده از روش FTIR؛ دو شاخص P_0 و P_2 تعریف شده

¹ Index Hinckely

² Aparicio- Galan- Ferrell Index

³ Weighting Intensity Ratio

⁴ Full Width at Half Maximum



جدول ۱- جدول آنالیز شیمیایی کاتولن‌ها و بال‌کلی‌های مورد مطالعه

مواد اولیه	کد	L.O.I	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
کاتولن کاشمر	Kk	۵/۴۵	۰/۱۵	۵/۴۵	۰/۷۵	۰/۱۵	۱/۲۵	۰/۵	۲۷/۲۵	۵۹/۰۵
S۳۰۱A کاتولن	Ka	۱۲/۳	۰/۰۴	۰/۵	۰	۰	۰/۷	۱/۳	۳۶/۶	۴۷/۸
Spv بال کلی ۱	Bs	۶/۴۳	۳/۳-۴	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۱/۵	۰/۶۱	۳۱-۳۰	۶۳
Claymot بال کلی	Bc	۱۱/۲	۰/۲	۱/۸	۰/۰۵	۰/۳	۰/۳۵	۱/۱	۳۳/۳	۵۱/۷

جدول ۲- آنالیز مینرالی مواد اولیه استفاده شده

مواد اولیه	کاتولینیت	کوارتز آزاد	میکا
Kk	۲۲/۱۶	۲۷/۳۱	۴۸
Ka	۸۲/۲	۴/۷۵	۱۰/۵۶
Bs	۳۷	۲۶/۵۴	۴۱/۵۸
Bc	۶۶/۹۱	۱۲/۵۳	۱۷/۷

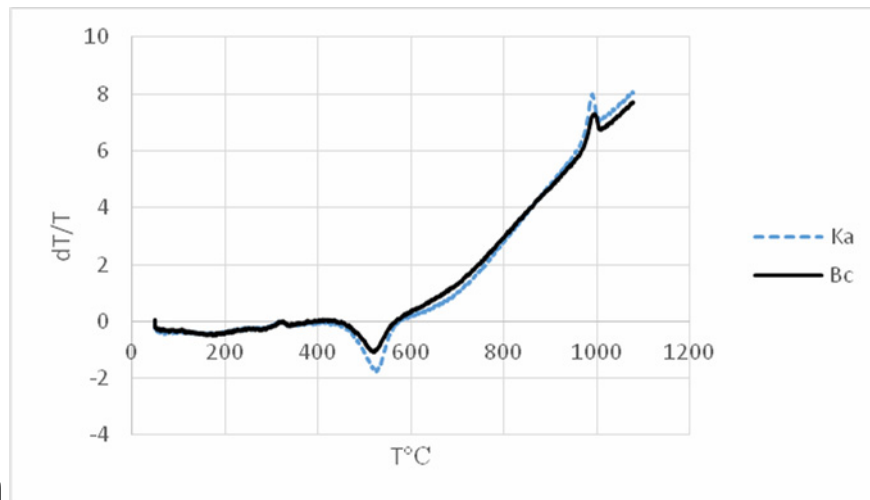
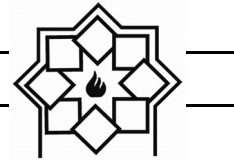
نرم‌افزار X' pert High Source Plus انجام شد. اندازه‌گیری FTIR نمونه‌های پودری با استفاده از طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز مدل spectrum one متعلق به شرکت perkin elmer در محدوده عدد موج 400 cm^{-1} -۴۰۰ انجام گرفت. رفتار حرارتی نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه STA (آنالیز حرارتی هم‌زمان DTA و TG) ساخت کارخانه بهار مدل STA ۵۰۴ در اتمسفر هوا و با سرعت $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ از دمای اتاق تا دمای $1100\text{ }^\circ\text{C}$ انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

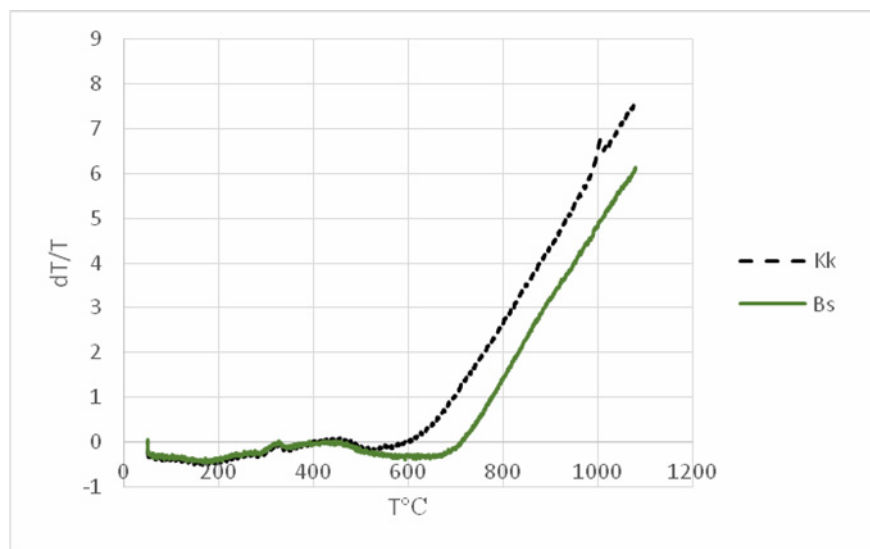
۳-۱- آنالیز حرارتی DTA/TG

شکل ۱- (الف) منحنی DTA پودر کاتولن خارجی (Ka) و بال کلی خارجی (Bc) و شکل ۱- (ب) کاتولن ایرانی (Kk) و بال کلی ایرانی (Bs) را نشان می‌دهد.

برای کلسینه کردن کاتولن‌های Kk و Ka و بال‌کلی‌های Bc و Bs در بوت‌های آلومینایی ریخته شدند سپس در یک کوره الکتریکی آزمایشگاهی قابل برنامه‌ریزی در دمای $700\text{ }^\circ\text{C}$ با سرعت گرمایش $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ و زمان نگهداری ۳ ساعت در دمای ماکزیمم حرارت داده شدند. سپس نمونه‌ها در کوره سرد شدند. دما و زمان کلسینه کردن بر اساس نتایج بدست آمده از آزمایشات [۸] انتخاب شد. کد نمونه‌های کلسینه شده به صورت MKa (MK علامت اختصاری برای متاکاتولن و a نشان دهنده نوع کاتولن اولیه A301S)، MKc (c نشان دهنده بال کلی claymot)، MKk (k نشان دهنده کاتولن اولیه کاشمر) و MKs (s نشانگر بال کلی ایرانی spV1) است. آنالیز فازی بوسیله دستگاه XRD؛ مدل JEOL (GDX ۸۰۳۰) با تشعشع Cu-K α (پالایه شده با نیکل) در محدوده 2θ 5° تا 80° (اندازه گام 0.1° درجه) انجام گرفت. و تحلیل داده‌های XRD با استفاده از



الف



ب

شکل ۱- منحنی DTA (الف) کائولن و بال کلی خارجی و (ب) کائولن و بال کلی ایرانی

$400-150^{\circ}\text{C}$ ناشی از فرآیند پیش هیدروکسیل زدایی است که در مربوط به خروج OH های سطح ذرات کائولینیت می باشد. مرحله اصلی؛ هیدروکسیل زدایی در محدوده دمایی 400 تا 650°C و در نتیجه تشکیل متاکائولن از کائولینیت می باشد. بین 900°C تا 1100°C متاکائولن متبلور می شود و فازهای بلوری گرماده از قبیل اسپینل و مولایت ایجاد می شوند که بدون افت وزن می باشد [۱۰ و ۱۱]. دمای کلسینه کردن انتخاب شده (700°C) بالاتر از محدوده دمایی

هیدروکسیل زدایی مینرال کائولینیت در شرایط محیطی منجر به کاهش $13/8$ درصدی وزن به صورت تئوری می شود این کاهش همراه با تبدیل $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ و پیک گرمایگر در نمودار DTA و کاهش وزن در منحنی TG می باشد. دمای دقیق این انتقال وابسته به بلورینگی و اندازه ذرات کائولینیت است [۹]. افت وزنی در محدوده دمای 80 تا 150°C ناشی از خروج آب جذب شده در منافذ و روی سطح می باشد. افت وزنی در فاصله دمایی



نمونه‌های خام و شدت هر یک را مقایسه می‌کند. الگوهای XRD نمونه‌های خام در هر چهار مورد نشان می‌دهد که بیشترین فازهای موجود کائولینیت، کوارتز و میکا می‌باشند. شکل ۳ الگوهای XRD نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای 700°C به مدت سه ساعت را نشان می‌دهد که پیک‌های مشخصه کائولینیت در زوایای 2θ برابر $12/41$ ، $20/21$ و $25/49$ درجه یا ناپدید شده‌اند یا شدت کمتری پیدا کرده‌اند که نشان‌دهنده هیدروکسیل زدایی کائولینیت و تبدیل آن به متاکائولن می‌باشد. پیک‌های مربوط به میکا پس از عملیات حرارتی بدون تغییر باقی می‌مانند زیرا حذف گروه‌های هیدروکسیل میکا در دماهای بالاتر از 700 درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد و حتی بعد از کامل شدن هیدروکسیل زدایی نظم لایه‌های ساختاریشان را حفظ می‌کنند همچنین گروه‌های Al بین چهاروجهی‌های سیلیکات به دام می‌افتند و توانایی واکنش کمتری دارند و در نتیجه بدون تغییر زیاد، باقی می‌مانند [۱۳]. مقدار هیدروکسیل زدایی از فرمول زیر بدست می‌آید [۹]:

$$D = 1 - \frac{M}{M_{\max}} \quad (1)$$

در این رابطه M_{\max} : میزان بیشینه هیدروکسیل‌های موجود در کائولینیت اولیه و M : میزان هیدروکسیل‌های باقی‌مانده در متاکائولن می‌باشد که از اندازه‌گیری افت وزنی متاکائولن بدست می‌آید. جدول ۳ درصد هیدروکسیل زدایی نمونه‌های خام را نشان می‌دهد که با استفاده از معادله (۱) محاسبه شده است. درصد M_{\max} از منحنی TG کائولن‌ها و بال‌کلی‌های اولیه در محدوده دمایی هیدروکسیل زدایی آنها محاسبه شده است و درصد M از منحنی TG متاکائولن‌ها در محدوده دمایی هیدروکسیل زدایی بدست آمده است. این

هیدروکسیل زدایی کامل کائولینیت و کمتر از دمای مربوط به تشکیل مولایت است. برای نشان دادن عیوب سطحی با استفاده از منحنی DTA از نسبت شیب^۵ (نسبت شیب شاخه نزولی به شیب شاخه صعودی در منحنی) استفاده می‌شود در صورتی که این نسبت برابر ۱ باشد کائولن عیوب زیادی ندارد ولی در صورتی که ۲ باشد عیوب سطحی زیادی وجود دارد. نسبت شیب بالاتر باشد باعث درجه هیدروکسیل زدایی بالاتر می‌شود [۱۱]. افت وزنی مربوط به دمای شروع هیدراسیون زدایی هر چه کمتر باشد نظم نمونه‌ها بیشتر است. در صورتی که دمای شروع هیدروکسیل زدایی در دماهای بالاتری رخ دهد نظم ساختار کائولینیت بالاتر خواهد بود. در محدوده دمایی 900 تا 1000°C با افزایش اندازه پیک گرمازا که نشان‌دهنده تشکیل مولایت است کائولینیت از نظم بالاتری برخوردار بوده است. و برای کائولینیتی با بلورینگی کمتر دمای پیک گرماده به دماهای پایین انتقال پیدا می‌کند [۱۲]. برای نمونه‌هایی با بلورینگی کمتر مقدار خروج آب جذب؛ زیاد و در دماهای پایین‌تر رخ می‌دهد [۱۰]. با توجه به منحنی DTA شکل ۱، بیشترین نظم ساختاری به ترتیب $Ka > Bc > Kk > Bs$ است Ka بیشترین شیب و بالاترین مقدار هیدروکسیل زدایی کائولینیت و نیز بیشترین مقدار پیک گرماده مربوط به تشکیل مولایت و اسپینل را دارد.

۳-۲- آنالیز فازی

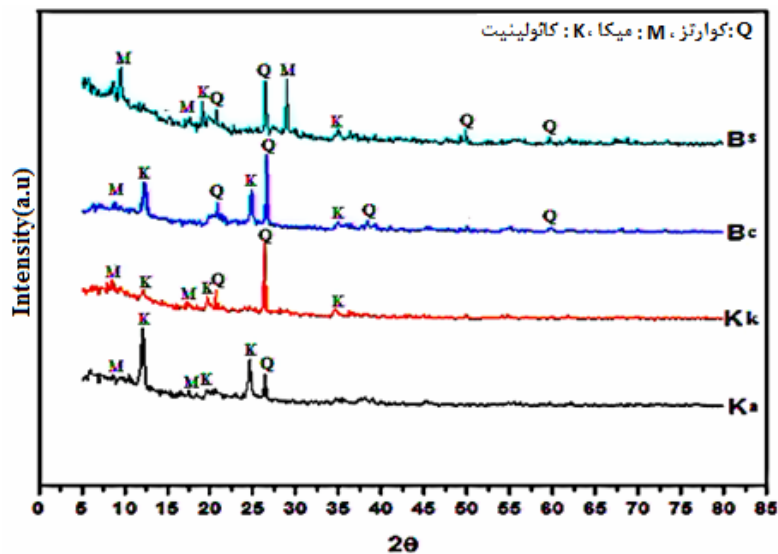
مقایسه الگوهای XRD کائولن‌ها و بال‌کلی‌های اولیه و کلسینه شده جهت تایید حذف پیک‌های کائولینیت پس از عملیات حرارتی انجام گرفت. شکل ۲ نوع فازهای مربوط به

⁵ slope ratio

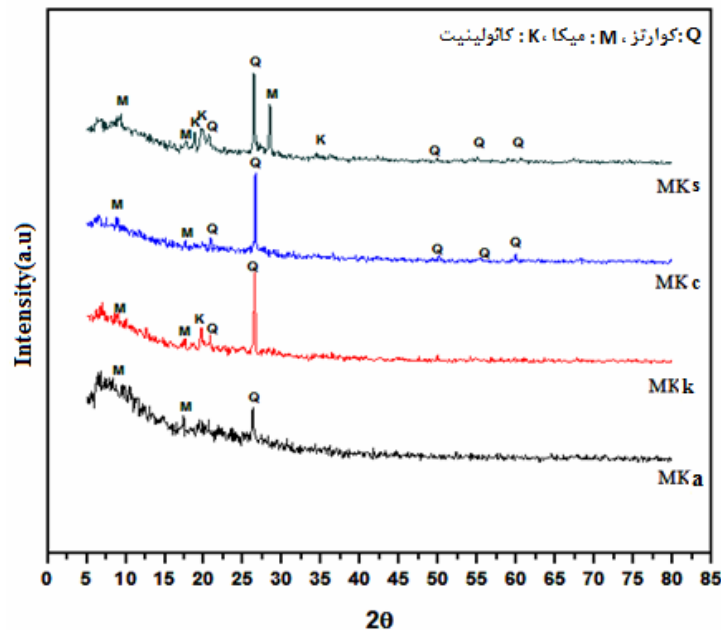


می باشد. شکل XRD نمونه های کلسینه شده و درصد هیدروکسیل زدایی نمونه ها نشان می دهد که عملیات حرارتی در دمای 700°C مطابق با تبدیل کامل کائولن به متاکائولن نیست و این دما برای تبدیل کامل کائولن به ماده آمورف کافی نمی باشد.

جدول نشان می دهد که هیدروکسیل زدایی کائولن خارجی (Ka) بیشترین مقدار و کائولن ایرانی کاشمر (Kk) به دلیل درصد کائولینیت پایین تر، گروه های OH کمتر و کمترین هیدروکسیل زدایی را دارد [9]. ضمناً درصد هیدروکسیل زدایی بال کلی ایرانی (Bs) کمی بیشتر از کائولن ایرانی (Kk)



شکل ۲- مقایسه الگوهای XRD کائولن های خام Ka و Kk و بال کلی های خام Bs و Bc



شکل ۳- مقایسه الگوهای XRD کائولن ها و بالکی های کلسینه شده در دمای 700°C به مدت ۳ ساعت.



جدول ۳- درصد هیدروکسیل زدایی نمونه‌های خام کائولن و بال کلی

نوع ماده	%M _{Max}	%M	%DH
Kk	۶/۷۴	۲/۵۳	۶۲/۵
Ka	۱۳/۶۹	۱/۳۶	۹۰
Bc	۹/۵۴	۱/۷	۸۲/۲
Bs	۶/۶۵	۲/۳۶	۶۴/۵

شاخص HI که ارتفاع پیک (1 0) و B ارتفاع پیک (1 1) و At ارتفاع کل پیک (1 0) در پس زمینه است را نشان می‌دهد. در صورتی که $0.7 < WIRI < 1$ باشد کائولینیت درجه بالایی از بلورینگی را دارد در حالی که $0.7 < WIRI < 0.4$ باشد کائولینیت درجه متوسطی از نظم ساختاری را دارد و در صورتی که $0.4 < WIRI < 0$ باشد ساختار نظم کمی دارد [5]. FWHM و FWHM (001) به عنوان پهنا در نصف ارتفاع پیک‌های اصلی کائولینیت (001) در $2\theta = 12.3^\circ$ و (002) در $2\theta = 24.9^\circ$ تعریف می‌شود. هیچ یک از دو شاخص FWHM تحت تاثیر ناخالصی کوارتز نیستند اما FWHM (001) تحت تاثیر فلدسپار است. در صورتی که $FWHM > 0.4$ ساختار نامنظم و در صورتی که $FWHM < 0.3$ ساختار منظم است [6]. مقادیر $0.16 < AGFI < 0.25$ کائولینیتی با نظم ساختاری بالا ارائه می‌دهد $0.9 < AGFI < 0.1$ عیوب متوسط را نشان می‌دهد و مقادیر کمتر از 0.9 کائولینیت عیوب بالا را مشخص می‌کند [۱۴]. شکل ۴ الگوی XRD نمونه خام Kk و Bs در محدوده $2\theta = 19^\circ$ تا 22° و محاسبه شاخص AGFI را نشان می‌دهد. نتایج بررسی بلورینگی نمونه‌های خام با شاخص‌های HI، AGFI، WIRI و FWHM در جدول ۳ آمده است.

به منظور تعیین نظم ساختار کائولینیت با استفاده از آنالیز XRD چهار روش؛ شاخص هینکلی (HI)، شاخص آپاریسو-گلان-فرل (AGFI)، شاخص نسبت شدت وزنی (WIRI) و مقادیر عرض کامل در نصف ماکزیمم (FWHM) برای تعیین بلورینگی یا نظم ساختار استفاده شده است:

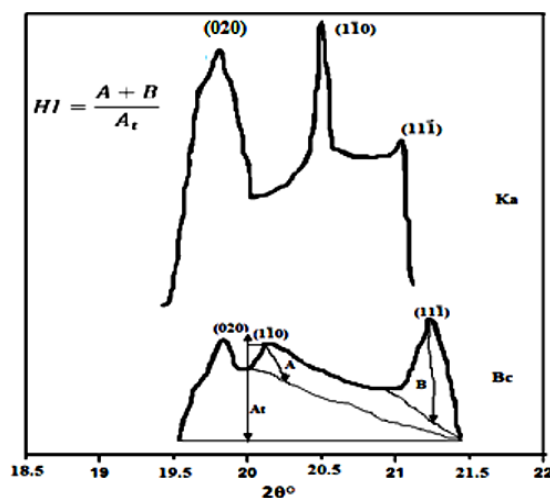
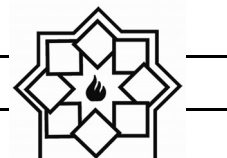
$$HI = \frac{A + B}{A_t} \quad (2)$$

$$AGFI = \frac{I(1 \bar{1} 0) + I(1 1 \bar{1})}{wI(020)} \quad (3)$$

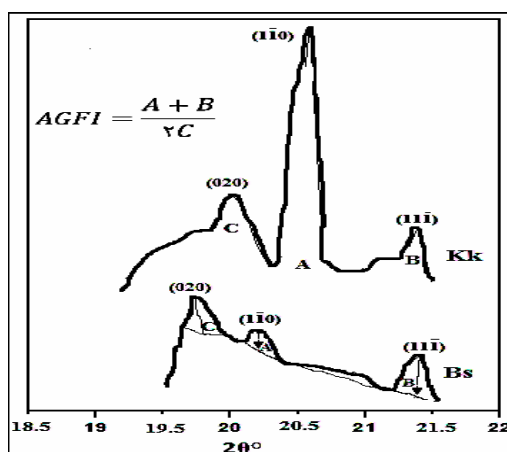
$$WIRI = 1 - \exp\left[-\frac{w_1 I(1 \bar{1} 0) + w_2 I(1 1 \bar{1}) + w_3 I(1 \bar{1} \bar{1})}{w_4 I(020)}\right] \quad (4)$$

که در معادلات فوق A ارتفاع پیک (1 0) و B ارتفاع پیک (1 1)، At ارتفاع کل پیک (1 0)، w_1, w_2, w_3 و w_4 مقادیر وزنی معادل پیک‌های مربوط به خود هستند، I شدت پیک و w مقادیر وزنی برای پیک (002) است. تخمین ضرایب وزنی صرفاً بر اساس تجربه $w_1 = w_2 = w_3 = 1$ و $w_4 = 2$ توسط آپاریسیو و همکارانش [5] در نظر گرفته شد. شاخص HI در 0.5 نامنظم و در محدوده 0.5 تا 1/5 منظم می‌باشد. HI تحت تاثیر حضور کوارتز است. شکل ۴ الگوی XRD برای دو نمونه خام Bc و Ka و اندازه‌گیری

⁶ Aparicio



شکل ۴- الگوی XRD برای دو نمونه خام Bc و Ka و اندازه گیری شاخص HI که A ارتفاع پیک $(1\bar{1}0)$ و B ارتفاع پیک $(11\bar{1})$ و At ارتفاع کل پیک $(1\bar{1}0)$ در پس زمینه.



شکل ۵- الگوی XRD نمونه خام Kk و Bs در محدوده 2θ 19° تا 22° و محاسبه شاخص AGFI که A ارتفاع پیک $(1\bar{1}0)$ ، B، ارتفاع پیک $(11\bar{1})$ و C ارتفاع پیک (020) .

جدول ۴- شاخص های نظم کائولینیت. O: منظم و D: نامنظم

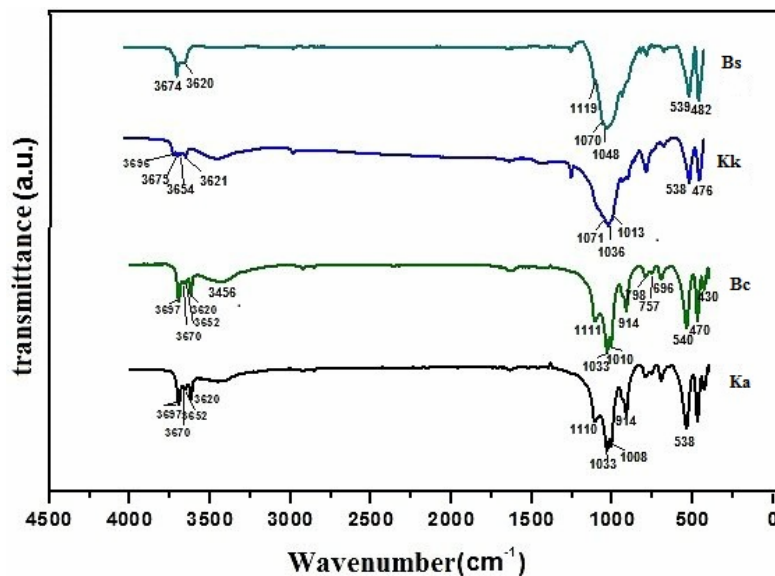
Bs	Bc	Kk	Ka	محدوده نظم یا بی نظمی شاخص ها	شاخص نظم XRD
۰/۵۹	۱/۴۵	۰/۹۹	۰/۵	$> 1/5 O ; < 0/5 D$	HI
۰/۸	۱/۷۹	۲/۴	۰/۴	$< 0/9 D ; 1/25 < AGFI < 1/6 O$	AGFI
۰/۵۵	۰/۸۳	۰/۹	۰/۳۴	$\leq 0/4 D ; 0/7 < WIRI < 1 O$	WIRI
۱/۵۴	۰/۶	۱/۲۸	۰/۷۷	$< 0/3 O ; > 0/4 D$	FWHM(001)
۰/۳	۰/۴۴	۰/۹۳	۰/۶۶	$< 0/3 O ; > 0/4 D$	FWHM(002)



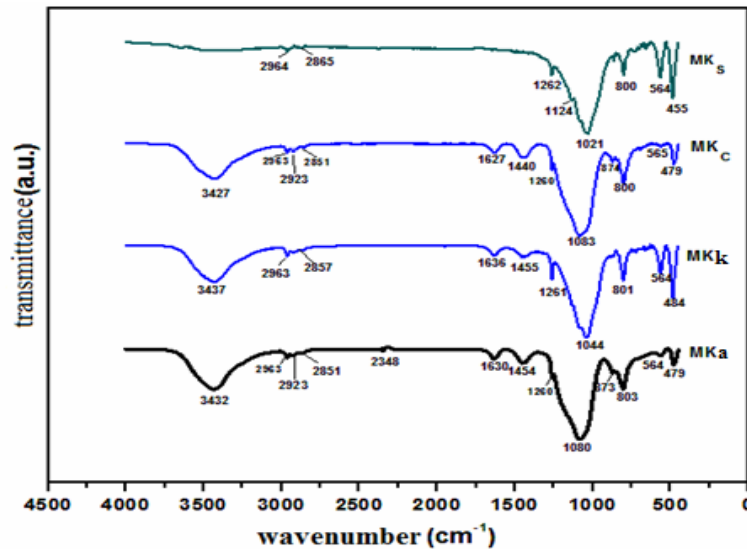
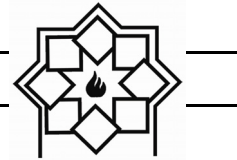
۳-۳- طیف سنجی FTIR

یعنی فرآیند هیدروکسیل زدایی کامل انجام نشده است. طیف FTIR جنبه‌های کمی و کیفی از نظم یا بی‌نظمی ساختار می‌دهد که وابسته به شدت نسبی مشخصه‌های پیوند OH در محدوده 3600 تا 3700 cm^{-1} است. در مورد $P_0 > 1$ Kk و $P_2 > 1$ که نشانگر ساختار تا حدودی منظم کائولینیت می‌باشد. طیف FTIR نمونه خام Bs از ۴ مشخصه پیوند گروه OH دو مورد در 3620 و 3674 cm^{-1} ارائه می‌دهد و مشخصه پیوند در 3650 و 3700 cm^{-1} ارائه نشده است که نشان دهنده کامل انجام نشدن فرآیند هیدروکسیل زدایی در طی حرارت‌دهی و کلسینه کردن و ساختار نامنظم کائولینیت است. عدم وجود Si-O-Al در 539 cm^{-1} ، Al-OH در 914 cm^{-1} و عدم وجود مشخصه‌های پیوند OH تاییدی بر تبدیل کائولینیت به متاکائولن آمورف به دلیل عملیات حرارتی است.

شکل ۶ و ۷ آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز برای نمونه‌های خام و کلسینه شده را به ترتیب نشان می‌دهد. طیف FTIR نمونه خام Kk از ۴ مشخصه پیوند گروه OH، ۴ مورد ارائه می‌دهد طیف FTIR کائولن کلسینه شده Kk تغییرات زیر را ارائه می‌دهد: عدم وجود Si-O-Al در 538 cm^{-1} ، Al-OH در 914 cm^{-1} ، عدم وجود چهار مشخصه OH در 3621 ، 3654 ، 3675 و 3696 cm^{-1} ، تبدیل مشخصه پیوند Si-O کائولینیت حاضر در رس خام در 1013 ، 1036 و 1074 cm^{-1} به پیوند جذب تکی در 1044 cm^{-1} که مشخصه سیلیس آمورف است، تشکیل پیوند جدید در 800 cm^{-1} می‌تواند مربوط به تغییر کوردیناسیون هشت‌وجهی Al^{3+} در کائولینیت به کوردیناسیون چهاروجهی در متاکائولن باشد. در صورتی که بعد از عملیات کلسینه کردن یکی از پیک‌های OH کماکان وجود داشته باشد



شکل ۶- FTIR نمونه‌های خام کائولن و بالکی



شکل ۷- FTIR نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت

XRD پیک‌های مربوط به کاتولینیت در کائولن خارجی و بال کلی خارجی به صورت کامل از بین رفته ولی در کائولن و بال کلی ایرانی به طور نسبی پیک‌ها وجود دارند. ولی میکا و کوآرتز باقی مانده‌اند در منحنی FTIR پس از کلسینه کردن مشخصه‌های پیوند مربوط به OH ناپدید شده‌اند که نشان دهنده تبدیل کائولن به متاکائولن می‌باشد.

- عملیات حرارتی نمونه‌ها در دمای 700°C به مدت ۳ ساعت برای کائولن و بال کلی درجات هیدروکسیل زدایی متفاوتی نشان داد که بالاترین آن مربوط به کائولن خارجی (Ka) با ۹۰٪ و کمترین آن مربوط به کائولن ایرانی (Kk) با ۶۲/۵٪ بود. Ka تبدیل نسبتاً کامل کاتولینیت به متاکائولن را نشان می‌دهد.

- سنجش نظم ساختاری کاتولینیت‌ها در چهار نمونه اولیه با استفاده از FTIR، DTA و XRD انجام گرفت. که از دیدگاه DTA و FTIR ترتیب افزایش نظم $\text{Ka} > \text{Bc} > \text{Kk} > \text{Bs}$ است ولی بررسی نظم ساختاری

در مورد نمونه خام Bc هر ۴ مشخصه پیوند وجود دارد حذف تمام مشخصه‌های پیوند OH نشان دهنده هیدروکسیل شدن تقریباً کامل و تبدیل کائولن به متاکائولن در طی عملیات حرارتی می‌باشد. همچنین حذف Al-OH در 914cm^{-1} و عدم وجود Si-O- در 539cm^{-1} نیز تاییدی بر ساختار متاکائولن می‌باشد. در مورد $\text{P}_2=1$ و $\text{P}_0>1$ ساختار منظم است (نظم اندکی کمتر از Ka) طیف FTIR نمونه Ka هر چهار مشخصه پیوند OH را نشان می‌دهد. حذف تمام مشخصه‌های پیوند OH نشان دهنده هیدروکسیل شدن کامل و تبدیل کائولن به متاکائولن در طی عملیات حرارتی می‌باشد. همچنین حذف Al-OH در 914cm^{-1} نیز تاییدی بر ایجاد ساختار متاکائولن می‌باشد در مورد $\text{P}_0>1$ Ka و $\text{P}_2<1$ ساختار کاتولینیت کاملاً منظم است [۷، ۱۵ و ۱۶].

۴- نتیجه‌گیری

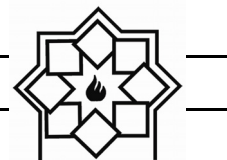
- با کلسینه کردن نمونه‌ها در دمای 700°C ، در منحنی



- Clay Science, Vol. 103, pp-34-39, (2015).
- [8] Li, S. N. Monteiro, Z. Peng, and M. Zhang, "Determination of Temperature and Time Calcination of Clays for Production of Metakaolin Based on Pozzolanic Activity," *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*, pp-25, (2014).
- [9] Shvarzman, K. Kovler, G. S. Grader, and G. E. Shter, "The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite." *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, No. 3, pp-405-416, (2003).
- [10] V. Balek, and M. Murat. "The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals," *Thermochimica Acta*, Vol. 282, pp-385-397, (1996).
- [11] Ch. Bich, J. Ambroise, and J. Péra, "Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin." *Applied Clay Science*, Vol. 44, No. 3, pp-194-200, (2009).
- [12] T. Kakali, T. H. Perraki, S. Tsivilis, and E. Badogiannis. "Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity." *Applied clay science*, Vol. 20, No. 1, pp-73-80, (2001).
- [13] R. Fernandez, F. Martirena, and K. L. Scrivener. "The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite." *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, No. 1, pp-113-122, (2011).
- [14] Bakolas, E. Aggelakopoulou, A. Moropoulou, and S. Anagnostopoulou. "Evaluation of pozzolanic activity and physicochemical characteristics in metakaolin-lime pastes." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 84, No. 1, pp-157-163, (2006).
- [15] Ilić, V. Radonjanin, M. Malešev, M. Zdujić, and A. Mitrović. "Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of kaolin containing mica." *Applied Clay Science*, Vol. 123, pp-173-181, (2016).
- کائولینیت‌ها با روش XRD با استفاده از شاخص‌های WIRI، AGFI، HI و FWHM نتایج متفاوتی نسبت به دو روش DTA و FTIR ارائه داد که به نظر می‌رسد به دلیل همپوشانی پیک‌های مربوط به کائولینیت با کوارتز است. ترتیب نظم با توجه به نتیجه مجموعه شاخص‌های XRD به صورت $Bc > Kk > Bs > Ka$ است.

مراجع

- [1] D. L. Bish, "Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K." *Clays and Clay Minerals*, Vol. 41, No. 6, pp. 738-744, (1993).
- [2] H. A. El-Diadamony, A. Amer, T. M. Sakkary and S. El-Hoseny, "Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes." *HBRC Journal*, (2016).
- [3] E. Baogiannis, G. Kakal, and S. Tsivilis, "Metakaolin as supplementary cementitious material: optimization of kaolin to metakaolin conversion." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 81, No. 2, pp-457-462, (2005).
- [4] Plançon, and C. Zacharie, "Expert system for structural characterization of kaolinites." *Clay Minerals*, Vol. 25, No. 3, pp-249-260, (1990).
- [5] M. Chmielová, and Z. Weiss, "Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins." *Applied clay science*, Vol. 22, No. 1, pp-65-74, (2002).
- [6] Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, and E. F. Irassar, "Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material." *Applied Clay Science*, Vol. 101, pp-468-476, (2014).
- [7] Souri, F. Golestani-Fard, R. Naghizadeh, and S. Veisheh, "An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment." *Applied*



- [16] H. Karym, M. E. M. Chbihi, S. Benmokhtar, S. Belaouad, and M. Moutaabbid. ", Characterisation of the kaolinite clay minerals (Nadornorth Morocco) using infrared spectroscopy and calorimetry of dissolution." International, Journal of Recent Scientific Research, Vol. 6, pp-4444-4448, (2015).

تأثیر ضایعات چینی استخوانی بر روی رفتار زینتر بدنه چینی سخت

علی آراسته نوده

گروه فنی و مهندسی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان

Aliarastehnodeh@iauq.ac.ir

چکیده:

یکی از راه‌های جلوگیری از هدر رفت مواد اولیه و نیز حفظ محیط زیست استفاده از ضایعات چینی در ترکیب بدنه می‌باشد. در این مقاله تأثیر ضایعات چینی استخوانی بر روی رفتار زینتر بدنه چینی سخت بررسی شده است. بدین منظور بدنه‌های چینی سخت با ۰، ۵/۶، ۱۰/۷، ۱۵/۲ درصد وزنی ضایعات چینی استخوانی تهیه شده و در جارمیل مخلوط و در دماهای ۱۲۵۰°C و ۱۳۴۰°C پخت شده و خواصی نظیر استحکام پخت، دانسیته کلی، ضریب انبساط آنها بررسی شده و ساختار آنها توسط پراش اشعه (XRD) و میکروسکوپ الکترونی (SEM) مشاهده شد. افزایش ضایعات چینی استخوانی باعث افزایش مولایت و کاهش کوارتز در بدنه‌های پخت شده می‌گردد. همچنین این افزایش باعث افزایش فاز آنورتیت در بدنه‌هایی با دمای پخت ۱۲۵۰°C می‌گردد. نتایج بیشتر نشان می‌دهد، افزایش ضایعات چینی استخوانی تا ۵/۶٪ باعث افزایش دو برابری استحکام پخت در دمای ۱۳۴۰°C و همچنین افزایش ۱۵/۲٪ ضایعات باعث افزایش ۴ برابری استحکام پخت در ۱۲۵۰°C می‌گردد. افزایش دانسیته کلی در بدنه‌های پخت شده در ۱۲۵۰°C، کاهش دانسیته کلی و کاهش ضریب انبساط حرارتی در بدنه‌های پخت شده در ۱۳۴۰°C نیز در اثر افزایش این ضایعات بدست می‌آید.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۰ اسفند ۱۳۹۴

پذیرش: ۲۰ خرداد ۱۳۹۶

کلید واژه:

چینی سخت، چینی استخوانی، رفتار زینتر، ضایعات

۱- مقدمه

مولایت) است. میزان این فازها کنترل کننده شفافیت، استحکام و ثبات شکل بدنه می‌باشند [۴]. در چینی استخوانی، خاکستر استخوان پس از کلسینه شدن در دمای ۱۱۰۰°C (که شامل هیدروکسی آپاتیت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ می‌باشد) تا ۵۰ درصد وزنی به ترکیب بدنه چینی اضافه می‌گردد. خاکستر استخوان موجود در چینی استخوانی، در ۷۷۵°C به β تری کلسیم فسفات $[Ca(PO_4)_2]$ ، CaO و بخار آب (H_2O) تجزیه می‌شود. اکسید کلسیم با متا کاتون حاصل از رس در محدوده

اجزای اصلی بدنه چینی سخت را سه اکسید آلومینا، سیلیس و پتاسیم تشکیل می‌دهد و مهمترین خواص آن سفیدی، قابلیت گذردهی نور و استحکام می‌باشد. این خواص کاملاً به کیفیت مواد اولیه، اتمسفر پخت، بیشینه دما و زمان ماند در بیشینه دمای پخت بستگی دارد [۱-۳]. این محصول بطور معمول حاوی ۷۰٪ فازشیشه و ۳۰٪ فازبلوری (شامل کریستوبالیت و



پخت، کاهش مصرف سوخت و حذف ضایعات از محیط زیست می‌گردد. مشابه همین کار توسط الاسی و همکاران [۱۱] برای استفاده از شیشه سودالایم در چینی سخت صورت گرفته است. همچنین پاگانی استفاده از مقادیر قابل توجه ضایعات چینی سخت را در چینی بهداشتی توصیه کرده است [۱۲]. در تحقیق دیگری داگلاس [۱۳] از خاکستر استخوان بعنوان افزودنی در بدنه‌های چینی سخت استفاده نموده است. در گزارش پیش رو نیز تأثیر افزودن ضایعات چینی استخوانی بر خواص چینی سخت مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه مصرفی

بدنه چینی سخت مورد بررسی دارای ۸۰٪ وزنی رس (۶۵٪ وزنی رس خاک چینی ایران + ۱۵٪ وزنی رس استاندارد پرسلان فرانسه)، ۷٪ وزنی فلدسپار هند و ۱۳٪ وزنی سیلیس بود. آنالیز شیمیایی مواد استفاده شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

دمایی 1000°C ترکیب شده و آنورتیت ایجاد می‌کند [۵]. بنابراین فازهای تشکیل دهنده چینی استخوانی اغلب کریستوبالیت، آنورتیت و وایتلوکیت است [۶]. در این بدنه‌ها، افزایش فاز بلوری به نسبت فاز شیشه باعث افزایش استحکام مکانیکی می‌گردد [۷]. همچنین بعلت پایین بودن ضریب انبساط حرارتی فاز آنورتیت در مقایسه با سایر بلورها قابلیت شوک پذیری و نیز بدلیل نزدیکی ضریب شکست نور آن به ضریب شکست نور فاز شیشه، وجود این بلور باعث افزایش شفافیت عبور دهی نور می‌گردد [۸].

ضایعات بدنه‌های چینی سخت و استخوانی غیر قابل بازیافت می‌باشد و این در حالی است که تلاش‌های زیادی برای استفاده از این ضایعات و ضایعات مشابه در فرمولاسیون چینی شده است. موخوپادهای و همکاران [۹] از ضایعات چینی استخوانی در فرمولاسیون چینی استخوانی استفاده کرده و به این نتیجه رسیدند که استفاده از این ضایعات می‌تواند باعث بالاتر رفتن استحکام، چگالی قطعه و کاهش دمای پخت گردد. ماریونوی [۱۰] ضایعات شیشه سودالایم را در چینی بهداشتی بعنوان گذارآور استفاده کرد و نشان داد که این کار باعث کاهش دمای

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مواد مصرفی

	فلدسپار پتاسیک سیبیلکوی هند (%)	سیلیس ملایر ایران (%)	کائولن استاندارد پرسلان (%) فرانسه	کائولن سوپر خاک چینی ایران (%)	ضایعات چینی استخوانی (%)
SiO ₂	۶۵/۲	۹۹/۵	۴۶/۳۷	۶۲	۳۴/۹
Al ₂ O ₃	۱۸/۷	۰/۲	۳۷	۲۵/۷	۱۵/۳
CaO	۰/۲۷	-	۰/۲۹	۱/۰۲	۲۷/۱۷
K ₂ O	۱۲/۲	-	۲/۲۲	۰/۶۸	۳/۰۴
Na ₂ O	۲/۶۸	-	۰/۰۱	۰/۲	۱/۱۴
MgO	۰/۰۹	-	۰/۳۸	۰/۳	۰/۶۱
Fe ₂ O ₃	۰/۵	۰/۲	۰/۷۶	۰/۵	۰/۲۷
TiO ₂	-	-	-	-	۰/۰۷
P ₂ O ₅	-	-	-	-	۱۶/۶۳
Loss on 1100 ^c	۰/۳۱	۰/۱	۱۲/۴	۹/۲	۰/۰۱



۲-۲- آزمایشات دستگاهی

نخست ضایعات چینی استخوانی در دیسک میل مدل Retesh PRDM01 آسیاب شد و به دانه بندی کمتر از ۱٪ روی الک ۲۵۰ مش رسید. آنگاه از پودر بدست آمده مقادیر ۶، ۱۲، ۱۸ درصد وزنی به ترکیب بدنه اضافه شد (بر این اساس درصد وزنی ضایعات در ترکیب بدنه ۵/۶، ۱۰/۷، ۱۵/۲ درصد وزنی می‌گردد) و در جارمیل مخلوط و آسیاب شدند. در هر آزمایش ۲۵۰۰g از مواد خام با ۱۲۵۰ml آب و ۲/۵ گرم روانساز^۱ Dispex N40 در جارمیل ۵ لیتری به مدت ۳۹۰ دقیقه آسیاب شد تا به دانه بندی ۵۸٪ وزنی زیر ۱۵ میکرون رسید. سپس دوغاب حاصل به درون تانک ذخیره منتقل شده و از الک ۱۴۰ مش و آهنربای دائمی عبور داده شدند. چگالی دوغاب نهایی در $1/8 \text{ g/cm}^3$ تنظیم گردید. آنگاه دوغاب تا رسیدن به ۲۰ درصدوزنی رطوبت بر روی لوح‌های گچی آبیگری شدند و سپس توسط دستگاه اکسترودر آزمایشگاهی^۲ به صورت شمش‌های با سطح مقطع $1*2 \text{ cm}^2$ و طول ۱۰ cm شکل دهی شد و در خشک کن الکتریکی با دمای $100 \pm 5^\circ \text{C}$ خشک گردید. کلیه نمونه‌ها در کوره صنعتی گازی با ابعاد $2*2*2 \text{ m}^3$ با سرعت 3°C/min با استفاده از سوخت گازی و با ۲ ساعت ماندگاری در در دمای 1250°C (دمای پخت بدنه چینی استخوانی) و 1340°C (دمای پخت بدنه چینی سخت) پخت گردید. از آنجایی که فرایند پخت بدنه بستگی زیادی به محل قرار گیری نمونه در کوره دارد [۱۴]، تمام نمونه‌ها در وسط کوره بارگیری شدند.

اندازه گیری استحکام پخت شمش‌ها توسط دستگاه استحکام سنج سه تکیه گاهی نج با سرعت ۲mm/min انجام شد. برای تعیین فازهای بلوری موجود در بدنه از پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. الگوهای پراش X بر روی دیفرکتومتر یونیسانتیس (XMD-400) با قدرت 30 kV×20 mA ثبت گردید. در این راستا پرتو تک CuKα با طول موج $\lambda=0.154060 \text{ nm}$ استفاده شد. میزان فازهای بلورین با اندازه گیری سطح زیر پیک‌ها توسط نرم‌افزار XPert صورت گرفته است.

برای مشاهده ساختار نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی نوع کمبریج^۳ استفاده گردید. قبل از بررسی نمونه‌ها، قطعات؛ پولیش شده و با اسیدهیدروفلوریک ۵٪ به مدت ۱ دقیقه اسید شویی شدند و سپس روی آنها با استفاده از دستگاه کندوپاش، پوشش دهی طلا انجام شده است.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نمودارهای حاصل از پراش اشعه X نمونه‌های پخت شده و جدول ۲ درصد‌های تقریبی بلورهای موجود را نشان می‌دهند. در بدنه چینی سخت بدون ضایعات پخت شده در 1250°C (شکل ۱-A) بلور غالب α کوارتز بوده و به ترتیب مقدار کمی مولایت ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)، میکروکلین (KAlSi_3O_8) و آنورتیت ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) در آن دیده می‌شود. با افزایش ضایعات چینی استخوانی از میزان کوارتز آن کم شده و بلورهای مولایت و آنورتیت در آن افزایش می‌یابند. بطوری که مقدار آنورتیت برای بدنه بدون ضایعات در حدود ۷٪ و برای بدنه با ۱۰/۷ ضایعات حدود ۱۷٪ و فاز مولایت از

^۱ Dispex N40, Allied Colloids, UK

^۲ Netzsch D-95100

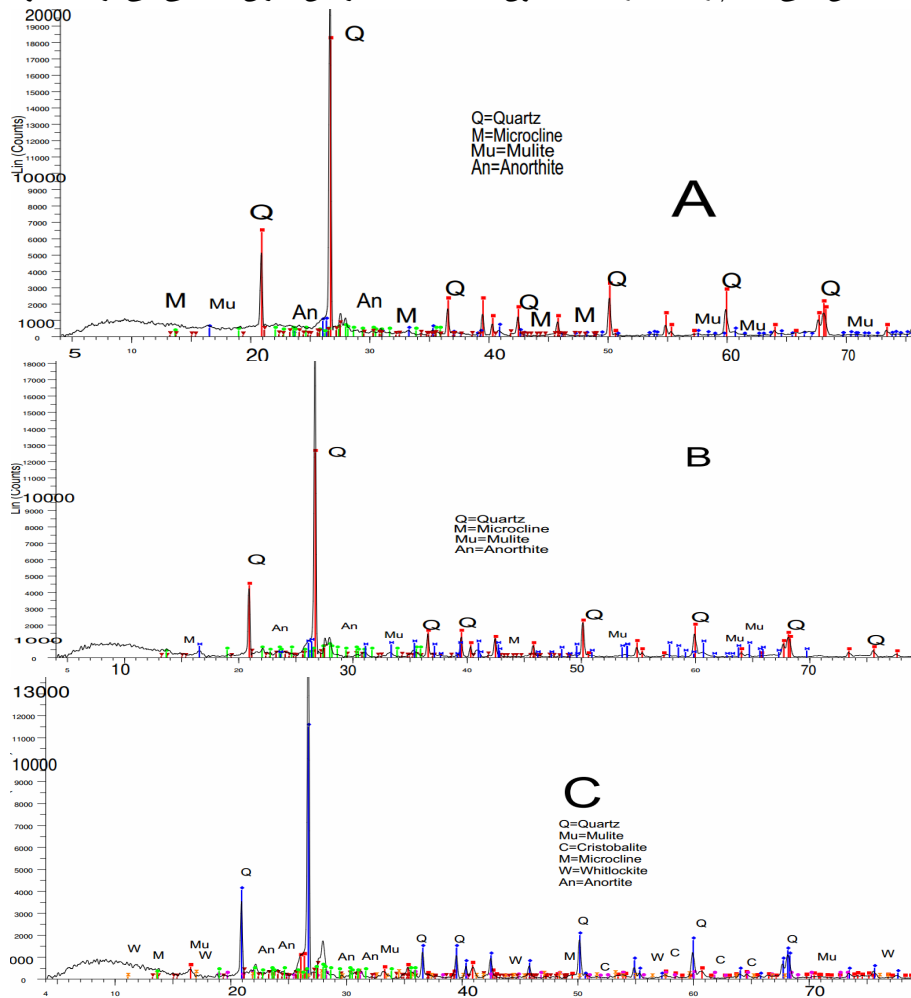
^۳ Cambridge S360 analytical scanning electron microscope



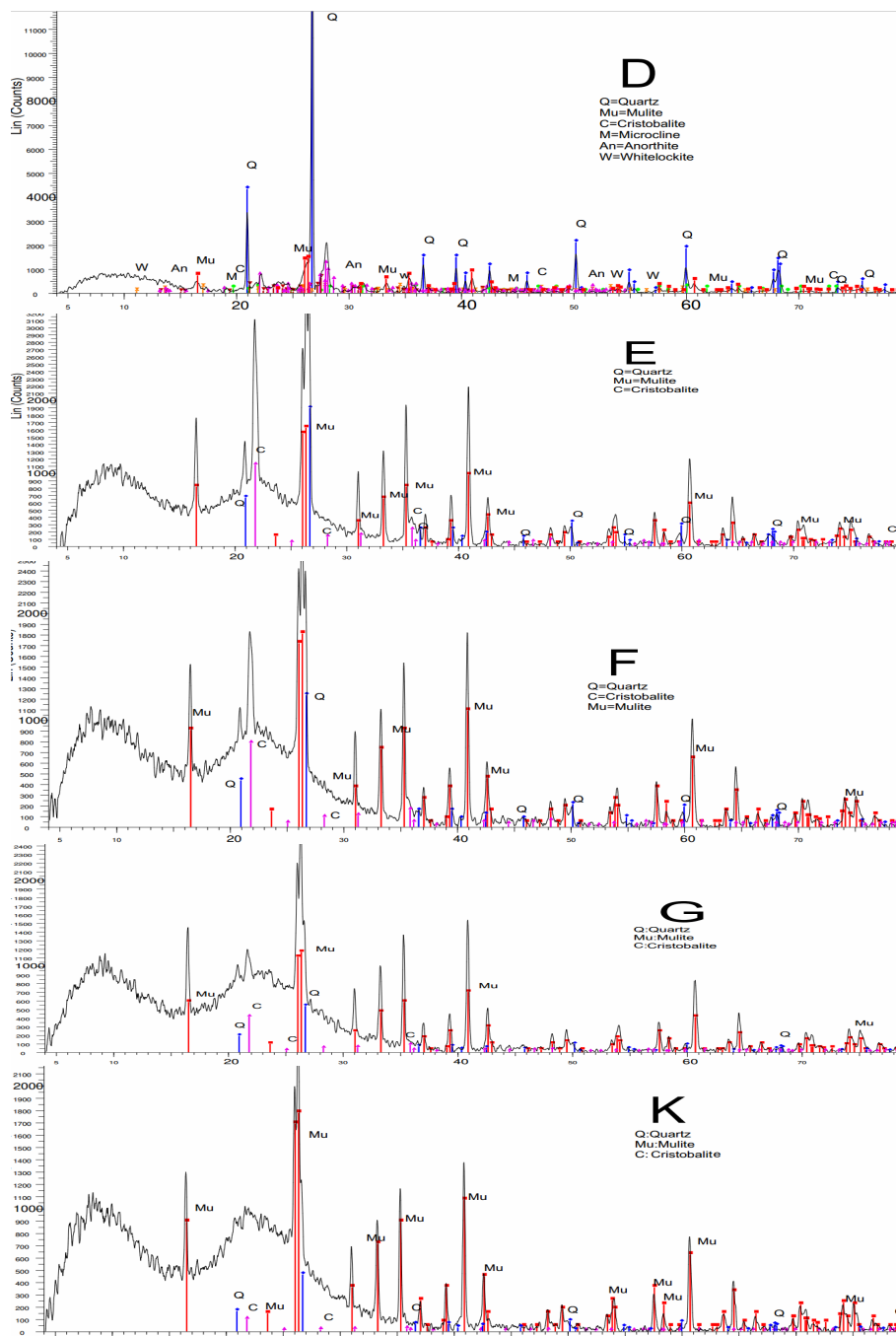
ضایعات به حدود ۴۸٪ در بدنه ۱۰/۷٪ ضایعات). در درصدهای بالای ضایعات در بدنه پخت شده در دمای 1250°C مقدار کمی فاز کریستوبالیت و وایتلوکیت ($\beta\text{-}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ نیز مشاهده می‌گردد.

با افزایش دمای پخت به 1340°C فازهای میکروکلین، وایتلوکیت و آنورتیت در فاز شیشه حل شده و از بین می‌رود (شکل ۱- E، F، G و K). همچنین مقداری از فاز کوارتز و کریستوبالیت نیز حل شده و فاز شیشه افزایش می‌یابد. این افزایش مقدار فاز شیشه و کاهش فاز بلورین باعث افزایش میزان افتادگی می‌گردد [۱۶ و ۱۷].

۱۳٪ در بدنه بدون ضایعات به حدود ۲۰٪ در بدنه با ۱۰/۷٪ ضایعات افزایش می‌یابد. وجود فاز آنورتیت که در بدنه چینی معمولی مشاهده نمی‌شود می‌تواند به دلیل تمایل شدید CaO آزاد شده از استخوان به ترکیب با متاکائولن تولید شده، باشد. اقبال [۱۵] ادعا کرده که نسبت $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ در آنورتیت و متاکائولن ۱:۱ است، بنابراین به نسبت مولایتی که در آن نسبت $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ بیشتر از ۳/۲٪ است، تولید آنورتیت از متاکائولن در اولویت قرار می‌گیرد. فاز کوارتز که در همه نمونه‌های آنالیز شده مشاهده می‌گردد با افزایش ضایعات کاهش می‌یابد (از ۷۰٪ در بدنه بدون



شکل ۱- تصاویر پراش اشعه X نمونه‌ها



ادامه شکل ۱ - تصاویر پراش اشعه X نمونه‌ها

(A) بدنه چینی سخت پخت شده در 1250°C ، (B) بدنه چینی سخت با ۵/۶٪ ضایعات، پخت شده در 1250°C ،

(C) بدنه چینی سخت با ۱۰/۷٪ ضایعات، پخت شده در 1250°C ، (D) بدنه چینی سخت با ۱۵/۲٪ ضایعات، پخت شده در

1250°C ، (E) بدنه چینی سخت پخت شده در 1340°C ، (F) بدنه چینی سخت با ۵/۶٪ ضایعات، پخت شده در 1340°C ، (G)

بدنه چینی سخت با ۱۰/۷٪ ضایعات، پخت شده در 1340°C ، (H) بدنه چینی سخت با ۱۵/۲٪ ضایعات، پخت شده در 1340°C



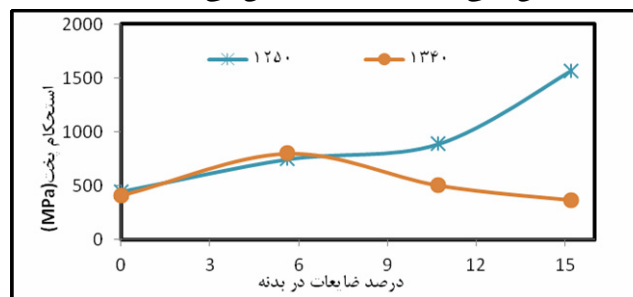
جدول ۲- درصد فازهای بلوری موجود در بدنه‌ها

۱۲۵۰				۱۳۴۰				دما (°C)
۰	۵/۶	۱۰/۷	۱۵/۲	۰	۵/۶	۱۰/۷	۱۵/۲	درصد ضایعات
۶۹/۸	۶۱/۳	۵۵/۷	۴۷/۶	۱۶/۱	۱۱/۷	۸/۶	۶/۴	کوارتز
-	-	۳/۲	۳/۲	۳۴/۱	۲۶/۶	۲۳/۸	۴/۷	کریستوبالیت
۱۳	۱۶/۷	۱۷/۶	۱۹/۸	۴۹/۸	۶۱/۷	۶۷/۵	۸۸/۹	مولایت
-	-	۴/۲	۳/۹	-	-	-	-	وایتلوکیت
۷/۴	۱۲/۱	۹	۱۶/۹	-	-	-	-	آنورتیت
۹/۷	۹/۸	۱۰/۴	۸/۶	-	-	-	-	میکروکلین

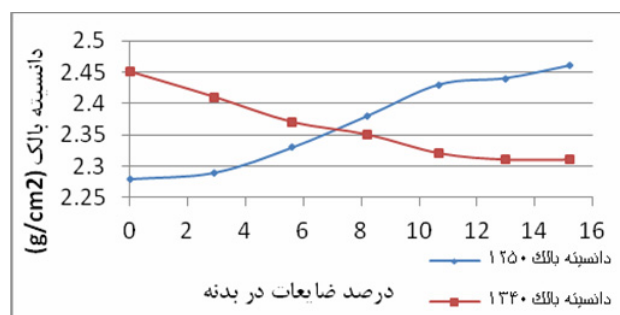
نحوی که در بدنه‌هایی با میزان ضایعات ۱۰/۸٪ به مقدار اولیه خود در ۰٪ می‌رسد و از آن به بعد همچنان کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش می‌تواند افزایش فاز شیشه باشد.

شکل ۳ تغییرات دانسیته کلی را با افزایش میزان ضایعات نشان می‌دهد.

با افزایش میزان ضایعات چینی استخوانی مصرفی، استحکام بدنه‌های پخت شده در دمای ۱۲۵۰°C افزایش می‌یابد (شکل ۲). تغییرات استحکام در دمای پخت چینی سخت یعنی ۱۳۴۰°C رفتار متفاوتی نشان می‌دهد. با افزایش میزان ضایعات تا ۵/۶٪ استحکام افزایش می‌یابد، اما بعد از آن استحکام شروع به کاهش می‌نماید به



شکل ۲- تغییرات استحکام در دماهای مختلف



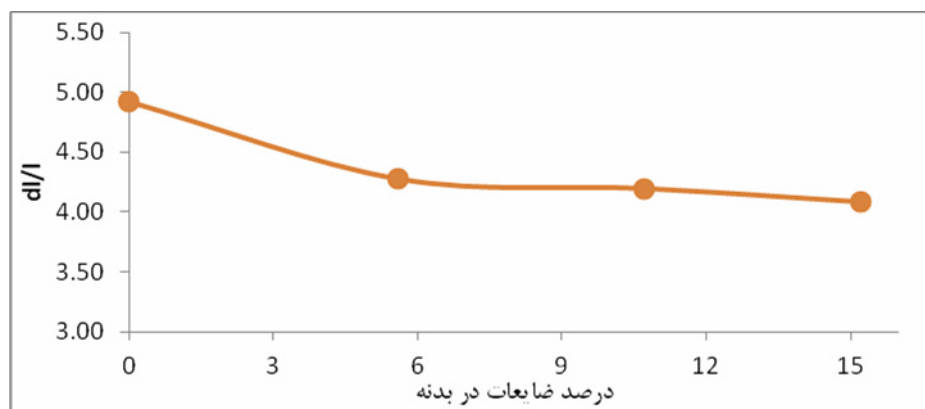
شکل ۳- دانسیته کلی در دمای ۱۲۵۰°C و ۱۳۴۰°C برای بدنه‌های مختلف



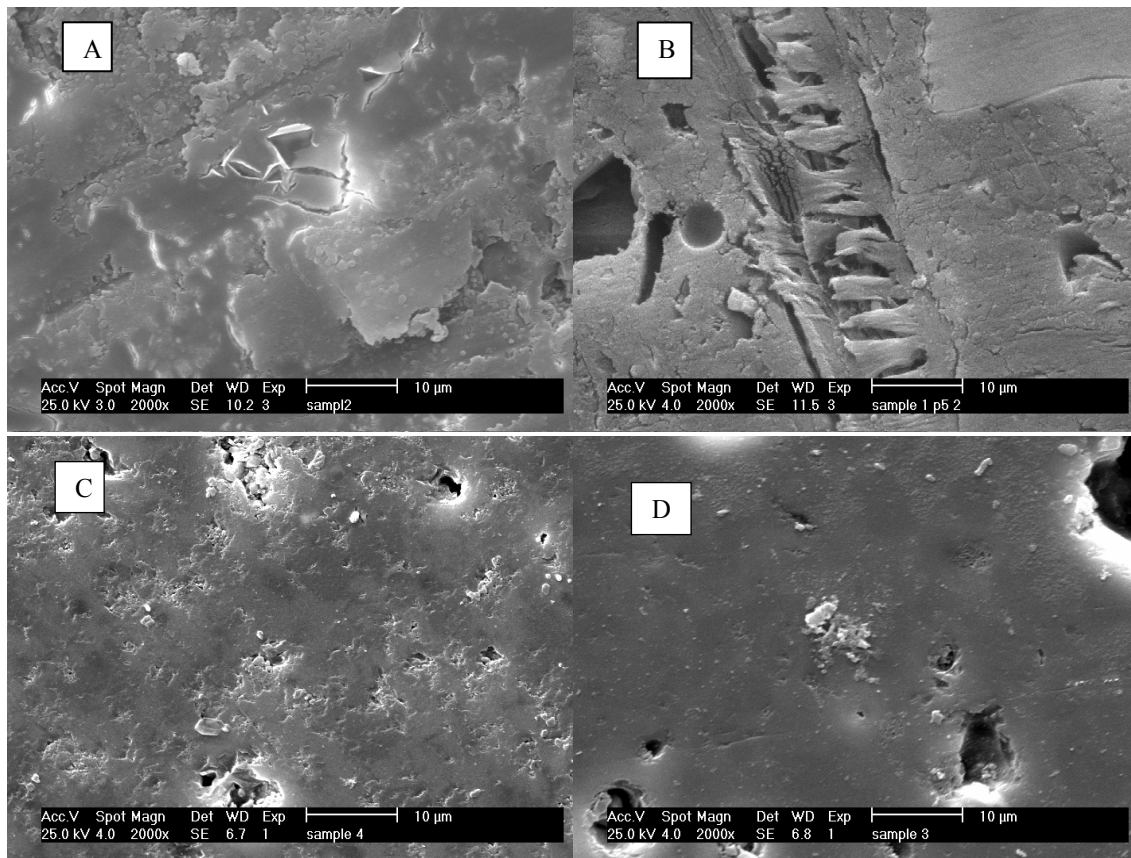
تغییرات و نیز تغییرات میزان فاز بلوری به فاز شیشه تاثیرات خود را در تغییرات استحکام نشان داده است. تغییرات ضریب انبساط حرارتی α_{30-600} برای بدنه‌های پخت شده در 1340°C در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش میزان ضایعات، ضریب انبساط حرارتی بدنه پخت شده در 1340°C کاهش یافته است. کاهش در ضریب انبساط حرارتی می‌تواند به دلیل کاهش مقدار فاز بلوری که دارای ضریب انبساط حرارتی بالاتری از فاز شیشه است، باشد.

تصویر SEM نمونه‌های اسید شویی شده بدنه چینی سخت و بدنه با $15/2\%$ ضایعات چینی استخوانی پخت شده در 1340°C و 1250°C در شکل ۵ نشان داده شده است. تقریباً هر دو نمونه دارای ساختار یکسان و شبیه هم و از لحاظ مقدار فاز شیشه نزدیک به هم می‌باشند. توزیع یکنواخت ذرات بلور در هردو بدنه دیده می‌شود اما بدنه‌های پخته شده در 1250°C از بلورینگی بیشتری برخوردارند.

در اثر افزایش میزان ضایعات، در دمای 1250°C دانسیته کلی شروع به افزایش می‌نماید که مربوط به بسته شدن تخلخل‌ها و متراکم شدن بدنه می‌باشد اما در 1340°C نتیجه متفاوت است؛ بدنه متراکم و پخته شده در 1340°C در اثر افزایش میزان ضایعات شروع به کاهش دانسیته کلی می‌نماید. این به معنای کاهش دانسیته بدنه در اثر بادکردن بدنه پخت شده به دلیل پخت بیش از حد و خارج شدن گازهای حاصل از ایجاد باندهای جدید می‌باشد. بالاترین میزان دانسیته کلی $2/46 \text{ g/cm}^3$ در نمونه حاوی $15/8\%$ ضایعات پخته شده در دمای 1250°C مشاهده می‌گردد. افزایش دانسیته کلی باعث کاهش میزان دفرمگی می‌گردد [۱۶]. به طور معمول در دمای شیشه‌ای شدن، تخلخل‌های باز، بسته می‌شوند و تشکیل تخلخل بسته را می‌دهند. تخلخل‌های بسته بدلیل وجود کشش سطحی در فاز مایع شروع به کوچک شدن می‌نمایند تا اینکه فشار گاز داخل حفره با کشش سطحی به تعادل برسد. کوچک شدن تخلخل‌های بسته باعث افزایش دانسیته کلی می‌گردد. این



شکل ۴- انبساط حرارتی (α_{0-600}) بدنه‌های پخت شده در 1340°C



شکل ۵- عکس‌های SEM نمونه‌های اسید شویی شده پخته شده بدنه چینی سخت و بدنه با ۱۵/۲٪ ضایعات

A: بدنه چینی سخت پخت شده در ۱۲۵۰°C

B: بدنه چینی سخت با ۱۵/۲٪ ضایعات پخت شده در ۱۲۵۰°C

C: بدنه چینی سخت پخت شده در ۱۲۵۰°C

D: بدنه چینی سخت با ۱۵/۲٪ ضایعات پخت شده در ۱۲۵۰°C

آنورتیت و میکرو کلین در فاز شیشه حل می‌شود، کوارتز کاهش می‌یابد و کریستوبالیت و مولایت در بدنه پخت شده در ۱۳۴۰°C افزایش می‌یابد. با افزایش ضایعات چینی استخوانی و پخت در این دما کریستوبالیت و کوارتز کاهش می‌یابد و مولایت در بدنه رشد می‌کند. دانسیته کلی و ضریب انبساط حرارتی کاهش می‌یابد. استحکام بعد از پخت نیز با افزودن تا حدود ۵ درصد ضایعات چینی استخوانی تا ۷۰٪ افزایش می‌یابد اما بعد از آن با شیب ملایم کاهش

۴- نتیجه‌گیری

در بدنه چینی سخت پخت شده در ۱۲۵۰°C بلورهای کوارتز مولایت آنورتیت و میکروکلین مشاهده می‌گردد که با افزایش ضایعات چینی استخوانی به بدنه چینی سخت از میزان کوارتز کم شده و بلورهای مولایت و آنورتیت در آن افزایش می‌یابد. همچنین دانسیته کلی و استحکام پخت نیز بهبود می‌یابد. با افزایش دما در بدنه چینی سخت فاز



- production of porous anorthite ceramics", *Journal of the European ceramic society*, 30(8), pp 1785-1793, (2010).
- [9] T. K. Mukhopadhyay, S. Ghosh, S. Ghatak, "Phase analysis and microstructure evolution of a bone china body modified with scrap addition", *Ceramic International* 37, pp 1615-1623, (2011).
- [10] N. Marinoni, D. D'Alessio, V. Diella, A. Pasves, F. Francescon, "Effect of Soda-lime-silica waste glass on mullite kinetics and micro-structures development in vitreous ceramic", 124, pp 100-107, (2013).
- [11] A. K. Oulaseyi, M. Atul, S. K. Das, "Effect of substitution of Soda-Lime scrap glass for K-feldespar in triaxial porcelain ceramic mix", *Interceram* 62(2), pp 299-303, (2013).
- [12] E. Pagani, D. Milone, M. P. Campolo, R. D. Maschio, F. Francescon, "Technological benefits from the use of powdered vitreous china scraps in sanitaryware production", *Interceram* 47(2), pp 79-87, (1998).
- [13] D. Gouvea, T. T. Kaneko, H. Kahn, E. Conceicao, J. Antoniassi, "Using bone ash as an additive in porcelain sintering", *Ceramic International*, 41, pp 487-496, (2015).
- [14] P. Pierre, "Constitution of bone china: I. High temperature phase equilibrium studies in the system tricalcium phosphate-anorthite-silica", *J. Am. Ceram. Soc.* 37, pp 243-258, (1954).
- [15] Y. Iqbal, P. E. Messer, W. E. Lee, "Non-equilibrium microstructure of bone china", *Brit. Ceram. Trans.* 99(3), pp 110-116, (2000).
- [16] S. R. Braganca, C. P. Bergmann, "A view of whitewares mechanical strength and microstructure", *Ceram. Int.* 29, pp 801-802, (2003).
- [17] S. A. F. Batista, P. F. Messer, R., J. Hand, "Fracture toughness of bone china and hard porcelain", *Brit. Ceram., Trans. J.* 100(6), pp 256-259, (2001).
- می‌یابد به طوری که در بدنه با ۱۵٪ وزنی ضایعات به کمتر از مقدار اولیه خود می‌رسد. بنابراین افزایش ضایعات چینی استخوانی به بدنه چینی سخت علاوه بر جلوگیری از هدر رفت مواد اولیه و آلودگی محیط زیست، ضمن کاهش دمای پخت بطور کنترل شده می‌تواند باعث بهبود خواص بدنه چینی سخت پخت شده در ۱۳۴۰°C گردد.

مراجع

- [1] A. J. Forrester, "Impact of raw material change on bone china manufacture", *Brit. Ceram. Trans. J.* 85(6), pp 180-183, (1986).
- [2] G. Ghosh, B. N. Samadar, "A note on translucency of unglazed bone china body", *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 43(5), pp 132-134, (1984).
- [3] G. Ghosh, B. N. Samadar, "An Optimum firing schedule of standard bone china ware", *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 47(1), pp 16-19, (1988).
- [4] E. Suvaci, N. Tamsu, "The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tile", *J. Eur. Ceram. Soc.* 30(15), pp 3071-3077, (2010).
- [5] Y. Iqbal, P. F. Messer, W. E. Lee, "Microstructural evolution in bone china", *Brit. Ceram. Trans.* 99(5), pp 193-199, (2000).
- [6] A. Arastehnodeh, T. Zakeri, Z. Hejazi, S. Boroomandi barati, "Influence of Bone ash on Bone china characteristics at constant firing temperature", *Aust. Ceram. Soci.* 51(2), pp 75-83, (2015).
- [7] C. B. Ustundag, Y. K. Tur, and A. Capoglu, "Mechanical behaviour of a low-clay translucent whiteware", *Journal of the European Ceramic Society.* 26 (1), pp 169-177, (2006).
- [8] S. Mucahit, S. Akkurt, "Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the

بررسی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش نانو ساختار Ti/TiN اعمال شده بر آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ با روش کندو پاش مغناطیسی خلاء بالا

اسفندیار مولوی، علی شانقی*، سجاد قاسمی

گروه مهندسی مواد، دانشکده‌ی فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر

* alishanaghi@gmail.com

چکیده:

در این تحقیق رفتار خوردگی پوشش چند لایه تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم اعمال شده بر آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ به روش EIS مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. پوشش تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم با استفاده از فرایند کندو پاش مغناطیسی خلاء بالا بر روی سطح نمونه‌ها اعمال شده، سپس فاز، ساختار و مورفولوژی پوشش به ترتیب با استفاده از روش‌های GIXRD، FESEM و AFM مورد بررسی قرار گرفته، همچنین رفتار خوردگی پوشش در بازه‌های زمانی مشخصه مانند ۱، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۶۰ و ۷۲ ساعت با غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl بوسیله منحنی‌های نایکوئیست و بد- فاز، مورد تحلیل قرار گرفته است. نتایج نهایی این تحقیق بیانگر این است که با اعمال پوشش‌های چندلایه‌ی نانوساختار و منقطع کردن ساختار ستونی نیتريد تیتانیوم توسط میان لایه تیتانیوم فلزی، امپدانس و مقاومت به خوردگی نمونه‌ی پوشش داده شده حدوداً ۴۳ برابر بیشتر از آلومینیوم ۷۰۷۵ بدون پوشش است و در واقع هدف اصلی این پژوهش که بالا بردن مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ بوده است را صورت پذیر و مثبت نشان می‌دهد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۶ آذر ۱۳۹۵
پذیرش: ۲۰ خرداد ۱۳۹۶

کلید واژه:

آلومینیوم ۷۰۷۵، پوشش نانو ساختار، تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم، منحنی نایکوئیست، منحنی بد- فاز، کندو پاش مغناطیسی خلاء بالا.

۱- مقدمه

معایب آن می‌توان به مقاومت کمتر در برابر خوردگی در مقایسه با بسیاری از آلیاژهای آلومینیومی اشاره کرد. در واقع وجود دو عنصر آلیاژی مس و روی منجر به ایجاد پیل گالوانیک در زمان غوطه‌وری در محلول‌های خورنده شده و باعث افت مقاومت به خوردگی آن می‌شود. یکی از بهترین روش‌های موجود برای تقویت مقاومت به خوردگی و همچنین افزایش و بهبود خواص مکانیکی آلومینیوم استفاده از پوشش‌های فلزی و سرامیکی به‌خصوص به‌صورت چندلایه

آلیاژ ۷۰۷۵ که زیرلایه‌ی مورد مطالعه در این تحقیق بوده است، از آلیاژهای گروه XXX می‌باشد. این آلیاژ از سری آلیاژهای آلومینیوم است که در آن روی و مس به عنوان عناصر اصلی آلیاژی به حساب می‌آید [۱]. از مزایای آن می‌توان به استحکام قابل مقایسه با بسیاری از فولادها، استحکام خستگی خوب و سطح متوسط ماشین‌کاری و از



است، نقش کاتد را دارد. با بمباران و برخورد ذرات پراثرژی به سطح هدف، اتم‌ها یا مولکول‌های آن از سطح جدا شده و در میدان ایجاد کننده ی پلاسما شتاب می‌گیرند. زیر لایه بعنوان قطب مثبت و آند در نظر گرفته و لایه‌ای از جنس هدف روی آن انباشت می‌شود [۹-۱۰]. در روش کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا، میدان مغناطیسی به موازات سطح کاتد اعمال شده که باعث حرکت الکترون‌ها به صورت مارپیچ به جای طی مسیر مستقیم می‌گردد. در این حالت، علاوه بر اینکه الکترون‌ها پراثرژی‌تر می‌شوند مسیر بیشتری را طی، اتم‌های بیشتری را یونیزه کرده و مدت زمان بالاتری را در میدان کند و پاش باقی می‌مانند، همین امر منجر به بهبود خواصی همانند سختی و چقرمگی، یکنواختی و چسبندگی پوشش می‌گردد [۴، ۱۱]. پوشش‌دهی مواد به صورت نانو ساختار در راستای اهداف و بهبود خواص مکانیکی و خوردگی پوشش است، بطوری که با زیاد شدن تعداد لایه‌های پوشش‌های نانو ساختار، سطح هموارتر و زبری آن کاهش یافته، تخیل‌ها بسته‌تر شده و اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد. در طی این مکانیزم حرکت نابجایی‌ها قفل شده و تنش سطحی به شدت کاهش می‌یابد. همه‌ی این اتفاقات موجب بالا رفتن کیفیت پوشش، افزایش سختی پوشش، محدودیت ایجاد مواضع آندی و در پی آن افزایش مقاومت به خوردگی در سیستم می‌شود [۱۲-۱۴]. بنابراین در این مقاله پوشش‌های فلز-سرامیک چند لایه‌ی Ti/TiN توسط کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا بر روی زیر لایه‌ی آلومینیوم ۷۰۷۵ انباشته شدند. لایه‌های میانی Ti برای جلوگیری از رشد ساختار ستونی TiN، افزایش دانسیته و چسبندگی به طور متناوب وارد ساختار پوشش شدند. بطور کلی اعمال پوشش فوق سخت

است [۲]. پوشش سرامیکی نیتريد تیتانیوم دارای پایداری شیمیایی بالا، سختی زیاد، خواص پوششی عالی همانند سختی و مقاومت به خوردگی بالا، خواص الکتریکی خوب همانند مقاومت الکتریکی بالا و سازگاری بالای زیست محیطی می‌باشد [۳]. اما پوشش فوق سخت سرامیکی نیتريد تیتانیوم دارای چسبندگی مناسب روی فلزات فعال همانند آلومینیوم نیست، هم‌چنین به دلیل دارا بودن ساختار ستونی و تخیل‌های موجود در پوشش نیتريد تیتانیوم اعمال شده با روش کند و پاش، نفوذ سریع الکترولیت و یون‌های خورنده از سطح به زیر لایه منجر به کاهش شدید مقاومت به خوردگی آن می‌گردد [۴]. مطابق با مقالات اضافه کردن لایه‌ی میانی تیتانیوم بین پوشش نیتريد تیتانیوم و زیر لایه منجر به افزایش دانسیته پوشش و چسبندگی می‌شود، بنابراین انباشت لایه‌ی میانی تیتانیوم فلزی باعث منقطع شدن ساختار ستونی نیتريد تیتانیوم شده و مقاومت به خوردگی پوشش را به شدت بهبود می‌بخشد، اگرچه انتخاب روش پوشش‌دهی و نحوه‌ی اجرای آن در اخذ پاسخ مناسب در این روند بسیار حائز اهمیت است [۳، ۵]. روش‌های مختلفی جهت اعمال پوشش نیتريد تیتانیوم وجود دارد، هم‌چنین تکنیک و پارامترهای فرآیند پوشش‌دهی به طور قابل توجهی بر روی ساختار، نوع و مقدار نقص‌ها تاثیر می‌گذارد. استفاده از روش‌های پوشش‌دهی زیر مجموعه رسوب شیمیایی از فاز بخار (PVD) جهت اعمال پوشش نیتريد تیتانیوم، مخصوصا روش کند و پاش مغناطیسی، بسیار متداول است. [۵-۸]. در روش کند و پاش جهت تبدیل ماده‌ی لازم پوشش‌دهی به فاز بخار، از برهم‌کنش فیزیکی ذره‌هایی که به ماده‌ی هدف برخورد نموده، استفاده می‌نمایند. ماده‌ی هدف که به ولتاژ منفی متصل



۱۴sccm-۱۷ و نیتروژن ۱۰-Asccm انجام شده است، دمای عملیات پوشش دهی چند لایه‌های تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم، حدود ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد است، که با توجه به رفتار ساختاری آلومینیوم ۷۰۷۵، علی‌الخصوص در جلوگیری از تشکیل رسوبات در فرآیند پیرسازی آلومینیوم، منجر به ثابت ماندن تمام خواص زیرلایه در هنگام پوشش دهی گردیده است. تعداد لایه‌ها مجموعاً شش عدد به شکل یک در میان بوده است. جهت اطمینان از کیفیت انباشت لایه‌ها، رفتار فازی، ساختار و مورفولوژی پوشش‌ها به ترتیب با استفاده از دستگاه آنالیز GIXRD با مشخصه‌ی ۱۷۳۰ Philips PW- و با $\text{Cu K}\alpha$ برابر 0.154056 نانومتر مورد آنالیز قرار گرفت. همچنین جهت بررسی آنالیز سطحی از میکروسکوپ الکترونی روبشی JSM-۷۰۰۱ FESEM و میکروسکوپ نیروی اتمی با مشخصه NanoScope V MultiMode System, Veeco استفاده شد. رفتار خوردگی پوشش بوسیله‌ی روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در یک سل شامل سه الکتروود کاری، مرجع و کمکی و حاوی ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول ۳/۵ درصد NaCl با استفاده از پتانسیواستات-گالوانواستات Zennium electrochemical workstation و نرم افزار آنالیزگر Zsim مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته است. الکترودهای مورد استفاده شامل الکتروود کاری با سطح در معرض ۳/۱۴ سانتی‌متر مربع، الکتروود کالومل (الکتروود اشباع استاندارد) در محلول KCl سه مولار به عنوان الکتروود مرجع و الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد. فرکانس اعمالی در محدوده‌ی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز در پتانسیل مدار باز با استفاده از موج سینوسی با دامنه‌ی ۱۰

نیتريد تیتانیوم/ تیتانیوم بر روی سطح نرم آلومینیوم در دمای پایین جهت بهبود مقاومت به خوردگی آلومینیوم ۷۰۷۵ از اهداف و نوآوری این تحقیق است. رفتار فازی، ساختار و مورفولوژی نمونه مورد بررسی قرار گرفت، همچنین رفتار خوردگی سیستم با استفاده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و رسم منحنی‌های نائیکویست، بد- فاز و تعیین مدار معادل در زمان‌های مختلف غوطه‌وری همانند ۱، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۶۰ و ۷۲ ساعت در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

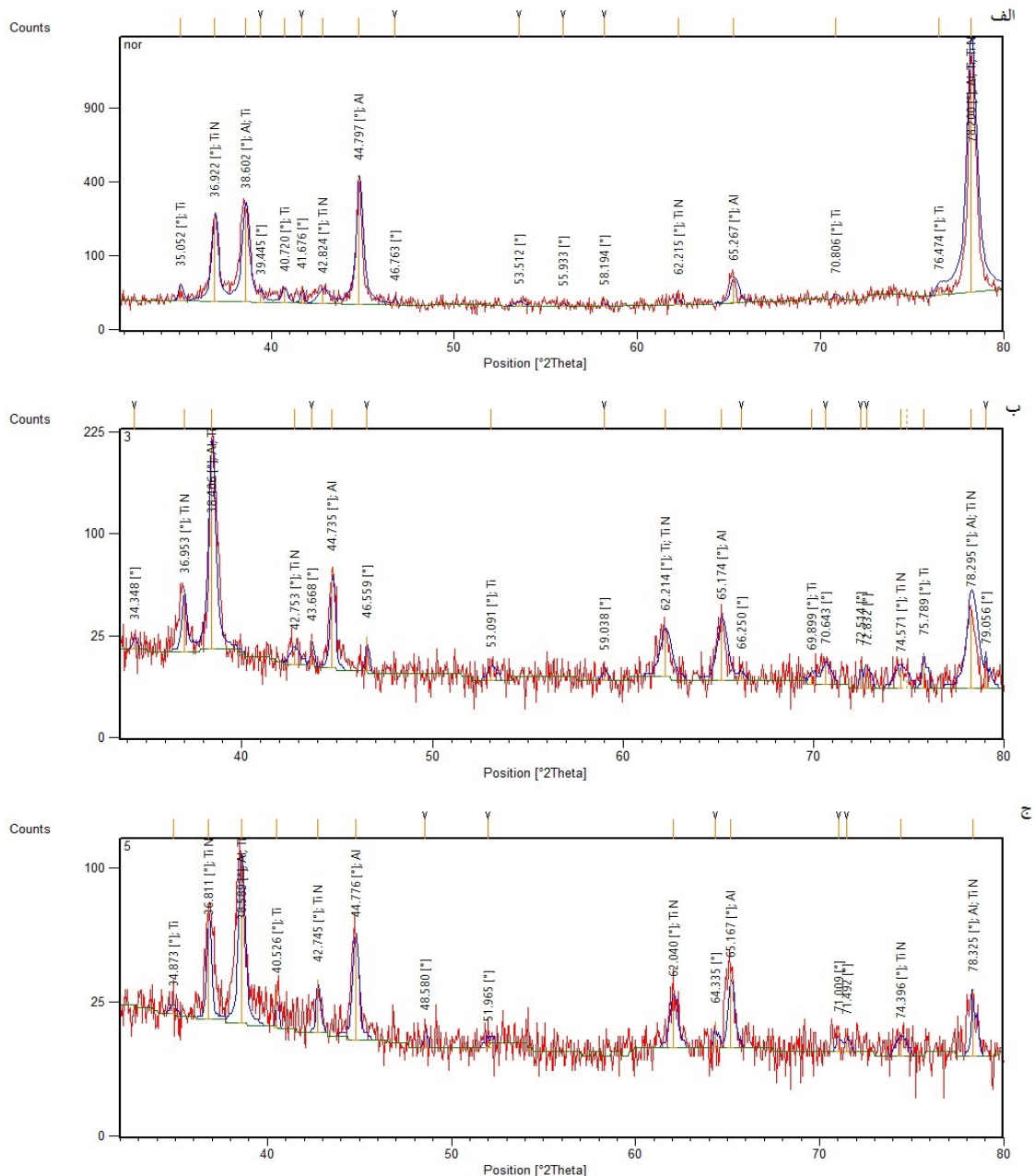
نمونه‌های آلومینیوم ۷۰۷۵، توسط سنباده‌های ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۲۵۰۰، ۳۰۰۰ و ۴۰۰۰ از جنس SiC سنباده‌زنی و با استفاده از خمیر آلومینا با قطر ۰/۳ تا ۰/۱ میکرومتر پولیش شدند. نمونه‌های پولیش شده به صورت اولتراسونیکی درآستون، الکل و آب مقطر چربی‌گیری شدند. انباشت چند لایه‌ای فیلم‌های Ti/TiN توسط روش کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا بوسیله‌ی انتخاب تیتانیوم خالص (۹۹/۹۹ درصد) به عنوان هدف (Target) انجام شد. ابتدا سطح نمونه‌ها بوسیله یون آرگون تمیز گشته و در ادامه لایه‌ی تیتانیوم تحت گاز آرگون با فشار ثابت ۳/۲ میلی‌تور به مدت ۱۵ دقیقه با توان ۲۲۰-۲۸۰ وات و جریان ۱۴-۱۷ بر روی زیرلایه در دمای اتاق انباشت شد. سپس با تزریق گاز نیتروژن و ترکیب شدن آن با تیتانیوم در یک فاصله نانویی از سطح زیرلایه، لایه‌ی نیتريد تیتانیوم تشکیل می‌شود. کل این فرآیند تحت گاز آرگون با فشار ۴/۴ میلی‌تور به مدت ۶۰ دقیقه و جریان گازی آرگون



۳- نتایج و بحث

آنالیز GIXRD برای تحقیق بر روی خواص فازی و ساختاری لایه‌های شش‌گانه‌ی Ti/TiN در زوایای برخورد نرمال، ۳ و ۵ درجه در شکل ۱ نشان داده شده است.

میلی‌ولت برای زمان‌های غوطه‌وری ۱، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۶۰ و ۷۲ ساعت برای پوشش و زمان غوطه‌وری ۱ ساعت برای زیرلایه‌ی آلومینیوم در محلول ۳/۵ درصد NaCl اعمال گردیده و سپس نتایج مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.



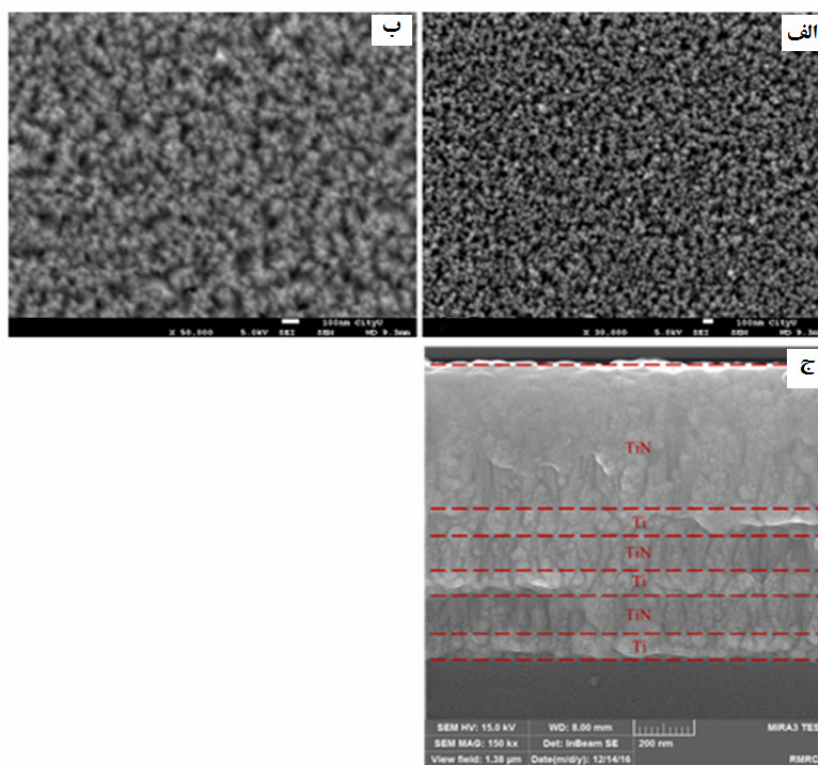
شکل ۱- الگوهای GIXRD در زوایای الف (نرمال، ب) ۵ درجه و ج) ۳ درجه برای پوشش‌های چندلایه‌ی Ti/TiN.



ترجیحی نشستن پوشش‌ها به مقدار دانسیته و نقوص در صفحات موجود برمی‌گردد [۱۵]. با استفاده از رابطه شرر اندازه‌ی دانه‌های پوشش تیتانیوم و نیتريد تیتانیوم به ترتیب ۲۸ و ۳۴ نانومتر محاسبه شده است [۱۶, ۱۷].

در شکل ۲، تصاویر FESEM مورفولوژی سطح پوشش انباشت شده Ti/TiN نشان داده شده، که در شکل ۲-الف بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر و در شکل ۲-ب بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر بیان‌گر پوشش یکنواخت و کامل انباشت شده است. پوشش‌های تولید شده توسط کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا یک سطح مناسب با اندازه‌ی دانه‌ها در مقیاس نانو ساختار، زبری بسیار پایین و یکنواختی پوشش‌های اعمال شده بر روی زیرلایه را نشان داده است.

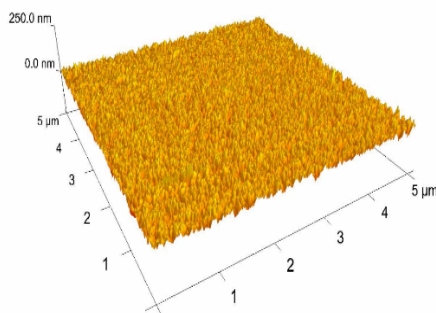
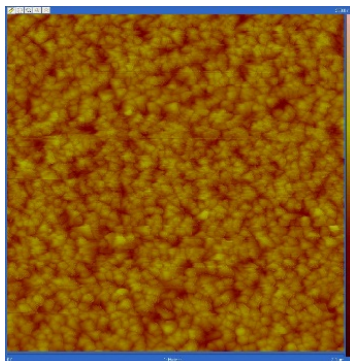
موقعیت پیک‌ها در همه‌ی زوایای گرفته شده با فاز TiN با مرجع PFD#۱۴۲۰-۳۸، زیرلایه‌ی آلومینیوم ۷۰۷۵ با مرجع PFD#۱۱۷۶-۰۱ و تیتانیوم با مرجع PFD#۱۱۹۷-۰۱ مطابقت داده شده است. لایه‌های Ti و TiN به ترتیب دارای ساختار کریستالی fcc و hcp هستند. با توجه به شکل ۱ برای لایه‌ی Ti پیک تفرقی (۰۰۲) در زاویه $38/602$ درجه قابل مشاهده است. برای لایه‌های TiN پیک تفرقی (۱۱۱) در زاویه‌ی $36/922$ مشاهده می‌شود. تمام این نتایج بر این موضوع دلالت دارد که پوشش‌های چندلایه‌ی Ti/TiN با جهت ترکیبی قوی (۰۰۲) Ti و (۱۱۱) TiN رفتار می‌کند، بدین معنی که بیشترین صفحات (۱۱۱) TiN بر روی صفحات (۰۰۲) Ti انباشته شده‌اند. در واقع جهت



شکل ۲- تصاویر FESEM پوشش تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم اعمال شده بر آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ در بزرگنمایی‌های (الف) ۳۰kx، (ب) ۵۰kx و (ج) سطح مقطع پوشش در بزرگنمایی ۱۰kx.



می‌آورند، که سلول‌های خوردگی گالوانیکی موضعی تشکیل می‌شوند [۲۱]. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده، افزایش قطر منحنی نایکوئیست که نشان‌دهنده‌ی مقاومت انتقال بار در فرکانس‌های پایین است، نشان‌دهنده‌ی بهبود مقاومت خوردگی چند برابری پوشش داده شده نسبت به آلومینیوم ۷۰۷۵ بدون پوشش است. به طور کلی، قطر دایره‌ی بزرگتر به معنای مقاومت به خوردگی بهتر است. بنابر نتایج حاصله از منحنی‌های نایکوئیست، نمونه‌ی پوشش داده شده عملکرد ضد خوردگی بهتری نسبت به نمونه‌ی بدون پوشش دارند. مقاومت انتقال بار که همان قطر نیم‌دایره‌ی نایکوئیست در فرکانس‌های پایین است می‌تواند به عنوان معیاری برای اندازه‌گیری مقاومت به خوردگی سیستم باشد.



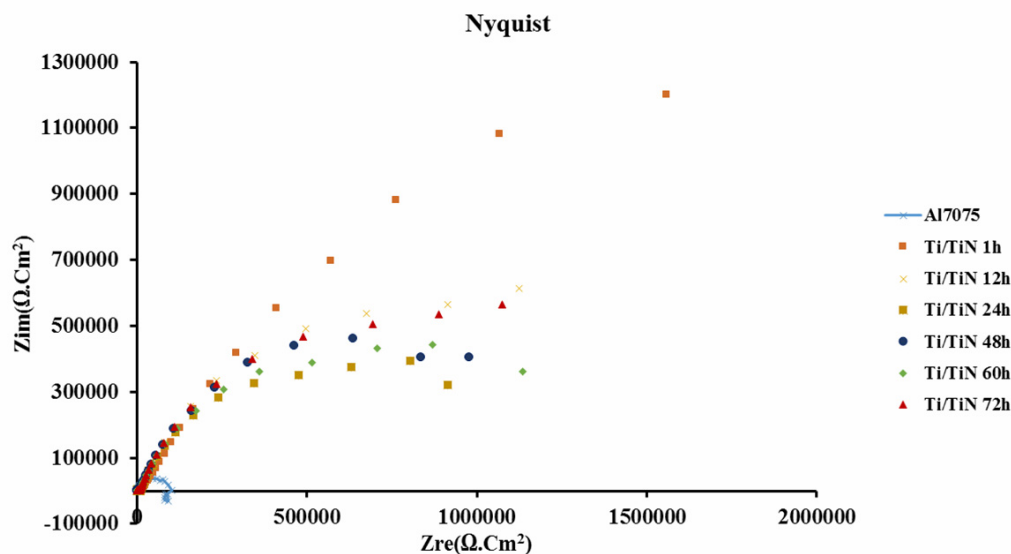
شکل ۳- تصویر AFM سطح پوشش تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم.

از شکل ۲- ج می‌توان دید پوشش TiN ساختار ستونی معمول را نشان می‌دهد که، مرزهای دانه عمود بر سطح زیر لایه رشد می‌کنند. نوع میکروساختار سازگار با منطقه‌ی T در مدل ساختاری تورنتون است، که با ناحیه‌ی I در بمباران یونی بالا ادغام می‌شود [۱۸]. برای پوشش‌های چند لایه، با افزایش نسبت ضخامت Ti/TiN (متناسب با نسبت زمانی انباشت Ti/TiN)، پوشش میکروساختار لایه‌ای پیدا می‌کند. رشد ستونی TiN توسط میان‌لایه‌های Ti قطع شده است [۱۹]. پوشش دارای ضخامت ۱۵۰ نانومتر برای لایه‌های Ti، ضخامت ۲۰۰ نانومتر برای لایه‌های TiN به جز لایه‌ی آخر و دارای ضخامت ۵۵۰ نانومتر برای لایه‌ی آخر است.

در شکل ۳، تصاویر AFM پوشش‌های Ti/TiN را نشان داده شده، که ساختار ستونی TiN را تایید می‌کند. فاکتور زبری (Rrms) برای این پوشش ۱۴۲ آنگستروم به دست آمد. البته قابل ذکر است که کاهش زبری، افزایش همگنی و نانوساختار بودن پوشش‌های حاصل نسبت به پوشش‌های میکروساختار، منجر به افزایش سطح ویژه و کاهش تشکیل آندهای موضعی و در نهایت بهبود مقاومت به خوردگی گردیده است [۲۰].

۴- امیدانس الکتروشیمیایی

در شکل ۴ منحنی نایکوئیست زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام همانند ۱، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۶۰ و ۷۲ ساعت نشان داده شده است. وقتی نمونه در محلول خورنده غوطه‌ور می‌شوند، نقص‌های موجود در پوشش‌ها، مسیر نفوذ مستقیمی را برای محیط خورنده فراهم



شکل ۴- منحنی‌های نایکوئیست آلومینیوم ۷۰۷۵ و پوشش تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl.

غوطه‌وری نمونه پوشش‌دار، به دلیل مقاومت بالای پوشش، جریان اجازه‌ی عبور از مقاومت معادل پوشش اول (TiN) را نمی‌یابد (یعنی مقاومت به حدی بالاست که جریان تمایل دارد به سمت خازن برود) پس یک کمان ظرفیتی (خط ظرفیتی) مشاهده می‌شود. پس از مدتی که سپری می‌شود، مقاومت پوشش افت می‌کند و اولین نیم‌دایره در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود (در این صورت امپدانس به صورت مخلوطی از امپدانس حقیقی (مقاومت پوشش) و امپدانس ظرفیتی عمل می‌کند). با گذشت بیشتر زمان، الکترولیت به فصل مشترک پوشش دوم (Ti) می‌رسد و واکنش‌های فصل مشترک شروع شده و نیم‌دایره دوم در فرکانس‌های پایین که عکس العمل فصل مشترک خوانده می‌شود به دست می‌آید [۲۲].

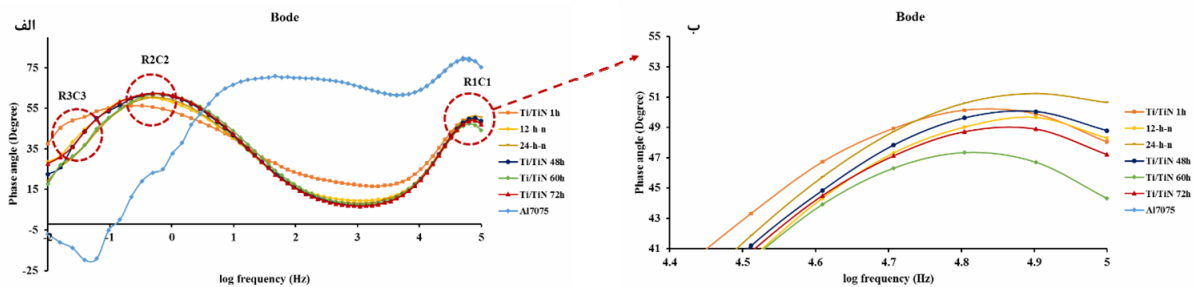
در شکل ۵-الف، منحنی‌های بُد-فاز مربوط به سیستم ترسیم شده، که بیانگر وجود سه ثابت زمانی است که مربوط به

در واقع عدم وجود نظم در روند خوردگی را می‌توان به یکسری مباحث مانند تشکیل لایه‌های اکسیدی از جمله اکسید تیتانیوم و برخی فعل و انفعالات در تشکیل لایه‌های دوگانه و مسائلی که ممکن است باعث افت لحظه‌ای مکانیزم خوردگی شود، مرتبط دانست. نکته جالب توجه در این میان، مقدار بسیار نازل مقاومت انتقال بار آلومینیوم بدون پوشش است و با توجه منحنی نایکوئیست به وضوح مشخص است که پوشش Ti/TiN دارای مقاومت بسیار بالاتری در مقایسه با زیرلایه است. البته باید این واقعیت را دانست که به محض غوطه‌وری نمونه در محلول خورنده کل سیستم بلافاصله شروع به جذب آب می‌کند و در واقع بحث اصلی مقاومت پوشش در برابر انهدام کامل خواهد بود. لذا با توجه به کلیت این نمودارها تلاش شده روند و مکانیزم خوردگی صحیحی ارائه گردد. در صورتی که بخواهیم نسبت به روند خوردگی دقیق‌تر نگاه کنیم باید گفت که در ابتدای



در واقع هرچه مقدار زاویه به ۹۰ درجه نزدیکتر شود رفتار خازنی تر و کاهش این مقدار به سمت صفر رفتار مقاومتی را اثبات می کند. شکل ۵ منحنی های بد-فاز به دست آمده برای Ti/TiN را بعد از زمان های غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl و پیک های فرکانس بالا که به لایه TiN نسبت داده می شود را نشان داده و روند ثابتی برای کاهش یا افزایش پیک ها مشاهده نشده است. کاهش شدت پیک ممکن است به علت انتقال بار و جذب آب بالاتر در طی غوطه‌وری باشد، که سیستم از رفتار خازنی فاصله می گیرد و بیشتر به سمت رفتار مقاومتی می رود [۲۴، ۲۹]. اگر به پیک های منحنی ۵ دقت کنیم، می بینیم که بیشینه ی این منحنی ها در یک بازه ی محدود از زاویه فاز یعنی حدوداً بین ۴۷ تا ۵۱ درجه قرار دارند که این محدوده ی نسبتاً باریک معرف رفتار نه چندان شدید نمونه ی پوشش دار در جذب آب است. افزایش شدت پیک نمودارها در نمودار بد-فاز می تواند مربوط به تشکیل لایه ی اکسید تیتانیوم باشد که باعث افزایش اختلاف فاز بین ولتاژ و جریان شده و رفتار سیستم را به سمت خازنی شدن می برد. طبق این نمودار، پیک ساعت بیست و چهارم بالاترین جذب آب را نشان می دهد.

اختلاف در ساختار سطحی و انجام واکنش های متفاوت فصل مشترک می باشد [۲۳]. به طور کلی ثابت زمانی موجود در فرکانس های بالا به رفتار مقاومتی نقص های (حفرات و تخلخل ها) موجود در پوشش نسبت داده می شود. ثابت زمانی در فرکانس های پایین رفتار لایه ی فصل مشترکی موجود را نشان می دهد و در فرکانس های میانی بحث مقاومت میان لایه ها مطرح است [۲۴-۲۶]. در مورد منحنی آلومینیوم بدون پوشش که نسبت بقیه منحنی ها در قسمت فوقانی قرار گرفته باید اظهار داشت با افزایش زاویه رفتار سیستم به دلیل جذب آب شدید آلومینیوم به شدت خازنی می شود. درست است که مقاومت در نمونه های پوشش دار بالاست ولی جریان به مقدار زیادی به علت جذب آب ناچیز سیستم به سمت خازن نمی رود. در واقع در شکل ۵ می توان بحثی را با توجه به مقدار C_{coat} و یا زاویه ی فاز در مورد میزان جذب آب در هر ساعت را معین نمود. به این نکته مهم باید توجه داشت که جذب آب زیاد در هر ساعت لزوماً معرف رفتار ضعیف مقاومت به خوردگی در آن ساعت نیست، لذا ممکن است در ساعتی خاص جذب آب شدید بوده ولی شروع مرحله خوردگی و انهدام در ساعات بعدی رخ دهد [۲۷، ۲۸].

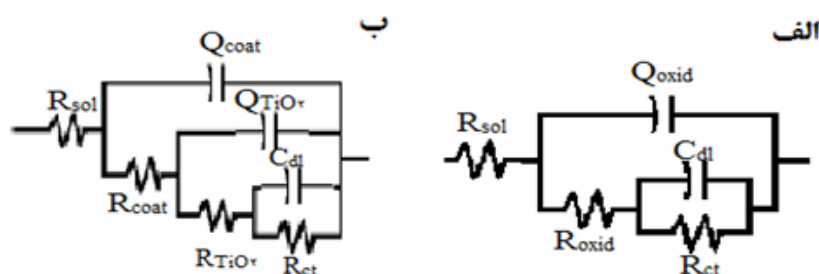


شکل ۵- منحنی های بد- فاز آلومینیوم ۷۰۷۵ و پوشش تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم در زمان های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl



جهت بررسی مکانیزم و روند خوردگی به روش EIS می‌بایست شماتیک کلی سیستم به شکل مدارات الکتریکی شبیه‌سازی شود، لذا دو مدار جهت حصول اطلاعات برای زیرلایه‌ی بدون پوشش و با پوشش که دارای انطباق بالایی بوده است طراحی و انتخاب شد. در شکل ۶ مدار معادل و نتایج به‌دست آمده از عملیات انطباق مدارات با نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است.

روند رفتار خازنی و مقاومتی ساعات مختلف در این نمودار قابل مشاهده است. بطور کلی آلومینیوم با قرارگیری در محلول‌ها به آسانی پسیو شده و تشکیل اکسید آلومینیوم می‌دهد که با توجه به اینکه محلول خورنده‌ی ۳/۵ درصد نمک طعام مورد آزمایش دارای یون کلر است، لایه‌ی مذکور بعد از تشکیل توسط این یون درهم شکسته و از بین می‌رود، لذا در بررسی مکانیزم خوردگی این لایه یا نمی‌تواند اثر خاصی داشته باشد و یا اینکه اثر لحظه‌ای داشته است.



شکل ۶- مدار معادل استفاده شده برای انطباق داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی (الف) نمونه‌ی بدون پوشش (ب) نمونه‌ی پوشش دار

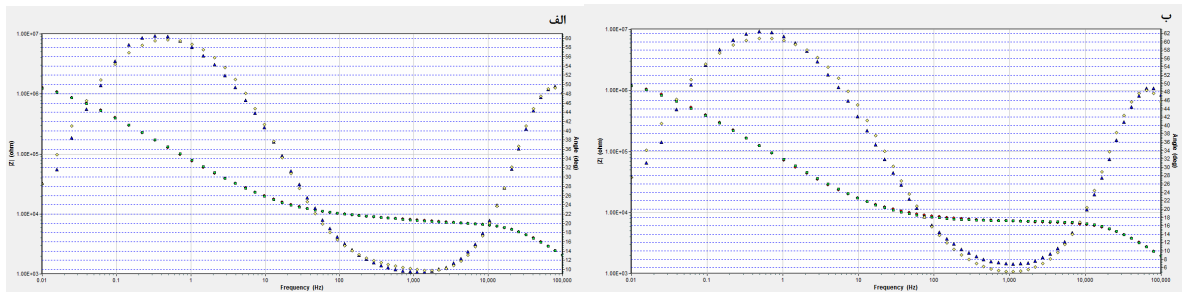
جدول ۱- پارامترهای مدار معادل آلومینیوم ۷۰۷۵ و پوشش تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم برای زمان‌های مختلف غوطه‌وری

نمونه	زمان غوطه‌وری (h)	R_{sol} (Ωcm^2)	R_{coat} (Ωcm^2)	Q_{coat} ($nF cm^{-2}$)	n_1	R_{oxid} (Ωcm^2)	Q_{oxid} ($nF cm^{-2}$)	n_2	R_{ct} ($k\Omega cm^2$)	C_{dl} ($nF cm^{-2}$)	Chi (10^{-2})
پوشش Ti/TiN	۱	۹۳/۷۸	۶۰۴۵	۱/۰۲	۰/۶۸	۱۲۸۰۰	۱۳۰۳	۰/۶۶	۵۱۱۲	۱۸۵۰	۰/۲۶
	۱۲	۳۶۹۵	۵۹۵۱	۱/۰۷	۰/۷۴	۳۹۳۷	۱۳۰/۸	۰/۷۹	۱۸۰۷	۲۵۴۰	۰/۵۱
	۲۴	۸۴/۵۵	۵۸۵۰	۰/۹۱۸	۰/۷۶	۳۴۷۰	۱۵۹/۹	۰/۹۶	۱۰۲۱	۲۰۰۱	۰/۷۲
	۴۸	۸۷/۲۲	۵۶۶۲	۱/۰۳	۰/۷۶	۳۴۱۱	۱۹۸/۳۳	۰/۷۷	۱۲۱۷	۲۲۸۰	۱
	۶۰	۹۳/۲۴	۵۱۱۶	۱/۳۴	۰/۷۷	۴۰۴۸	۲۱۳/۵	۰/۷۸	۱۱۸۸	۲۰۱۰	۲/۴
	۷۲	۹۶/۳۳	۵۸۳۷	۱/۱۵	۰/۷۷	۳۷۱۹	۲۲۱/۵	۰/۷۸	۱۵۶۶	۲۰۳۰	۰/۳
Al۷۰۷۵	۱	۹۳/۱	-	-	۰/۷۷	۱۷۲/۶	۲۱۱/۷	-	۱۱۸	۱۸۴۰	۰/۸۵



پوشش و محلول - فصل مشترک است. آیتم‌های n_2 و n_1 به ترتیب ثابت مربوط به فصل مشترک - محلول و پوشش - محلول ظرفیت و $Chi\ sq$ علامت اختصاری کیفیت برآزش یا انحراف از معیار است. داده‌های کمی به دست آمده از شبیه‌سازی مدار معادل جدول ۱ نشان داده شده است. تصویری از انطباق مدار معادل برای دو زمان مختلف غوطه‌وری همانند ۱۲ و ۷۲ ساعت در شکل ۷ الف و ب آمده است.

مدل ارائه شده بر اساس پوشش TiN ، لایه میانی Ti و با در نظر گرفتن برخی فعل و انفعالات مثل تشکیل لایه‌ی اکسید تیتانیوم که موجب ایجاد استثنای در روند پیشرفت خوردگی می‌شوند، طراحی و مدلاسیون شده است. در مدار معادل، R_{sol} مقاومت محلول، R_{coat} نشان‌دهنده‌ی مقاومت لایه‌ی پوشش در نتیجه‌ی نقص‌ها و حفرات، و R_{ct} مقاومت انتقال بار در فصل مشترک پوشش - آلومینیوم است. Q_{coat} و C_{dl} ظرفیت‌های فصل مشترک محلول -



شکل ۷- انطباق مدار معادل پوشش نیتريد تیتانیوم بعد از غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl در زمان‌های الف) ۱۲ ساعت ب) ۷۲ ساعت.

ماهیت چند لایه تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم و تغییرات در قدرت خوردگی محلول خورنده مرتبط دانست. همچنین منحنی‌های بُد-فاز وجود سه ثابت زمانی مشخص، میزان جذب آب و انهدام و خورده شدن لایه‌ها را نشان می‌دهد، که در نتیجه روند مقاومتی در ساعات مختلف غوطه‌وری همانند ۱، ۱۲، ۷۲، ۴۸، ۶۰ و ۲۴ ساعت به صورت روند کاهشی مشاهده شده است.

مراجع

- [1] J. R. Davis, J. R. Davis, Aluminum and aluminum alloys, ASM international 1993.
- [2] Lequeu, Ph, et al. "Engineering for the future: weight saving and cost reduction

۵- نتیجه‌گیری

در این تحقیق اعمال پوشش‌های چندلایه‌ی نانو ساختار تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم مقاومت به خوردگی آلومینیوم ۷۵٪، بشدت بهبود بخشیده، بطوری که مطابق نتایج بدست آمده مقاومت انتقال بار نمونه‌ی پوشش دار نسبت به نمونه‌ی بدون پوشش حدود ۴۳ برابر نسبت به آلومینیوم بدون پوشش بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری افزایش یافته است. همچنین با توجه به نمودارهای نایکوئیست مشاهده شد که روند مقاومت به خوردگی به ازای افزایش ساعت غوطه‌وری نمونه در محلول خورنده، کاهش یافته که استثنای موجود نیز را می‌توان به ایجاد لایه‌های متعدد اکسید تیتانیوم،



- Analysis 42(6-7), 1176-1179, (2010).
- [12] R. F. Huang, L. S. Wen, L. P. Guo, J. Gong, B. H. Yu, H. Bangert, Microstructural and indentation characterization of Ti/TiN multilayer films, *Surface and Coatings Technology* 50(2), 97-101, (1992).
- [13] Y. Ding, Z. Farhat, D.O. Northwood, A.T. Alpas, Mechanical properties and tribological behaviour of nanolayered Al/Al₂O₃ and Ti/TiN composites, *Surface and Coatings Technology* 68, 459-467, (1994).
- [14] E. Martínez, J. Romero, A. Lousa, J. Esteve, Nanoindentation stress-strain curves as a method for thin-film complete mechanical characterization: application to nanometric CrN/Cr multilayer coatings, *Applied Physics A* 77(3), 419-427, (2003).
- [15] Q. Zhang, Y.X. Leng, F. Qi, T. Tao, N. Huang, Mechanical and corrosive behavior of Ti/TiN multilayer films with different modulation periods, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 257(1-2), 411-415, (2007).
- [16] B. Subramanian, R. Ananthakumar, M. Jayachandran, Structural and tribological properties of DC reactive magnetron sputtered titanium/titanium nitride (Ti/TiN) multilayered coatings, *Surface and Coatings Technology* 205(11), 3485-3492, (2011).
- [17] H. Elmkhah, F. Mahboubi, A. Abdollah-Zadeh, S. Ahangarani, M. Raoufi, M.S. Mahdipoor, Size-dependency of corrosion behavior for TiN nanostructure coatings deposited by the PACVD method, *Materials Letters* 82, 105-108, (2012).
- [18] J. A. Thornton, High rate thick film growth, *Annual review of materials science* 7(1), 239-260, (1977).
- [19] D. Zhou, H. Peng, L. Zhu, H. Guo, S. Gong, Microstructure, hardness and corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer initiatives." *Aircraft Engineering and Aerospace Technology* 73(2)147-159, (2001).
- [3] C. Leyens, M. Peters, *Titanium and titanium alloys*, Wiley Online Library 2003.
- [4] A. Dück, N. Gamer, W. Gesatzke, M. Griepentrog, W. Österle, M. Sahre, I. Urban, Ti/TiN multilayer coatings: deposition technique, characterization and mechanical properties, *Surface and Coatings Technology* 142-144, 579-584, (2001).
- [5] M. Flores, S. Muhl, and E. Andrade, The relation between the plasma characteristic and the corrosion properties of TiN/Ti multilayers deposited by unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 433, 217-223, (2003).
- [6] C. S. Lin, C. S. Ke, H. Peng, Corrosion of CrN and CrN/TiN coated heat-resistant steels in molten A356 aluminum alloy, *Surface and Coatings Technology* 146-147, 168-174, (2001).
- [7] M. Herranen, U. Wiklund, J.O. Carlsson, S. Hogmark, Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel, *Surface and Coatings Technology* 99(1), 191-196, (1998).
- [8] M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Wear of PVD Ti/TiN multilayer coatings, *Surface and Coatings Technology* 90(3), 217-223, (1997).
- [9] D. Zhou, H. Peng, L. Zhu, H. Guo, S. Gong, Microstructure, hardness and corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coatings produced by plasma activated EB-PVD, *Surface and Coatings Technology* 258, 102-107, (2014).
- [10] R. Ananthakumar, B. Subramanian, A. Kobayashi, M. Jayachandran, Electrochemical corrosion and materials properties of reactively sputtered TiN/TiAlN multilayer coatings, *Ceramics International* 38(1), 477-485, (2012).
- [11] Saoula, N., et al. "Study of the deposition of Ti/TiN multilayers by magnetron sputtering." *Surface and Interface*



- [27] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application, *Electrochimica Acta* 41(7), 1143-1153, (1996).
- [28] Q. Wan, H. Ding, M. I. Yousaf, Y. M. Chen, H. D. Liu, L. Hu, B. Yang, Corrosion behaviors of TiN and Ti-Si-N (with 2.9 at.% and 5.0 at.% Si) coatings by electrochemical impedance spectroscopy, *Thin Solid Films* 616, 601-607, (2016).
- [29] M. Zheludkevich, R. Serra, M. Montemor, K. Yasakau, I.M. Salvado, M. Ferreira, Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: corrosion protection performance, *Electrochimica Acta* 51(2), 208-217, (2005).
- coatings produced by plasma activated EB-PVD, *Surface and Coatings Technology* 258, 102-107, (2014).
- [20] H. C. Barshilia, M. Surya Prakash, A. Poojari, K.S. Rajam, Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process, *Thin Solid Films* 460(1-2), 133-142, (2004).
- [21] C. Liu, Q. Bi, A. Matthews, EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution, *Corrosion Science* 43(10), 1953-1961, (2001).
- [22] W.-G. Kim, H.-C. Choe, Effects of TiN coating on the corrosion of nanostructured Ti-30Ta-xZr alloys for dental implants, *Applied Surface Science* 258(6), 1929-1934, (2012).
- [23] A. Shanaghi, P. K. Chu, A. R. S. Rouhaghdam, R. Xu, T. Hu, Structure and corrosion resistance of Ti/TiC coatings fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition on nickel-titanium, *Surface and Coatings Technology* 229, 151-155, (2013).
- [24] G. Yoganandan, K. P. Premkumar, J. Balaraju, Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium-cerium conversion coating developed on AA2024 alloy, *Surface and Coatings Technology* 270, 249-258, (2015).
- [25] H. Gao, Q. Li, Y. Dai, F. Luo, H.X. Zhang, High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science* 52(5), 1603-1609, (2010).
- [26] L. E. M. Palomino, I. V. Aoki, H. G. de Melo, Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut, *Electrochimica Acta* 51(26), 5943-5953, (2006).

بررسی رفتار خوردگی پوشش اکسیدی ایجاد شده بر آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ به

روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی

زهرا معصومی لقمان، آرش فتاح الحسینی، سید امید گشتی*

گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

* omid.gashti@gmail.com

چکیده:

در این مقاله به بررسی تاثیر تغییرات غلظت آلومینات سدیم بر رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده روی سطح آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی پرداخته شده است. این فرآیند تحت جریان مستقیم خطی با چگالی جریان $15 A/dm^2$ و در دو غلظت ۶ و ۸ گرم بر لیتر آلومینات سدیم انجام شد. رفتار خوردگی پوشش‌ها توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول $3/5$ درصد وزنی کلرید سدیم مورد ارزیابی قرار گرفت. ریزساختار پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد. الگوی پراش پرتو ایکس، تشکیل ترکیبات اکسیدی در پوشش را تایید نمود. نتایج بررسی‌ها نشان دادند که افزایش آلومینات سدیم در الکترولیت موجب بهبود کیفیت سطحی، کاهش اندازه تخلخل‌ها و افزایش مقاومت به خوردگی پوشش شده است. مطابق نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش حاوی ۸ گرم بر لیتر آلومینات سدیم، چگالی جریان خوردگی حدود ۳۱ مرتبه کمتر از زیرلایه آلومینیمی فاقد پوشش نشان داده است که حاکی از بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۶ آذر ۱۳۹۵

پذیرش: ۱۵ اسفند ۱۳۹۵

کلید واژه:

آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، آلومینات سدیم، رفتار خوردگی.

۱- مقدمه

برای ساختن قسمت‌های مختلف اتومبیل مانند چرخ‌ها، قسمت جلوی اتومبیل و حتی در ساخت وسایل نقلیه مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲، ۳].

برای بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژهای آلومینیم، روش‌های بهسازی سطح مانند رسوب شیمیایی بخار^۱، رسوب فیزیکی بخار^۲ و پاشش حرارتی برای رسوب‌دهی

آلومینیم و آلیاژهای آن به دلیل استحکام بالا، دانسیته کم و شکل‌پذیری خوب به‌طور گسترده در هوافضا و خودروسازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱]. آلیاژهای آلومینیم سری ۶XXX، به خاطر استحکام متوسط، شکل‌پذیری خوب، قابلیت جوشکاری، مقاومت به خوردگی و قیمت پایین نسبت به دیگر آلیاژهای آلومینیم به‌طور گسترده مورد مطالعه و استفاده قرار گرفته‌اند. آلیاژ ۶۰۶۱ در صنعت خودروسازی

¹ Chemical Vapor Deposition (CVD)

² Physical Vapor Deposition (PVD)



پوشش‌های آلومینا در دسترس هستند؛ اما پوشش‌های ایجاد شده توسط فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی^۱، ارزان‌تر بوده و قابلیت اعمال بر روی اجزاء با شکل پیچیده و با ابعاد بزرگ را دارند [۴].

توسط فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، با ترکیبی از اکسیداسیون الکتروشیمیایی و عمل جرقه زنی ولتاژ بالا، تجهیزات مهندسی دارای چسبندگی بالا، مقاوم به خوردگی و سایش و خواص حرارتی و الکتریکی خوب به دست می‌آیند. این فرآیند بر روی فلزات، در محدوده وسیعی از ساختارها مورد بررسی قرار گرفته است [۵]. علاقه به ساختن پوشش‌های سرامیکی اکسیدی روی آلیاژهای سبک پایه آلومینیم، تیتانیوم و منیزیم به‌طور روزافزون مورد توجه قرار گرفته است. عملیات فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی می‌تواند خواص مقاومت به سایش و خوردگی آن‌ها را افزایش دهد و یا به آن‌ها خواص مختلف دیگری مانند خواص ضد اصطکاکی، حفاظت حرارتی، نوری و عایق بخشد. اساس فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، اکسیداسیون آندی فلز در الکترولیت آبی و جرقه‌زنی در ولتاژهای بالاتر از ولتاژ شکست است. ترکیب پوشش‌های ایجاد شده در این فرآیند شامل اکسید زیرلایه و برخی اکسیدهای عناصر موجود در الکترولیت است [۶].

ریز ساختار و خواص پوشش‌ها می‌توانند با دقت در انتخاب و تطابق الکترولیت و عوامل الکتریکی تعیین شوند [۷]. عوامل اصلی که روی فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی اثر می‌گذارند عبارتند از: الکترولیت، عوامل الکتریکی، زمان انجام فرآیند و زیرلایه [۷، ۸]. الکترولیت یکی از مهم‌ترین

عوامل موثر در پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی است. ترکیب الکترولیت بر خواص پوشش شامل ریزساختار، ضخامت، ترکیب فازی و سایر خواص پوشش تاثیر می‌گذارد [۹]. الکترولیت‌های مورد استفاده در فرآیند پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، شامل الکترولیت‌های پایه سیلیکاتی، پایه فسفاتی و پایه آلومیناتی هستند [۱۰]. با توجه به کارهای انجام شده در زمینه فرآیند پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی طی سال‌های اخیر، مشاهده می‌شود که پوشش‌های ایجاد شده روی آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ عمدتاً در الکترولیت‌های پایه سیلیکاتی انجام شده است [۴، ۱۱-۱۷]. با توجه به استفاده کم‌تر الکترولیت‌های آلومیناتی در مقایسه با الکترولیت‌های سیلیکاتی، الکترولیت پایه آلومیناتی جهت بررسی در این پژوهش انتخاب شد.

هدف این مقاله، بررسی تغییرات ریزساختاری و مقاومت به خوردگی پوشش‌های اکسیدی با تغییر غلظت آلومینات سدیم در الکترولیت پوشش‌دهی پایه آلومیناتی روی آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱، توسط فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی می‌باشد. در این کار، با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک میزان بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه آلومینومی پس از پوشش‌دهی اکسیدی محاسبه شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

نمونه‌هایی از ورق آلومینیم ۶۰۶۱ به ابعاد ۲×۲۰×۲۰ میلی‌متر توسط دستگاه برش سیم بریده شده و سپس با ورق کاربید سیلیسیم تا سنباده ۱۵۰۰ پرداخت شدند. نمونه‌ها

¹ Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)

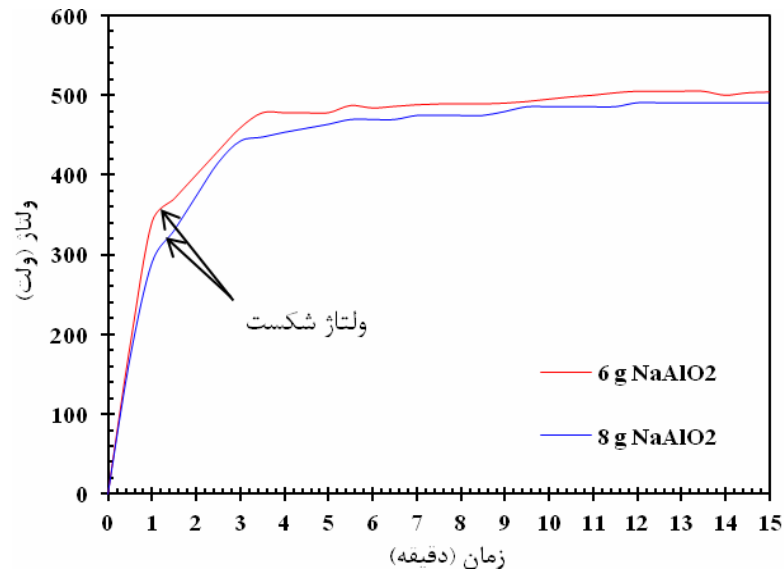
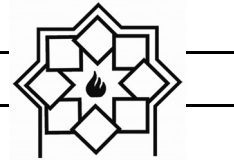


ثانیه بر روی آنها انجام گرفت. آزمون امیداندس الکتروشیمیایی نیز در شرایط پتانسیل مدار باز و با پتانسیل تحریک ۱۰ میلی ولت و در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز انجام شد. تمامی آزمون‌ها حداقل ۳ بار تکرار شده‌اند.

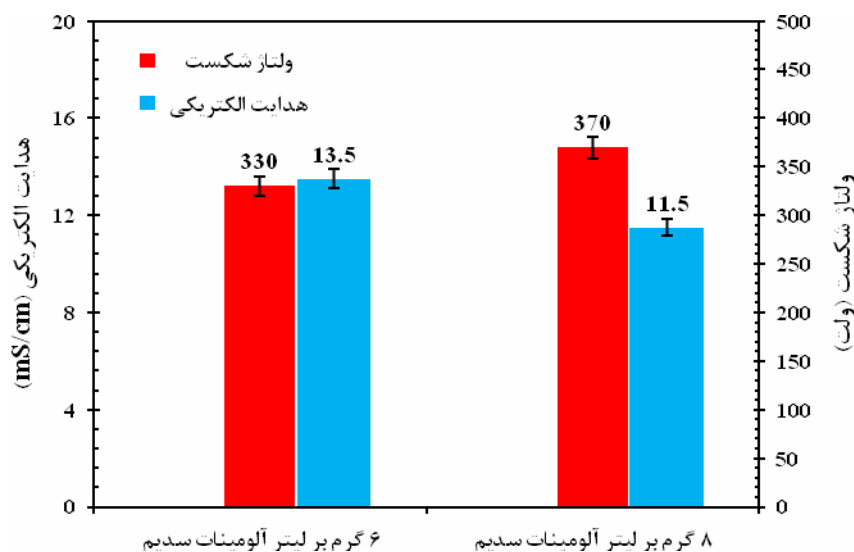
۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نمودار ولتاژ-زمان فرآیند پوشش دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی را نشان می‌دهد. ولتاژ شکست یا ولتاژ شروع جرقه‌زنی در شکل نشان داده شده است [۱۸]. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت آلومینات سدیم در الکترولیت، ولتاژ شکست کاهش یافته و جرقه‌زنی زودتر شروع می‌شود. همچنین بیشینه مقدار ولتاژ نیز با کاهش غلظت آلومینات سدیم در الکترولیت افزایش یافته است. ولتاژ شکست برای غلظت‌های ۶ و ۸ گرم بر لیتر آلومینات سدیم در الکترولیت پوشش‌دهی به ترتیب ۳۷۰ و ۳۳۰ ولت بوده و همچنین مقادیر بیشینه ولتاژ به ترتیب ۴۹۵ و ۵۰۵ ولت بوده است. کاهش ولتاژ جرقه‌زنی در اثر افزایش غلظت الکترولیت را می‌توان به افزایش هدایت الکتریکی تحت تاثیر افزایش غلظت عامل اضافه شونده نسبت داد [۱۸، ۱۹]. هدایت الکتریکی محلول‌های حاوی ۶ و ۸ گرم بر لیتر آلومینات سدیم به ترتیب ۱۱/۵ mS/cm و ۱۳/۵ mS/cm بود. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش هدایت الکتریکی محلول، ولتاژ شکست و بیشینه ولتاژ کاهش یافته‌اند [۲۰].

پس از شست‌شو و خشک کردن، به عنوان قطب مثبت داخل الکترولیت فرو برده شده و حمام الکترولیت از جنس فولاد زنگ نزن، به عنوان قطب منفی در نظر گرفته شد. دمای الکترولیت با استفاده از سیستم آب‌گرد بین ۲۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد. محلول الکترولیت شامل ۶ و ۸ گرم بر لیتر آلومینات سدیم (NaAlO_2) و ۱ گرم بر لیتر هیدروکسید سدیم (NaOH) جهت پوشش دهی مورد استفاده قرار گرفت. هدایت الکتریکی محلول توسط دستگاه D812 Weilheim اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها تحت جریان الکتریکی مستقیم با چگالی جریان 15 A/dm^2 توسط فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی به مدت ۱۵ دقیقه پوشش داده شدند. ریزساختار پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی JEOL JSM-840A دیده شد. آنالیز فازی پوشش‌ها توسط آنالیز اشعه‌ی ایکس در زاویه 90° - $20^\circ = 2\theta$ با گام‌های 0.05° توسط پراش دهنده APD2000 مورد بررسی قرار گرفت. رفتار خوردگی پوشش‌ها توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با استفاده از سل الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل میله پلاتینی به عنوان الکتروکدکمی و نقره/کلرید نقره در محلول اشباع کلرید پتاسیم به عنوان الکتروکدکمی انجام شد. تمامی آزمون‌های خوردگی توسط دستگاه $\mu\text{Autolab}$ Type III/FRA2 انجام و توسط نرم افزار NOVA کنترل شدند. نمونه‌های پوشش داده شده به عنوان الکتروکدکمی به مدت ۲ ساعت در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم غوطه‌ور شدند و پس از رسیدن به پایداری با اعمال پتانسیل ۲۵۰- میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نرخ روبش ۲ میلی ولت بر



شکل ۱- منحنی ولتاژ-زمان پوشش‌های ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱.



شکل ۲- تفاوت هدایت الکتریکی و ولتاژ جرقه زنی با تغییر غلظت آلومینات سدیم در الکترولیت.

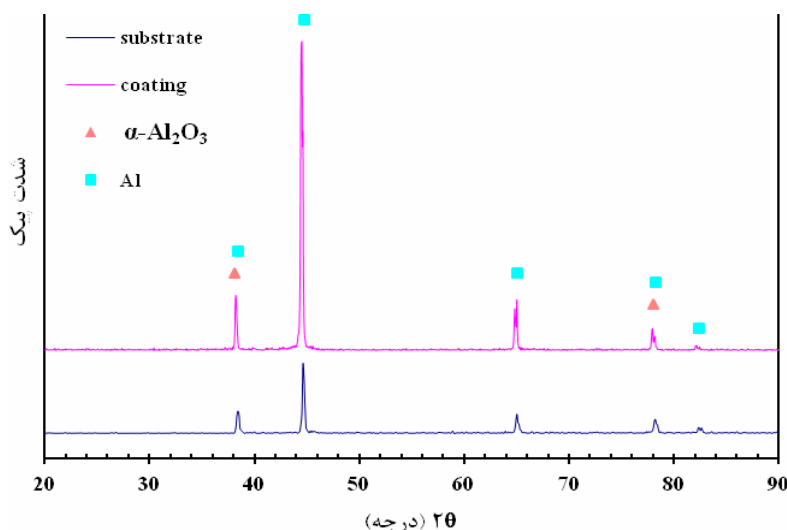
تحت تبرید قابل توجه موجب شکل‌گیری فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به جای $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ می‌شود زیرا انرژی آزاد بحرانی آن پایین‌تر است. به عبارت دیگر به خاطر هدایت حرارتی پایین لایه‌ی Al_2O_3 ، با ادامه‌ی فرآیند پوشش‌دهی، دما بالا رفته و موجب تغییر شکل فاز ناپایدار $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به فاز پایدار

پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در آلیاژهای آلومینیم عمدتاً شامل دو فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ می‌باشند. فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ پایدار و متراکم و سخت با ساختار تری‌گوناک است که نقطه ذوب آن ۲۰۵۰ درجه سانتی‌گراد و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ فازی ناپایدار است. انجماد همگن قطرات مایع با



حدود ۳ میکرون)، وجود تخلخل در آن و نفوذ پرتو ایکس به زیرلایه، پیک‌های مربوط به زیرلایه در آنالیز پوشش مشاهده شده است [۲۱]. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آلومینات سدیم در الکترولیت نسبت فاز آلفا به گاما افزایش می‌یابد [۲۰].

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ می‌شود [۱۴، ۱۹]. شکل ۳ آنالیز پراش پرتو ایکس زیرلایه آلومینیمی و زیرلایه پوشش داده شده در الکترولیت آلومیناتی شامل آلومینات سدیم و هیدروکسید سدیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک‌های فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به خوبی در آنالیز پوشش دیده می‌شوند. هم‌چنین به دلیل پایین بودن ضخامت پوشش



شکل ۳- آنالیز اشعه ایکس زیرلایه و پوشش تشکیل شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱.

آن‌ها نسبت به ساختار گره‌گره به شرایط اعمالی فرآیند بستگی دارد [۱۱]. به دلیل تنش سطحی ریزترک‌هایی در سطح پوشش دیده می‌شود [۲۲]. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزودن ۸ گرم آلومینات سدیم به الکترولیت کم‌ترین میزان تخلخل در سطح دیده می‌شود و افزایش میزان تخلخل و زبری سطح در غلظت ۶ گرم بر لیتر آلومینات سدیم مشهود است. به نظر می‌رسد که در غلظت کم، رشد پوشش ناکافی بوده است [۷، ۲۳]. در واقع مشخصات پوشش اکسیدی با افزایش غلظت آلومینات سدیم در الکترولیت تغییر می‌کند. با افزایش غلظت آلومینات

تصاویر سطحی از ریزساختار پوشش‌های تشکیل شده در غلظت‌های متفاوت آلومینات سدیم در شکل ۴ نشان داده شده است. دو ناحیه‌ی متمایز روی سطح نمونه‌ها مشاهده می‌شود: یک ساختار حفره‌ای با گودال‌های مرکزی^۱ و یک ناحیه با ساختار گره‌گره^۲. گودال مرکزی در ناحیه‌ی حفره‌ای، یک کانال تخلیه است که مواد مذاب به علت دمای بالا و میدان الکتریکی قوی، از فصل مشترک پوشش/ زیرلایه پس زده می‌شوند. ریز ساختار و اندازه‌ی حفره‌ها و مقدار

^۱ Cratered region

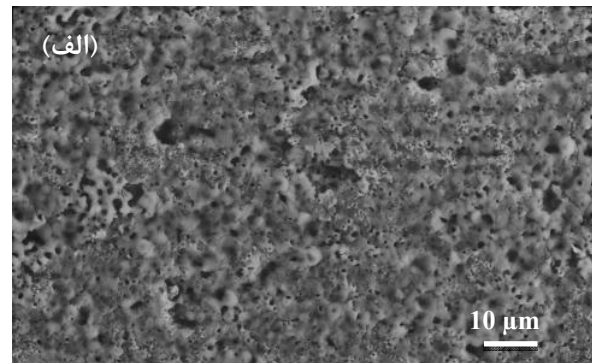
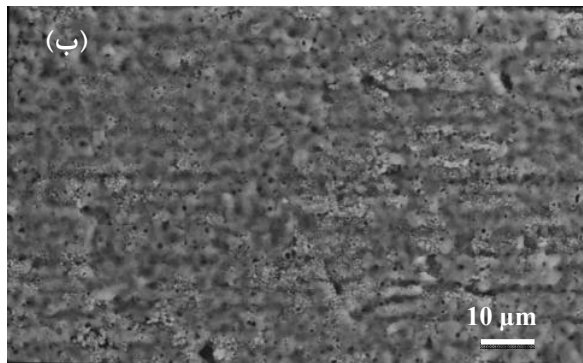
^۲ Nodular structure



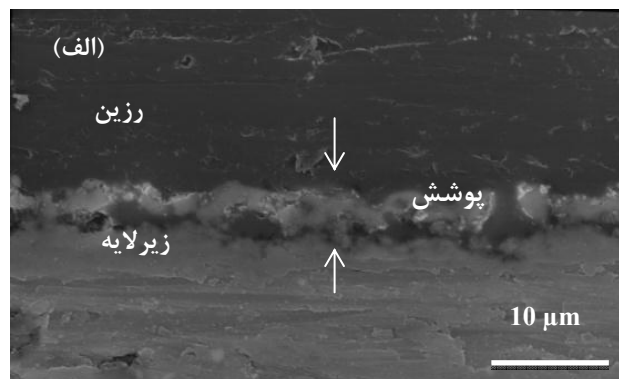
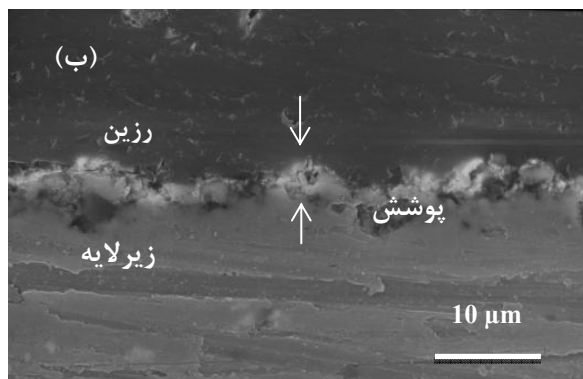
در الکترولیت شامل ۸ گرم بر لیتر آلومینات سدیم پوشش متراکم‌تر بوده و چسبندگی آن به زیرلایه بیش‌تر است که تایید کننده مباحث پیشین است [۲۰].

سدیم در الکترولیت، پوشش تشکیل شده متراکم‌تر و اندازه‌ی تخلخل‌ها کاهش یافته است [۲۴].

تصاویر مقطع عرضی پوشش‌ها نیز در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش ایجادشده



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در حالت SE از سطح پوشش‌های ایجاد شده در الکترولیت شامل (الف) ۶ و (ب) ۸ گرم بر لیتر آلومینات سدیم.



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی پوشش‌های ایجاد شده در الکترولیت شامل (الف) ۶، (ب) ۸ گرم بر لیتر آلومینات سدیم.

با لایه‌ی داخلی قرار می‌گیرد. نتایج مطالعات نشان می‌دهند که افزایش ضخامت پوشش اکسیدی لزوماً مقاومت به خوردگی را افزایش نمی‌دهد زیرا همان‌طور که پوشش ضخیم‌تر می‌شود، قطر کانال‌های تخلیه افزایش می‌یابد چون انرژی بالاتری برای عبور جریان از میان پوشش ضخیم‌تر لازم است. اگرچه بررسی ریزساختار سطح نشان داده است که

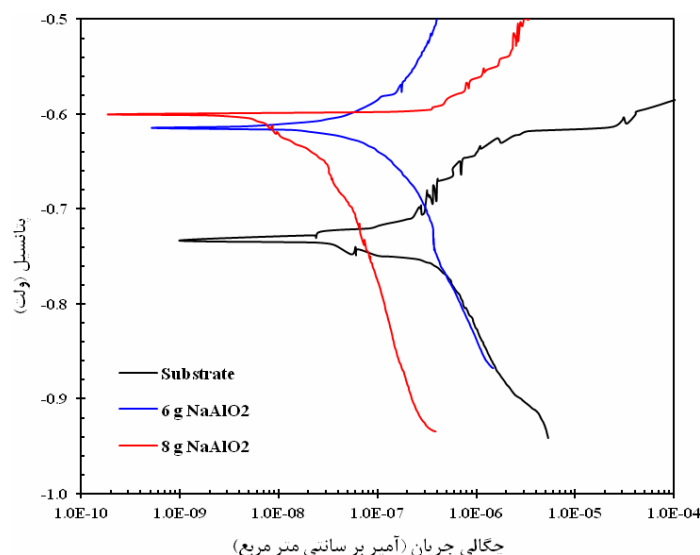
پوشش فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر اساس شرایط فرآیند دارای ۳ ناحیه است: یک لایه مانع نازک نزدیک زیرلایه، یک لایه میانی با تخلخل نسبتاً کم و یک لایه متخلخل و بی قاعده بیرونی. لایه مانع کمک کننده اصلی به محافظت از خوردگی است [۱۳]، زیرا مایع خورنده به راحتی داخل لایه‌ی متخلخل بیرونی نفوذ کرده و در تماس



بین ریزساختار پوشش و مقاومت به خوردگی آن‌ها همبستگی وجود دارد. اندازه‌ی حفره‌ها، شدت و دوام میکرو تخلیه‌ها را نتیجه می‌دهد و گودال‌ها در نتیجه‌ی تخلیه قوی شکل می‌گیرند. احتمال می‌رود که گودال‌ها به صورت عمیق داخل پوشش نفوذ می‌کنند و محلول خورنده را به سطح آلیاژ می‌رسانند؛ بنابراین بسیاری از مطالعات در جهت کاهش تخلخل پوشش ایجاد شده توسط فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی صورت گرفته است [۷، ۱۳].

تحقیقات بسیاری برای بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی انجام شده‌است. با انتخاب الکترولیت مناسب و استفاده از افزودنی‌ها، تغییر پارامترهای الکتریکی، زمان پوشش‌دهی مناسب، می‌توان مقاومت به خوردگی پوشش‌های فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی را افزایش داد [۱۳، ۱۹]. منحنی پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های ۶ و ۸ گرم بر لیتر آلومینات

سدیم در شکل ۶ مشاهده می‌شود. چگالی جریان خوردگی پایین و پتانسیل خوردگی بالای پوشش در منحنی پلاریزاسیون بیانگر مقاومت به خوردگی خوب می‌باشد [۲۵]. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است هر دو نمونه‌ی پوشش داده شده در مقایسه با زیرلایه چگالی جریان خوردگی کم‌تر و پتانسیل خوردگی بیش‌تری دارند که نشان دهنده تشکیل پوشش روی نمونه‌ها است. همچنین مشاهده می‌شود که افزودن ۸ گرم بر لیتر آلومینات سدیم به الکترولیت، پوششی با کم‌ترین چگالی جریان (حدود ۳۱ مرتبه کم‌تر از زیرلایه) و بیش‌ترین پتانسیل خوردگی ایجاد کرده است که نشان از مقاومت به خوردگی خوب این پوشش و مقاومت بیشتر آن در برابر انتقال یون‌های خورنده کربن به زیرلایه آلومینیم است [۱۹، ۲۶]. مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون در جدول ۱ آمده است.



شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف آلومینات سدیم روی آلومینیم ۶۰۶۱.



جدول ۱- مقادیر پلاریزاسیون پتانسیودینامیک زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف آلومینات سدیم.

نمونه	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i_{corr} (A cm ⁻²)
زیر لایه بدون پوشش	-۷۳۲	$۲/۵۴ \times ۱۰^{-۷}$
۶ گرم بر لیتر آلومینات سدیم	-۶۱۴	$۳/۷ \times ۱۰^{-۸}$
۸ گرم بر لیتر آلومینات سدیم	-۵۹۹	$۸/۱ \times ۱۰^{-۹}$

- Wang, Zh. Wang, Microstructure and mechanical properties of ceramic coatings formed on 6063 aluminum alloy by micro-arc oxidation, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 25, 3323-3328, (2015).
- [2] H. Demir, S. Gündüz, The effects of aging on machinability of 6061aluminium alloy, Mater. Des. 30, 1480-1483, (2009).
- [3] F. Ozturk a, A. Sisma, S. Toros, S. Kilic, R.C. Picu, Influence of aging treatment on mechanical properties of 6061 aluminum alloy, Mater. Des. 31, 972-975, (2010).
- [4] V. Dehnavi, X. Yang Liu, B. Li Luan, D. W. Shoesmith, S. Rohani, Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy, Surf. Coat. Technol. 251, 106-114, (2014).
- [5] W. Gu, G. Lv, H. Chen, G. Chen, W. Feng, S. Yang, PEO protective coatings on inner surface of tubes, Surf. Coat. Technol. 20, 6619-22, (2007).
- [6] A. L. Yerokin, V. V. Lyubimov, R. V. Ashitkov, Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminum alloys, Ceram. Int. 24, 1-6, (1998).
- [7] B. L. Jiang, Y. M. Wang (2010). Surface engineering of light alloys, Chapter 5, Plasma Electrolytic Oxidation Treatment of Aluminum and Titanium Alloys, H. Dong (Ed.), Cambridge UK: Wood head Publishing Limited.
- [8] Y. Liu, J. Xu, W. Lin, C. Gao, J. Zhang , X. Chen, Effects of different electrolyte systems on the formation of micro-arc

۴- نتیجه گیری

- پوشش‌های سرامیکی اکسیدی تشکیل شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه آلومینیم ۶۰۶۱ عمدتاً شامل فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ بوده است.
- ایجاد تغییرات در ترکیب الکترولیت تاثیر مهمی بر شکل گیری پوشش‌های اکسیدی داشته و ریزساختار و خواص پوشش را تغییر داده است.
- افزایش غلظت آلومینات سدیم در الکترولیت پوشش دهی، موجب افزایش یکنواختی و کاهش اندازه تخلخل‌های سطحی شده است.
- با توجه به نتایج آزمون پلاریزاسیون، چگالی جریان خوردگی پوشش حاوی ۸ گرم بر لیتر آلومینات سدیم حدود ۳۱ مرتبه و پوشش حاوی ۶ گرم بر لیتر آلومینات سدیم حدود ۷ مرتبه نسبت به زیرلایه فاقد پوشش، کاهش یافته است.

۵- تشکر و قدردانی

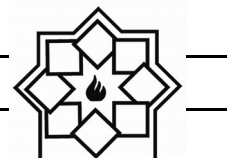
نویسندگان از دانشگاه بوعلی سینا همدان به جهت فراهم سازی امکانات در خصوص انجام پروژه قدردانی می‌کنند.

مراجع

- [1] N. Xiang, R. Song, J. Zhao, H. Li, Ch.



- treatment stages and coating microstructure on aluminum under unipolar pulsed DC mode, *Surf. Coat. Technol.* 269, 91-99, (2015).
- [17] M. M. S. Al Bosta, K. Mab, H. Chien, The effect of MAO processing time on surface properties and low temperature infrared emissivity of ceramic coating on aluminium 6061 alloy, *Infrared Phys. Technol.* 60, 323-334, (2013).
- [18] H. F. Guo, M. Z. An, Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro arc oxidation in aluminate-fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.* 246, 229-238, (2005).
- [19] M. Kaseem, M. P. Kamil, J. H. Kwon, Y.G. Ko, Effect of sodium benzoate on corrosion behavior of 6061 Al alloy processed by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 283, 268-272, (2015).
- [20] Y. Cheng, J. Cao, M. Mao, Zh. Peng, P. Skeldon, G. Thompson, High growth rate, wear resistant coatings on an Al-Cu-Li alloy by plasma electrolytic oxidation in concentrated aluminate electrolytes, *Surf. Coat. Technol.* 269, 74-82, (2015).
- [21] A. Bahramian, K. Raeissi, A. Hakimzad, An investigation of the characteristics of Al₂O₃/TiO₂ PEO nano composite coating, *Appl. Surf. Sci.* 351, 13-26, (2015).
- [22] A. Fattah-Alhosseini, M. Vakili-Azghandi, M. Keshavarz, Influence of concentrations of KOH and Na₂SiO₃ electrolytes on the electrochemical behavior of ceramic coatings on 6061 Al alloy processed by plasma electrolytic oxidation, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* 29, 274-281, (2016).
- [23] H. Ma, D. Li, Ch. Liua, Zh. Huang, D. He, Q. Yan, P. Liua, Ph. Nash, D. Shena, An investigation of (NaPO₃)₆ effects and mechanisms during micro-arc oxidation of AZ31 magnesium alloy, *Surf. Coat. Technol.* 266, 151-159, (2015).
- oxidation ceramic coatings of 6061 aluminum alloy, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 33, 126-130, (2013).
- [9] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surf. Coat. Technol.* 122, 73-93, (1999).
- [10] Y. Cheng, M. Mao, J. Cao, Zh. Peng, Plasma electrolytic oxidation of an Al-Cu-Li alloy in alkaline aluminate electrolytes: A competition between growth and dissolution for the initial ultra-thin films, *Electrochim. Acta* 138, 417-429, (2014).
- [11] V. Dehnavi, B. L. Luan, D. W. Shoesmith, X.Y. Liu, S. Rohani, Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior, *Surf. Coat. Technol.* 226, 100-107, (2013).
- [12] V. Dehnavi, Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation, University of Western Ontario -Electronic Thesis and Dissertation Repository, (2014).
- [13] V. Dehnavi, D. Shoesmith, B. Luan, M. Yari, X. Liu, S. Rohani, Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminum alloy -The effect of the PEO process stage, *Mater. Chem. Phys.* 161, 49-58, (2015).
- [14] S. V. Gnedenkova, O. A. Khrisanfova, A.G. Zavidnayaa, S.L. Sinebrukhova, P.S. Gordienkoa, S. Iwatsubob, A. Matsuib, Composition and adhesion of protective coatings on aluminum, *Surf. Coat. Technol.* 145, 146-51, (2001).
- [15] V. Dehnavi, B. L. Luan, D. W. Shoesmith, X. Y. Liu, S. Rohani, Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior, *Surf. Coat. Technol.* 226, 100-107, (2013).
- [16] V. Dehnavi, B. Luan, X. Liu, D. W. Shoesmith, S. Rohani, Correlation between plasma electrolytic oxidation



- [24] J. Lee, H. Baek, S. Kim, Effect of Sodium Aluminate Concentration in Electrolyte on the Properties of Anodic Films Formed on AZ31 Mg Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation, *J. Korean Soc. Heat Treat.* 25, 227-232, (2012).
- [25] D. Shen, G. Li, C. Guo, J. Zou, J. Cai, D. He, H. Ma, F. Liu, Microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on 6061 aluminum alloy pre-treated by high-temperature oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 287, 451-456, (2013).
- [26] P. Liu, X. Pan, W. Yang, K. Cai, Y. Chen, Improved anticorrosion of magnesium alloy via layer-by-layer self-assembly technique combined with micro-arc oxidation, *Mater. Lett.* 75, 118-121, (2012).

بررسی بهبود بخشی پلاسمایی پلاسمای ترکیبی نیتروژن و اکسیژن بر خواص

فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیوم

مریم جامعی^۱، آزاده حقیقت زاده^{۲*}، بابک مزینانی^۳

^۱ گروه فیزیک، پردیس علوم و تحقیقات خوزستان، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

^۲ گروه فیزیک، واحدهاواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

^۳ گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

* ahaghighatzadeh@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۸ دی ۱۳۹۵

پذیرش: ۱۵ اسفند ۱۳۹۵

کلید واژه:

بهبود بخشی پلاسمایی، دی‌اکسید تیتانیوم، فوتوکاتالیست

چکیده:

لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیوم با ضخامت ۲۸۰ نانومتر با استفاده از روش کاندو پاش مغناطیسی DC روی زیر لایه شیشه تهیه شده‌اند. برای لایه نشانی از هدف فلز تیتانیوم به صورت ورق و گاز ترکیبی آرگون و اکسیژن و زیر لایه‌ای با دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شده است. دستگاه پراش اشعه X (XRD) فاز آناتاز را برای نمونه‌ها نشان داده است و توپوگرافی سطح با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفته است. سپس سیستم به حالت پلاسمای RF تغییر داده شده و اثر بهبود بخشی پلاسمایی پلاسمای ترکیبی N_2+O_2 بر کاهش غلظت رنگ متیلن بلو در حضور لایه‌های نازک TiO_2 مورد ارزیابی قرار گرفته است. میزان درصد حذف رنگ (R%) و ثابت سرعت واکنش تخریب (k) محاسبه شده است.

۱- مقدمه

گسترش روز افزون فیزیک پلاسمای در چند دهه اخیر، مخصوصاً در ارتباط با کشف و توسعه روش‌های تکنیکی مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست، لزوم انجام پژوهش‌های بنیادی و کاربردی متعدد در زمینه استفاده از این حالت ماده را در تولیدات صنعتی گوناگون، ایجاد می‌کند. از طرفی؛ شناخت مواد با ویژگی‌های خاص و

کاربردی در صنعت و در تصفیه آب، خاک و هوا از آلاینده‌ها می‌تواند کمک موثری در نیل به اهداف ذکر شده باشد. دی‌اکسید تیتانیوم یک نیمه رسانا با خواص فوق‌العاده و از جمله اکسیدهای فلزی است که در زندگی روزمره کاربردهای فراوانی دارد. تیتانیا را با داشتن سه فاز بلوری مختلف آناتاز، روتایل و بروکیت، اغلب به وسیله وقوع پدیده‌های فوتوکاتالیسی در آن توصیف می‌کنند. این پدیده‌ها شامل خواص فوتوکاتالیستی، فوق‌آب‌دوستی و فوتوولتائیک



لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم بررسی کردند [۶]. نتایج حاصل نشان داد که پلاسمای می‌تواند روش مناسبی برای القای خواص فوتوکاتالیستی و آبدوستی در ماده باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم روی زیر لایه شیشه ($20 \times 20 \times 0.25 \text{ mm}$) و با روش کند و پاش مغناطیسی DC با استفاده از هدف فلز تیتانیوم و گاز ترکیبی $\text{Ar} + \text{O}_2$ تهیه شدند. گاز آرگون به عنوان گاز کند و پاش و گاز اکسیژن به عنوان گاز واکنشی مورد استفاده قرار گرفت تا بتوانیم با واکنش بین اکسیژن و فلز تیتانیوم لایه نازک دی اکسید تیتانیوم را به دست آوریم. شرایط بهینه برای تهیه لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم با بهترین کیفیت فاز آنازاد در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- شرایط بهینه تهیه لایه‌های نازک TiO_2 به روش

کند و پاش مغناطیسی DC	
پارامتر	مقدار
فشار پایه	$7 \times 10^{-7} \text{ mTorr}$
فشار کار	4 mTorr
توان	400 w
دمای زیر لایه	250°C
شار Ar	50 sccm
شار O_2	7 sccm
نرخ لایه نشانی	$1/\lambda \text{ nm/min}$
زیر لایه	شیشه

با توجه به نتایج حاصل از پژوهش‌های صورت گرفته توسط بوت^۱ و همکارانش برای داشتن خاصیت فوتوکاتالیستی

در TiO_2 است که؛ از گاف انرژی نیمه رسانا ناشی می‌شود. از سال ۱۹۷۱ که تجزیه آب به وسیله الکترودهای TiO_2 توسط فوجی شیما و هوندا انجام شد [۱]، دی اکسید تیتانیوم به عنوان ماده‌ای امید بخش در کاربردهای فوتوکاتالیستی و آبدوستی شناخته شد [۲]. پس از آن پژوهش‌های بسیاری انجام شد و خواص مختلف این ماده مورد بررسی قرار گرفت. از بین مواد مختلفی که خاصیت فوتوکاتالیستی دارند می‌توان دی اکسید تیتانیوم را بهترین ماده برای مصارف صنعتی در زمان حال و حتی آینده دانست [۳]. دی اکسید تیتانیوم به صورت پودری، بلوری و لایه نازک تهیه می‌شود که؛ در این پژوهش شکل لایه نازک آن مورد بررسی قرار گرفته است. لایه‌های نازک TiO_2 را می‌توان با روش‌های سنتز مختلفی تهیه کرد. یکی از روش‌هایی که برخی از پژوهشگران مثل فرانسیسکو لویز و همکارانش برای ساخت لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم استفاده کرده‌اند و روش انتخابی ما نیز بوده است کند و پاش مغناطیسی جریان مستقیم است [۴]. استفاده از این روش علاوه بر اینکه ساختار و شرایط دلخواه حاکم بر لایه‌ها را حفظ می‌کند امکان ساخت لایه‌های نازک را با هر ابعادی از زیر لایه انتخابی و ضخامت مورد نظر فراهم می‌سازد.

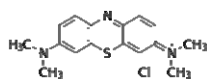
TiO_2 تحت تابش نور فرابنفش خاصیت فوتوکاتالیستی خوبی از خود نشان می‌دهد اما از آنجا که نور فرابنفش تنها ۴٪ از طیف خورشید را شامل می‌شود استفاده از این خاصیت به کمک نور طبیعی را محدود خواهد کرد. از طرف دیگر در فقدان نور فرابنفش این خاصیت در TiO_2 از بین می‌رود [۵]. به دنبال رفع این محدودیت‌ها، جان هان و همکارانش تأثیر بهبود بخشی پلاسمایی را بر خواص

¹ Buta



پیشرفته می‌باشد که نسبت به سایر فرایندها به دلیل بالا بودن کارایی فرآیند، مورد توجه خاصی قرار گرفته است. استفاده از کاتالیست‌های تثبیت شده در فرآیند فتوکاتالیستی به علت عدم نیاز به جداسازی کاتالیست بعد از فرآیند، در مقیاس وسیع، اقتصادی تر و کاربردی تر است. با توجه به ضرورت‌های بیان شده در این پژوهش، بررسی حذف رنگ متیلن بلو توسط فرآیند فتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی شیشه با استفاده از پرتو UV و پلاسمای ترکیبی مورد بررسی قرار گرفت. رنگ متیلن بلو مورد استفاده محصول شرکت مرک آلمان است که ویژگی‌های آن در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- مشخصات رنگ متیلن بلو

مقدار	پارامتر
	ساختار شیمیایی
کاتیونی	نوع رنگ
MB	علامت اختصاری
$C_{16}H_{18}N_3SCl$	فرمول شیمیایی
۳۱۹/۸۵	جرم مولی (g/mol)
۶۴۰	طول موج حداکثر جذب (nm)

برای اینکه بتوان نتایج حاصل از انجام آزمایش را به تأثیر بهبود بخشی پلاسمای نسبت داد، لازم است که؛ سایر عوامل محیطی و شیمیایی نظیر غلظت و pH که می‌توانند در روند انجام آزمایش موثر باشند، تا حد امکان شناسایی شوند تا بتوان اثر آنها بر نتایج حاصل را حذف کرد. لذا، کیفیت محلول متیلن بلو بسیار حائز اهمیت است. برای تهیه محلول آب و متیلن بلو نتایج تحقیقات انجام شده در خصوص حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از فتوکاتالیست‌ها مد

مناسب باید ضخامت لایه‌های نازک تشکیل شده بین ۲۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر باشد [۷]. به همین دلیل هنگام لایه نشانی بر اساس سیستم کند و پاش مورد استفاده، نرخ لایه نشانی به گونه‌ای انتخاب شد که بتوان لایه‌های نازک را با ضخامت ۲۸۰ نانومتر تهیه کرد. پس از لایه نشانی ساختار کریستالی لایه‌ها با استفاده از طرح پراش اشعه ایکس آنها (XRD) مورد ارزیابی و بحث قرار گرفت. برای بررسی توپوگرافی، اندازه تک بلورها و زبری سطح لایه‌های نازک تهیه شده، با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) سطح لایه‌ها مورد بررسی قرار داده شد. به منظور بررسی اثر پلاسمادهی روی خواص فتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم، پس از تهیه لایه‌های نازک با فاز کریستالی آناز و اتمام مرحله لایه نشانی، سیستم به حالت پلاسمای RF تغییر داده شد.

برای بررسی اثر بهبود بخشی پلاسمای^۲ پلاسمای ترکیبی نیتروژن و اکسیژن بر خاصیت فتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم، اثر بهبود بخشی پلاسمای بر کاهش غلظت رنگ متیلن بلو در حضور لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم مورد ارزیابی قرار گرفت. متیلن بلو یک رنگ شیمیایی آروماتیک پر کاربرد و مهم در صنایع مختلف بخصوص صنعت نساجی است. این رنگ به دلیل آروماتیک بودن غالباً سمی، مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، سرطان زا و جهش زا است. فرایندهای اکسیداسیون فتوکاتالیستیک در حضور اشعه فرابنفش در حضور کاتالیست‌زورهای از جمله دی اکسید تیتانیوم، در حذف آلاینده‌های آلی، نوعی از فرایندهای اکسیداسیون

² Plasma treatment



نظر قرار داده شد. این نتایج حاکی از آن است که راندمان حذف رنگ با کاهش غلظت رنگ افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالا مقادیر زیادی از رنگ روی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم جذب می‌شود که مانع از واکنش مولکول رنگ با رادیکال‌های آزاد و حفره‌های الکترونی می‌گردد. به همین دلیل در غلظت‌های بالاتر رنگ، راندمان حذف کاهش می‌یابد [۹-۸]. همچنین با افزایش غلظت رنگ، انتقال فوتون نوری کاهش می‌یابد. زیرا بخشی از فوتون‌های نوری قبل از اینکه به ذرات کاتالیست برسند، توسط رنگ جذب می‌شوند. علاوه بر این با افزایش غلظت، لخته‌های رنگی ایجاد می‌شود و کاتالیست در داخل این لخته‌ها به دام می‌افتد [۱۰]. بنابراین محلول رنگی را با غلظت ۱۵ میلی‌گرم در لیتر تهیه نمودیم. برای این کار میزان ۱۵ میلی‌گرم از متیلن بلو را در یک لیتر آب مقطر حل کردیم. با توجه به جرم مولی متیلن بلو، مولاریته محلول، تعداد مولکول گرم‌های ماده حل شده در یک لیتر محلول، برابر خواهد بود با:

$$\frac{15 \left(\frac{gr}{litr} \right)}{319 / 15 \left(\frac{gr}{moll} \right)} = 0.0468$$

pH محلول به عنوان دومین عامل مهم باید در نظر گرفته شود. تحقیقات صورت گرفته توسط هواس^۳ و همکارانش حاکی از آن است که؛ متیلن بلو در شرایط خنثی و اسیدی بهترین حالت حذف را دارد. چون در حالت اسیدی دی اکسید تیتانیوم دارای بار منفی می‌شود و با توجه به اینکه رنگ متیلن بلو یک رنگ کاتیونی (یون مثبت) است بنابراین در این شرایط، رنگ جذب کاتالیست می‌شود. ولی در شرایط قلیایی دی اکسید

تیتانیوم دارای بار مثبت است که این خود باعث دفعه بین فوتوکاتالیست و رنگ می‌شود [۱۲-۱۱]. با توجه به نتایج تحقیق لی^۴ و همکارانش، pH دی اکسید تیتانیوم در حالت عادی حدود ۶/۴ است. وقتی pH محلول کمتر از ۶/۴ باشد دی اکسید تیتانیوم تمایل بیشتری به جذب ذرات منفی دارد ولی هنگامی که pH بیشتر از ۶/۴ باشد، جذب ذرات منفی روی کاتالیست به علت وجود نیروی دفعه الکتروستاتیکی مشکل است. با این تفاسیر pH مناسب محلول برای این پژوهش را برابر با ۳ در نظر می‌گیریم [۱۳]. لذا بعد از آماده سازی محلول، pH آن را با استفاده از pH متر اندازه‌گیری می‌نماییم که برابر با ۶/۵ است و با افزودن مقداری HCl به محلول pH را به مقدار دلخواه ۳ می‌رسانیم.

برای انجام آزمایش فوتوکاتالیستی دو عدد نمونه در نظر می‌گیریم. برای نمونه اول میزان جذب متیلن بلو را بدون تاثیر بهبود بخشی پلاسمایی مورد ارزیابی قرار داده و برای نمونه دوم تست فوتوکاتالیستی بعد از انجام فرآیند بهبود بخشی پلاسمایی انجام می‌شود. در گام نخست، عملیات پلاسمادهی برای یکی از نمونه‌ها با گاز ترکیبی N_2+O_2 و به نسبت ۳:۱ و با شرایط ذکر شده در جدول ۳ انجام می‌شود.

جدول ۳- شرایط بهینه بهبود بخشی پلاسمایی لایه‌های نازی

مقدار	پارامتر پلاسمادهی
5×10^{-4} pa	فشار پایه
۷ pa	فشار کار
۸ W	توان
۸ min	زمان پلاسمادهی

⁴ Li

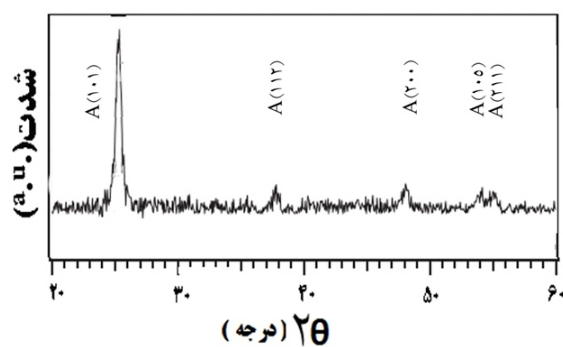
³ Hoas



لایه‌ها را پس از انجام عملیات بهبود بخشی پلاسمایی، با استفاده از طرح پراش اشعه ایکس آن‌ها مورد بررسی و بحث قرار دادیم.

۳- بحث و نتایج

نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم قبل از فرآیند بهبودبخشی پلاسمایی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، پیک‌های اصلی فاز آناتاز نمونه‌ها در زوایای 2θ $25/87$ ، $37/78$ ، $48/75$ ، $52/94$ و $56/07$ مربوط به صفحات (101) ، (112) ، (200) ، (211) و (220) دیده شده‌اند. در این گروه هیچ نشانه‌ای از فاز روتایل نیست. این نتایج با استفاده از کارت مرجع XRD به شماره ۰۵۶۲-۰۰۰۰۰۱ برای فاز آناتاز و کارت شماره ۱۲۹۲-۰۰۰۰۰۱ برای فاز روتایل به دست آمد.



شکل ۱- تصویر پراش اشعه ایکس لایه‌های نازک TiO_2

به لحاظ ترمودینامیکی روتایل پایدارترین فاز دی اکسید تیتانیوم است و آناتاز و بروکیت در اثر حرارت بالا به حالت پایدار روتایل تبدیل می‌شوند. در این پژوهش دمای در نظر گرفته شده برای زیر لایه‌ها کمتر از دمای لازم برای تبلور فاز روتایل بوده است. شاید اگر زیر لایه‌ها با دمای بالاتر از

برای فعالسازی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم، هر دو نمونه را برای مدت زمان ۴۵ دقیقه و با فاصله ۱۰ سانتی‌متر از منبع، تحت تابش نور UV قرار می‌دهیم. در این آزمایش از لامپ UV با توان ۸ وات و طول موج ۲۵۴ نانومتر به عنوان منبع تابش فرابنفش استفاده شده است. بعد از انجام عملیات فعالسازی، هر نمونه در ظرفی حاوی محلول متیلن بلو ۰/۰۴۶۸ مولار قرار داده می‌شود. این بار کل سیستم برای مدت زمان ۴ ساعت و با فاصله ۱۵ سانتی‌متر از منبع تحت تابش نور UV قرار می‌گیرد. هر ۴۰ دقیقه مقدار ۲ سی سی از محلول برداشته و با استفاده از اسپکتوفتومتر UV-vis طیف جذبی محلول اندازه‌گیری می‌شود. میزان درصد حذف رنگ (R) با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه بالا C_0 غلظت اولیه محلول و C غلظت محلول در هر لحظه از نمونه برداری می‌باشد. محاسبه‌ی ثابت سرعت واکنش تخریب (k)، راه دیگری برای مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی قبل و بعد از بهبود بخشی پلاسمایی است. مقدار k از فرمول زیر محاسبه شد.

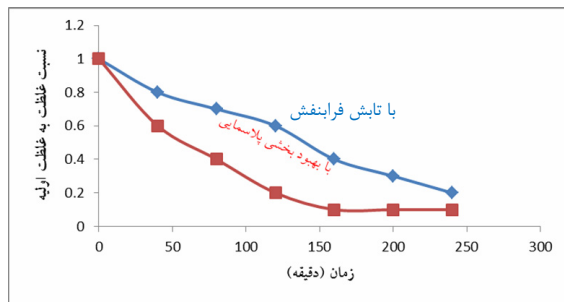
$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (2)$$

در رابطه بالا k ثابت سرعت واکنش، t زمان تابش UV بر حسب دقیقه، C_0 غلظت اولیه محلول متیلن بلو و C غلظت محلول در زمان t است.

برای ارزیابی ساز و کار اثر گذاری بهبود بخشی پلاسمایی روی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم، ساختار کریستالی



TiO₂ است، نشان می‌دهد. هر چه مدت زمان تابش UV بیشتر باشد فعالیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک TiO₂ افزایش یافته و در نتیجه غلظت محلول متیلن بلو کاهش می‌یابد. زیرا حفره‌های اکسیژن تولید شده برای الکترون‌ها و حفره‌ها به عنوان مراکز بازترکیب عمل می‌کنند و همین باعث کاهش غلظت می‌شود. زمانی که نمونه را تحت بهبود بخشی پلاسمایی قرار می‌دهیم دیده می‌شود که؛ غلظت محلول در مدت زمان تابش UV کمتری به کمینه مقدار خود می‌رسد و این نشان می‌دهد که بهبود بخشی پلاسمایی خاصیت فوتوکاتالیستی TiO₂ را بهبود بخشیده است. استفاده از پلاسمای نیتروژن با نسبت بیشتر در بهبود بخشی پلاسمایی موجب افزایش شکل‌گیری پیوندهای Ti-N می‌شود که کاهش شکاف باند TiO₂ را به دنبال دارد. چرا که تراز 2p از نیتروژن جایگزین تراز 2p از اکسیژن در شبکه TiO₂ می‌شود و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد.

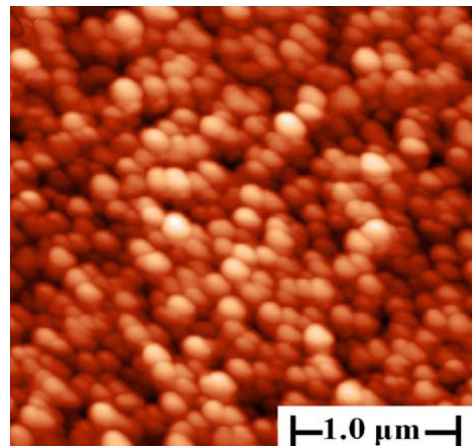


شکل ۳- حذف رنگ متیلن بلو در حضور لایه‌های نازک TiO₂ در زمان‌های مختلف تابش

با مقایسه منحنی‌های کاهش غلظت برای دو حالت تابش فرابنفش و بهبود بخشی پلاسمایی در شکل ۳، می‌بینیم که برای حالت اول که لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیوم تحت تابش فرابنفش قرار داده شده‌اند، بدون انجام بهبود

۵۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت می‌دیدند، پیک‌های فاز روتایل نیز در تصویر حاصل از پراش اشعه ایکس نمونه‌ها دیده می‌شد.

در شکل ۲ اندازه دانه‌های سطح برای دمای زیر لایه ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ۷۹ نانومتر اندازه‌گیری شده است. این اندازه دانه سطح گویای زبری مناسب سطح برای فعالیت فوتوکاتالیستی است. به هم چسبیدگی دانه‌ها پارامتر دیگری است که با دیدن تصویر توپوگرافی قابل بررسی است. در شکل ۲ دیده می‌شود که به هم چسبیدگی دانه‌ها زبری خوبی را برای سطح به ارمغان آورده است.



شکل ۲- تصویر AFM لایه نازک تهیه شده به روش کند و پاش مغناطیسی DC روی زیر لایه شیشه

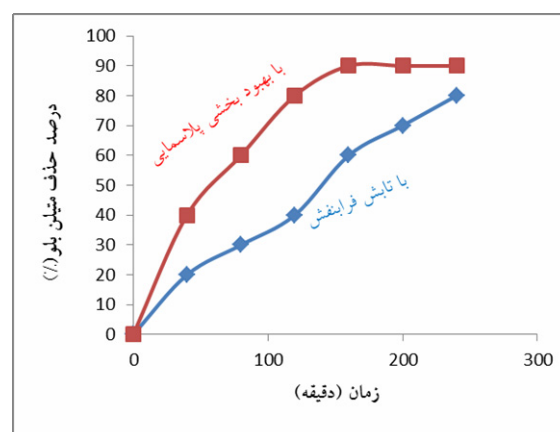
شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب، نسبت غلظت به غلظت اولیه و میزان درصد حذف رنگ را بر اساس مدت زمان تابش و برای هر دو نمونه پیش از پلاسمادهی و پس از آن نشان می‌دهند.

شکل ۳ کاهش غلظت متیلن بلو را که ناشی از واکنش‌های فوتوکاتالیستی متیلن بلو با لایه‌های نازک



در شکل ۴ افزایش درصد حذف متیلن بلو (R%) یا همان بازده فعالیت فوتوکاتالیستی را می‌بینیم که با توجه به کاهش غلظت محلول و رابطه‌ای که با R دارد این افزایش مورد انتظار بود. به همین نسبت دیده می‌شود که پس از بهبود بخشی پلاسمایی این بازده بهتر شده است که گویای بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی TiO_2 با انجام بهبود بخشی پلاسمایی است. برای حالت اول که لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم تحت تابش فرابنفش قرار داده شده‌اند، بدون انجام بهبود بخشی پلاسمایی، نمودار درصد حذف متیلن بلو با افزایش زمان، در ابتدا با شیب نسبتاً تندی از مقدار کمینه صفر در زمان صفر به مقدار ۲۰ در زمان ۴۰ دقیقه پس از تابش UV می‌رسد. که نشان می‌دهد لایه‌های نازک دی اکسید-تیتانیوم بر اثر تابش فرابنفش خاصیت فوتوکاتالیستی نسبتاً خوبی از خود نشان می‌دهند. پس از آن در بازه زمانی ۴۰ تا ۱۲۰ دقیقه نمودار حذف متیلن بلو با شیب ملایمی از ۲۰٪ تا ۴۰٪ افزایش می‌یابد. از دقیقه ۱۲۰ تا دقیقه ۲۴۰ مجدداً شیب نمودار تند شده و در پایان ۴ ساعت، درصد حذف متیلن بلو به بیشینه مقدار خود یعنی ۸۰٪ می‌رسد. حذف ۸۰٪ رنگ متیلن بلو توسط لایه‌های نازک دی اکسید-تیتانیوم تحت تابش فرابنفش گویای این واقعیت است که؛ TiO_2 در اثر تابش UV یک فوتوکاتالیست خیلی خوب خواهد بود. اما، در حالت دوم که لایه‌های نازک تحت عملیات بهبود بخشی پلاسمایی قرار گرفته‌اند، نمودار از ابتدا تا دقیقه ۱۶۰ با شیب تندی از مقدار کمینه صفر به مقدار بیشینه ۹۰ می‌رسد و پس از آن تا دقیقه ۲۴۰ مقدار بیشینه خود را حفظ می‌کند. این به ما نشان می‌دهد که بهبود بخشی پلاسمایی سرعت انجام

بخشی پلاسمایی، نمودار نسبت غلظت محلول به غلظت اولیه با افزایش زمان، با شیب ملایمی از مقدار بیشینه ۱ در زمان صفر به مقدار کمینه ۰/۲ در زمان ۲۴۰ دقیقه پس از تابش UV می‌رسد. که نشان می‌دهد لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم بر اثر تابش فرابنفش خاصیت فوتوکاتالیستی نسبتاً خوبی از خود نشان می‌دهند به گونه‌ای که می‌توانند در یک بازه زمانی ۴ ساعته رنگ متیلن بلو را از محلول تقریباً به طور کامل حذف نمایند. اما، شیب نمودار در حالت دوم که لایه‌های نازک تحت عملیات بهبود بخشی پلاسمایی قرار گرفته‌اند، تندتر از شیب نمودار حالت اول است و این به ما نشان می‌دهد که بهبود بخشی پلاسمایی سرعت انجام واکنش را بیشتر کرده که خود گویای فعالیت بهتر فوتوکاتالیستی است. در شکل می‌بینیم که نمودار نسبت غلظت محلول به غلظت اولیه با افزایش زمان، با شیب تندی از مقدار بیشینه ۱ در زمان صفر به مقدار کمینه ۰/۱ در زمان ۱۶۰ دقیقه پس از تابش می‌رسد و پس از آن این مقدار کمینه تا زمان ۲۴۰ دقیقه ثابت باقی می‌ماند.



شکل ۴- درصد حذف رنگ متیلن بلو در حضور لایه‌های نازک TiO_2 در زمان‌های مختلف تابش



در جدول ۴ می بینیم که مقادیر مختلف k_1 که مربوط به ثابت سرعت واکنش تخریب برای نمونه اول، پیش از پلاسمادهی، می باشند، با افزایش زمان تابش فرابنفش تا دقیقه ۱۲۰ به 0.00425 کاهش می یابند و پس از آن در دو ساعت دوم تابش فرابنفش، افزایش دارند. می توان چنین استدلال کرد که تابش فرابنفش در بازه های زمانی پایین نمی تواند خاصیت فوتوکاتالیستی لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم را به خوبی فعال نماید به گونه ای که بتواند سرعت واکنش تخریب را به اندازه قابل قبولی بالا ببرد. پیش از این در شکل ۴ نیز دیدیم که نمودار درصد حذف رنگ متیلن بلو در دو ساعت ابتدایی تابش فرابنفش شیب ملایمی داشت. اما در دو ساعت دوم تابش فرابنفش، دقیقه ۱۲۰ تا ۲۴۰، مقادیر k_1 روند افزایشی دارند که نشان می دهد چنانچه لایه نازک دی اکسید تیتانیوم برای مدت زمان طولانی، بالای دو ساعت، تحت تابش فرابنفش قرار گیرد می تواند به عنوان یک فوتوکاتالیست خوب برای حذف رنگ متیلن بلو عمل کند.

حال اگر مقادیر مختلف k_2 که مربوط به ثابت سرعت واکنش تخریب برای نمونه دوم، پس از پلاسمادهی، می باشند را بررسی کنیم، می بینیم که؛ از زمان صفر تا دقیقه ۲۴۰ تابش فرابنفش مقادیر k_2 روند افزایشی دارند. می توان گفت که بهبود بخشی پلاسمایی موجب افزایش سرعت واکنش تخریب متیلن بلو توسط لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم شده است. مقایسه متوسط ثابت سرعت تخریب پیش از پلاسمادهی و پس از آن نشان می دهد که؛ حضور گاز ترکیبی نیتروژن و اکسیژن باعث افزایش سرعت واکنش تخریب و بهبود بخشی خاصیت فوتوکاتالیستی شده

واکنش را بیشتر کرده که خود گویای فعالیت بهتر فوتوکاتالیستی است. پس از انجام بهبود بخشی پلاسمایی از طرفی در زمان کمتری به بیشینه درصد حذف متیلن بلو می رسیم و از سوی دیگر بیشینه درصد حذف متیلن بلو در این حالت (۹۰٪) از بیشینه درصد حذف متیلن بلو در حالت فرابنفش (۸۰٪) بیشتر است. یعنی ما با بهبود بخشی پلاسمایی به یک فوتوکاتالیست عالی رسیده ایم.

اگر ثابت سرعت واکنش پیش از بهبود بخشی پلاسمایی را با k_1 و ثابت سرعت واکنش پس از بهبود بخشی پلاسمایی را با k_2 نشان دهیم، می توانیم با محاسبه متوسط ثابت سرعت واکنش تخریب، پیش و پس از بهبود بخشی پلاسمایی، تاثیر پلاسمادهی را بر خاصیت فوتوکاتالیستی لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم ارزیابی کنیم. جدول ۴ محاسبات مربوط به ثابت سرعت واکنش تخریب متیلن بلو توسط هر یک از دو نمونه لایه نازک مورد آزمایش در بخش فوتوکاتالیستی را نشان می دهد.

جدول ۴- ثابت سرعت تخریب متیلن بلو توسط هر کدام

از نمونه ها طی زمان پرتو دهی

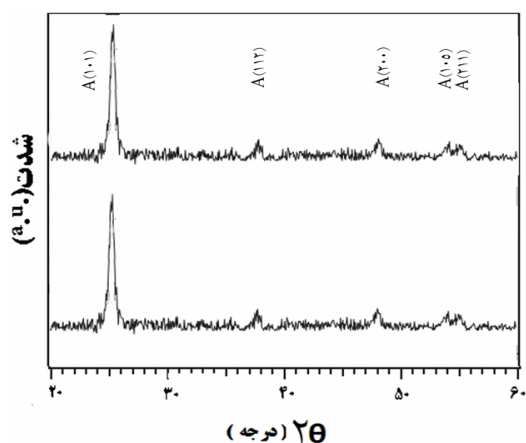
k_2	k_1	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)_2$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)_1$	زمان پرتو دهی (min)
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۰۱۲۷۵	۰/۰۰۵۵	-۰/۵۱	-۰/۲۲	۴۰
۰/۰۱۱۳۷	۰/۰۰۴۳۷	-۰/۹۱	-۰/۳۵	۸۰
۰/۰۱۳۳۳	۰/۰۰۴۲۵	-۱/۶	-۰/۵۱	۱۲۰
۰/۰۱۴۳۷	۰/۰۰۵۶۸	-۲/۳	-۰/۹۱	۱۶۰
۰/۰۱۱۵	۰/۰۰۰۶	-۲/۳	-۱/۲	۲۰۰
۰/۰۰۹۵۸	۰/۰۰۶۶۶	-۲/۳	-۱/۶	۲۴۰
۰/۰۱۲۱	۰/۰۰۵۴۱	(min ⁻¹) تخریب		متوسط ثابت سرعت



است. بنابراین می‌توان قاطعانه گفت که بهبود بخشی پلاسمایی بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم را موجب می‌شود.

برای ارزیابی ساز و کار اثر گذاری بهبود بخشی پلاسمایی روی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم، ساختار کریستالی لایه‌ها را پس از انجام عملیات بهبود بخشی پلاسمایی، با استفاده از طرح پراش اشعه ایکس آنها مورد بررسی و بحث قرار می‌دهیم. نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) پس از پلاسمادهی در شکل ۶ نشان داده شده است. در این شکل دیده می‌شود که فاز کریستالی ماده پس از انجام بهبود بخشی پلاسمایی هیچگونه تغییری ندارد. یعنی پلاسمای با وجود تأثیر گذاری زیادی که در خواص کاربردی ماده و برقراری یا شکست پیوندهای بین مولکول‌های ماده دارد فاز کریستالی ماده را حفظ می‌کند.

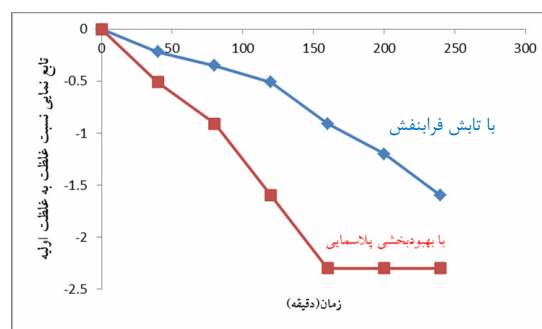
در واقع می‌توان گفت پلاسمای خواص فیزیکی سطح را تغییر داده است اما در خواص شیمیایی آن هیچگونه تغییری اعمال نکرده است.



شکل ۶- تصویر پراش اشعه ایکس لایه‌های نازک پیش از بهبود بخشی پلاسمایی و پس از آن

است بطوری که مقدار متوسط ثابت سرعت تخریب پس از پلاسمادهی، بیشتر از مقدار آن پیش از پلاسمادهی دیده می‌شود.

منحنی تابع نمایی نسبت غلظت به غلظت اولیه متیلن بلو در حضور لایه‌های نازک دی اکسید-تیتانیوم، پیش از پلاسمادهی و پس از آن، در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- سرعت تخریب متیلن بلو در حضور لایه‌های نازک

در این شکل می‌بینیم که مقدار تابع نمایی نسبت غلظت‌ها در حالت اولیه پیش از پلاسمادهی، با افزایش زمان تابش فرابنفش با شیب ملایمی کاهش می‌یابد. علت این کاهش را می‌توان کاهش غلظت متیلن بلو با افزایش زمان تابش و کاهش تعداد مولکول‌های واکنش دهنده دانست. در حالت دوم که مربوط به نمونه مورد آزمایش با انجام عملیات بهبود بخشی پلاسمایی است، همین کاهش تابع نمایی غلظت را با افزایش زمان تابش می‌بینیم ولی در این مرحله، نمودار شیب تندی دارد و در بازه زمانی کوتاه‌تری به کمینه مقدار خود می‌رسد و پس از آن تا پایان زمان تابش مقدار کمینه خود را حفظ می‌کند. از سوی دیگر مقدار کمینه تابع نمایی غلظت نسبت به غلظت اولیه، پس از بهبود بخشی پلاسمایی کمتر از مقدار آن پیش از بهبود بخشی پلاسمایی



۴- نتیجه گیری

در بررسی‌های انجام شده برای نمونه‌هایی که تست فوتوکاتالیستی برای آنها انجام شده بود، دیده شد که؛ زمانی که نمونه تحت بهبود بخشی پلاسمایی قرار می‌گیرد غلظت محلول، در مدت زمان تابش UV کمتری به کمینه مقدار خود می‌رسد. این نشان می‌دهد که بهبود بخشی پلاسمایی خاصیت فوتوکاتالیستی TiO_2 را بهبود بخشیده است. علت را می‌توان استفاده از پلاسمای نیتروژن با نسبت بیشتر در بهبود بخشی پلاسمایی دانست که موجب افزایش شکل‌گیری پیوندهای Ti-N و کاهش شکاف باند TiO_2 می‌شود. چرا که تراز 2p از نیتروژن جایگزین تراز 2p از اکسیژن در شبکه TiO_2 می‌شود و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد.

ارزیابی درصد حذف متیلن بلو (R%) یا همان بازده فعالیت فوتوکاتالیستی و محاسبه‌ی ثابت سرعت واکنش تخریب (k) روش‌های دیگری بود که به بررسی دقیق‌تر تاثیر بهبود بخشی پلاسمایی بر خاصیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم کمک می‌کرد. دیده شد که؛ پس از بهبود بخشی پلاسمایی بازده فعالیت فوتوکاتالیستی بهتر شده و سرعت واکنش تخریب متیلن بلو توسط لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم افزایش یافته است. پس می‌توان نتیجه گرفت که؛ با انجام بهبود بخشی پلاسمایی خاصیت فوتوکاتالیستی TiO_2 بهبود یافته است. همچنین استفاده همزمان از دو پلاسمای متفاوت و بررسی تاثیر بهبود بخشی آنها از جمله نوآوری‌های مورد نظر در این پژوهش بود که در مقایسه با سایر پژوهش‌ها که با یک پلاسمای مشخص انجام شده است و یا پلاسماهای متفاوت در بازه‌های زمانی

یکی پس از دیگری برای نمونه اعمال شده است [۵-۶] متفاوت و نتایج بهتری به دست آمد.

مراجع

- [1] A. Fujishima, K.Honda, "Electrochemical photolysis of Water at a Semiconductor Electrode" nature, No 238, pp 37-38, 1972
- [2] S. Tanemura. etd, "Fabrication and characterization of anatase/rutile- TiO_2 thin films by magnetron sputtering: a review" science and technology of advanced materials, No 6, pp 11-17, 2011
- [3] S. M. E. Zakeri. etd, "A visible light driven doped TiO_2 nanophotocatalyst: Preparation and characterization" international journal of nano dimension No5, pp 329-335, 2014
- [4] F. Lopez-huerta. etd, "Biocompatibility and Surface Properties of TiO_2 Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering" materials, No7, pp 4105-4117, 2014
- [5] Zh. Kuan-xiang. etd, "Hydrophilicity Difference of TiO_2 Thin Films Induced by Different Plasmas" physics procedia, No32, pp 356-362, 2012



مهندسی اپتیک و لیزر ایران، ۱۳۹۰
 [۱۳] معرفتی، م، صفدریان، ف، برقی، س، "بررسی اثر
 دما و زمان بازپخت بر روی خواص مورفولوژیک
 فیلم نازک تانتالوم تهیه شده به روش کند و پاش
 مغناطیسی جریان مستقیم"، اولین همایش ملی
 نانومواد و نانو تکنولوژی، ۱۳۹۰

[6] J. Han. etd, "Effect of plasma treatment
 on hydrophilic properties of TiO₂ thin
 films" surface & coatings technology
 No200,pp 4876-4878, 2006

[7] But. E. V, etd. "Charactrisation of
 sputtered TiO₂ thin films", Scientific
 annals of "Alexandru Ioan cuza diniasi"
 university, No.11,pp.1-6, 2008

[۸] رضوی، س، "بررسی حذف متیلن بلو با استفاده از
 نانوذرات اکسید تیتانیوم از محلول‌های آبی"،
 ششمین کنفرانس آب، پساب و پسماند، ۱۳۹۴

[۹] [۹] بذرافشان، ا، کرد مصطفی پور، ف، "بررسی
 حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی"، مجله
 دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، سال چهارم،
 شماره ۴، ص ۵۲۳-۵۳۲، ۱۳۹۱

[۱۰] حاجی آبادی، م، علی آبادی، م، "تجزیه
 فتوکاتالیستی متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده
 از نانوذرات اکسید تیتانیوم"، اولین کنفرانس
 بین‌المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، ۱۳۹۱

[۱۱] رضا زاده سفیده، م، نعمتی، ع، صادقیان، ز، قران
 نویس، م، "بررسی خواص اپتیکی، آبدوستی و
 اکسیداسیون نانو لایه‌های TiO₂ تهیه شده به روش
 Magnetron DC Sputtering"، هشتمین کنگره
 سرامیک ایران، ۱۳۹۰

[۱۲] عموعموها، م، حنطه زاده، م، الهی، س، سلیمانی،
 ش، "بررسی اثر دما بر خواص ساختاری و اپتیکی
 لایه نازک دی اکسید تیتانیوم"، دومین همایش ملی

اثر دما بر تشکیل فازهای مختلف نانوذرات CuInS_2 سنتز شده به روش ترمولیز

مهسا یداله‌ی^۱، سمیه اعلم الهدی^۱، سید محمد میر کاظمی^۱، یاسر وحیدشاد^۲

^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

^۲ پژوهشکده سامانه‌های حمل و نقل، پژوهشگاه فضایی ایران

alamolhoda@iust.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق، نانوذرات CuInS_2 به روش سریع و تک مرحله‌ای ترمولیز سنتز شدند و دمای تجزیه کمپلکس‌ها مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب کلویییدی از CuInS_2 با انحلال CuCl و $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ به عنوان عناصر کاتیونی، تیواوره $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)$ به عنوان منبع گوگرد و پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان عامل اصلاح سطح (سورفکتانت) در دی‌اتیلن‌گلیکول $((\text{CH}_2\text{CH}_2 \text{ OH})_2\text{O})$ به عنوان حلالی غیر سمی و ارزان قیمت و اتیلن‌دی‌آمین $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)$ تهیه شد. نمونه‌ها به روش آنالیز پراش پرتو ایکس برای بررسی خواص ساختاری، FTIR برای شناسایی تشکیل کمپلکس‌ها و عوامل فعال‌کننده سطحی (capping agent)، جذب اسپکتروفوتومتری (UV-VIS) برای بررسی خواص نوری مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد هنگامی که دما بالای 210°C است، سولفات ایندیوم تجزیه شده و ترکیبات محلول جامد CuInS_2 با ساختار بلوری پلی‌تایپ (ورتزیت و کالکوپیریت) تشکیل می‌شود. همچنین با افزایش دما از 120°C به 240°C درجه ساختار بلوری کالکوپیریت نسبت به ساختار ورتزیت تقویت می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ اسفند ۱۳۹۵

پذیرش: ۱۸ تیر ۱۳۹۶

کلید واژه:

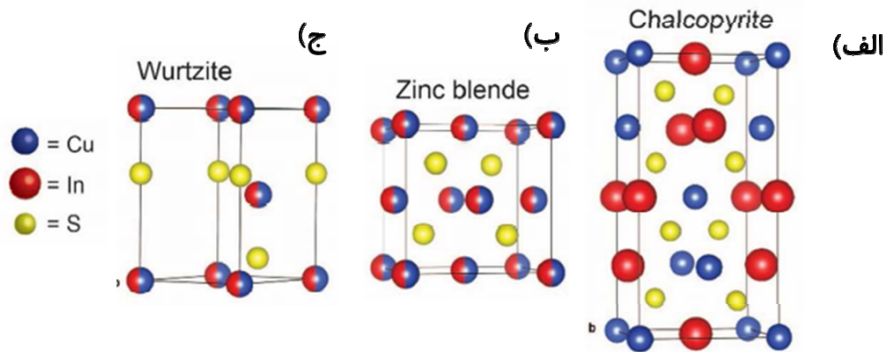
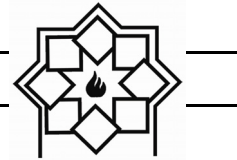
ترمولیز، فازهای جانبی، چندریختی، تجزیه کمپلکس

۱- مقدمه

امروزه جهت تولید انرژی پاک، تحقیقات زیادی برای توسعه قطعات فوتوولتائیک در حال انجام است [۱]. ترکیبات سه تایی CuInS_2 (CIS) به دلیل ضریب جذب نوری بالا $(>10^5 \text{ cm}^{-1})$ ، هدایت الکتریکی مناسب، شکاف باند مستقیم $1/5 \text{ eV}$ و دوستداری محیط زیست، می‌توانند بعنوان

ماده جاذب در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گیرند [۲-۷]. برای ترکیب CIS ساختار کالکوپیریت از دمای محیط تا دمای 980°C ، ساختار ورتزیت بین 980°C تا 1045°C و ساختار بلند روی^۱ تا دمای ذوب (1090°C) پایدار است [۴]. در شکل (۱) ساختار کالکوپیریت بلند روی و ورتزیت به صورت شماتیک نشان داده شده است.

^۱ Zinc Blende



شکل ۱- ساختار الف) کالکوپیریت و ب) بلند روی و ج) ورتزیت [۸].

داغ، هیدروترمال، ترمولیز و ... اشاره کرد [۷، ۱۵-۱۸]. در این میان روش ترمولیز، علاوه بر سادگی و تک مرحله‌ای بودن بر مبنای کنترل جوانه‌زنی و رشد ترکیبات اورگانومتالیک با استفاده از حلال و عوامل فعال کننده سطحی است که به دلیل استفاده از حلال با دمای جوش بالا محصولات از بلورینگی بالایی برخوردار بوده و به عملیات حرارتی بعدی نیاز ندارند [۴، ۱۵، ۱۹].

جوهر (دوغاب پایدار) در روش‌های پوشش‌دهی متعددی نظیر رسوب دهی الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. استفاده از حلالی که بتواند نانوذرات را به صورت مؤثری پایدار کند یک فاکتور بحرانی برای تهیه جوهر نانوکریستال است [۲۰].

بنابر قانون استوک، چهار عامل برای دستیابی به کلویید پایدار مهم است که شامل اندازه ذره (R)، گرانیروی سیال (μ)، چگالی ذرات (ρ_p) و چگالی مایع (ρ_L) هستند [۲۱]:

$$V = \frac{2R^2}{9\mu} (\rho_p - \rho_L)g \quad (1)$$

همانگونه که از رابطه ۱ مشاهده می‌شود، اندازه ذره می‌تواند پایداری کلویید را تحت تاثیر قرار دهد. بنابراین در این تحقیق سعی بر سنتز نانوذرات کوچک با بلورینگی بالا شده

ترکیبات CIS عمدتاً با دو روش تهیه می‌شوند: روش‌های خلاء و غیرخلاء [۹]. سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک با بازدهی بالا توسط روش‌های خلاء مانند کند و پاش^۱، تبخیر همزمان^۲، رسوب‌گذاری فیزیکی فاز بخار^۳، رسوب‌گذاری شیمیایی فاز بخار^۴ و ... تهیه می‌شوند. برای کاهش هزینه‌های تولید این گونه از سلول‌های خورشیدی می‌توان با حذف تجهیزات گران قیمت خلاء به روش‌های غیرخلاء، نظیر رسوب دهی حمام شیمیایی (chemical bath deposition)، تجزیه گرمایی افشانه‌ای (spray pyrolysis)، رسوب‌دهی الکتریکی (Electro deposition)، روش‌های شیمیایی تر و غیره روی آورد. که در این میان روش‌های سنتز تک مرحله‌ای به دلیل عدم نیاز به خلاء، سادگی و سرعت بالا، بازدهی بالا، اتلاف اندک مواد اولیه و توانایی تهیه دوغاب پایدار از بهترین روش‌های شیمیایی تر هستند [۴، ۱۰-۱۴]. روش‌های سنتز تک مرحله‌ای متعددی برای تهیه نانو ذرات CIS مورد استفاده قرار گرفته است که می‌توان به روش سولوترمال، تزریق

¹ sputtering
² co-evaporation
³ PVD
⁴ CVD



اتمسفر بالن مورد نظر از خلاء به آرگون تغییر داده شد و دما تا 120°C (150°C ، 180°C ، 210°C و 240°C) با نرخ $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ افزایش داده شد. محلول پس از رسیدن به دمای مورد نظر به مدت ۶۰ دقیقه در این دما نگه داشته شد. بعد از سرد شدن کلویید تا دمای محیط، 30CC اتانول به منظور شستشوی نانوذرات به کلویید مورد نظر افزوده شد و به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت 5000rpm سانتریفیوژ شد. برای حذف حلال باقی مانده و مواد واکنش نکرده محلول مجدداً با اتانول شست و شو داده شد و در نهایت برای به دست آوردن پودر به مدت ۲۴ ساعت در دمای 80°C در یک بوتله سرامیکی در آون در اتمسفر هوا خشک شد.

۲-۱- مشخصه یابی نمونه‌ها

برای شناسایی گروه‌های عاملی و گونه‌های شیمیایی نمونه‌های مورد نظر از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) مدل Nicolet 6700 ساخت شرکت Thermo scientific در محدوده طول موج $(4000-500\text{cm}^{-1})$ استفاده شده است. به منظور بررسی فازهای اصلی و فازهای جانبی ایجاد شده در طی سنتز و همچنین خواص ساختاری نمونه‌های سنتز شده دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Explorer ساخت شرکت GNR با لامپ مس در محدوده $20-70^{\circ}$ استفاده شد. طیف جذب توسط دستگاه اسپکترومتر ماورا بنفش/امریی دستگاه PG instruments Ltd مدل T80+ در محدوده $400-1000\text{nm}$ اندازه گیری شده است.

۲- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در

است که نیاز به دمای سنتز پایین دارد.

دی‌اتیلن‌گلیکول از دسته حلال‌های قطبی با سمیت پایین است که نقطه جوش بالایی دارد ($245,5^{\circ}\text{C}$) [۲۲] و می‌تواند نمک‌های فلزی را به راحتی حل کند. نقطه جوش بالای این ماده امکان انجام سنتز نمونه را در دماهای بالاتر (نزدیک به 240°C) فراهم می‌کند. تا جایی که مولفین می‌دانند از حلال دی‌اتیلن‌گلیکول و اتیلن دی‌آمین جهت سنتز نانو ذرات CIS به روش ترمولیز استفاده نشده است. در این تحقیق نانو ذرات CIS با استفاده از روش تک مرحله‌ای ترمولیز با استفاده از حلال غیر سمی و ارزان قیمت دی‌اتیلن‌گلیکول تهیه شدند.

۲- فعالیت‌های تجربی

برای سنتز ترکیب سه تایی CuInS_2 از روش ساده و تک مرحله‌ای ترمولیز استفاده شد. در ابتدا $0,45\text{mmol}$ از کلرید مس یک ظرفیتی (CuCl 99%, merck)، $0,25\text{mmol}$ سولفات ایندیوم ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 99.99%, Merck)، 2mmol تیواوره (H_2NCSNH_2 , 99.99%, Merck) به عنوان منبع گوگرد و $0,2\text{g}$ پلی‌وینیل‌پارولیدون (PVP) ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, 99.99%, Merck) به عنوان عامل فعال‌ساز سطحی در حلالی شامل مخلوطی از 30CC دی‌اتیلن‌گلیکول ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$, 99.0%, Merck) (DEG) و 1 سی سی اتیلن‌دی‌آمین ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, 99.0%, Merck) (EDA) در بالن سه دهانه تحت خلاء به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد تا محلولی عاری از اکسیژن و آب به دست آید. سپس دما تا 80°C با نرخ $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ افزایش داده شد تا نمک‌های ذکر شده حل شوند. بعد از گذشت ۱ ساعت

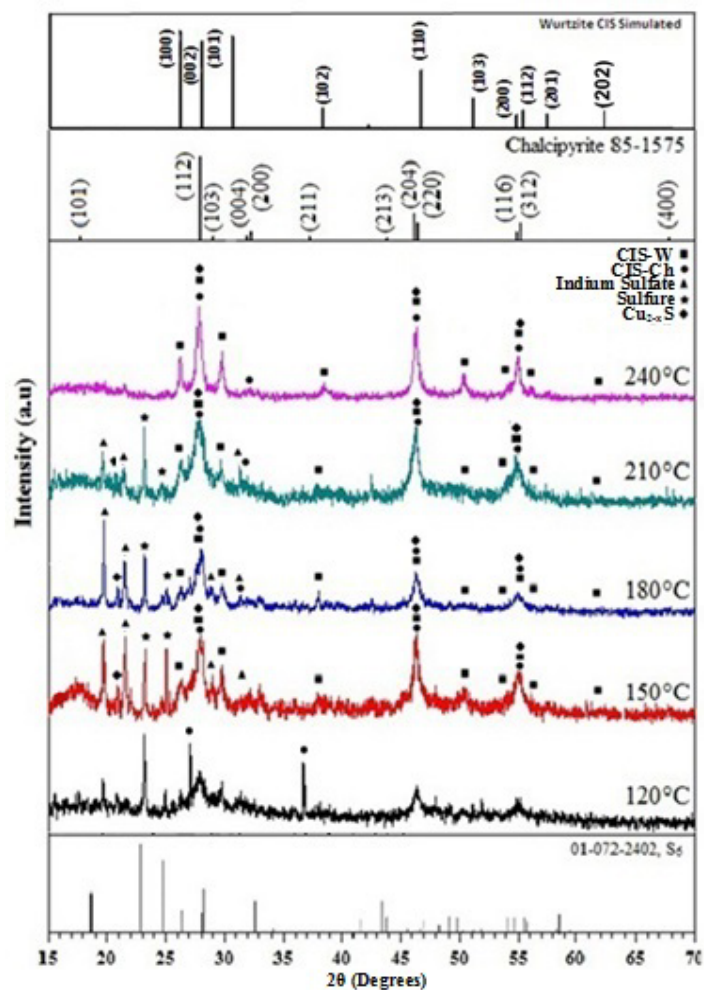


شوند، در نتیجه سبب باقی ماندن $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ و Cu_2S در کنار ترکیب CuInS_2 می‌شود. علاوه بر این همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، پیک S_6 در دماهای پایین مشاهده می‌شود که با افزایش دما تمایل به کاهش دارد.

در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها، پیک‌های (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۱۳) و (۴۰۰) فقط مربوط به فاز کالکوپیریت (JCPDS-85-1575) و پیک‌های (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۰۳)، (۲۰۱) و (۲۰۲) فقط مربوط به فاز ورتزیت (الگوی شبیه سازی شده) است. ترکیب CuInS_2 نیز مخلوطی از ساختارهای ورتزیت و کالکوپیریت است. بقیه پیک‌های مربوط به این دو فاز بر هم همپوشانی دارند. هنگامی که از گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین در سنتز استفاده شود، هر دو ساختار کالکوپیریت و ورتزیت با هم تشکیل می‌شوند (پلی تایپیزم). در حقیقت گروه عاملی هیدروکسیل باعث تقویت ساختار کالکوپیریت و گروه عاملی آمین باعث تقویت ساختار ورتزیت می‌شود [۲۲، ۲۱، ۳]. در واقع همسایگی آمین‌ها با کاتیون‌های فلزی بر روی تشکیل فازهای مختلف تأثیر دارد [۲۱]. با افزایش دما فاز کالکوپیریت که از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر است، به صورت فاز غالب در می‌آید. در حقیقت با افزایش دما فاز ناپایدار ورتزیت موجود در سیستم، تبدیل به فاز کالکوپیریت پایدار می‌شود [۳]. این فرآیند تبدیل، به صورت افزایش شدت پیک اصلی ساختار کالکوپیریت (۱۱۲) و کاهش شدت پیک‌های اصلی فاز ورتزیت (۱۰۱) و (۱۰۰) مشاهده می‌شود. بنابراین به دلیل حضور فازهای جانبی در کنار فازهای اصلی در دماهای پایین‌تر از 240°C ، دمای 240°C برای سنتز نانوذرات CuInS_2 با حلال دی اتیلن گلیکول مناسب است [۲۳].

دماهای مختلف از 120°C تا 240°C را نشان می‌دهد. در جدول شماره ۱ نیز دمای سنتز نمونه‌ها و فازهای تشکیل شده در هر دمای سنتز به صورت کامل ذکر شده است. نتایج نشان می‌دهد که بسته به دمای سنتز، ترکیب فازها از مخلوط فازهای $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ و Cu_{2-x}S و CuInS_2 به ترکیب CuInS_2 تبدیل می‌شود. بنابر قانون لوییس و خواص همسایگی، حلال‌ها (DEG, EDA)، تیواوره و سرفکتنت (PVP) می‌توانند کمپلکس‌های مناسبی را با نمک‌های فلزی بدهند [۸-۱۰]. مس به عنوان اسید لوییس ضعیف با تیواوره بعنوان باز لوییس ضعیف کمپلکس تشکیل می‌دهد و ایندیوم بعنوان اسید لوییس بینابین تمایل به تشکیل کمپلکس با دی اتیلن گلیکول و PVP بعنوان باز لوییس قوی دارد. کمپلکس مس-تیواوره نسبت به کمپلکس‌های ایندیوم واکنش پذیرتر است و با حرارت‌دهی اجزای واکنش تا حدودا 110°C ، سبب تجزیه کمپلکس مس-تیواوره می‌شود تا ترکیب Cu_{2-x}S ($X=0-1$) را تشکیل دهد. در نتیجه کمپلکس In-DEG-EDA تجزیه می‌شود و یون‌های In^{3+} توسط تبادل یونی در شبکه Cu_{2-x}S شرکت می‌کنند تا CuInS_2 و 3Cu^+ را تولید کنند [A].

در حقیقت نخستین جوانه زنی در طول واکنش، مربوط به Cu_2S است و سپس هنگامی که رشد ادامه پیدا می‌کند نانوذرات CuInS_2 توسط تکمیل تبادل کاتیونی، تشکیل می‌شوند [۲۰]. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، زمانی که دما پایین‌تر از 240°C است، فازهای جانبی ایندیوم سولفات و سولفور در کنار فازهای اصلی حضور دارند. در حقیقت مقداری از $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ نمی‌تواند به In^{3+} آزاد تبدیل شود و در نتیجه نخستین جوانه‌های Cu_{2-x}S نمی‌توانند به CuInS_2 تبدیل



شکل ۲- پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده.

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های سنتز شده

دمای واکنش (°C)	محیط واکنش	فاز بلورین
۱۲۰	DEG+EDA+PVP	ورتزیت + سولفات ایندیوم + $Cu_{2-x}S + S_6$
۱۵۰	DEG+EDA+PVP	ورتزیت + کالکوپیریت + سولفات ایندیوم + $Cu_{2-x}S + S_6$
۱۸۰	DEG+EDA+PVP	ورتزیت + کالکوپیریت + سولفات ایندیوم + $Cu_{2-x}S + S_6$
۲۱۰	DEG+EDA+PVP	ورتزیت + کالکوپیریت + سولفات ایندیوم + $Cu_{2-x}S + S_6$
۲۴۰	DEG+EDA+PVP	ورتزیت + کالکوپیریت



دی اتیلن گلیکول و PVP مشاهده می شود. شدت این پیکها کمتر از شدت پیک خالص آنهاست و طول موج پیکها هم مقدار کمی جابجایی دارد [۱۲، ۱۱، ۶، ۵]. علت تغییر شدت و همچنین جابجایی پیکها واکنش آنها با نمک عنصر مس و ایندیوم و در نتیجه تغییر انرژی پیوند آنهاست. طیف سبز رنگ مربوط به کمپلکس است که پیکهای 1767cm^{-1} ، 1095cm^{-1} و 1434cm^{-1} ، 1511cm^{-1} مربوط به $\delta(\text{C}=\text{S})$ ، $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{N})$ ، $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{S})$ و $\delta(\text{N}-\text{C}-\text{N})$ برای تیواوره و 1767cm^{-1} ، 1299 ، 1195 ، 848cm^{-1} و 2873 مربوط به $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{OH})$ ، $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ ، $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$ و $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ و 1708cm^{-1} مربوط به $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ برای دی اتیلن گلیکول و 1708cm^{-1} مربوط به $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ است. همچنین بعد از تشکیل کمپلکس زمانی که دما افزایش پیدا کرده و نانوذرات تشکیل می شوند، دی اتیلن گلیکول، PVP و تیواوره با سطح نانوذرات پیوند داتیو تشکیل داده و به صورت یک عامل پوشش دهنده سطحی عمل می کنند که نتیجه از رشد استوالت و آگومره شدن ذرات به صورت ممانعت کننده فضایی جلوگیری می کنند [۲۴].

طیف مربوط به محصولات نهایی (خط بنفش) طیفی مشابه با کمپلکس را با کمی جابجایی نشان می دهد. زیرا اتصال کووالانت تیواوره، دی اتیلن گلیکول و PVP با سطح نانو ذرات، نقش عامل اتصال دهنده برای پایداری سطح را ایفا می کند. اتصالات قوی در 1767cm^{-1} ، 1095cm^{-1} و 1434cm^{-1} می تواند مربوط به $\delta(\text{C}=\text{S})$ (حالت خمشی)، $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{N})$ (حالت کششی نامتقارن)، $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{S})$ و $\delta(\text{N}-\text{C}-\text{N})$ گروه عاملی تیواوره باشد. همچنین پیکهای مشخصه در 1767cm^{-1} ، 1121cm^{-1} ، 889cm^{-1} ، 1285cm^{-1}

سولفید مس در اغلب نمونهها به صورت یک فاز جانبی و با مقدار خیلی کم مشاهده می شود. مشاهده می شود زمانی که دمای سنتز 120°C است، فاز ورتزیت، فاز اصلی بوده و فاز کالکوپیریت کمتر است و بر عکس زمانی که دمای سنتز 240°C است ساختار کالکوپیریت نسبت به فاز ورتزیت غلبه دارد. یعنی با افزایش دمای سنتز، درصد تشکیل ساختار کالکوپیریت نسبت به ورتزیت افزایش پیدا می کند. پیکهای اصلی ساختار ورتزیت در نمونه سنتز شده در دمای 240°C در $46/3756^\circ$ ، $38/5314^\circ$ ، $29/78^\circ$ ، $27/8131^\circ$ ، $26/2868^\circ$ قرار دارد که مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۱۰) است.

سطح اتمها عدد همسایگی کمتری نسبت به اتمهای داخلی نانوبلورها دارند، پس PVP، DEG و تیواوره اضافی به سطح نانوبلورها بعنوان عوامل کنترل کننده سطحی متصل می شود تا رشد را کنترل کند و سبب پایداری خوشهها توسط واکنش هیدروکسیل (OH)، آمین (NH₂) و تیول (SH) با سطح خوشهها شود [۶]. برای مطالعه جزئیات تشکیل تجربی کمپلکس، سینتیک واکنش توسط نمونه گیری در مراحل مختلف در دماهای بالا و در انتهای واکنش توسط تست FT-IR مشاهده شده است.

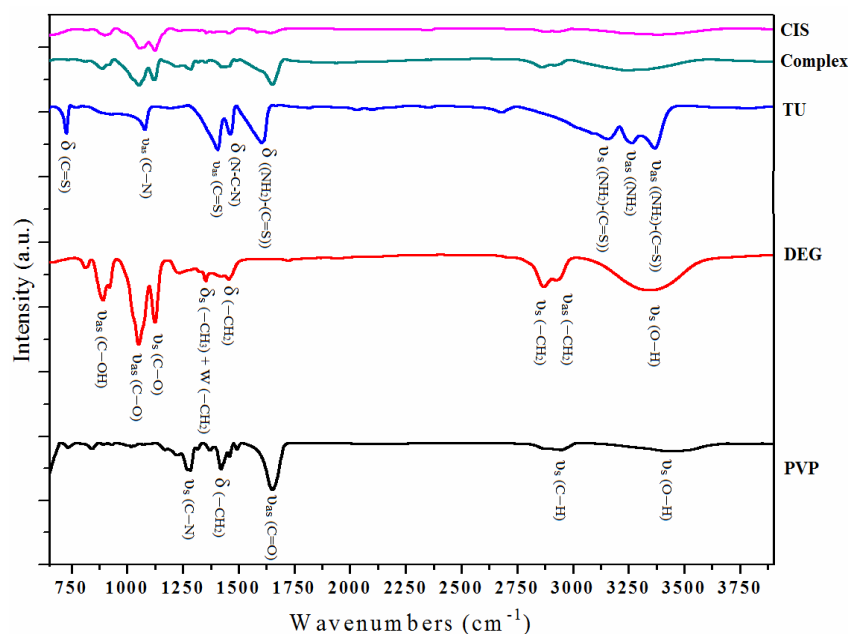
با افزایش دما رنگ محلول از زرد شفاف به قهوه ای روشن و در دمای 80°C به قهوه ای تیره تغییر کرد.

شکل ۲ نتایج FT-IR نمونهها در حالات مختلف شامل تشکیل کمپلکس، انتهای واکنش و منابع خالص دی اتیلن گلیکول (DEG)، PVP و تیواوره (TU) را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود بعد از تشکیل کمپلکس، پیکهای اصلی مربوط به تیواوره،



واکنش تیواوره، PVP و دی‌اتیلن‌گلیکول با نمک‌های مس و ایندیوم است که در نهایت سبب تغییر انرژی پیوند آن‌ها می‌شود. بنابراین تیواوره، دی‌اتیلن‌گلیکول و PVP نقش عوامل اتصال‌دهنده (capping agent) در فرآیند پایداری و جلوگیری از آگلومره شدن نانو ذرات را ایفا می‌کنند.

2860 cm^{-1} و 2900 cm^{-1} مربوط به ν_{as} (C-OH) و ν_{as} (C-O) (حالت کششی متقارن)، ν_{s} (CH_2) و ν_{as} (CH_2) دی‌اتیلن‌گلیکول است. پیک مشخصه طیف PVP مربوط به ν_{as} (C=O) در 1650 cm^{-1} است. این پیک نسبت به پیک‌های اصلی شدت کمتری داشته و مقداری جابجایی در طول موج مشاهده می‌شود. علت آن احتمالاً انجام

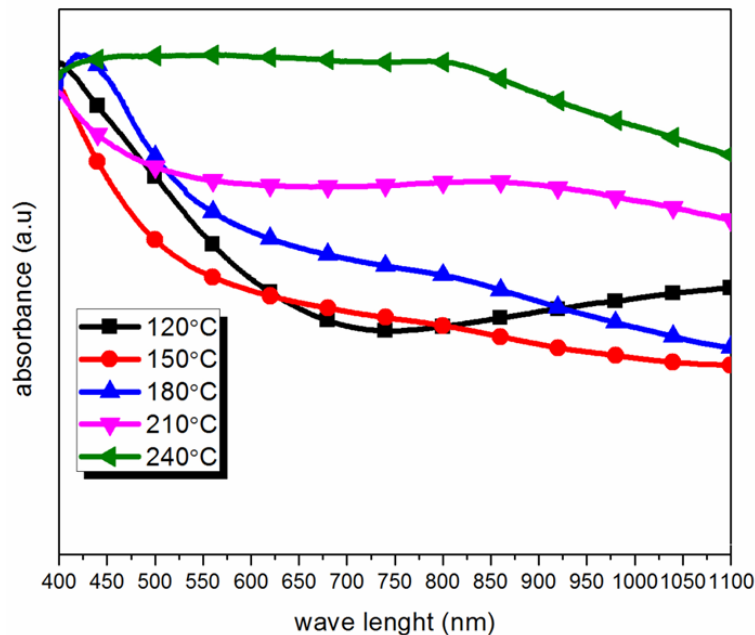
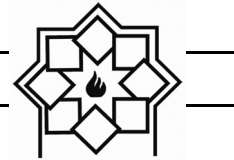


شکل ۳- طیف FT-IR مواد خالص، کمپلکس و محصولات نهایی.

CuInS_2 باشد. یک شانه در طیف جذبی نمونه سنتز شده در دمای 240°C در حدود 850 nm مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به فاز کالکوپیریت CuInS_2 باشد. حضور یک دنباله بلند در طول موج‌های طولانی‌تر در نمونه‌های سنتز شده در دماهای 240°C و 120°C می‌تواند مربوط به توزیع اندازه نسبتاً پهن نانو بلورها باشد.

خواص نوری نانو ذرات CuInS_2 که در اتیلن‌گلیکول پخش شده‌اند در دمای اتاق توسط طیف جذب UV-VIS اندازه‌گیری شده است. نتایج این آنالیز در شکل ۳ نشان می‌دهد که لبه طیف جذب حدود 1100 nm است. نتایج، دو شانه^۱ در طیف جذب نمونه‌های سنتز شده در دماهای 150°C ، 180°C و 210°C در حدود 670 nm و 850 nm را نشان می‌دهد که می‌تواند به ترتیب مربوط به فاز ورتزیت و کالکوپیریت

¹Shoulder



شکل ۴- طیف جذب ماوراءبنفش-مرئی نمونه‌های سنتز شده.

آنها شیب ملایم و تغییر شیب در نقاط مختلف نشان دهنده این موضوع است.

مراجع

- [1] X. Sheng, L. Wang, Y. Luo, and D. Yang, "Synthesis of hexagonal structured wurtzite and chalcopyrite CuInS_2 via a simple solution route," *Nanoscale Research Letters*, pp. 2–7, 2011.
- [2] M. E. Norako and R. L. Brutchey, "Synthesis of Metastable Wurtzite CuInSe_2 Nanocrystals," *Chemistry of Materials* Vol. 9, pp. 1613–1615, 2010.
- [3] Y. Vahidshad, R. Ghasemzadeh, A. I. Zad, and S. M. Mirkazemi, "Solvothermal synthesis of CuMS_2 ($M = \text{Al}, \text{In}, \text{Fe}$) nanoparticles and effect of coordinating solvent on the crystalline structure," *Scientica Iranica*, vol. 21, pp. 2468–2479, 2014.
- [4] J. Der Wu, L. Ting, and C. Gau, "Synthesis of CuInGaSe_2 nanoparticles by modified polyol route," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pp.

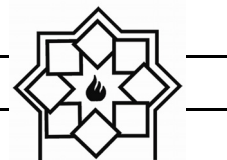
شیب جذب کم یا تدریجی ممکن است به دلیل توزیع گسترده اندازه ذرات و یا وجود عیوب ذاتی در نانو ذرات باشد [۱۵، ۱۴]. افزایش دمای سنتز باعث گسترده شدن توزیع اندازه ذرات می‌شود، که در طیف جذب آنها شیب ملایم و تغییر شیب در نقاط مختلف مؤید همین مطلب است [۷].

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق از روش ترمولیز برای تشکیل نانوکلوئید CuInS_2 استفاده شد. برای تمامی نمونه‌ها، حداقل دمای تجزیه کمپلکس ایندیوم بالاتر از 210°C است. با افزایش دمای سنتز تشکیل فازهای جانبی $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ و Cu_{2-x}S کاهش پیدا می‌کند. همچنین افزایش دمای سنتز به 240°C سبب افزایش میزان فاز کالکوپیریت تشکیل شده نسبت به فاز ورتزیت می‌شود. همچنین افزایش دمای سنتز باعث گسترده شدن توزیع اندازه ذرات می‌شود، که در طیف جذب



- Vacuum Processing of Cu-Chalcogenide Thin Films,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Vol.12 pp. 6800–6803, 2012.
- [13] L. J. Janik and G. Osmond, “Fourier_transform infrared study of ethylene glycol monoethylether adsorbed on montmorillonite: implications for surface area measurements of clays,” *Clays and clay materials*.vol. 35, pp. 60–67, 1987.
- [14] N. H. Abdullah, Z. Zainal, S. Silong, M. Ibrahim, M. Tahir, K. Tan, and S. Chang, “Thermal Decomposition Synthesis of Nanorods Bismuth Sulphide from Bismuth N-ethyl Cyclohexyl Dithiocarbamate Complex”, *Thermochim. Acta*, Vol. 632, pp. 37-45, 2016.
- [15] Á. F. Á. Tg, “Thermal , FTIR and microhardness studies of bithiourea-urea single crystal,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 104, pp. 915–921, 2011.
- [16] K. Nose, Y. Soma, T. Omata, and S. Otsuka-yao-matsuo, “Synthesis of Ternary CuInS₂ Nanocrystals□; Phase Determination by Complex Ligand Species”, *Chemistry of Materials*, Vol. 14, pp. 2607–2613, 2009.
- [17] P. Shengjie, L. Yanliang, C. Fangyi, and L. Jing, “Size-controlled chalcopyrite CuInS₂ nanocrystals□: One-pot synthesis and optical characterization”, *Science China Chemistry*, vol. 55, pp. 1236–1241, 2012.
- [18] A. Ghadimi, R. Saidur, and H. S. C. Metselaar, “International Journal of Heat and Mass Transfer A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 54, pp. 4051–4068, 2011.
- [19] S. Roncallo, J. D. Painter, M. J. F. Healy, S. A. Ritchie, M. V. Finnis, K. D. Rogers, J. J. Scragg, P. J. Dale, and G. Zoppi, “Effects of different needles and substrates on CuInS₂ deposited by 404–408, 2012.
- [5] M. K. Ahmed, M. P. Mcleod, J. Nézarivar, and A. W. Giuliani, “Fourier transform infrared and near-infrared spectroscopic methods for the detection of toxic Diethylene Glycol (DEG) contaminant in glycerin based cough syrup,” *Spectroscopy*. vol. 24, pp. 601–608, 2010.
- [6] K M . Koczur, S . Mourdikoudis , L . Polavarapu, "Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis", *Dalton Transactions*, Vol. 24, 2015.
- [7] Y. Qi, Q. Liu, K. Tang, Z. Liang, Z. Ren, and X. Liu, “Synthesis and Characterization of Nanostructured Wurtzite CuInS₂□: A New Cation Disordered Polymorph of CuInS₂,” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, pp. 3939–3944, 2009.
- [8] A. D. P. Leach, J. E. Macdonald, "The Optoelectronic Properties of CuInS₂ Nanocrystals and their Origin", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 7, pp. 572–583, 2016.
- [9] C. J. Hibberd1, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, A. N. Tiwari, Non-vacuum methods for formation of Cu(In, Ga)(Se, S)₂ thin film photovoltaic absorbers, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 18, pp. 434–452, 2010.
- [10] X. Sheng, L. Wang, and D. Yang, “Shape and size controlled synthesis of CuInS₂ particles in polyalcohol system used as “printable ink” for thin films,” *Journal of Sol-Gel Science and technology*, pp. 87–91, 2012.
- [11] Y. Vahidshad, M. Nawaz, T. Seyed, and M. Mirkazemi, “One-pot thermolysis synthesis of CuInS₂ nanoparticles with chalcopyrite-wurtzite polytypism structure,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 26, pp. 8960-8972, 2015.
- [12] E. El Hamri, M. Meddah, L. Boulkadat, A. Elfanaoui, K. Bouabid, M. Nya, X. Portier, and A. Ihlal, “Studies of Non-



chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications, *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 1, p. 3756, 2013.

- electrostatic spray deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 3544–3551, 2011.
- [20] A. H. Cheshmehkavar, A. R. Mahjoub, H. Fakhri, and M. Dehghani, "All solution-based processes for fabrication of superstrate-type configuration CuInS₂ thin film solar cells", *RSC Advances*, Vol. 5, 97381–97390, 2015.
- [21] M. S. Engineering, L. Angeles, and W. S. Uni, "Synthesis of Cu - In - S Ternary Nanocrystals with Tunable structure and composition," *Langmuir*, vol 13, pp. 5620–5621, 2008.
- [22] W. M. Haynes, *CRC Handbook of chemistry and physics*, 96th ed. 2015-2016.
- [23] W. Huang, C. Tseng, S. Chang, "Solvothermal Synthesis of Zincblende and Wurtzite CuInS₂ Nanocrystals and Their Photovoltaic Application," *Langmuir*, Vol. 28, pp. 1–6, 2012.
- [24] M. Mousavi-Kamazani, M. Salavati-Niasari, and M. Sadeghinia, "Facile hydrothermal synthesis, formation mechanism and solar cell application of CuInS₂ nanoparticles using novel starting reagents," *Materials Letters*, Vol. 142, pp. 145–149, 2015.
- [25] S. Shei, W. Chiang, and S. Chang, "Synthesis of CuInS₂ quantum dots using polyetheramine as solvent," *Nanoscale Research Letters*, pp. 4–10, 2015.
- [26] S. Asgary, K. Mirabbaszadeh, P. Nayebi, and H. Emadi, "Synthesis and investigation of optical properties of TOPO-capped CuInS₂ semiconductor nanocrystal in the presence of different solvent", *Materials Research Bulletin*, vol. 51, pp. 411–417, 2014.
- [27] Z. Han, D. Zhang, Q. Chen, T. Mei, and S. Zhuang, "One-pot , rapid synthesis of chalcopyrite CuInSe₂ nanoparticles for low-cost thin film solar cell", *Powder Technology*, vol. 249, pp. 119–125, 2013.
- [28] D. Aldakov, A. Lefrançois, P. Reiss, Ternary and quaternary metal

بررسی تأثیر همزمان ذرات کاربید سیلیسیم نانو و میکرون بر خواص ریزساختاری و رفتار مکانیکی کامپوزیت بر پایه دیورید زیر کونیم تقویت شده با نیتريد آلومینیم

زینب نصیری*، مهری مشهدی

مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

* zeynabnasiri@mut.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق، تفجوشی نانو کامپوزیت ZrB_2-SiC به روش تفجوشی بدون فشار بررسی گردید. از پودر AIN در مقیاس میکرون به عنوان تقویت کننده استفاده شد. به منظور بررسی تأثیر حضور همزمان ذرات SiC نانو و میکرون ابتدا پودر ZrB_2 به همراه درصد‌های مختلف از SiC نانو و میکرون در آسیاب سیاره‌ای با به مدت ۲ ساعت با سرعت $2000rpm$ آسیاب شدند. مخلوط حاصل ابتدا توسط پرس تک محوری در دمای $800^\circ C$ و فشار $100MPa$ پرس گردید و سپس تحت فرآیند پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) قرار گرفته و در دمای $2150^\circ C$ درجه سانتیگراد در اتمسفر آرگون زینتر شد. به منظور تعیین نسبت بهینه SiC نانو به میکرون، چگالی نسبی، سختی و چقرمگی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. سپس ذرات AIN به کامپوزیت ZrB_2-SiC اضافه شده و ریزساختار و خواص مکانیکی آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل شده از تمامی نمونه‌ها در ترکیبات مختلف نشان می‌دهند که با تغییر درصد حجمی SiC نانو از ۲۰ درصد حجمی نانو به ۱۵ درصد نانو و ۵ درصد میکرون، کاهش در تخلخل و افزایش در چگالی نسبی ($95/1$) رخ می‌دهد. با بررسی ریز ساختاری و اندازه‌گیری خواص مکانیکی نمونه‌ها بیشترین سختی و تافنس شکست نیز، در ترکیب دارای به ترتیب ۱۵ و ۵ درصد حجمی SiC نانو و میکرون و با مقادیر $15/9Gpa$ و $4/9Mpa.m^{1/2}$ مشاهده شد. با افزودن ذرات AIN چگالی نسبی به $98/1$ درصد و مقادیر سختی و چقرمگی شکست به $17/1GPa$ و $5/7Mpa.m^{1/2}$ افزایش یافت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۱ فروردین ۱۳۹۶

پذیرش: ۲۰ تیر ۱۳۹۶

کلید واژه:

نانو کامپوزیت، دیورید زیرکونیم، کاربید سیلیسیم، نیتريد آلومینیم، زینتر بدون فشار

۱- مقدمه

نقطه ذوب بالایی هستند (بیش از $3200^\circ C$ درجه سانتی‌گراد) [۱] و همچنین هدایت حرارتی و الکتریکی بالا، سختی بالا، استحکام خوب و پایداری شیمیایی در دماهای بالا دارند. ویژگی‌های گفته شده برای دی‌بوریدها به ویژه هدایت

در صنایع هوا فضا دو سرامیک ZrB_2 و HfB_2 را به عنوان سرامیک‌های فوق دمای بالا می‌شناسند. این دو بورید دارای



نمونه‌های حاوی ۱۰٪ حجمی AlN، ۲۰٪ حجمی SiC پس از پرس گرم در دمای 1800°C حدود ۹۸/۷٪ است، اما چگالی نسبی ZrB_2 خالص پس از پرس گرم در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتیگراد تنها ۸۹-۸۵٪ می‌باشد. حضور AlN و SiC علاوه بر بالا رفتن چگالی نسبی باعث افزایش خواص مکانیکی از جمله استحکام و سختی نسبت به ZrB_2 خالص می‌شود.

یکی از محدودیت‌های ذاتی کامپوزیت‌های ZrB_2 -SiC تردی بسیار زیاد آن‌هاست. یکی از راه‌های کاهش تردی این کامپوزیت‌ها، افزودن AlN می‌باشد. ثابت شده است که حضور فازهای ثانویه نانومتری در زمینه سرامیکی باعث افزایش چشمگیر در خواص کامپوزیت می‌شود. البته این در صورتی است که توزیع ذرات نانومتری بطور یکنواخت صورت گرفته و تا حد ممکن از آگلومره شدن آن‌ها جلوگیری شود. در چند سال اخیر گزارش‌هایی مبنی بر استفاده همزمان از ذرات تقویت‌کننده نانومتری و میکرومتری در پوشش‌های سرامیکی ارائه شده است [۸]. نتایج این گزارش‌ها نشان می‌دهد که استفاده همزمان از یک تقویت‌کننده در دو اندازه مختلف می‌تواند خواص مکانیکی را بهبود بخشد. اما تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر حضور همزمان ذرات SiC نانو و میکرون در کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2 ارائه نشده است. بر همین اساس در این تحقیق، به منظور دستیابی به توزیع یکنواخت ذرات SiC نانو و شکسته شدن آگلومره‌ها، پودر SiC نانو به همراه میکرون به عنوان فاز تقویت‌کننده در کامپوزیت بر پایه ZrB_2 مورد استفاده قرار گرفت و پس از تعیین نسبت بهینه ذرات SiC نانو به میکرون، به منظور بهبود خواص مکانیکی

حرارتی بسیار بالای آن‌ها موجب شده است که استفاده از دی‌بوریدها (به ویژه ZrB_2 و HfB_2) در کاربردهایی که تحت تنش‌های حرارتی هستند، بسیار مناسب باشند [۲]. به دلیل داشتن این خواص، دی‌بورید زیر کونیوم دارای پتانسیل کافی به منظور کاربرد در صنایع هوافضا می‌باشد. اما این سرامیک دارای معایبی نیز هست. از جمله این معایب می‌توان به مشکل بودن فرآیند ساخت به دلیل حضور ناخالصی‌های اکسیدی روی سطح ذرات دی‌بورید، مقاومت به اکسیداسیون ضعیف به دلیل تشکیل لایه متخلخل زیر کونیا و نیز فشار بخار بالای اکسید بور مذاب و همچنین ویسکوزیته پایین اکسید بور، خواص مکانیکی ضعیف و ... اشاره کرد. به منظور رفع مشکلات یاد شده از افزودنی‌هایی مانند: HfB_2 ، Si_3N_4 ، MoSi_2 ، SiC ، B_4C و ... استفاده می‌شود. لازم به ذکر است که از این افزودنی‌ها هم به عنوان کمک زینتر و هم به عنوان فاز ثانویه (تقویت‌کننده) استفاده می‌کنند [۳، ۴]. به عنوان مثال، حضور AlN و SiC علاوه بر بالا رفتن چگالی نسبی باعث افزایش خواص مکانیکی از جمله استحکام و سختی نسبت به ZrB_2 خالص می‌شود [۵]. Han و همکارانش [۶] گزارش کرده‌اند که با افزودن AlN، کامپوزیت ZrB_2 -SiC زینترپذیری بهتری پیدا می‌کند، که این به دلیل تشکیل محلول جامد حاصل از SiC و AlN می‌باشد، به طوری که چگالی نسبی کامپوزیت ZrB_2 -SiC بدون افزودن AlN، ۹۲٪ می‌باشد، ولی با افزودن تنها ۵ درصد حجمی AlN، چگالی نسبی به ۹۷/۵٪ رسیده است. نتایج تحقیقاتی که Liang و همکارانش [۷] بر روی رفتار چگالش کامپوزیت ZrB_2 -SiC-AlN به روش پرس گرم انجام داده‌اند نشان می‌دهد که چگالی نسبی



به منظور ساخت نمونه‌های کامپوزیتی، پودر ZrB_2 به همراه پودرهای SiC نانو و میکرون با نسبت‌های 20:0، 15:5، 10:10 و 5:15 در آسیاب سیاره‌ای (با محفظه و گلوله‌های زیرکونیا) به مدت ۲ ساعت با سرعت ۲۰۰ rpm در محیط ایزوپروپانول آسیاب گردید. مخلوط حاصل پس از پرس تک مجوری در دمای $80^\circ C$ جهت افزایش استحکام خام تحت فرآیند پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) با فشار ۲۰۰۰ bar قرار گرفت. پس از عملیات CIP، نمونه‌ها در دمای $950^\circ C$ درجه سانتیگراد پیرولیز شده و سپس فرآیند زینتر بدون فشار نیز در دمای $2150^\circ C$ در کوره دما بالا با المنت‌های گرافیتی در اتمسفر آرگون به مدت ۲ ساعت صورت گرفت. پس از تعیین نسبت بهینه ذرات SiC نانو به میکرون، به منظور بهبود خواص کامپوزیت ZrB_2 -SiC، ذرات AlN (با درصد‌های حجمی ۲/۵، ۵، ۷/۵، ۱۰، ۱۲/۵ و ۱۵) به آن اضافه گردید. در جدول‌های ۱ و ۲ نام و ترکیب نمونه‌های تولید شده در این تحقیق آورده شده است. جهت بررسی تأثیر حضور همزمان ذرات SiC نانو و میکرون و ذرات AlN مقادیر دانسیته نسبی و درصد تخلخل به روش ارشمیدس (استاندارد ASTM C 373-88) محاسبه گردید. برای مقایسه ریزساختار نمونه‌ها نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA3 TESCAN مجهز به طیف‌سنج EDS و آنالیز XRD (دستگاه پراش پرتو ایکس XRD, Seifert 3000 PTS) استفاده شد. سطح نمونه‌ها جهت بررسی‌های ریزساختاری ابتدا به وسیله سنگ CBN و سپس با سمباده‌های ۶۰، ۲۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۱۰۰۰ سمباده کاری شد. سختی نمونه‌ها مطابق با استاندارد ۱۳۲۷ASTMC با استفاده از دستگاه سختی‌سنج ویکرز

کامپوزیت ZrB_2 -SiC، ذرات AlN به عنوان افزودنی به آن اضافه گردید.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق، از روش زینتر بدون فشار برای تولید کامپوزیت ZrB_2 -SiC استفاده شد. پودر ZrB_2 با متوسط اندازه ذرات ۱۰ میکرون (با درصد خلوص بیش از ۹۸ درصد ساخت کشور روسیه) به عنوان زمینه کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. از پودر SiC نانو (با متوسط اندازه ذرات ۴۰ نانومتر با درصد خلوص بیش از ۹۵ درصد ساخت کشور چین)، SiC میکرون (با متوسط اندازه ذرات ۱۰ میکرون با درصد خلوص بیش از ۹۸ درصد ساخت کشور چین) و AlN (با متوسط اندازه ذرات ۱۰ میکرون و درصد خلوص بیش از ۹۸ درصد ساخت کشور روسیه) نیز به عنوان فاز تقویت‌کننده استفاده شد.

در تحقیقات قبلی ثابت شد [۴] که حضور فازهای ثانویه نانومتری در زمینه سرامیکی باعث افزایش چشمگیر در خواص کامپوزیت می‌شود. البته این در صورتی است که توزیع ذرات نانومتری بطور یکنواخت صورت گرفته و تا حد ممکن از آگلومره شدن آن‌ها جلوگیری شود. به همین دلیل در این تحقیق، به منظور دستیابی به توزیع یکنواخت ذرات SiC نانو و شکسته شدن آگلومره‌ها، پودر SiC نانو به همراه SiC میکرون در آسیاب سیاره‌ای در محیط ایزوپروپانول با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ به مدت ۱ ساعت و با سرعت ۲۰۰ rpm آسیاب گردید. در این مرحله، ایزوپروپانول در واقع نقش دیسپرسانت آلی را داشته و به شکسته شدن آگلومره‌ها کمک می‌کند.



$$K_{IC} = 0.16.H_v.a^{1/2}.\left(\frac{C}{a}\right)^{-2/3}$$

که در آن C نصف طول ترک، H_v سختی و a نصف قطر اثر می‌باشد.

(-Microhardness tester FM-70) تحت بار ۱ کیلوگرم و مدت زمان بارگذاری ۱۰ ثانیه، اندازه‌گیری شد. چقرمگی شکست نمونه‌ها نیز طبق استاندارد ASTM C1327 با استفاده از دستگاه ماکرو سختی سنج ویکرز بر اساس رابطه زیر محاسبه گردید:

جدول ۱- کدگذاری نمونه‌های $ZrB_2-SiC_{nano/micron}$

نام نمونه	ZS20/0	ZS15/5	ZS10/10	ZS5/15
درصد حجمی فاز SiC نانو و میکرو	20nano/0micron	15nano/5micron	10nano/10micron	5nano/15micron

Z: ZrB_2 , S: SiC

جدول ۲- کدگذاری نمونه‌های $ZrB_2-SiC_{nano/micron}-AlN$

نام نمونه	ZS	ZSA1	ZSA2	ZSA3	ZSA4	ZSA5	ZSA6
درصد حجمی فاز AlN	۰	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰	۱۲/۵	۱۵

Z: ZrB_2 , S: SiC, A: AlN

در شکل‌های ۲ و ۳ نتایج حاصل از محاسبه دانسیته نسبی و درصد تخلخل نمونه‌های حاوی فاز تقویت کننده SiC نانو و میکرون در دمای تفجوشی $2150^{\circ}C$ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بهترین نتیجه در نسبت $SiC_{nano}/SiC = 15/5$ به دست آمده است. بطوری‌که چگالی نسبی در این حالت (۹۵/۱) حتی از چگالی نسبی نمونه‌های $ZrB_2-10\%vol$ و $ZrB_2-20\%vol$ SiC_{nano} (یعنی ۹۳/۸ و ۹۱/۳) نیز بیشتر است. این نشان می‌دهد که حضور همزمان ذرات SiC نانو و میکرون در زمینه ZrB_2 در مقایسه با نمونه‌هایی که فقط دارای ذرات تقویت کننده نانومتری هستند، تأثیر بسیار بیشتری بر بهبود خواص کامپوزیت دارد که این تنها با افزودن ۵ درصد حجمی SiC میکرون به دست آمد. این مسئله با توزیع غیر

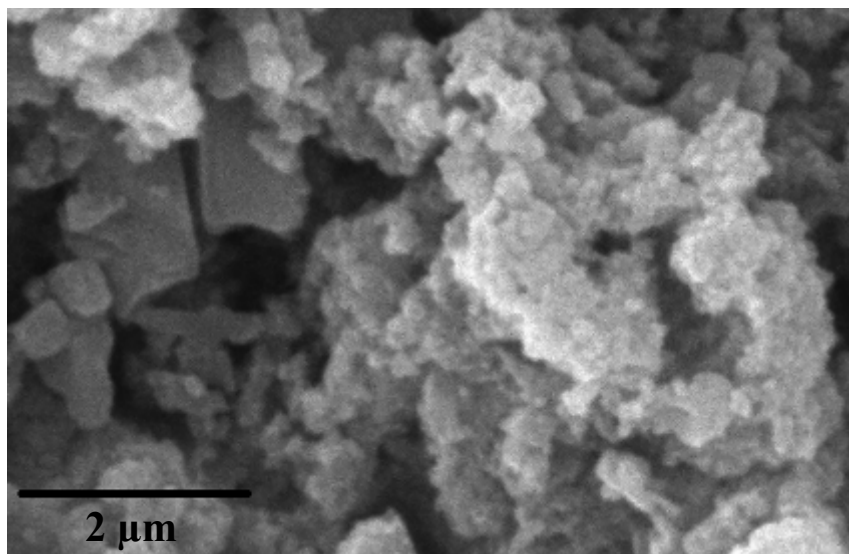
۳- نتایج و بحث

تصویر SEM از مخلوط پودر $SiC-SiC_{nano}$ پس از آسیاب (شکل ۱) نشان می‌دهد که نانو ذرات SiC در اطراف ذرات SiC میکرون تجمع کرده و به این ترتیب تا حدود زیادی از آگلومره شدن آن‌ها جلوگیری به عمل آمده است. به عبارت بهتر ذرات SiC میکرون مانع آگلومره شدن بیش از حد نانو ذرات شده است. در پژوهش‌های قبلی انجام شده میزان بهینه درصد حجمی SiC نانو ۲۰ درصد گزارش شد [۷] بنابراین در این تحقیق با اضافه کردن مقادیر متفاوتی از SiC میکرون در ترکیب بهینه کامپوزیت به بررسی تأثیر آن در خواص نهایی و رفتار تفجوشی نمونه پرداخته می‌شود.

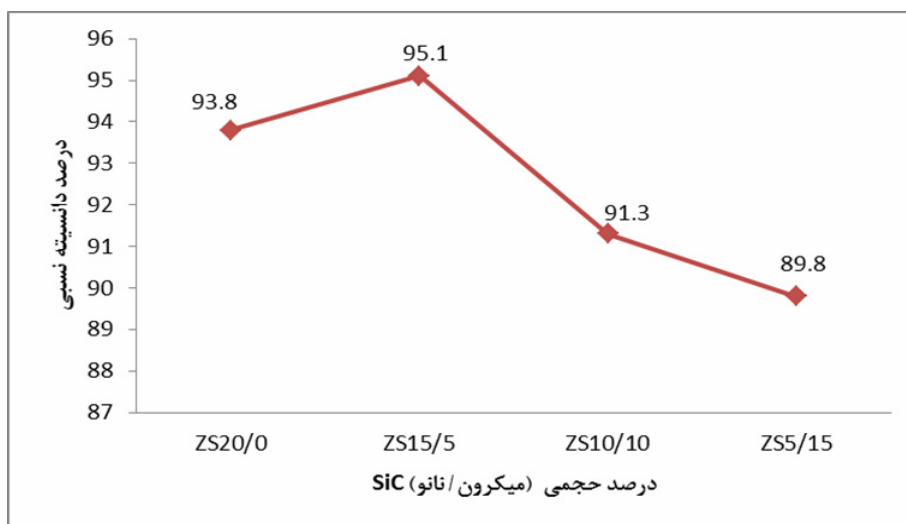


خواص می‌شوند [۱۰]. کاهش آگلومره شدن ذرات منجر به بهبود رفتار تفجوشی بدون فشار و فرآیند چگالش شده و همانطور که در تصویر SEM شکل ۴ دیده می‌شود، درصد تخلخل‌های کامپوزیت به شدت کاهش می‌یابد.

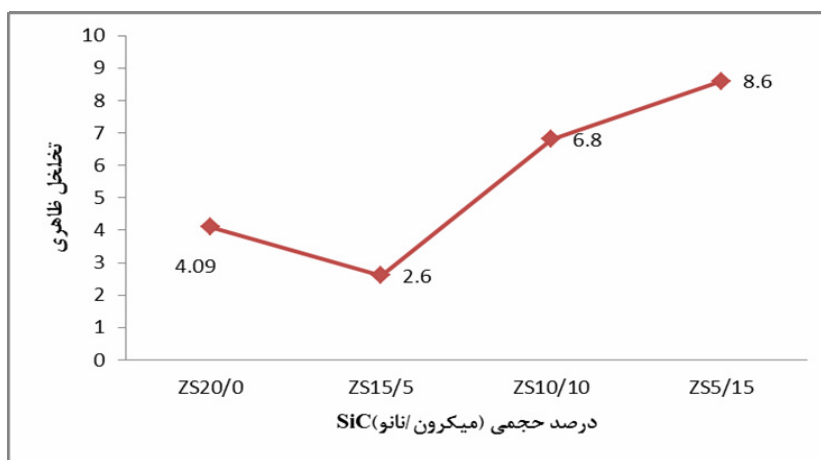
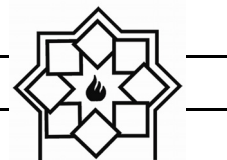
یکنواخت ذرات SiC نانو توجیه می‌شود [۹]. در نمونه‌های نانو با افزایش درصد حجمی SiC نانو، پدیده آگلومره شدن تشدید شده و در نتیجه درصد تخلخل ظاهری افزایش می‌یابد. کاملاً واضح است که وجود ذرات میکرون به دلیل کاهش پدیده آگلومره شدن در این نمونه‌ها باعث بهبود



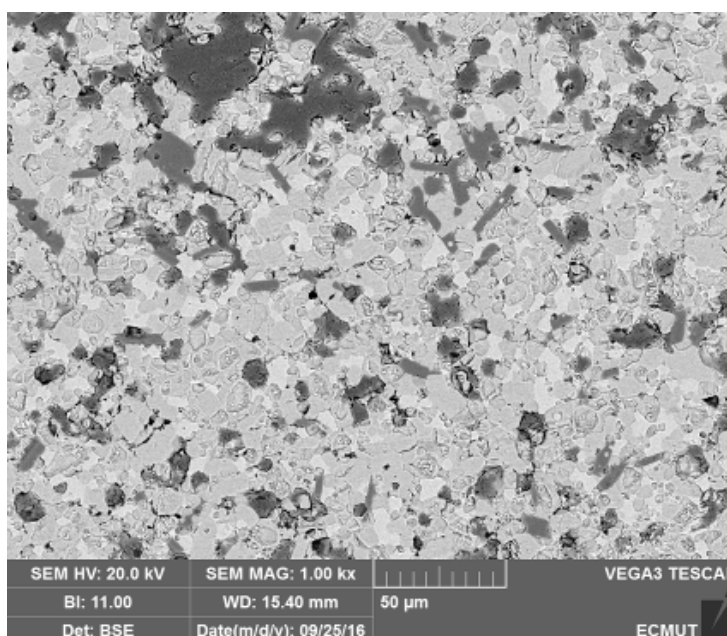
شکل ۱- تصویر SEM از مخلوط پودری SiC-SiC_{nano} پس از ۲ ساعت آسیاب



شکل ۲- مقادیر دانسیته نسبی برحسب تغییرات درصد حجمی SiC نانو و میکرون در دمای زینتر ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد



شکل ۳- مقادیر تخلخل ظاهری برحسب تغییرات درصد حجمی SiC نانو و میکرون در دمای زینتر ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد



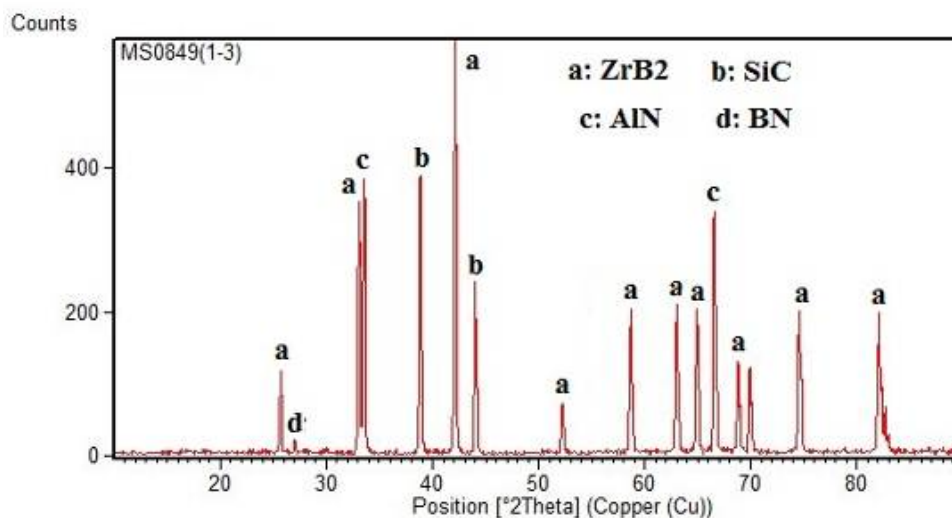
شکل ۴- تصویر الکترون‌های ثانویه از کامپوزیت ZrB₂-15%SiC_{nano}-5%SiC

۳-۱- مشخصه‌یابی ریزساختاری

نانوکامپوزیت ZrB₂-SiC_{nano}/micron- AlN

الگوی پراش پرتو X کامپوزیت ZrB₂-SiC_{15nano}/5micron- AlN پس از پخت در دمای ۲۱۵۰ به مدت ۱ ساعت در اتمسفر آرگون در شکل ۵ نشان داده شده است.

با توجه به اینکه بیشترین درصد دانسیته نسبی و کمترین میزان تخلخل در کامپوزیت ZrB₂-SiC در نسبت SiC نانو به میکرون ۱۵ به ۵ به دست آمد؛ در مرحله بعدی به این کامپوزیت، درصدهای مختلفی از فاز تقویت کننده AlN اضافه گردید.



شکل ۵- آنالیز XRD از نمونه کامپوزیتی مربوط به کد ZSA4

نیترژن در آنالیز EDS احتمالاً به دلیل تشکیل فاز BN حاصل از واکنش ۱ است.

در شکل ۷ نمودار تغییرات درصد چگالی نسبی نمونه‌ها بر حسب درصدهای مختلف AlN آورده شده است. با توجه به این شکل بیشترین چگالی در ۷/۵ درصد حجمی AlN به دست آمده است. به عبارت دیگر با افزایش درصد حجمی AlN از ۰ تا ۷/۵ درصد حجمی، چگالی نسبی افزایش یافته و پس از آن با افزایش درصد حجمی تا ۱۵ درصد، چگالی نسبی نیز کاهش می‌یابد. همانطور که در بخش قبل گفته شد، در حین فرآیند زینتر در اثر واکنش بین AlN و B₂O₃ فاز BN تشکیل می‌شود. از آنجاییکه حضور ناخالصی اکسیدی بر روی ذرات ZrB₂ به عنوان یک مانع در برابر پیشرفت فرآیند زینتر عمل کرده و مانع چگالش کامل نمونه می‌شود بنابراین چون با انجام این واکنش لایه اکسیدی از روی ذرات ZrB₂ حذف می‌شود پس می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش درصد حجمی AlN فرآیند چگالش و در نتیجه چگالی نسبی بهبود یابد. همانطور که در آنالیز EDS

همانطور که دیده می‌شود نمونه شامل فازهای ZrB₂، SiC، AlN و مقدار کمی BN است. در نتیجه واکنش بین AlN و B₂O₃ طبق رابطه زیر به وجود آمده است [۶]:

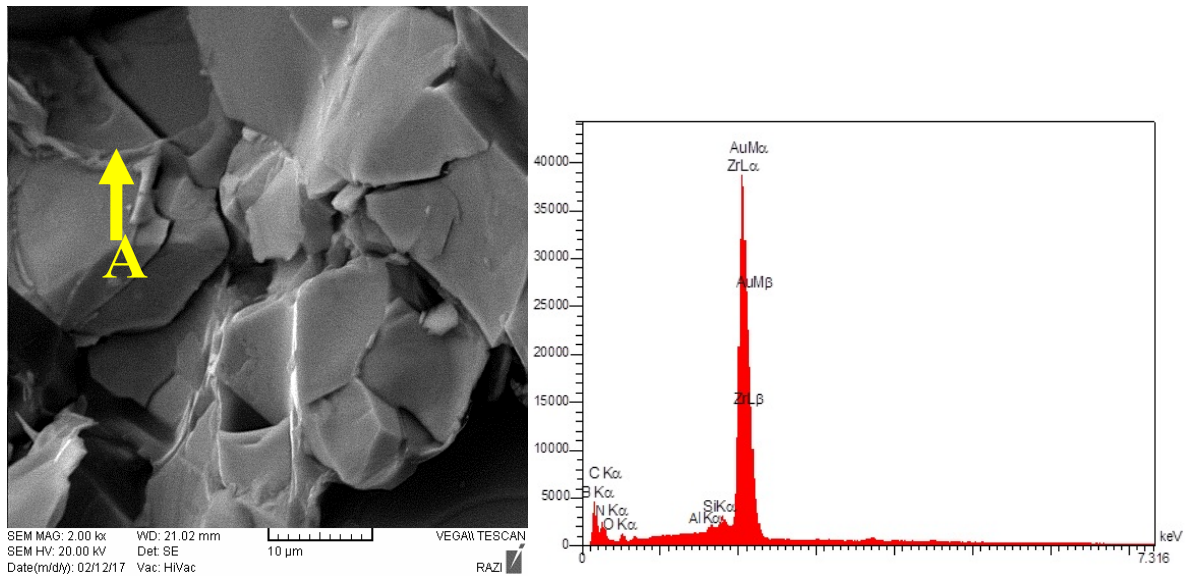


طبق این واکنش، B₂O₃ که به عنوان ناخالصی بر روی سطح ذرات ZrB₂ وجود دارد توسط AlN احیا شده و فاز BN را به وجود می‌آورد. از آنجایی که این فاز بر روی سطح ذرات ZrB₂ تشکیل می‌شود امکان مخلوط شدن آن با فاز مایع تشکیل شده در مرزدانه (در حین عملیات تفجوشی) وجود دارد. این موضوع در تصویر SEM با بزرگنمایی بالا که از کامپوزیت ZrB₂-SiC-10AlN تهیه شده است نیز قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۶). آنالیز EDS گرفته شده از نقطه A نشان دهنده تشکیل فاز مایع در مرزدانه در حین فرآیند تفجوشی که حضور همزمان چندین عنصر مختلف شامل زیرکونیم، سیلیسیم، بور، کربن به همراه مقادیر کمی از نیترژن و آلومینیم را نشان می‌دهد. حضور عناصر بور و

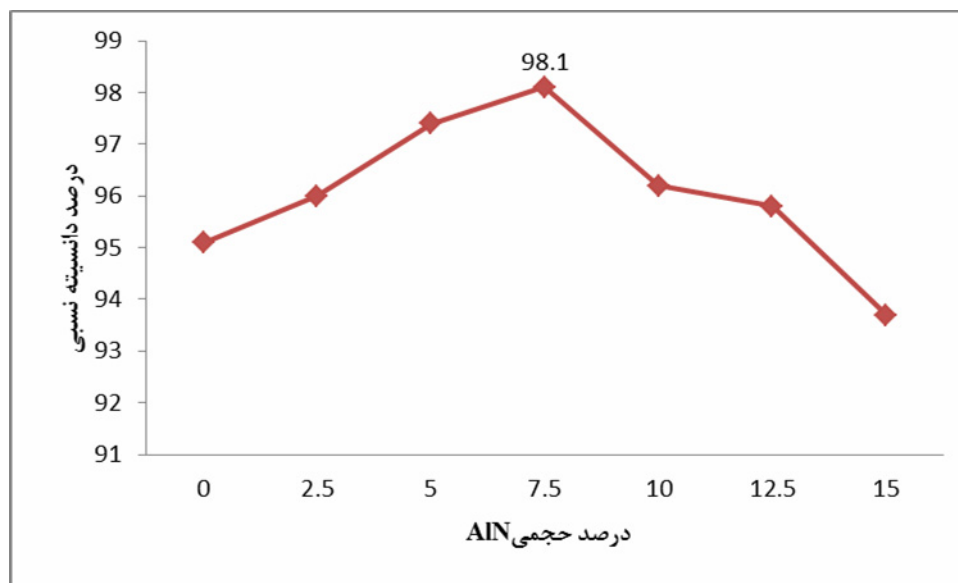


بهبود چگالش کمک نکرده بلکه منجر به کاهش چگالی نسبی و رشد دانه نیز می‌شود که این در تحقیقات قبلی نیز ثابت شده است [۱۱].

شکل ۶ نشان داده شد، فاز مایع مرزدانه‌ای در واقع نوعی فاز شیشه‌ای آلومینوسیلیکاتی است که می‌تواند به بهبود فرآیند تفجوشی طبق مکانیزم فاز مایع کمک کند. اما با افزایش مقدار فاز شیشه‌ای در زمینه کامپوزیت، نه تنها به



شکل ۶- تصویر SEM با بزرگنمایی بالا از نمونه $ZrB_2-SiC-10AlN$ به همراه آنالیز EDS



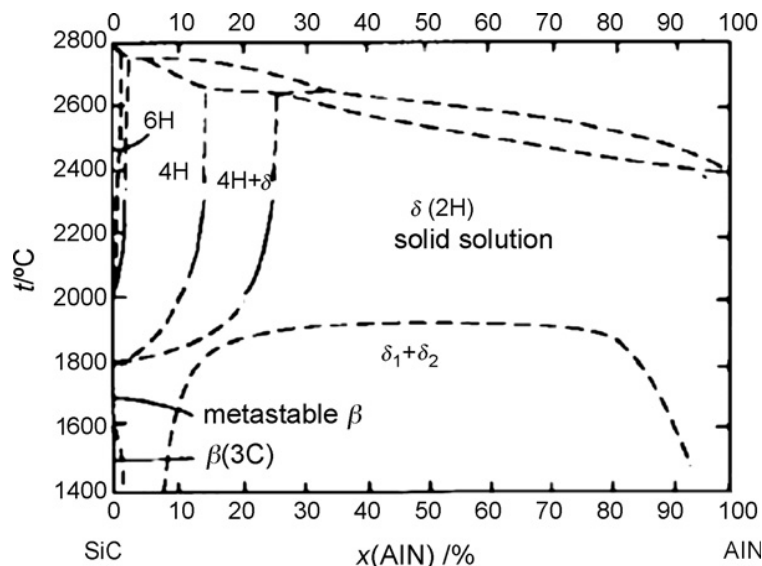
شکل ۷- مقادیر چگالی نسبی بر حسب تغییرات درصد حجمی AlN در دمای زینتر ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد



خواص مکانیکی کامپوزیت کمک کند [۱۲].

از طرف دیگر با اضافه شدن AIN به کامپوزیت ZrB₂-SiC طبق دیاگرام فازی AIN-SiC (شکل ۸) در دمای زینتر، یک محلول جامد SiC+AIN تشکیل می‌شود که به بهبود فرآیند تفجوشی و افزایش چگالی نسبی نمونه کمک می‌کند. همانطور که در دیاگرام فازی AIN-SiC مشاهده می‌شود، در دماهای بالاتر از ۱۶۰۰ درجه دو فاز SiC و AIN، تشکیل محلول جامد می‌دهند [۱۰].

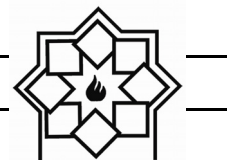
همچنین با افزایش مقدار افزودنی AIN در ترکیب کامپوزیت ZrB₂-SiC میزان تشکیل فاز BN طبق واکنش ۱ نیز افزایش پیدا می‌کند. از آنجایی که BN دارای سختی پایین‌تر (حدود ۱۱ GPa) نسبت به دیگر اجزاء کامپوزیت است، طبق قانون مخلوطها افزایش کسر حجمی آن خواص مکانیکی کامپوزیت را کاهش می‌دهد. از طرف دیگر فاز BN یک فاز نرم محسوب می‌شود بنابراین تشکیل بیش از اندازه آن می‌تواند موجب کاهش استحکام فصل مشترکها شده و در نتیجه به رشد افراطی دانه‌ها و متعاقباً به افت



شکل ۸- دیاگرام فازی دوتایی AIN-SiC [۱۰]

فرآیند زینتر ذرات AIN در بین ذرات ZrB₂ قرار می‌گیرند و انرژی فعال‌سازی نفوذ مرزدانه‌ای را کاهش می‌دهند و از نفوذ سطحی جلوگیری می‌کنند. به معنای دیگر مانع از رشد دانه می‌شوند. در واقع ذرات AIN با کاهش انرژی فعال‌سازی نفوذ مرز دانه‌ای (Q_{GB}) و ممانعت از رشد دانه (Q_G)، طبق معادله زیر، باعث کاهش انرژی فعال‌سازی موثر برای تفجوشی می‌شوند [۱۳]:

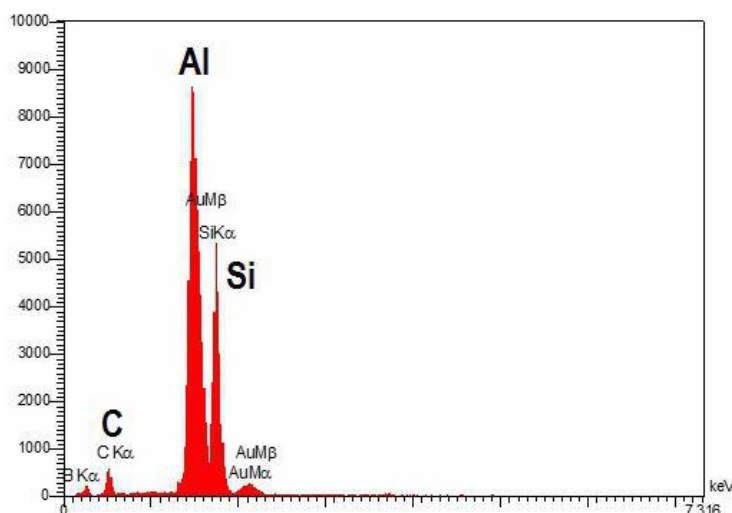
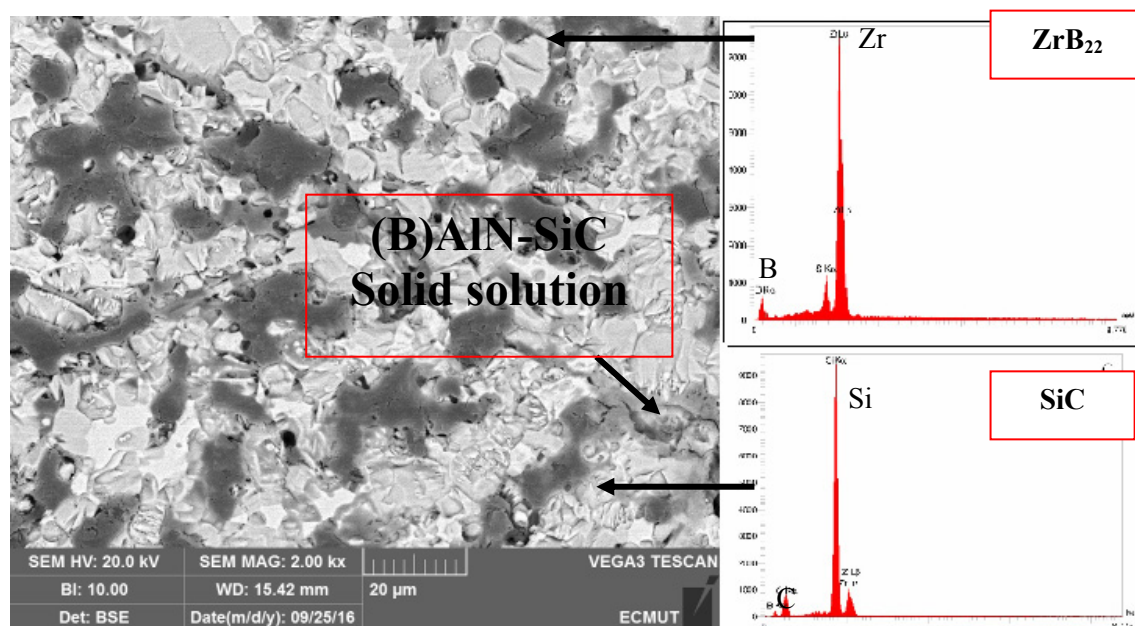
تفجوشی فاز AIN در کامپوزیت ZrB₂-SiC با مکانیزم‌های تفجوشی فاز جامد قابل توجه است. وقتی سیستم حرارت می‌بیند، سعی می‌کند انرژی سطحی را با کاهش سطح کم کند. نیروی محرکه برای تفجوشی، کاهش انرژی آزاد کل $\Delta G_T = \Delta G_V + \Delta G_b + \Delta G_s$ یعنی ΔG_T است که در آن ΔG_V انرژی آزاد نفوذ حجمی، ΔG_b انرژی آزاد نفوذ مرزدانه‌ای و ΔG_s انرژی آزاد نفوذ سطحی می‌باشد. در حین



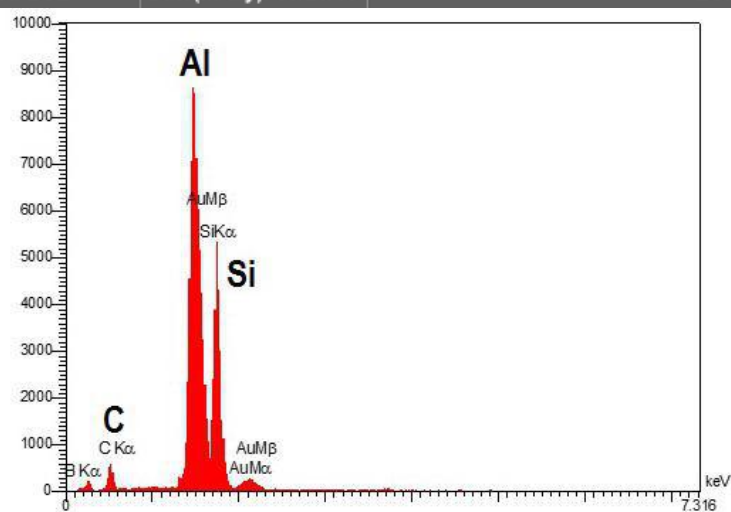
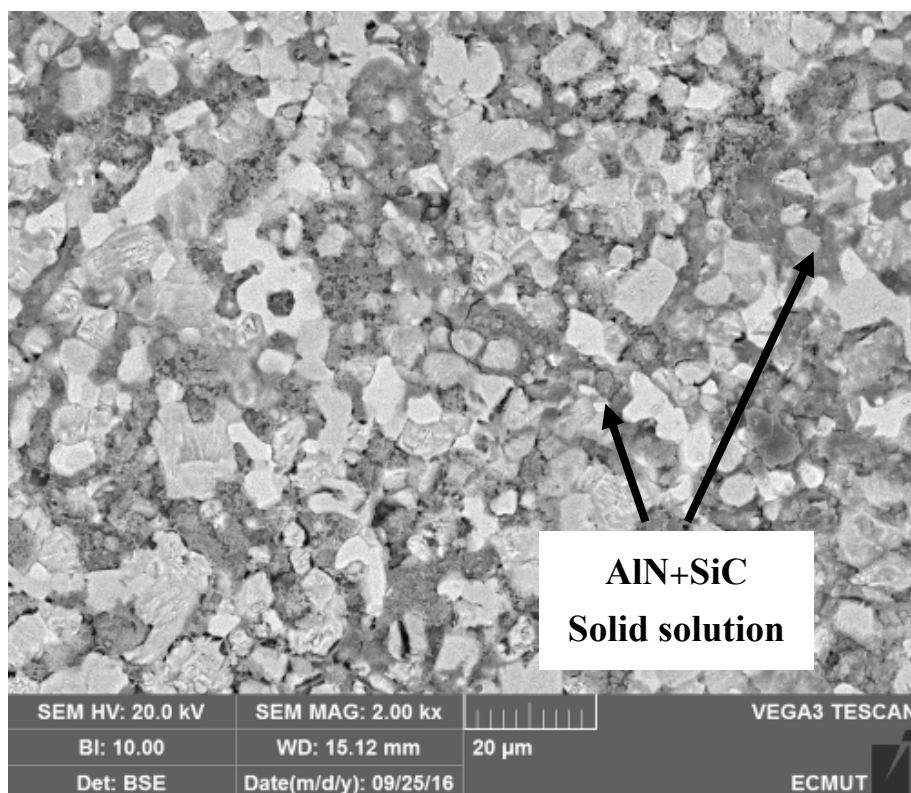
نواحی خاکستری احتمالاً بیانگر وجود محلول جامد $\text{SiC}+\text{AlN}$ در نمونه می‌باشد. با مقایسه تصاویر SEM نمونه‌های ZSA1 و ZSA3 در تصاویر شکل ۹ و ۱۰ مشخص می‌شود که با افزایش درصد حجمی AlN تا ۷/۵ درصد، مقدار محلول جامد تشکیل شده در مرزخانه‌ها بیشتر شده است.

$$Q_{EF} = Q_{GB} - Q_G \quad (2)$$

بنابراین حضور فاز AlN باعث پیشرفت زینتر کامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ می‌شود. تشکیل محلول جامد AlN-SiC را می‌توان در تصویر SEM نمونه ZSA1 (شکل ۸) مشاهده کرد. با توجه به این شکل نواحی سیاه رنگ نشان دهنده ذرات SiC، نواحی روشن مربوط به فاز زمینه (ZrB_2) و



شکل ۹- تصویر الکترون‌های برگشتی از نمونه ZSA1 که نشان دهنده تشکیل محلول جامد در حین فرآیند زینتر می‌باشد.



شکل ۱۰- تصویر SEM از کامپوزیت ZrB_2-SiC حاوی ۷/۵ درصد حجمی AlN

بر حسب درصد حجمی AlN (شکل ۱۱) نشان می‌دهد که افزودن AlN تا ۷/۵ درصد حجمی موجب افزایش سختی تا ۱۷/۱ GPa می‌شود.

۳-۲- رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت

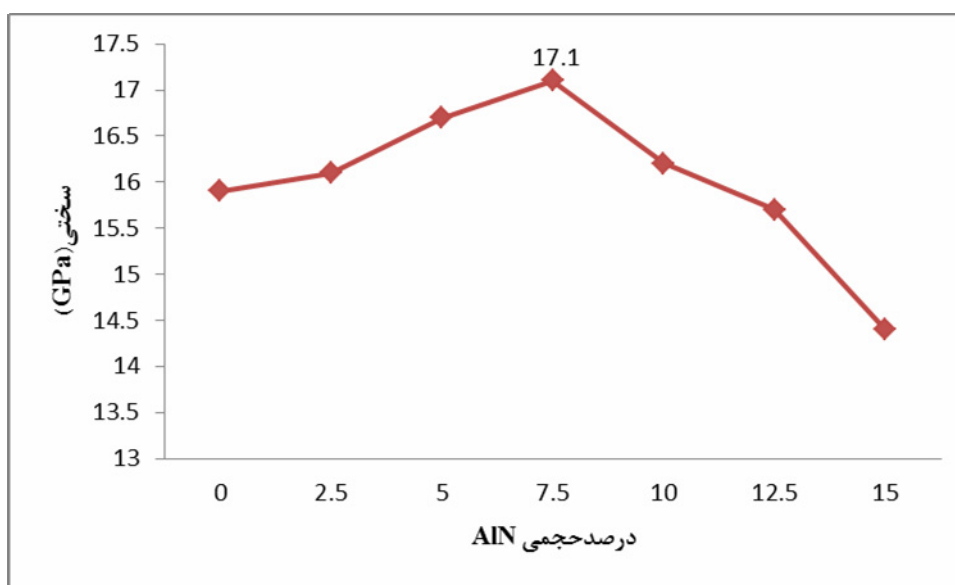
$ZrB_2-SiC_{nano/micron}-AlN$

در جدول ۳ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت $ZrB_2-SiC_{nano/micron}-AlN$ ارائه شده است. نمودار تغییرات سختی



جدول ۳- مقادیر سختی و تافنس شکست نمونه‌های $ZrB_2-SiC_{nano/micron}-AlN$ زینتر شده در دمای ۲۱۵۰ درجه

درصد حجمی فاز AlN	کد نمونه	دمای ۲۱۵۰°C	
		سختی (GPa)	چقرمگی شکست ($MPa.m^{1/2}$)
۰	ZS	۱۵/۹	۴/۹
۲/۵	ZSA1	۱۶/۱	۵
۵	ZSA2	۱۶/۷	۵/۵
۷/۵	ZSA3	۱۷/۱	۵/۷
۱۰	ZSA4	۱۶/۲	۴/۶
۱۲/۵	ZSA5	۱۵/۷	۴/۵
۱۵	ZSA6	۱۴/۴	۴



شکل ۱۱- مقادیر سختی بر حسب تغییرات درصد حجمی AlN در دمای زینتر ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد

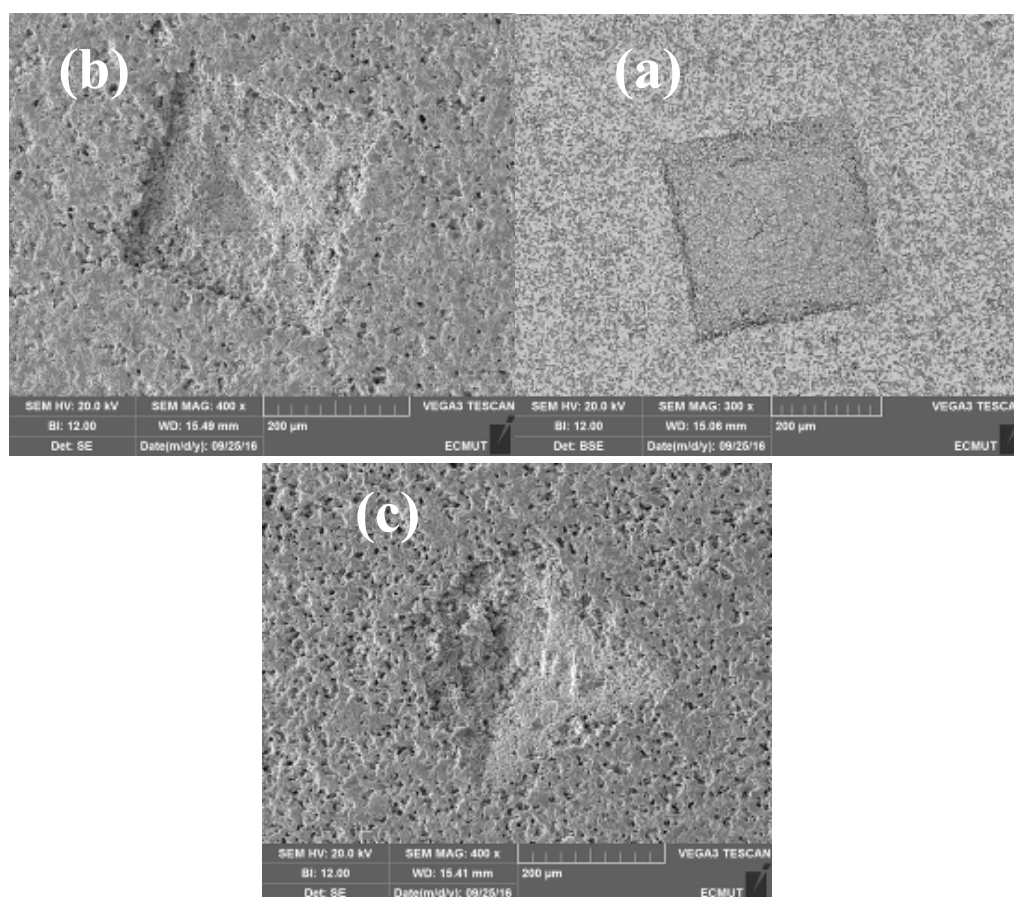
مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌باشد. در تصویر شکل ۱۲ ساختار فشرده‌تر نمونه حاوی ۷/۵ درصد حجمی AlN نسبت به سایر نمونه‌ها کاملاً مشخص است. از طرف دیگر در نمونه ۲/۵ درصد حجمی به دلیل تخلخل زیاد نمونه، اثر سختی نامنظم است. از سوی دیگر مقدار بیش از حد AlN (بیش از ۷/۵ درصد) اثر معکوس بر زینترپذیری کامپوزیت ZrB_2

در شکل ۱۲ تصویر اثر سختی سنج ویکرز بر روی کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC حاوی ۲/۵، ۷/۵ و ۱۲/۵ درصد حجمی AlN نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در نمونه حاوی ۷/۵ درصد AlN اثر سختی کاملاً منظم بوده و هیچگونه تغییر فرمی در اطراف آن مشاهده نمی‌شود. این مسئله به دلیل دانسیته بالای این نمونه در

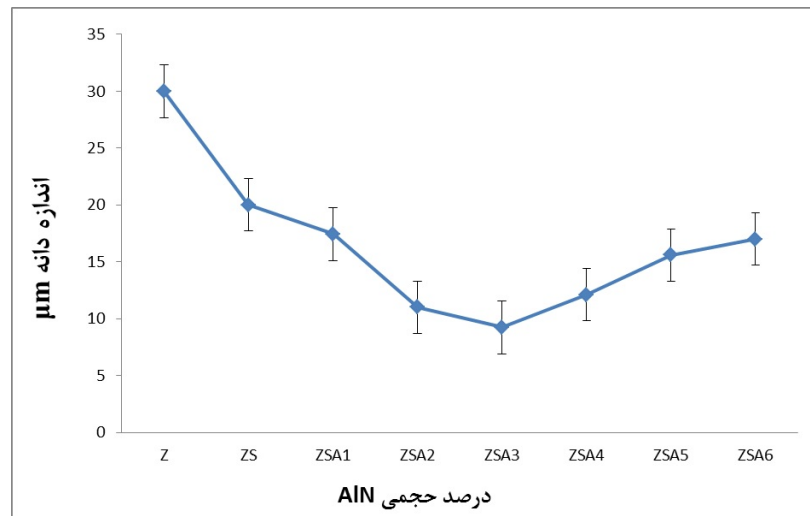
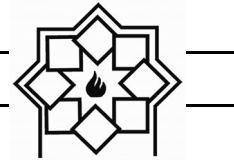


درصد اندازه دانه کاهش می‌یابد به حضور ذرات AlN و تشکیل محلول جامد SiC-AlN در مرزدانه‌ها نسبت داده می‌شود. اما با افزایش مقدار AlN (بیشتر از ۷/۵ درصد) رشد دانه رخ می‌دهد که دلیل این مسئله می‌تواند تشکیل مقدار بیشتری فاز BN (در درصد‌های بالای AlN) و همچنین افزایش فاز شیشه‌ای آلومینوسیلیکاتی در مرز به مکانیزم تفجوشی فاز مایع و تشکیل فاز شیشه‌ای و اسپینل می‌یابد متوسط اندازه دانه‌های زمینه کاهش یافته است که این نشان می‌دهد که ذرات AlN نقش جلوگیری کننده از رشد دانه را دارند.

SiC دارد. زیرا مقادیر بالای AlN به دلیل تشکیل بیش از حد فازهای ثانویه موجب گسستگی ساختار و افزایش تخلخل‌های ظاهری شده که این امر سختی کامپوزیت را کاهش می‌دهد (شکل ۱۲(c)). از طرفی افزودن AlN بر اندازه دانه‌های زمینه نیز تأثیرگذار است. در شکل ۱۳ اثر افزودن AlN بر اندازه دانه کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC زیتر شده در دمای ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. در این شکل دیده می‌شود که اندازه دانه در نمونه ZrB₂ خالص (بدون افزودنی‌های SiC و AlN) حدود ۳۰ میکرومتر است اما افزودن AlN منجر به کاهش قابل ملاحظه‌ای در اندازه دانه‌ها شده است. با افزایش کسر حجمی AlN تا ۷/۵



شکل ۱۲- اثر سختی سنج ویکرز در کامپوزیت ZrB₂-SiC حاوی: (a) ۲/۵، (b) ۷/۵ و (c) ۱۲/۵ درصد حجمی AlN



شکل ۱۳- تأثیر درصد حجمی AlN بر اندازه دانه‌های کامپوزیت ZrB₂-SiC

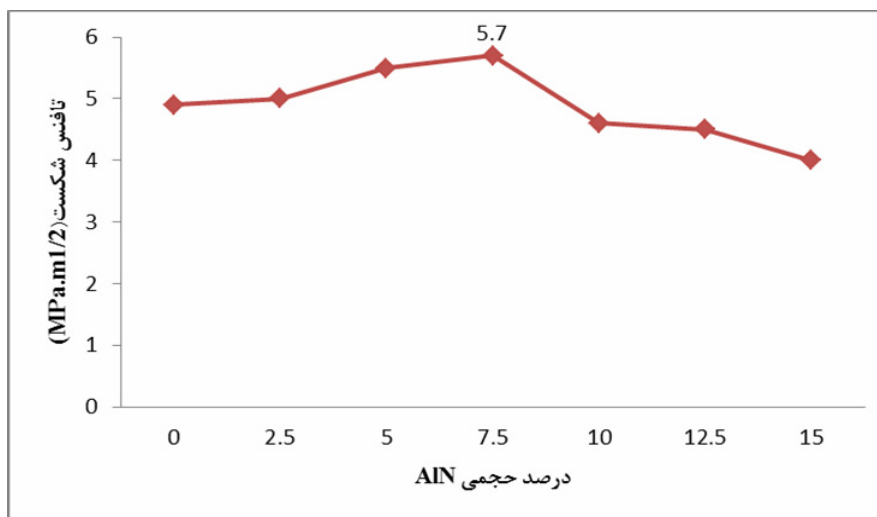
سختی است. یعنی با افزایش درصد حجمی AlN چقرمگی شکست افزایش یافته و در ۷/۵ درصد به مقدار ماکزیمم خود یعنی $5/7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ می‌رسد و سپس با افزایش درصد AlN دوباره کاهش می‌یابد. یکی از محدودیت‌های ذاتی کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC، تردی نسبتاً زیاد آن‌هاست. یکی از راه‌های کاهش تردی این کامپوزیت‌ها، افزودن AlN می‌باشد. افزودن ذرات AlN به کامپوزیت ZrB₂-SiC باعث افزایش قابلیت تغییر شکل پلاستیک آن می‌شود. دلیل این مسئله به افزایش زینتر پذیری پودر ZrB₂ به دلیل حضور ذرات AlN و در نتیجه کاهش اندازه دانه‌های زمینه (ZrB₂) نسبت داده می‌شود. لازم به ذکر است که مکانیزم تغییر شکل کامپوزیت ZrB₂-SiC-AlN شامل لغزش مرزدانه‌ها و تشکیل فاز شیشه‌ای در مناطق بین دانه‌ای می‌باشد [۷]. از طرف دیگر کاهش اندازه ذرات ZrB₂ (ناشی از افزایش درصد حجمی ذرات AlN) باعث بهبود تافنس کامپوزیت ZrB₂-SiC-AlN می‌شود. چراکه با کاهش اندازه ذرات، چقرمگی شکست از طریق مکانیزم پل

طبق نتایج حاصل از نمودار تغییرات چقرمگی در شکل ۱۴ می‌توان نتیجه گرفت که افزودن AlN تا ۷/۵ درصد حجمی موجب افزایش چقرمگی تا $5/7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ می‌شود، در حالی که در نمونه مشابه بدون حضور AlN بیشترین میزان تافنس $4/9 \text{ MPa.m}^{1/2}$ بوده است. طبق نظر Zhang و همکارانش [۱۱]، یکی از دلایل بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC-AlN ریزدانه شدن ساختار به دلیل حضور ذرات AlN می‌باشد. بر این اساس از آنجایی که تصویر SEM نمونه ZrB₂-SiC-7.5AlN (شکل ۱۵) نشان‌دهنده ساختار ریزدانه می‌باشد، بنابراین می‌توان سختی بالای آن را نسبت به سایر نمونه‌ها توجیه کرد. Han و همکارانش [۶] نیز گزارش کرده‌اند که یکی از دلایل بهبود خواص مکانیکی با افزایش درصد حجمی AlN، افزایش دانسیته و کاهش اندازه دانه‌های زمینه می‌باشد.

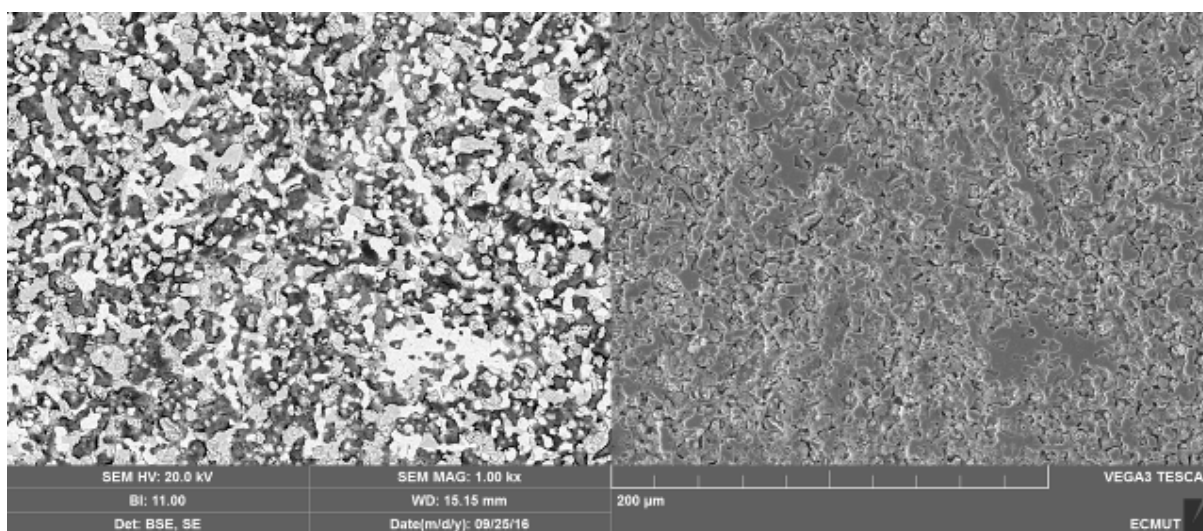
همانطور که در شکل ۱۲ دیده می‌شود، تغییرات چقرمگی شکست بر حسب درصد حجمی AlN نیز شبیه به تغییرات



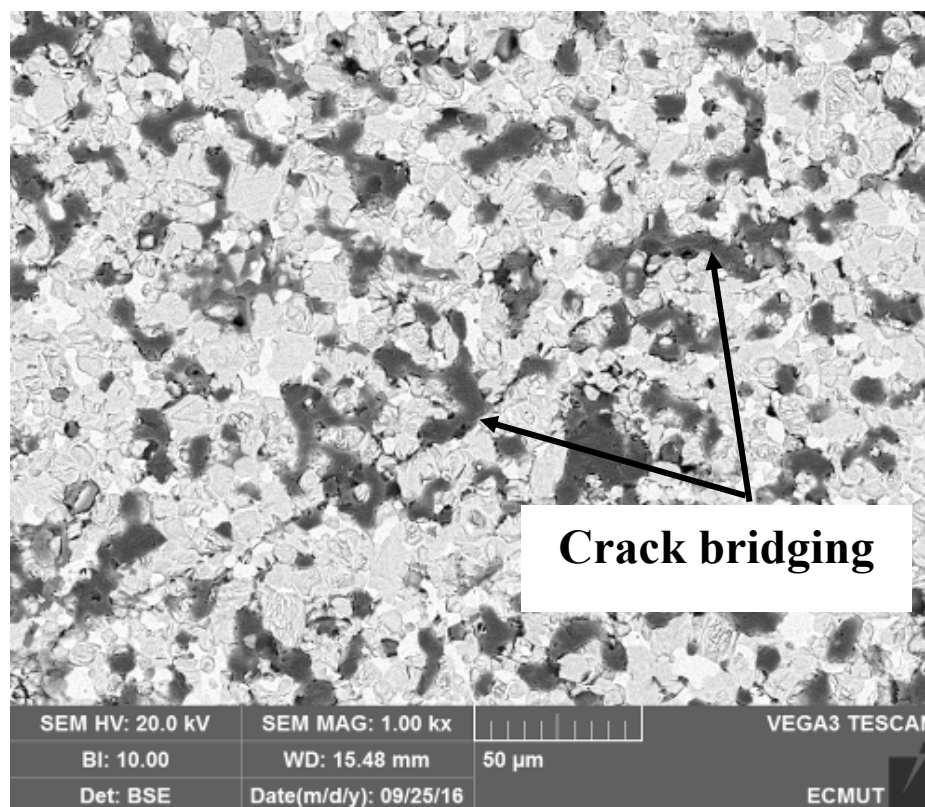
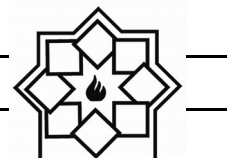
زنی ترک بهبود می‌یابد (شکل ۱۶). در واقع این مکانیزم تنش‌های مکانیکی شده و به این ترتیب چقرمگی شکست (پل زنی ترک) باعث کاهش انرژی ترک در حین اعمال کامپوزیت را افزایش می‌دهد.



شکل ۱۴- مقادیر تافنس شکست بر حسب تغییرات درصد حجمی AlN در دمای زینتر ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد



شکل ۱۵- ریزساختار کامپوزیت ZrB₂-SiC حاوی ۷/۵ درصد حجمی AlN



شکل ۱۶- افزایش تافنس کامپوزیت ZrB₂-SiC-AIN از طریق پل زنی ترک

درصد حجمی نانو، اضافه شد. نتایج حاصل از آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی نشان داد که افزودن AIN موجب بهبود خواص کامپوزیت ZrB₂-SiC_{nano/micron} شده، بطوری‌که بهترین نتایج در ۷/۵ درصد حجمی AIN بدست آمد. در این ترکیب بهینه چگالی بالک به ۹۸ درصد رسید و در بررسی خواص مکانیکی، سختی و چقرمگی نیز افزایش یافت و به ترتیب به بیشینه مقدار ۱۷/۱ GPa و ۵/۷ MPa.m^{1/2} رسید.

مراجع

- [1] Justin, J. and A. Jankowiak, Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability. AerospaceLab, (3): p. p. 1-11, 2011.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق رفتار تفجوشی بدون فشار و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های بر پایه ZrB₂ حاوی ذرات SiC نانو و میکرون با و بدون افزودنی AIN پس از پخت در دمای ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت در اتمسفر آرگون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که در نمونه‌های حاوی ذرات SiC نانو و میکرون با افزودن ۵ درصد حجمی SiC میکرون و حضور ۱۵ درصد حجمی SiC نانو، دانسیته نسبی کامپوزیت تا ۹۵/۱ درصد افزایش می‌یابد، ولی با افزایش بیشتر میزان ذرات SiC میکرون خواص رو به کاهش می‌رود. در مرحله بعد مقادیر مختلفی از AIN به ترکیب بهینه شامل ۵ درصد حجمی میکرون و ۱۵



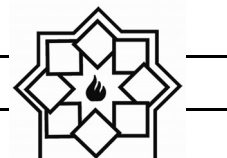
- size and additive effects. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(5): p.p 1398-1404, 2008.
- [12] Wu, W.-W., et al., Synthesis, microstructure and mechanical properties of reactively sintered ZrB₂-SiC-ZrN composites. *Ceramics International*, 39(6): p.p 7273-7277, 2013.
- [13] Shaw, N.J., *Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: A review of the models. II-Grain growth*. 1989.
- [2] Guo, S.-Q., Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(6): pp 995-1011, 2009.
- [3] Han, J., et al., Oxidation-resistant ZrB₂-SiC composites at 2200 C. *Composites Science and Technology*, 68(3): p.p 799-806, 2008.
- [4] Nasiri, Z., M. Mashhadi, and A. Abdollahi, Effect of short carbon fiber addition on pressureless densification and mechanical properties of ZrB₂-SiC-C sf nanocomposite. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 51: p.p 216-223, 2015.
- [5] Asl, M.S. and M. G. Kakroudi, Fractographical assessment of densification mechanisms in hot pressed ZrB₂-SiC composites. *Ceramics International*, 40(9): p.p 15273-15281, 2014.
- [6] Han, W., et al., Effect of AlN as sintering aid on hot-pressed ZrB₂-SiC ceramic composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 471(1): p.p 488-491, 2009.
- [7] Liang, J., et al., Research on thermal shock resistance of ZrB₂-SiC-AlN ceramics using an indentation-quench method. *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1): p.p 695-698, 2010.
- [8] Li, H.-J., et al., Oxidation behavior of SiC nanoparticle-SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites at 1773K. *Carbon*, 45(13): p.p 2704-2707, 2007.
- [9] Johnson, S., M. Gasch, and M. Stackpoole, *Assessment of the state of the art of ultra high temperature ceramics*. 2009.
- [10] Nasiri, Z. and M. Mashhadi, Effect of sintering temperature and SiC particles size on the microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC composites, in *international symposium on nanotechnology*. 2015: Iran.
- [11] Fahrenholtz, W.G., et al., Pressureless sintering of zirconium diboride: particle

واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

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

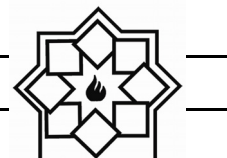
^۱ مترادف



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



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



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

راهنمای تهیه مقاله

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

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

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

(۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

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

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

www.persianacademy.ir

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

(شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

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

(۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

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

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

مثال:

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

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

- مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

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

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

ضمن تشکر از انتخاب این نشریه خواهشمند است با رعایت نکات ذکر شده همراه با مقاله "فرم تمهیدنامه" 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.

Investigation on Microstructure, Mechanical Properties and Pressureless Sintering Behavior of ZrB₂-SiCnano/micron Composites Toughened by AlN

Zeynab Nasiri*, Mehri Mashhadi

Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran

* zeynabnasiri@mut.ac.ir/

Abstract: In the present paper, ZrB₂-SiC was developed by pressureless sintering method and SiC powder at nano and micro-sized scale was used as reinforcement phase. AlN was added to this composite from 2.5 to 15 vol.% as sintering aid. In order to produce composite samples, the primary powders were milled and blended in planetary ball mill apparatus with rotational speed of 200rpm and then processed using uniaxial press (70°C and 70MPa), cold isostatic press (200MPa), Pyrolysis (1000°C) and sintering (2150°C). The values of relative density and porosity of samples were measured to evaluate the effect of presence of micro-sized SiC and SiC nano particles simultaneously on the pressureless sintering behavior of ZrB₂-SiC. In order to compare the microstructure and mechanical properties of samples Scanning Electron microscopy (SEM), equipped with EDS spectroscopy, XRD analysis, hardness and toughness tests were used. The results show that as the volume percentage of nano SiC decreases to 15 vol.% and AlN increases to 7.5 vol.% the hardness, toughness, relative density and shrinkage initially increase and then decrease.

Keywords: Ultra high temperature ceramics, ZrB₂-SiCnano/micron composites Pressureless sintering, mechanical properties.

The Effect of Temperature on the Lateral Phase Formation for the CuInS₂ Nanoparticles Synthesized by Thermolysis

Mahsa Yadollahi¹, Somayeh Alamolhoda¹, Seyed Mohamad Mirkazemi¹, Yaser Vahidshad²

¹ School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science & Technology, Narmak, Tehran

² Nanotechnology Group, Space Transportation Research, Iranian Space Research Center, Fath Hiway, Tehran

* alamolhoda@iust.ac.ir

Abstract: In this study, CuInS₂ nanoparticles have been synthesized via one-pot facile thermolysis route and the decomposition temperature of CuCl and InCl₃ complexes were investigated. The stable colloidal CuInS₂ compound has been prepared by solving CuCl and In₂(SO₄)₃ as cationic elements, thiourea (SC(NH₂)₂) as sulfur source and PVP as surfactant in the nontoxic and cost effective solvent of Diethylene glycol ((CH₂CH₂OH)₂O) and ethylene diamine (C₂H₈N₂). The samples were characterized by X-ray diffraction for structural evaluation, Fourier transform infrared (FTIR) for revealing the formed complexes and capping agents and absorbance spectrophotometer (UV-VIS) for detecting optical properties. The results revealed that the In₂(SO₄)₃ was decomposed when the temperature was more than 210°C and CuInS₂ compounds with polytypism crystalline structure (chalcopyrite and wurtzite) was formed. Furthermore, increasing the temperature from 120°C to 240°C, facilitates formation of the chalcopyrite crystalline structure rather than the wurtzite structure.

Keywords: Thermolysis, Lateral Phase, polytypism, complex decomposition.

Investigation of Plasma Treatment Effect of N₂+O₂ Mixture Plasma on the Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide thin Films

Maryam Jamei^{1,2}, Azadeh Haghightzadeh^{2*}, Babak Mzinani³

¹ Department of Physics, Khuzestan science and research Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

² Department of Physics, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

³ Department of materials Engineering, Malayer University, Malayer, Malayer, Iran

* ahaghightzadeh@yahoo.cm

Abstract: Titanium dioxide thin films with a thickness of 280 nm were deposited using pulsed DC magnetron reactive sputtering, on glass substrates. In order to deposit a Ti source in an Ar+O₂ gas mixture was used with a substrate of temperature 250°C. The X-ray diffraction (XRD) showed anatase phases and Topographical surface using atomic force microscopy (AFM) is studied. Then RF plasma system was changed and treatment effect of N₂ + O₂ mixture plasma on the reduction concentration of methylene blue dye in the presence of TiO₂ thin films evaluated. Finally, the color removal rate (R%) and also degradation reaction rate constant (k) is calculated. characterized.

Keywords: Plasm treatment, TiO₂, photocatalyst

Investigation of Corrosion Resistance of Ceramic Coating on the Surface of 6061 Al Alloy Created by Plasma Electrolytic Oxidation Technique

Zahra Masoomi Loghman, Arash Fattah-alhosseini, Seyed Omid Gashti*

Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan

*omid.gashti@gmail.com

Abstract: In this paper, the effect of sodium aluminate concentration on the corrosion behavior of coatings formed on the surface of 6061 Al alloy by plasma electrolytic oxidation is studied. This process applied by DC current mode with current density of 15 A/cm² in two different concentration of sodium aluminate (6 and 8 g L⁻¹). The corrosion behavior of coatings evaluated by potentiodynamic polarization test in 3.5 wt. % NaCl solution. The microstructure of coatings are investigated by scanning electron microscopy (SEM) images. X-ray diffraction (XRD) pattern confirmed the formation of ceramic compounds in coating. According to the results, increasing of sodium aluminate concentration caused to improvement of surface quality, decreasing of pores size and increasing of corrosion resistance of coatings. According to the potentiodynamic polarization test, the coating formed by 8 g L⁻¹ sodium aluminate concentration presented 31 times lower corrosion current density compared to the aluminum substrate that shows improvement in corrosion resistance of substrate.

Keywords: 6061 Al alloy, plasma electrolytic oxidation, sodium aluminate, corrosion behavior.

EIS Study of Ti/TiN Nanostructured Coating Applied on Al 7075 by High-Vacuum Magnetron Sputtering

Esfandiar Molavi, Ali Shanaghi*, Sajad Ghasemi

Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer

* alishanaghi@gmail.com

Abstract: In this study, corrosion behavior of nanostructured multilayer coatings of Ti/TiN applied on the 7075 aluminum substrate was evaluated by EIS method. Ti/TiN nano scale multilayer coatings were deposited on surface of samples by high-vacuum magnetron sputtering process, then structure and morphology of the coating were analyzed by using GIXRD, FESEM and AFM, afterwards, the corrosion behavior of coating was investigated by Nyquist and Bode phase curves after 1, 12, 24, 48, 60 and 72 hours of immersion in 3.5% NaCl solution. Results show, the applying of nanostructured multilayer coating and interrupting columnar structure of TiN by the Ti as an intermediate layer causes to increase the impedance and corrosion resistance of Al7075 about 43 times compare with bare of Al7075, which proving that this coating is so effective for enhancing of corrosion behavior of Al7075.

Keywords: 7075 Aluminum alloys, Nanostructured coating, Ti/TiN, Nyquist, Bode- phase plot, High- vacuum magnetron sputtering.

The Effect of Bone China Scraps Addition on Sintering Behavior of Hard Porcelain Body

Ali Arasteh Nodeh

Chemical engineering Department, Quchan Branch, Islamic azad university, Quchan

Aliarastehnodeh@iauu.ac.ir

Abstract: One way to environmental protection and avoid raw materials waste is using bone china scraps in body composition. In this paper, the influence of bone china scraps addition on sintering behavior of hard porcelain body has been investigated. For this purpose, hard porcelain bodies produced with 0, 5.6, 10.7, 15.2 wt% bone china scraps and mixed in Jar mill and fired at temperatures 1340°C and 1250°C in kiln and their properties such as mechanical strength, bulk density, thermal expansion coefficient were investigated. The microstructure of fired specimens was studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicated that increasing of Bone china scraps, increase Mullite and decrease Quartz crystals in fired body. Also, addition of this waste cause to rising of Anorthite phase in fired body at 1250°C. The further results show, an increase in bone china scraps (up to 5.6 wt%) increase fired mechanical strength tow times in fired body at 1340°C and an increase of 15.2% bone china scraps increased mechanical strength of fired body in 1250°C for 4 times. Bulk density increasing in fired body in 1250°C, reducing bulk density and thermal expansion coefficient in fired body at 1340°C are the other result of addition of these scraps.

Keywords: Hard porcelain, Bone china, sintering behavior, Scraps

The Thermal Activation and Investigation of the Structural Order of Kaolinite in Kaolin and Ballclay

Samira Pourhasan¹, Rahim Naghi Zadeh^{1*}, Jafar Javad Pour¹, Ali Allahverdi²

¹ Faculty of Materials Science and Metallurgy, Iran University of Science and Technology

² Faculty of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology

* rnaghizadeh@iust.ac.ir

Abstract: In this study, domestic and foreign kaolin and ballclay were selected for thermal activation and structural order studies. The calcination temperature 700°C for 3 hrs was selected. Kaolin conversion to metakaolin was investigated using; differential thermal analysis, thermal gravimetric (DTA/TG), x-ray diffraction (XRD) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The degree of kaolinite dehydroxylation in kaolins and ballclays were also investigated using TGA analysis. The highest and lowest degree of hydroxylation after calcination was 90 and 60% Respectively under the same calcination conditions. Based on DTA and FTIR results, the highest order was observed in foreign kaolin and the lowest order was seen in the domestic ballclay. but order indexes related to XRD, was shown different results with above analysis.

Keywords: metakaolin, calcination, dehydroxylation, kaolin, ballclay, kaolinite structural order.

Advisory Board:

Dr. A. Aghaiee

Research Materials and Energy

Dr. S. Baghshahi

Materials Department, Engineering Faculty, Imam Khomeini International University

Dr. S. Javadpoor

Department of Materials Science and Engineering, University of Shiraz

Dr. M. Rezvani

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

Dr. A. Simchi

Department of Materials Science and Engineering, Sharif university of Technology

Dr. T. Ebadzadeh

Research Materials and Energy

Prof. A. Ataiee

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

Dr. P. Alizadeh

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

Dr. E. Ghasemi

Institute for Color Science and Technology

Eng. H. Ghassai

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

Dr. R. Naghizadeh

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

Dr. M.A. Hadian

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

Dr. A. Youssefi

Pare Tavous Research Institute

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 5, No. 4, 2017

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. H. Sarpoolaky

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

Editorial Board:

Prof. M. A. Bahrevar

Materials and Energy Research Center

Prof. A. Beitollahi

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

Prof. F. GolestaniFard

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

Prof. J. JavadPour

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

Prof. A. Kianvash

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

Prof. F. MoztaZadeh

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

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