



شیرازی
(علمی - پژوهشی)

دوره‌ی هفتم شماره‌ی ۲ تابستان ۱۳۹۷

ISSN: 2322-2352

این نشریه در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۵ طبق بخشنامه‌ی شماره‌ی ۳/۲۳۳۲۰+ کمیسیون نشریات علمی کشور موفق به دریافت درجه‌ی علمی - پژوهشی گردیده است.

صاحب امتیاز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول:

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سر دبیر:

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز

دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر

دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر

دکتر احسان طاهری نساج، دانشگاه تربیت مدرس

دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف

دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

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

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

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

دوران این شماره:

- ◀ دکتر هاجر قنبری - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر سعیدعلی طیبی فرد - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر آیدا فایقی نیا - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر جعفر جوادپور - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مریم تاج آبادی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر محسن نوری - دانشگاه یزد
- ◀ دکتر زهره هم نبرد - پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

فهرست مقالات

- ۱ بررسی تأثیر اندازه و توزیع نانو ذرات الماس بر سختی و عبور نور نانوکامپوزیت سولفیدروی/الماس
المیرا کریم زاده، محمد حسین عنایتی، محمد ملک محمد، حمیدرضا فلاح، امیر الحاجی
- ۱۷ تاثیر ناخالصی کبالت (Co) بر ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نانوکریستال‌های اکسید روی (ZnO) تهیه شده با روش هم‌رسوبی
مجید فرهمند جو، فرشته اختری، محمد باقر مرامی
- ۲۹ بررسی خواص باکتری کشی آلیاژ نانوکریستالی مس- قلع تولید شده از مواد اولیه اکسیدی و فلزی به روش آلیاژسازی مکانیکی
محمد رضایت، محمد تلافی نوغانی، مرتضی ثقفی یزدی، رضا احمدی
- ۴۳ تعیین دمای بهینه عملیات حرارتی جهت دستیابی به پوشش نانوساختار هیدروکسی آپاتیت
رضوان آذری، علیرضا خاوندی، حمیدرضا رضایی
- ۵۵ مطالعه فازی، ریزساختاری و مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ تهیه شده به روش‌های سل-ژل هیدروترمال و مخلوط سازی مکانیکی
مرتضی ادیبی، سید محمد میر کاظمی، سمیه اعلم الهدی
- ۶۵ جذب اشباع معکوس دوفوتونی افزایش یافته در نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2
مهسا حسینی، آزاده حقیقت زاده، بابک مزینانی
- ۷۷ مطالعه تاثیر افزودن ماده تالک به ترکیب انگوب کاشی سرامیکی بر میزان جذب آب و خواص فیزیکی آن
الهام رزاقی، محسن خواجه امینیان، حکیمه زارع

بررسی تأثیر اندازه و توزیع نانو ذرات الماس بر سختی و عبور نور نانوکامپوزیت سولفیدروی/الماس

المیرا کریم زاده^{۱*}، محمد حسین عنایتی^۱، محمد ملک محمد^۲، حمیدرضا فلاح^۲، امیر الحاجی^۱

^۱ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان

* elmira.karimzadeh@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش نانوکامپوزیت سولفیدروی/الماس حاوی یک درصد حجمی نانوذرات الماس با اندازه ذرات اولیه کمتر از ۱۰ نانومتر و حدود ۵۰۰ نانومتر با روش پرس داغ تف جوشی شد و تأثیر اندازه و توزیع ذرات نانوالماس در زمینه سولفیدروی بر سختی و میزان عبور نور آن‌ها مطالعه گردید. افزودن نانوذرات الماس منجر به افزایش سختی سولفیدروی در همه نمونه‌های تف جوشی شده، گردید اما این افزایش سختی یکسان نبود و با اندازه و توزیع نانوذرات الماس ارتباط داشت به عبارت دیگر در نمونه‌هایی با اندازه ذرات ریزتر و توزیع یکنواخت‌تر، سختی بیشتری به دست آمد به گونه‌ای که نمونه‌ی تف جوشی شده حاوی نانوذرات الماس با اندازه‌ی کمتر از ۱۰ نانومتر و توزیع یکنواخت‌تر در زمینه، بیشترین سختی حدود ۴۷۵ ویکرز را نشان داد. پدیده پراکندگی به دلیل حضور ذرات نانو الماس و آگلومره‌های آن‌ها و همچنین حضور حفره‌ها در نمونه‌ها وجود دارد. با این وجود اثرات پراکندگی ناشی از حضور ذرات نانو الماس و آگلومره‌های آن قابل صرف نظر کردن است. اگرچه حضور حفره در نمونه‌های تف جوشی شده می‌تواند بر کاهش میزان عبور نور تأثیر بگذارد اما با توجه به نتایج می‌توان بیان کرد که در این پژوهش، جذب پدیده غالب در افت میزان عبور نور در همه نمونه‌های تف جوشی شده، است. علت اصلی جذب در نمونه‌های تف جوشی شده حاوی نانو ذرات الماس با اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر حضور ناخالصی‌های مانند نیتروژن ناشی از شرایط سنتز نانوذرات الماس اولیه و هم چنین تغییرات سطحی آن‌ها در حین تف جوشی است. هم چنین در نمونه‌های تف جوشی شده حاوی نانوذرات الماس با اندازه‌ی حدود ۵۰۰ نانومتر نیز علت جذب، تغییرات سطحی در مدت زمان تف جوشی می‌باشد. با بررسی میزان عبور نمونه‌های تف جوشی شده، بیشینه عبور (۳۵٪) در نمونه‌ی تف جوشی شده حاوی نانوذرات با اندازه‌ی حدود ۵۰۰ نانومتر اندازه گیری شد که نشان می‌دهد در این نمونه مجموع اثرهای جذب و پراکندگی در کمینه حالت خود قرار داشته است که منجر به بیشینه شدن عبور نور گردیده است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳ مرداد ۱۳۹۷

پذیرش: ۹ مهر ۱۳۹۷

کلید واژه:

نانوکامپوزیت سولفیدروی/الماس، سختی، عبور نور، پرس داغ، اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات

۱- مقدمه

انرژی بزرگ، در محدوده وسیعی از طول موج‌ها عبور مناسبی را از خود نشان می‌دهد [۱،۲]. هم چنین از دیگر ویژگی‌های سولفیدروی می‌توان به پایداری حرارتی و

سولفید روی یکی از ترکیباتی است که به دلیل داشتن گاف



پنجره‌های فروسرخ می‌گردد [۲،۱۰]. در این پژوهش نانوذرات الماس با دو اندازه متفاوت (کمتر از ۱۰ نانومتر و حدود ۵۰۰ نانومتر) به عنوان تقویت کننده در زمینه سولفیدروی با روش‌های مختلف مخلوط سازی شدند. پودرهای تهیه شده با روش پرس داغ تف جوشی شده و تأثیر نحوه توزیع و اندازه ذرات تقویت کننده بر سختی و میزان عبور نور نانوکامپوزیت سولفید روی/الماس مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- آماده سازی نمونه‌ها

در جدول ۱ فهرست و مشخصات مواد اولیه به کار برده شده در این پژوهش آمده است.

جدول ۱- فهرست و مشخصات مواد اولیه

ردیف	ماده اولیه	شرکت سازنده	اندازه ذره	خلوص
۱	ZnS	شرکت ایلیا صنعت آيسان	۲-۳ میکرومتر	٪۹۹/۹۹
۲	Nanodiamond	Sigma Aldrich	< ۱۰ نانومتر	٪۹۹/۹
		شرکت الماس تک آریا البرز	< ۵۰۰ نانومتر	٪۹۹/۵
۳	NaCl	Sigma Aldrich	-	٪۹۹/۹

پودرهای اولیه نانوکامپوزیت با ۱ درصد حجمی نانوالماس با اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر (ND10) با روش‌های مختلف تهیه شدند که در جدول ۲ به اختصار آمده است. همان گونه که از جدول ۲ مشاهده می‌شود، روش اصلی مخلوط سازی پودر نانو الماس ND10 با پودر سولفید روی روش آسیاب کاری مکانیکی است. نانوذرات در نمونه‌های

شیمیایی مناسب آن اشاره کرد. علیرغم این مزیت‌ها این ترکیب از استحکام مکانیکی پایینی برخوردار است که منجر به محدودیت در استفاده از آن در کاربردهای مختلف می‌شود [۳]. برای دستیابی به سرامیک‌های شفاف با پایداری و مقاومت به شوک حرارتی بیشتر و بهبود ویژگی‌های مکانیکی مانند استحکام و سختی، سرامیک‌های تک فاز بتدریج جای خود را به نانوکامپوزیت‌ها می‌دهند [۴-۶]. حضور تقویت کننده در زمینه سرامیکی منجر به بهبود برخی خواص مکانیکی می‌گردد اما از طرف دیگر ویژگی‌های اپتیکی ماده مانند عبور نور که مهم‌ترین پارامتر در سرامیک‌های اپتیکی است را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۷]. بنابراین کنترل نوع، درصد و اندازه تقویت کننده می‌تواند به دستیابی به بیشینه میزان عبور و هم چنین بهینه خواص مکانیکی در کنار هم کمک قابل توجهی کند. اولین کامپوزیت اپتیکی، مخلوط زیرکونیا تترائگونال حاوی نانوذرات ThO_2 بود که توسط کنن^۱ و همکارانش در سال ۱۹۸۱ با روش پرس داغ ساخته شد [۸].

الماس ماده‌ای با ویژگی‌های مکانیکی ویژه‌ای است که در کامپوزیت‌های سرامیکی زیادی مانند کامپوزیت کاربرد سیلیکون/الماس، زیرکونیا/آلومینا/الماس و ... به عنوان تقویت کننده و به منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی استفاده شده است [۹]. علاوه بر آن، الماس ویژگی‌های اپتیکی فوق‌العاده‌ای مانند عبور نور بالا در محدوده وسیعی از طول موج‌ها نیز دارد. تقارن چهار وجهی کامل شبکه الماس مانع از جذب تابش فروسرخ می‌شود که منجر به استفاده از الماس در کاربردهایی در این محدوده مانند استفاده در

¹ Cannon et al



در نمونه پودری ZD4، پودرهای نانوالماس ND500 و سولفید روی در مدت زمان ۵ ساعت با دور ۲۵۰ با روش آسیاب کاری مکانیکی مخلوط شدند. اما در نمونه پودری ZD5 ابتدا پودر نانوالماس ND500 تحت عملیات التراسونیک (فرکانس ۱۵۰ هرتز در مدت زمان ۶۰ دقیقه) قرار گرفت. پس از آن، مخلوط سازی با پودر سولفیدروی به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرکانس ۱۵۰ هرتز با روش التراسونیک انجام و سپس در آون در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت خشک شد.

پس از آماده سازی پودرهای اولیه، نمونه‌ها با روش پرس داغ با فشار ۲۰۰ مگاپاسکال و در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد در قالبی از جنس سوپر آلیاژ اینکونل با قطر ۲۰ میلی‌متر در مدت زمان ۳۰ دقیقه و ضخامت ۱ میلی‌متر تفجوشی شدند.

الگوی‌های پراش پرتو ایکس به کمک دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Bruker D8 با استفاده از پرتو Cu-K α ($\lambda=154.06\text{nm}$) با ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۴۰ میلی آمپر و نرخ روبش ۰/۰۵ درجه بر دقیقه و گام زمانی ۲ ثانیه گرفته شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل MIRAI و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل EM208S PHILIPS به ترتیب با ولتاژهای تسریع کننده ۲۰ و ۱۰۰ کیلوولت گرفته شدند. برای تصویر برداری از نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، ابتدا نمونه‌ها با لایه نشانی طلا پوشش داده شدند. هم چنین پیش از

ZD2 و ZD3 پیش از مخلوط شدن با پودر سولفید روی به ترتیب با روش التراسونیک (فرکانس ۱۵۰ هرتز در مدت زمان ۹۰ دقیقه) و با استفاده از روش SAUD آگلومره‌زدایی شدند [۱۱]. پس از آن، مخلوط سازی نهایی با پودر سولفید روی با روش آسیاب کاری مکانیکی در مدت زمان ۵ ساعت با دور ۲۵۰ و در محیط تر (مخلوط آب و اتانول) انجام و سپس در آون در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت خشک شد.

جدول ۲- روش‌های مختلف آماده سازی پودر نانوالماس با اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر (ND10) با پودر سولفیدروی

ردیف کد	روش آگلومره زدایی اولیه پودر نانوالماس	روش مخلوط سازی
۱ ZD1	-	آسیاب کاری مکانیکی در محیط خشک
۲ ZD2	التراسونیک	آسیاب کاری مکانیکی در محیط تر
۳ ZD3	SAUD ¹	آسیاب کاری مکانیکی در محیط تر

مخلوط سازی پودر نانوالماس با اندازه‌ی حدود ۵۰۰ نانومتر (ND500) با پودر سولفیدروی نیز با دو روش انجام شد که در جدول ۳ آمده است:

جدول ۳- روش‌های مختلف آماده سازی پودر نانوالماس با اندازه کمتر از ۵۰۰ نانومتر (ND500) با پودر سولفیدروی

ردیف کد	روش آگلومره زدایی اولیه پودر نانوالماس	روش مخلوط سازی
۱ ZD4	-	آسیاب کاری مکانیکی در محیط خشک
۲ ZD5	التراسونیک	التراسونیک

¹ Salt- Assisted Ultrasonic Deaggregation



پیک‌های ظاهر شده در ۲۸/۵، ۳۳/۱، ۴۷/۴، ۵۶/۳، ۵۹/۴، ۶۹/۴ و ۷۶/۷ درجه در الگوی پراش پرتو ایکس سولفید روی، انطباق کامل با صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰) و (۳۳۱) مربوط به ساختار مکعبی وجه مرکزدار دارد [۱۲، ۱۳]. پیک کوچک مشخص شده در زاویه ۲۷/۱۶ درجه منطبق با صفحه کریستالی (۱۰۰) مربوط به حضور اندکی ناخالصی ساختار هگزاگونال سولفیدروی در این پودر است. در الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای نانوالماس دو پیک مشخصه الماس مکعبی در زوایای ۴۳/۹۱ و ۷۵/۳۷ درجه مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱) و (۲۲۰) ظاهر شده است با این تفاوت که پیک‌ها در الگوی پراش پودر نانوالماس ND10 نسبت به ND500 پهن‌تر می‌باشد که ناشی از کوچک بودن اندازه این پودر نسبت به پودر ND500 است [۱۴]. پیک‌های دیگری که نشان دهنده حضور فاز اضافی در پودرهای نانوالماس باشد، وجود ندارد.

شکل ۲-الف تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی از پودر سولفیدروی را نشان می‌دهد. همان گونه که در شکل مشاهده می‌شود، این پودر متشکل از گرانوله‌های کروی با اندازه حدود ۲-۳ میکرومتر می‌باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوپودرهای الماس نیز در شکل ۲-ب و ۲-ج دیده می‌شود. پودر الماس ND10 به شدت آگلومره و به هم چسبیده است اما اندازه ذرات الماس کمتر از ۱۰ نانومتر تخمین زده شد که به وضوح در تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخص است. آگلومره بودن و به هم چسبیدگی در تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پودر نانوالماس ND500 نیز دیده می‌شود. با این وجود

تصویر برداری از نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی عبوری، نمونه‌ها تحت فرآیند التراسونیک در محیط اتانول قرار گرفته و پراکنده شدند و سپس بر روی گرید مسی قرار داده شدند. سختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه سختی سنج ویکرز مدل Micromet با نیروی بارگذاری ۰/۹۸۱ نیوتن بر روی سطح پولیش خورده نمونه‌ها انجام شد. به منظور افزایش دقت و اعتبار نتیجه آزمون سختی سنجی، این آزمون برای هر نمونه در ۱۰ نقطه متفاوت تکرار گردید و مقدار میانگین آن‌ها به عنوان سختی نمونه در نظر گرفته شد. هم چنین آزمون CHNS به کمک دستگاه FlashEA 1112 مدل CHNS Elemental Analyzer برای تعیین درصد عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد بر روی نمونه پودری نانوالماس ND10 انجام شد. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) با استفاده از دستگاه FT-IR spectroscopy مدل SHIMADZU8400S برای نمونه پودر الماس ND10 در سلول KBr و هم چنین اندازه گیری میزان عبور نور نمونه‌های تف جوشی شده در محدوده فروسرخ نیز به کمک این دستگاه اندازه گیری شد. برای انجام این آزمون بر روی نمونه‌های تف جوشی شده، سطح نمونه‌ها پولیش داده شدند که تا حد امکان عاری از وجود خش باشند.

۳- نتایج و بحث

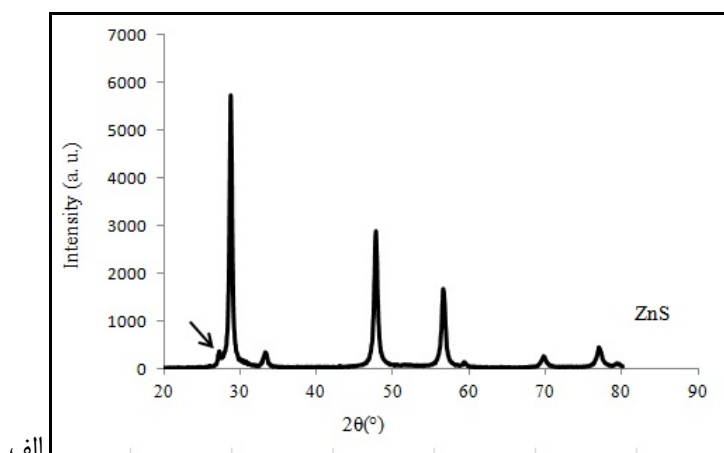
الگوهای پراش پرتو ایکس پودر سولفیدروی، پودر الماس ND10 و پودر الماس ND500 به ترتیب در شکل ۱-الف و ۲-ب آمده است که با کارت‌های استاندارد ICCP به کمک نرم افزار X'Pert HighScore مقایسه شدند.



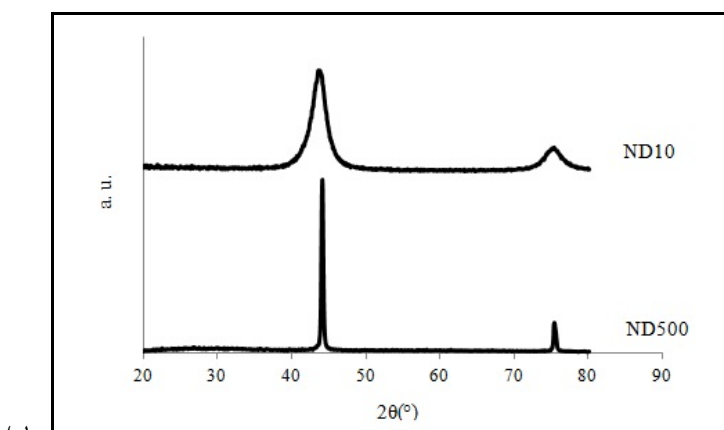
حالت چند وجهی الماس به وضوح در این تصویر مشخص است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی از پودرهای فرآوری شده در شکل ۳ آمده است. همان گونه که در شکل های ۳- الف تا ۳- د مشاهده می شود (به ترتیب برای نمونه های ZD1، ZD2، ZD3 و ZD4)، میانگین اندازه ذرات سولفیدروی در همه نمونه هایی که تحت آسیاب کاری قرار گرفتند بسیار ریزتر شده و به میانگین

اندازه حدود ۳۰ نانومتر کاهش پیدا کرده است. نحوه توزیع ذرات نانوالماس در این نمونه ها مشخص نیست. اما در نمونه ی پودری ZD5 که تنها تحت عملیات التراسونیک قرار گرفته است، گرانوله های سولفید روی به وضوح در تصویر دیده می شود که نانوذرات الماس ND500 در بین آن ها قرار گرفته اند اما نمی توان یکنواخت بودن توزیع ذرات نانوالماس ND500 در زمینه سولفیدروی را تأیید کرد (شکل ۳-ه).

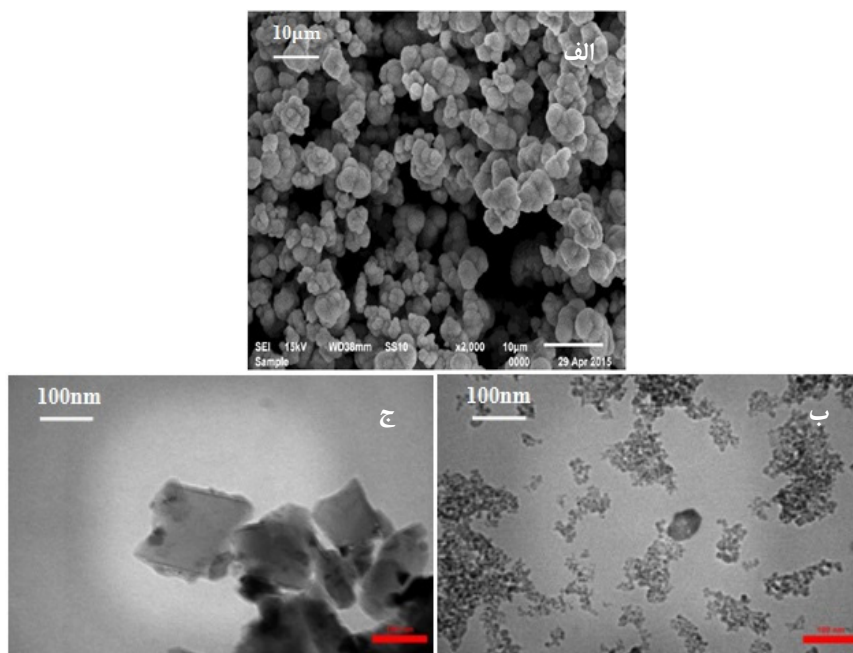
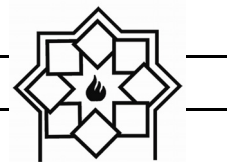


الف

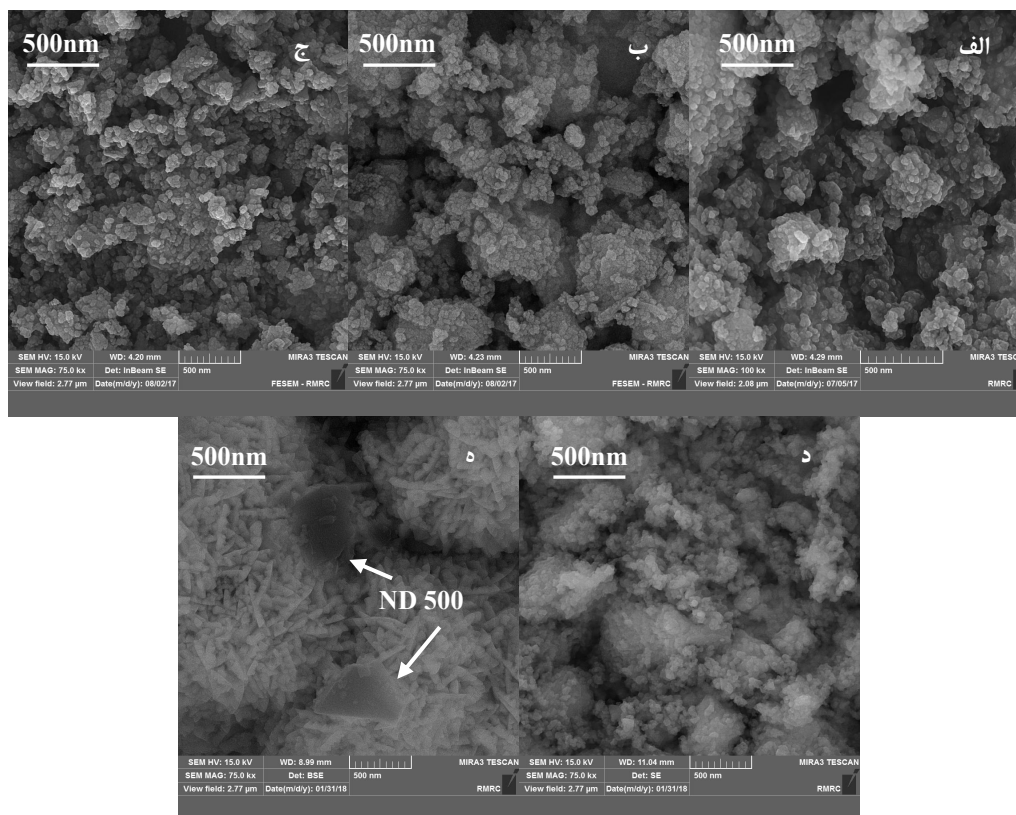


ب

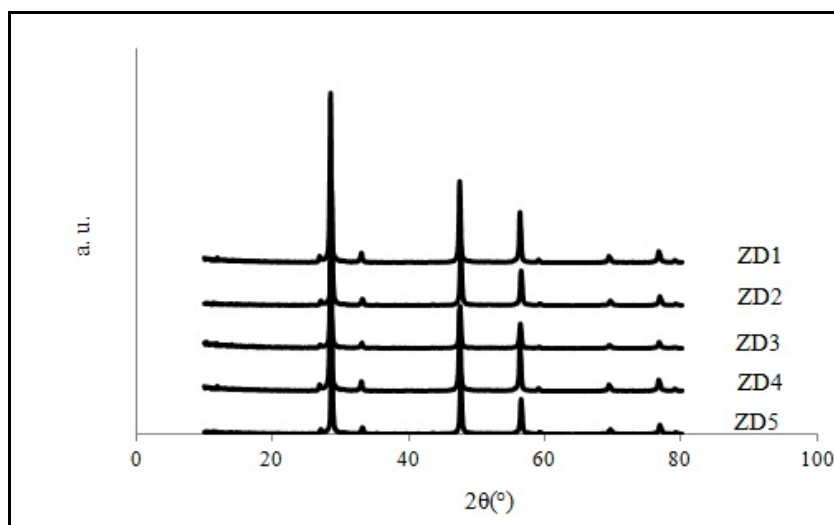
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای الف) سولفیدروی ب) نانوالماس



شکل ۲- تصویر الف) میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی پودر سولفیدروی (ب) میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوپودر ND500 و ND10



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی پودرهای فرآوری شده الف) ZD1، ب) ZD2، ج) ZD3، د) ZD4 و ه) ZD5

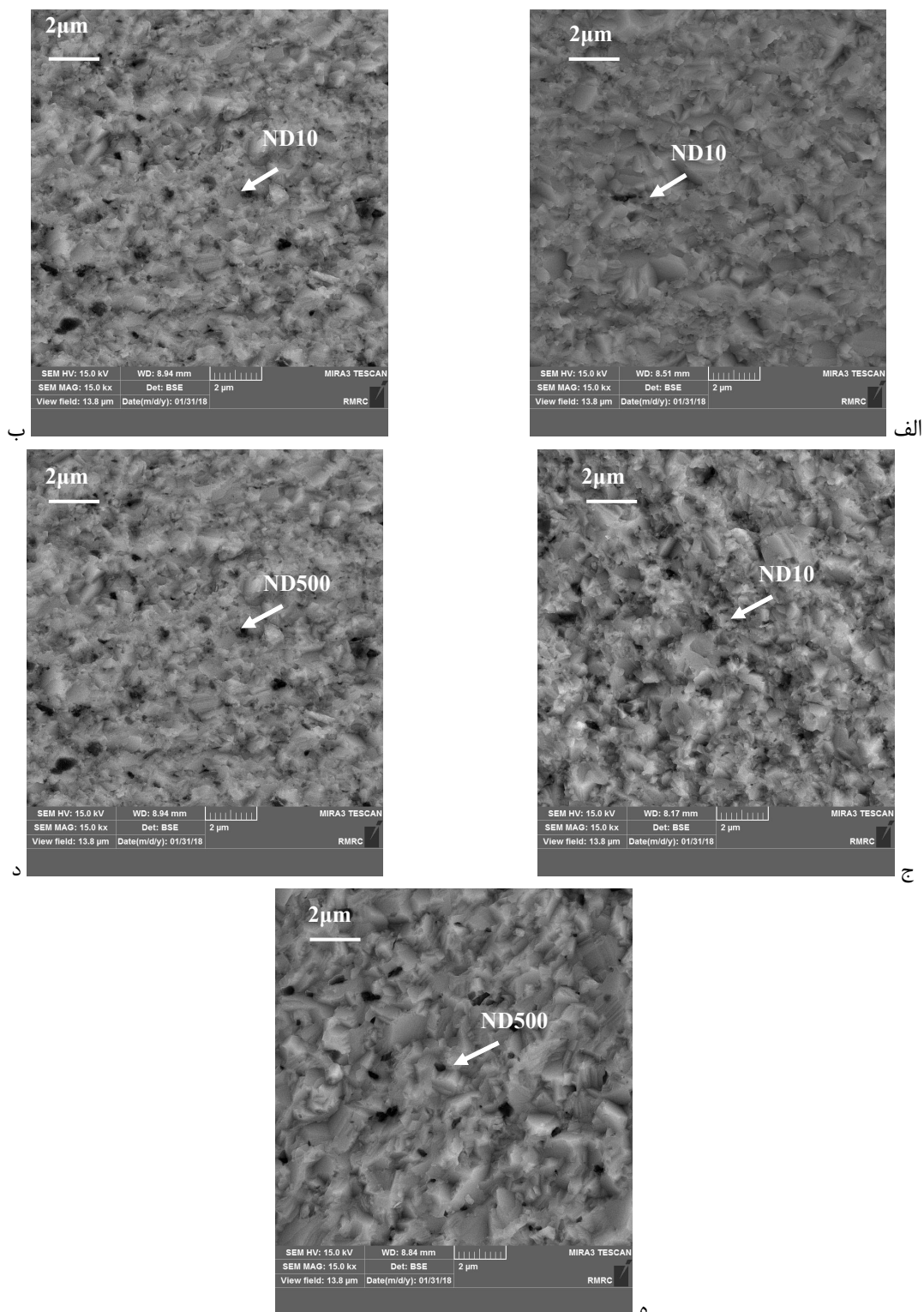
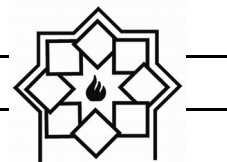


شکل ۴- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تف جوشی شده

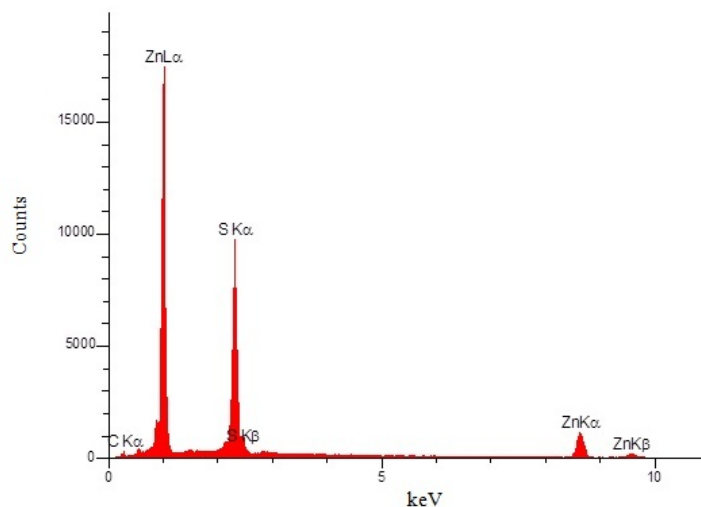
کاری مکانیکی برای تهیه پودر اولیه استفاده شده بود، توزیع مناسبی از نانو ذرات الماس ND10 دیده نمی‌شود. در نمونه‌های ZD2 و ZD3 که پودر نانوالماس پیش از آسیاب کاری مکانیکی با پودر سولفیدروی آگلومره زدایی شده اند دارای توزیع یکنواخت تر و آگلومره‌های کوچک تر نسبت به نمونه ی قبلی هستند. در نمونه ZD4، که در آن نیز مانند نمونه ZD1 تنها از روش آسیاب کاری برای مخلوط سازی پودرهای اولیه استفاده شده بود، توزیع نانوذرات الماس ND500 نسبت به نمونه ZD1 یکنواخت تر است. این نتایج ناشی از این واقعیت است که نانو ذرات الماس ND10 تمایل به آگلومره شدن بیشتری نسبت به نانوذرات الماس ND500 دارند. هم چنین توزیع نانوذرات الماس ND500 در هر دو نمونه ZD4 و ZD5 تقریباً مشابه است و تفاوت چشمگیری میان آن‌ها وجود ندارد. این امر نشان می‌دهد که هر دو روش فرآوری پودر توزیع مناسبی را در این نمونه‌ها ایجاد کرده است.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تف جوشی شده در شکل ۴ آمده است. الگوهای پراش نمونه‌ها مشابه یکدیگر بوده و حضور فاز سولفیدروی با ساختار مکعبی که اندکی ساختار هگزاگونال نیز دارد را تأیید می‌کند. پیک‌های مربوط به نانوالماس‌ها به دلیل اندک بودن در نمونه‌ها در الگوهای پراش پرتو ایکس دیده نمی‌شود.

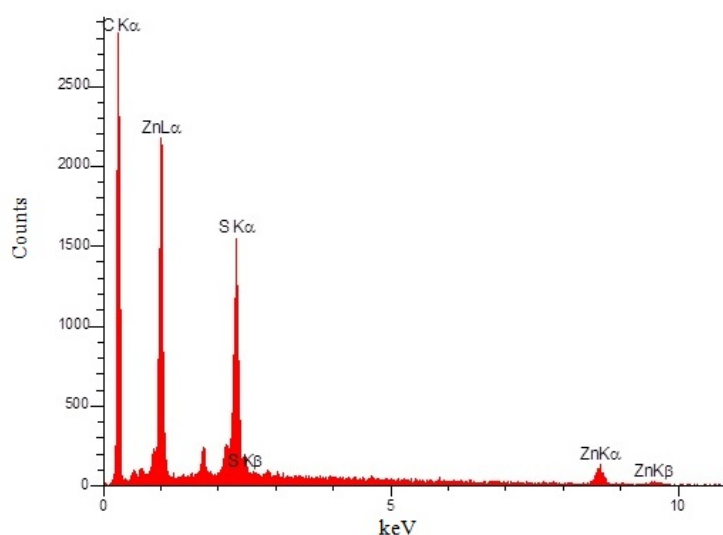
تصاویر FESEM نمونه‌های تف جوشی شده در شکل ۵ دیده می‌شود که در آن‌ها لکه‌های سیاه رنگ نانوذرات الماس هستند که در زمینه خاکستری رنگ سولفیدروی پراکنده شده‌اند. در شکل ۶ آزمون EDX از دو ناحیه سیاه و خاکستری رنگ برای نمونه ZD1 در شرایط یکسان پرتو دهی الکترون آورده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود درصد کربن در ناحیه سیاه رنگ به طور چشمگیری نسبت به ناحیه خاکستری رنگ افزایش داشته است. EDX نمونه‌های دیگر نیز نتیجه مشابه نمونه ZD1 داشتند. این تصاویر نشان می‌دهند که در نمونه ZD1، که تنها از آسیاب



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه‌های تف جوشی شده الف) ZD1 (ب) ZD2 (ج) ZD3 (د) ZD4 (ه) ZD5



(الف)



(ب)

شکل ۶- نمودار تجزیه و تحلیل تفکیک انرژی الف) قسمت خاکستری رنگ ب) قسمت سیاه رنگ نمونه ZD1

اختلاف میان سختی نمونه‌ها ناشی از دو پارامتر است:

الف) اندازه فاز ثانویه [۱۵]: هر دو پودر اولیه نمونه‌های ZD1 و ZD4 به کمک آسیاب کاری مکانیکی با شرایط مشابه تهیه شدند و اختلاف آن‌ها در اندازه پودرهای الماس اولیه بود که به ترتیب نمونه‌ها شامل پودر نانو الماس ND10 با اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر و ND500 با اندازه کمتر ۵۰۰ نانومتر بودند.

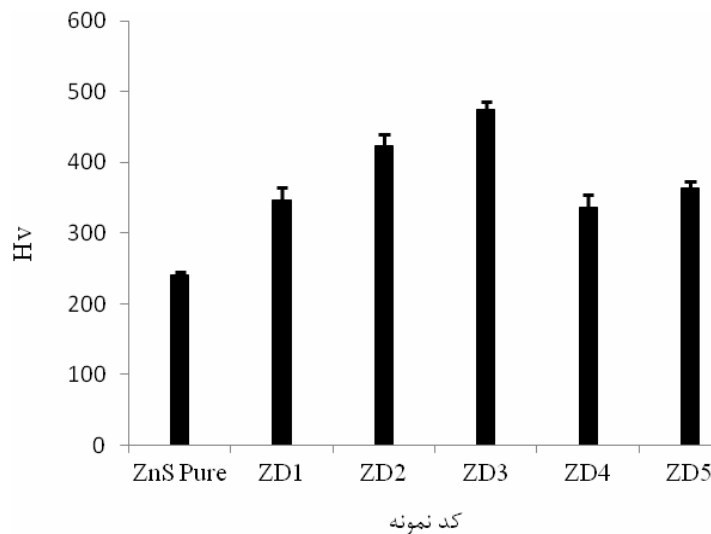
۳-۱- سختی

سختی ویکرز نمونه‌های تف جوشی شده در شکل ۷ مشاهده می‌شود. مقدار سختی نمونه سولفیدروی تف جوشی شده نیز بدون افزودن فاز ثانویه الماس به منظور مقایسه نتایج اندازه‌گیری شد. هر چند افزایش سختی در همه نمونه‌ها دیده می‌شود اما بیشترین سختی را نمونه‌های ZD2 و ZD3 از خود نشان دادند که به ترتیب ۴۲۴ و ۴۷۵ ویکرز بود.

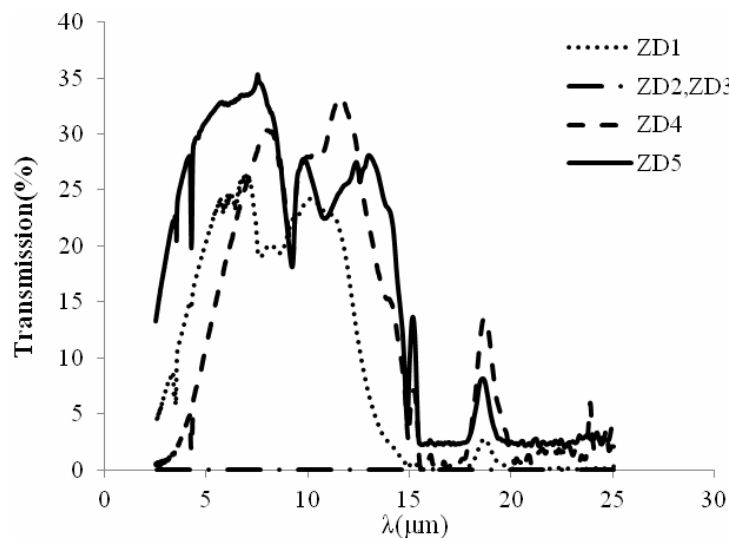


سولفیدروی/الماس بر بهبود توزیع الماس در زمینه‌ی سولفیدروی در نمونه‌های تف جوشی شده تأثیر چشمگیری داشتند. اما اختلاف میان سختی‌های نمونه‌های ZD4 و ZD5 که دارای فاز ثانویه مشابه (ND500) چندان قابل توجه نیست که می‌توان ناشی از توزیع تقریباً یکنواخت فاز دوم در هر دو نمونه دانست.

(ب) توزیع فاز ثانویه در زمینه [۱۶]: نمونه‌های ZD1، ZD2 و ZD3 دارای فاز ثانویه مشابه (ND10) هستند. با این وجود محدوده سختی‌های به دست آمده برای این نمونه‌ها به ترتیب ۳۴۰، ۴۲۴ و ۴۷۵ ویکرز به دست آمد. همان‌گونه که در شکل (۱) دیده می‌شود و پیشتر نیز توضیح داده شد، روش‌های متفاوت آماده سازی پودرهای نانوکامپوزیت



شکل ۷- سختی ویکرز نمونه‌های تف جوشی شده



شکل ۸- منحنی عبور-طول موج نمونه‌های تف جوشی شده



۳-۲- عبور نور

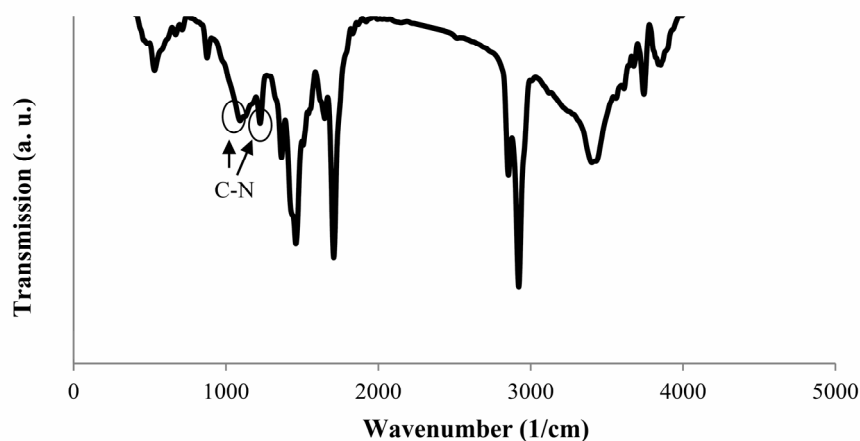
نمودار عبور نانوکامپوزیت سولفیدروی/الماس برای نمونه‌های تف جوشی شده با ضخامت ۱ میلی متر در شکل ۸ دیده می‌شود. نمونه‌های تف جوشی شده ZD1، ZD4 و ZD5 عبور نور در محدوده فرسرخ داشتند اما بالاترین میزان عبور را در میان نمونه‌ها داشت.

جذب و پراکندگی از عوامل موثر بر کاهش میزان عبور در قطعه تف جوشی شده هستند [۱۷]. حضور فاز دوم و هم چنین حفره در نمونه‌ها می‌تواند منجر به ایجاد پراکندگی نور گردند. تأثیر فاز دوم به چند در پراکندگی نور در زمینه سولفیدروی اندک و قابل چشم‌پوشی است: اختلاف اندک ضریب شکست الماس و سولفیدروی، کوچک بودن اندازه ذرات نانوالماس نسبت به طول موج‌ها در محدوده فرسرخ و هم چنین اندک بودن مقدار نانوالماس‌ها در زمینه (۱٪ کسر حجمی). در جدول ۴ چگالی نسبی نمونه‌های تف جوشی شده، آمده است. همان گونه که مشاهده می‌شود نمونه‌ها کاملاً چگال نبوده و تخلخل در آن‌ها وجود دارد که بر کاهش میزان عبور نور تأثیر می‌گذارد.

جدول ۴- چگالی نسبی نمونه‌ها

نمونه	چگالی نسبی (%)
ZD1	۹۸
ZD2	۹۷
ZD3	۹۸
ZD4	۹۷/۵
ZD5	۹۸

عامل جذب پارامتر مهم دیگری است که در تعیین میزان عبور نهایی نور نقش موثری دارد که در نمونه‌های تف جوشی شده سولفیدروی/الماس به دلایل زیر ایجاد می‌شود: الف) معمولاً در پودرهای نانوالماس در اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر خریداری شده حدود ۲ تا ۲/۵٪ نیتروژن وجود دارد که می‌تواند به شکل ناخالصی یا به صورت دوپ شده در ساختار نانوالماس وجود داشته باشد [۱۸]. همان گونه که در طیف سنجی فرسرخ تبدیل فوریه پودر نانوالماس ND10 نیز دیده می‌شود (شکل ۹)، دو پیک ضعیف ناشی از مد کششی (C-N) وجود دارد که نشان دهنده حضور نیتروژن است.



شکل ۹- طیف عبور مادون قرمز پودر نانوالماس



درصدی از ذرات نانوالماس دارای لایه‌های گرافیتی شده که این امر منجر به افزایش جذب نور می‌گردد [۱۹]. شکل ۱۰ الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات الماس در شرایط تف جوشی را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌گردد پیک ظاهر شده در حدود ۲۶ درجه ناشی از صفحات (۰۰۲) کربن‌های گرافیتی sp^2 است.

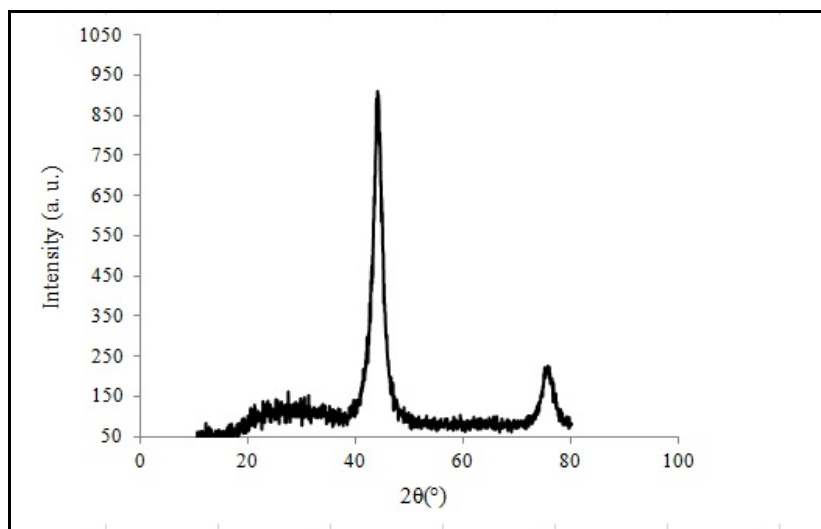
نمونه ZD1 در مقایسه با دو نمونه ZD2 و ZD3 عبور اندکی را از خود نشان می‌دهد. به طور کلی جذب مجموعه‌ای از جذب سطحی و جذب حجمی در ذره است که در الماس به دلیل شفاف بودن آن در محدوده وسیعی از طول موج‌ها، جذب حجمی نقش بسزایی را ایفا نکرده و جذب سطحی تعیین کننده نهایی میزان عبور نور در الماس است [۲]. حضور آگلومره‌های درشت از نانوذرات الماس ND10 در نمونه ZD1 و کاهش میزان سطح به حجم آگلومره‌ها نسبت به تک نانوذرات الماس ND10، به نظر می‌آید جذب سطحی ناشی از حضور کربن‌های گرافیتی کاهش یافته و نمونه عبور اندکی را از خود نشان می‌دهد.

نتیجه آزمون CHNS از پودرهای نانوالماس ND10 نیز حضور درصد بالای نیتروژن را تأیید می‌کند که درصدی از آن نیز می‌تواند در ساختار نانوالماس ND10 دوپ شده باشد (جدول ۵). به طور کلی حضور نیتروژن منجر به افزایش پیوندهای جذبی در طول موج ۷/۵ تا ۲۵ میکرومتر می‌گردد [۲].

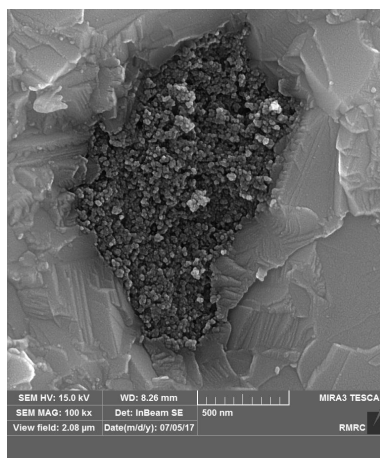
جدول ۵- تعیین درصد عناصر سولفور، نیتروژن، هیدروژن و کربن در پودر نانو الماس ND10 به کمک آزمون CHNS

عنصر	C	H	N	S
درصد	۹۰/۶۴	۳/۵۸	۲/۴۴	۰/۱۶

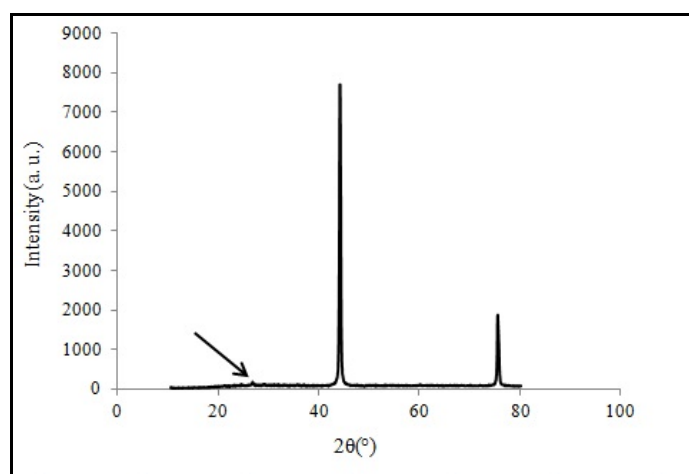
ب) به طور کلی آنیل نانوذرات الماس با اندازه‌ی کمتر از ۱۰ نانومتر در محیط خنثی منجر به ایجاد لایه‌های گرافیتی در سطح ذرات می‌گردد. این پدیده در ذرات با اندازه کوچکتر در دمای حدود ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد ایجاد می‌شود و در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در سطح اکثریت نانوذرات لایه‌های گرافیتی دیده می‌شود. تف جوشی نانوکامپوزیت سولفیدروی/الماس در دمای حدود ۸۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و در محیط خلأ انجام می‌گیرد، در این دما



شکل ۱۰- الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات الماس ND10 در شرایط تف جوشی



شکل ۱۱- نمونه‌ای از آگلومره‌ی نانوذرات الماس در نمونه تف جوشی شده ZD1



شکل ۱۲- الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات الماس ND500 در شرایط تف جوشی

از گرافیته شدن آن‌ها است. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات الماس ND500 در شرایط تف جوشی در شکل ۱۲ آورده شده است که در آن پیک مشخص شده ناشی از کرین‌های گرافیتی sp^2 در آن است. بهر حال نانوذرات الماس ND500 دارای ساختار کامل‌تر و نزدیک‌تر به الماس بالک هستند و به طور کلی میزان گرافیته شدن آن‌ها کمتر از نانوذرات الماس ND10 است [۱۹، ۲۰]. با توجه به نتایج توزیع فاز دوم و هم چنین چگالی نسبی نمونه‌های ZD4 و ZD5 انتظار می‌رود نمودارهای عبور آن‌ها تفاوت چندانی با یکدیگر نداشته باشد.

چنانچه نانوذرات الماس یک ذره بزرگ با اندازه حدود ۱ میکرومتر در نظر گرفته شوند، نسبت سطح به حجم در ذره‌هایی با اندازه میکرومتری بسیار کمتر از ذره‌های نانومتری است. بنابراین احتمالاً به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم نانوذرات الماس و کوچک تر شدن آگلومرها و تأثیر حضور لایه‌های گرافیتی در سطح ذرات، جذب در نمونه‌های ZD2 و ZD3 سطحی افزایش داشته که منجر به کاهش میزان عبور نور تا حدود صفر می‌گردد. اما جذب در نمونه‌های حاوی نانوذرات الماس ND500 نیز ناشی



۴- نتیجه گیری

حضور نانوذرات الماس در زمینه سولفیدروی منجر به افزایش سختی در همه‌ی نمونه‌های تف جوشی نسبت به سولفیدروی خالص شد. این افزایش در نمونه‌های تف جوشی شده با حضور ذرات نانو الماس ریزتر و با توزیع یکنواخت تر در نمونه‌ها بیشتر بود به گونه‌ای که میزان سختی به حدود دو برابر سولفیدروی خالص افزایش یافت. میزان عبور نور در نمونه‌های تف جوشی شده حاوی ذرات نانوالماس با اندازه حدود ۵۰۰ نانومتر نسبت به نمونه‌های تف جوشی شده حاوی ذرات نانوالماس با اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر، بیشتر بود. هم چنین میزان عبور نور در نمونه‌های تف جوشی شده حاوی ذرات الماس با اندازه حدود ۵۰۰ نانومتر که دارای توزیع فاز دوم و چگالی نسبی تقریباً مشابهی بودند، بسیار به یکدیگر نزدیک بود. بنابراین می‌توان گفت هر چند بهبود خواص مکانیکی در نانوکامپوزیت سولفیدروی با ذرات نانوالماس در اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر نسبت به نانوکامپوزیت سولفیدروی با ذرات نانوالماس با اندازه حدود ۵۰۰ نانومتر بیشتر است، اما عبور نور به شدت افت می‌کند. بنابراین برای داشتن خواص اپتیکی و مکانیکی مناسب در کنار هم، انتخاب ذرات نانوالماس با اندازه حدود ۵۰۰ نانومتر گزینه‌ی مناسب‌تری است.

مراجع

- performance, SPIE press, 1999.
- [3] L. A. Xue, D. S. Farquhar, T. W. Noh, A. J. Sievers and R. Raj, "Optical and Mechanical Properties of Zinc Sulphide Diamond Composites", *Acta Metallurgica et Materialia*, . 38, No. 9, pp. 1743-1752, 1989.
- [4] K. Niihara, "New design concept of structural ceramics", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 99 (1991) 974-982.
- [5] B. Derby, "Ceramic nanocomposites: mechanical properties", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 3 (1998) 490-495.
- [6] H. Elyas, T.W. Kim, B.-K. Jang, K.S. Lee, "Damage and wear resistance of Al₂O₃-SiC microcomposites with hard and elastic properties", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 126 (2018) 21-26.
- [7] T.-C. Wen, D.K. Shetty, "On the Effect of Birefringence on Light Transmission in Polycrystalline Magnesium Fluoride", *American Ceramics Society*, 98 (2015) 829-837.
- [8] D. C. Harris, L. R. Cambrea and L. F. Johnson, "Properties of an Infrared-Transparent MgO:Y₂O₃ Nanocomposite", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 1-8, 2013.
- [9] E. Ekimov, A. Gavriluk, B. Palosz, S. Gierlotka, P. Dluzewski, E. Tatianin, Y. Kluev, A. Naletov and A. Presz, "High-pressure, high-temperature synthesis of SiC-diamond nanocrystalline ceramics", *Applied Physics Letters*, Vol. 77, No. 7, pp. 954-956, 2000.
- [10] K. E. Spear, J.P. Dismukes, *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*, John Wiley & Sons 1994.
- [11] K. Turcheniuk, C. Trecuzzi, C. Deeleepojananan and V. N. Mochalin, "Salt-assisted ultrasonic deaggregation of nanodiamond", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 8, No. 38, pp. 25461-25468, 2016.
- [1] E. V. Yashina, "Preparation and Properties of Polycrystalline ZnS for IR Applications", *Inorganic Materials*, Vol. 39, No. 7, pp. 663-668, 2003.
- [2] D. C. Harris. *Materials for infrared windows and domes properties and*



- transformation", *Nanotechnology*, Vol. 24, No. 20, pp. 205703, 2013.
20. O. A. Williams, "Nanocrystalline diamond", *Diamond and Related Materials*, Vol. 20, No. 625-640, 2011.
- [12] P. Vaziri, M. Navasery, A. Abedini, G. Bahmanrokh, M. Erfani, M.Z. Hussein, E. Saion, N. Soltani, "Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue in the Presence of Photocatalytic ZnS and CdS Nanoparticles", *International Journal of Molecular Sciences*, 13 (2012) 12242-12258.
- [13] A. K. Kole, P. Kumbhakar, "Cubic-to-hexagonal phase transition and optical properties of chemically synthesized ZnS nanocrystals", *Results in Physics*, 2 (2012) 150-155.
- [14] Q. Zou, M. Wang, Y. Li, "Analysis of the nanodiamond particle fabricated by detonation", *Journal of Experimental Nanoscience*, 5 (2010) 319-328.
15. S. Alalhessabi, S. Manafi, E. Borhani, "The Structural and Mechanical Properties of Al-2.5% wt. B4C Met-al Matrix Nano-composite Fabricated by the Mechanical Alloying", *Mechanics of Advanced Composite Structures*, 2 (2015) 39-44.
16. A. K. Mishra, *Sol-gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*, Springer 2017.
17. W. Zhang, T. Lu, N. Wei, Y. Wang, B. Ma, F. Li, Z. Lu and J. Qi, "Assessment of light scattering by pores in Nd:YAG transparent ceramics", *Alloys and Compounds*, Vol. 520, No. 36-41, 2012.
18. O. A. Shenderova, I. I. Vlasov, S. Turner, G. Van Tendeloo, S. B. Orlinskii, A. A. Shiryayev, A. A. Khomich, S. N. Sulyanov, F. Jelezko and J. Wrachtrup, "Nitrogen control in nanodiamond produced by detonation shock-wave-assisted synthesis", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 29, pp. 14014-14024, 2011.
19. J. Cebik, J. K. McDonough, F. Peerally, R. Medrano, I. Neitzel, Y. Gogotsi and S. Osswald, "Raman spectroscopy study of the nanodiamond-to-carbon onion

تأثیر ناخالصی کبالت (Co) بر ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نانو کریستال‌های اکسید روی (ZnO) تهیه شده با روش هم‌رسوبی

مجید فرهمند جو^{۱*}، فرشته اختری^۲، محمد باقر مرامی^۳

^۱ دانشیار گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران
^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی تهران شمال، تهران، ایران
^۳ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، پرند، ایران

* farahmandjou@iauvaramin.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۶ مهر ۱۳۹۷
 پذیرش: ۳ آذر ۱۳۹۷

چکیده:

در این تحقیق نانوذرات خالص ZnO و آلیاژی Co-ZnO با درصدهای ناخالصی ۵٪ و ۱۰٪ کبالت و با پیش ماده‌های جدید سولفات روی و کلرید کبالت در حضور پایدارسازهای NaBH₄ و CTAB با روش هم‌رسوبی ساخته شدند. به منظور تعیین خواص بلوری، اپتیکی و موفولوژیکی از نمونه‌ها آنالیزهای XRD، FTIR، EDX، FESEM و UV-DRS صورت گرفت. نتایج ساختاری XRD نشان داد که نمونه‌های خالص و به همراه ناخالصی دارای ساختار هگزاگونال هستند. همچنین نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که با افزایش ناخالصی Co از اندازه نانوذرات تا ۴۰nm برای حالت ۱۰٪ کاسته می‌شود. نتایج آنالیز FESEM حاکی از یکنواختی نانوذرات می‌باشد، بطوری‌که با افزایش ناخالصی کبالت از میزان یکنواختی آنها کاسته می‌شود. نتایج آنالیز عنصری EDX نشان داد که درصد وزنی Zn برای نمونه‌های ۵٪ و ۱۰٪ بترتیب برابر با ۸۱۱wt% و ۷۹/۲wt% و ۷۴/۴wt% می‌باشد که این کاهش، نشان دهنده ورود ناخالصی کبالت بصورت درون شبکه‌ای و جایگزینی آن با اتم‌های Zn می‌باشد. نتایج آنالیز TEM نشان دادند که نانوذرات با ناخالصی ۵٪ بصورت شبه کروی در اندازه ۵۵nm تشکیل می‌شوند. نتایج آنالیز FTIR حاکی از قله جذب بسیار شدیدی در عدد موج 434cm^{-1} ، متعلق به پیوند ارتعاشی Zn-O و قله جذب ایجاد شده در عدد موج 3433cm^{-1} مربوط به فعالسازی رادیکال‌های OH می‌باشد که با افزودن ناخالصی مقدار جذب آن افزایش می‌یابد و در نتیجه باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در این نمونه می‌شود. آنالیز UV-DRS، نشان داد که گاف نوار انرژی نمونه با افزایش ناخالصی کبالت، از ۳/۱۱eV برای نمونه خالص اکسید روی تا ۲/۸eV در نمونه‌ای با ناخالصی ۱۰٪ بطور چشمگیری کاهش می‌یابد.

کلید واژه:

نانوذرات اکسید روی، ناخالصی کبالت، ساختار کریستالی، هم‌رسوبی، سنتز شیمیایی

۱- مقدمه

در زمینه‌های صنعت و پزشکی پیدا کرده‌اند [۱-۲۲].

نانوذرات اکسید روی (ZnO) یکی از مهمترین نیم‌رساناها

است که در زمینه‌های قطعات اپتیکی، الکترونیکی و

امروزه ساخت نانوذرات اکسید فلزی کاربردهای فراوانی را



پیش‌ماده‌های استات روی و استات کبالت در حضور پایدارساز اتیلن گلیکل با درصدهای متفاوت سنتز کردند و اندازه متوسط نانوذرات را در حدود ۲۲ نانومتر بدست آوردند. آنها بهترین درصد ناخالصی کبالت را ۸ درصد گزارش کردند [۳۳]. در تحقیقی دیگر باسیس و همکاران (۲۰۱۴)، نانوذرات اکسید روی آلانید با اتم‌های کبالت با درصدهای مختلف را با روش سریع احتراق به کمک مایکروویو با پیش‌ماده‌های نیترات روی و سولفات روی و همچنین اوره به عنوان سوخت، نانوذرات در بازه ۱۹ تا ۲۴ نانومتر که گاف نوار انرژی را تا ۲/۸ eV کاهش داد، تولید کردند [۳۴]. اخیراً گروه تحقیقاتی فرهنگدجو و همکاران (۲۰۱۸)، نانوذرات Co-ZnO را با پیش‌ماده‌های نیترات روی و سولفات کبالت با درصدهای متفاوت ۱ تا ۱۰ درصد کبالت [۳۵] و در روشی دیگر با پیش‌ماده‌های نیترات روی و کلرید کبالت با پیش‌ماده‌های متفاوت ۱ تا ۲۵ درصد کبالت در حضور پایدار ساز اتیلن گلیکل و رسوبگر سود با موفقیت با روش هم‌رسوبی سنتز کردند و خواص کریستالی، مورفولوژیکی و اپتیکی آنها را مورد بررسی قرار دادند [۳۶]. روش هم‌رسوبی در مقایسه با سایر روش‌ها دارای سنتز آسان‌تر و از نظر اقتصادی به صرفه‌تر است، مهم‌تر آنکه غلظت پیش‌ماده‌ها، زمان واکنش آنها، دما و همگن بودن محصولات به دقت قابل کنترل است [۳۷]. در این کار تحقیقی نانوذرات خالص ZnO و آلیاژی Co/ZnO با درصدهای مختلف کبالت با پیش‌ماده‌های جدید سولفات روی و کلرید کبالت در حضور پایدارسازهای NaBH_4 و CTAB با روش هم‌رسوبی برای اولین بار ساخته می‌شوند. هدف از انجام این پژوهش، یافتن درصد مناسبی از کبالت

سرامیک‌ها بیشترین کاربردها را به خود اختصاص داده است. اخیراً سنتز نانوذراتی متشکل از اکسیدهای فلزات واسطه، در سال‌های اخیر، علایق زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲۳-۲۵]. به تازگی نانوذرات ZnO توسط گروه ما با روش‌های شیمیایی در آزمایشگاه ساخته شده‌اند [۲۶ و ۲۷]. تحقیقات نشان می‌دهند که آلیاژ اکسید روی با فلزات واسطه مورد توجه بیشتری قرار گرفته است، زیرا توسعه و بهبود ویژگی‌های الکتریکی، اپتیکی، ترموالکتریکی و مغناطیسی بخصوص خاصیت فرومغناطیسی آنها در دمای اتاق زمینه‌ی کاربری آنها را در آشکارسازها، سنسورهای با حساسیت بالا، تجهیزات اپتیکی و سلول‌های خورشیدی، مهیاتر می‌کند. اکسید روی یک نیم‌رسانای گروه II-VI با ساختار کریستالی هگزاگونال ورتزایت و باند گاف پهن و مستقیم 3.37 eV با انرژی بستگی اکسایتونی 60 MeV در دمای اتاق است. گزارشات متعددی در زمینه ی دوپ فلزاتی از قبیل Ni, Fe, Co, Mn درون ZnO منتشر شده است [۲۸-۳۰]. از بین فلزات واسطه کبالت کاندید بهتری برای آلیاژ با این نانوذرات است، چرا که شعاع یونی Co^{2+} بسیار نزدیک به شعاع یونی Zn^{2+} است که باعث می‌شود یون‌های دوپ شده درون ماتریس میزبان به طور همگن جایگزین شوند، بدون آنکه ساختار کریستالی آن را تغییر دهد و یا فازهای ثانویه یا ساختار خوشه‌ای تشکیل دهند. همچنین با افزودن Co به درون ساختار ZnO، خواص اپتیکی، مغناطیسی و همچنین فتوکاتالیستی بهبود می‌یابد. روش‌های متعددی برای ساخت این نانوذرات از قبیل هم‌رسوبی، سل ژل، هیدروترمال و ... گزارش شده است [۳۱ و ۳۲]. در تحقیقی، نائم و همکاران (۲۰۰۶)، نانوذرات Co:ZnO را با



طیف بازتاب/عبور پخشی (DRS) منتشر شده توسط دستگاه اندازه‌گیری اسپکترومتر Avantes مدل Avaspec-2048-TEC با AvaLamp DH-S Setup انجام شد. اندازه‌گیری طیف عبور نوری در ناحیه طیفی مادون قرمز (FTIR) توسط دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مدل Spectrum RX I ساخت شرکت PerkinElmer ایالات متحده آمریکا به ثبت رسید. همچنین برای بررسی ساختار میکروسکوپی و یکنواختی نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) با دستگاه MIRA3 شرکت TE-SCAN استفاده شده است.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱A نتایج آنالیز XRD نمونه‌های خالص و نمونه‌های ۵٪ و ۱۰٪ ناخالصی Co را نشان می‌دهد. نمونه‌ها در دمای ۶۰۰°C برای مدت ۴ ساعت گرمادهی شدند. قله‌های بوجود آمده نشانگر ساختار هگزاگونال ZnO در نمونه‌ها می‌باشند. هیچ اثری از قله‌های ناخالصی ZnO در طیف اشعه X دیده نمی‌شود که این حاکی از نفوذ یون‌های Co در ماتریس ZnO می‌باشد. اندازه نانوکریستال‌ها با استفاده از رابطه شرر بدست می‌آید [۳۸]. نتایج منحنی B، حاکی از آن است که با افزایش ناخالصی Co اندازه نانوکریستال‌ها از ۶۲nm برای نمونه‌ی ZnO خالص به ۵۷nm و ۴۰nm بترتیب برای نمونه‌ها با ناخالصی‌های ۵٪ و ۱۰٪ کاهش می‌یابد. علت کاهش اندازه ذرات با افزایش ناخالصی Co، این است که چون شعاع یونی Co^{+2} ($0.58A^{\circ}$) از شعاع یونی Zn^{+2} ($0.6A^{\circ}$) کمتر است، یون اتم‌های Co در ماتریس Zn

است که بدون تغییر در ساختار بلوری اکسید روی، با کاهش اندازه نانوکریستال‌ها، باعث کاهش در گاف نواری و بهبود خواص اپتوالکترونیکی شود. همچنین تاثیر این دو نوع پایدارساز بر خواص مورفولوژیکی، بلوری و اندازه کریستالی آنها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

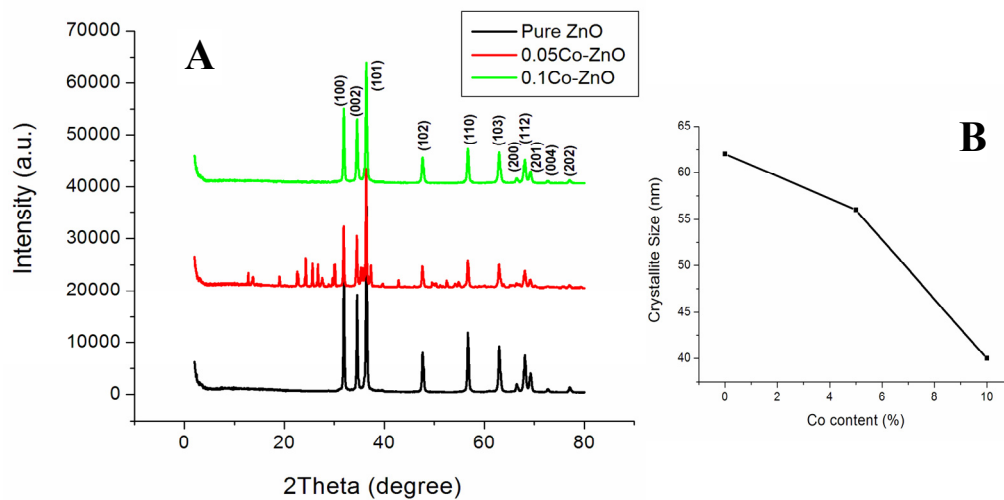
۲- فعالیت‌های تجربی

نانوذرات ZnO خالص و آلیاژی Co-doped ZnO با روش هم‌رسوبی ساخته شدند. برای ساخت نمونه خالص ابتدا، پیش ماده‌های سولفات روی و کلرید کبالت را در ۵۰ml آب خالص بصورت ۱ مولار توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق حل شدند. پس از گذشت ۱۰ دقیقه، پایدارسازهای $NaBH_4$ و CTAB بصورت محلول در آب حل شدند و دمای محلول تا ۸۰°C افزایش داده شد و اجازه داده شد تا محلول به طور کامل خشک شود. پس از آن به منظور حذف ناخالصی‌ها، پودر نمونه‌های حاصل را چندین بار با آب و اتانول شستشو داده و در نهایت در آن در دمای ۱۰۰°C خشک شدند. برای ساخت نمونه ناخالص درصدهای مولی ۵٪ و ۱۰٪ از کبالت را به محلول روی اضافه کرده و مشابه روش ساخت نمونه خالص، پس از خالص‌سازی و خشک شدن نمونه‌های پودری در دمای ۶۰۰°C برای مدت ۴ ساعت تحت عملیات گرمایی قرار گرفتند. برای مطالعه نمونه‌ها، خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژیکی نانوذرات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. الگوهای XRD با استفاده از یک دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل X'Pert PRO MPD PANalytical Compan کشور هلند، با تابش $K\alpha$ مس (Cu) ثبت شد. اندازه‌گیری



سمت زوایای کمتر میل کرده‌اند و طبق رابطه پراش فاصله بین صفحات افزایش یافته است. همچنین با افزایش ناخالصی Co، ثابت‌های شبکه و همچنین حجم سلول واحد افزایش یافته که نشانگر ورود ناخالصی کبالت به درون شبکه‌ای و یا بین صفحه‌ای اکسید روی می‌باشد.

جایگزین شده و باعث کاهش اندازه نانوذرات می‌شود [۲۷]. همچنین در جدول ۱، اطلاعات پارامترهای شبکه و فاصله بین صفحات و زوایای پراش اشعه ایکس صفحات بلوری برای نمونه خالص و نمونه با درصدهای مختلف ناخالصی کبالت آورده شده است. همانطوریکه از جدول ۱ مشخص است، برای نمونه‌های ناخالص، زوایای پراش اشعه ایکس به



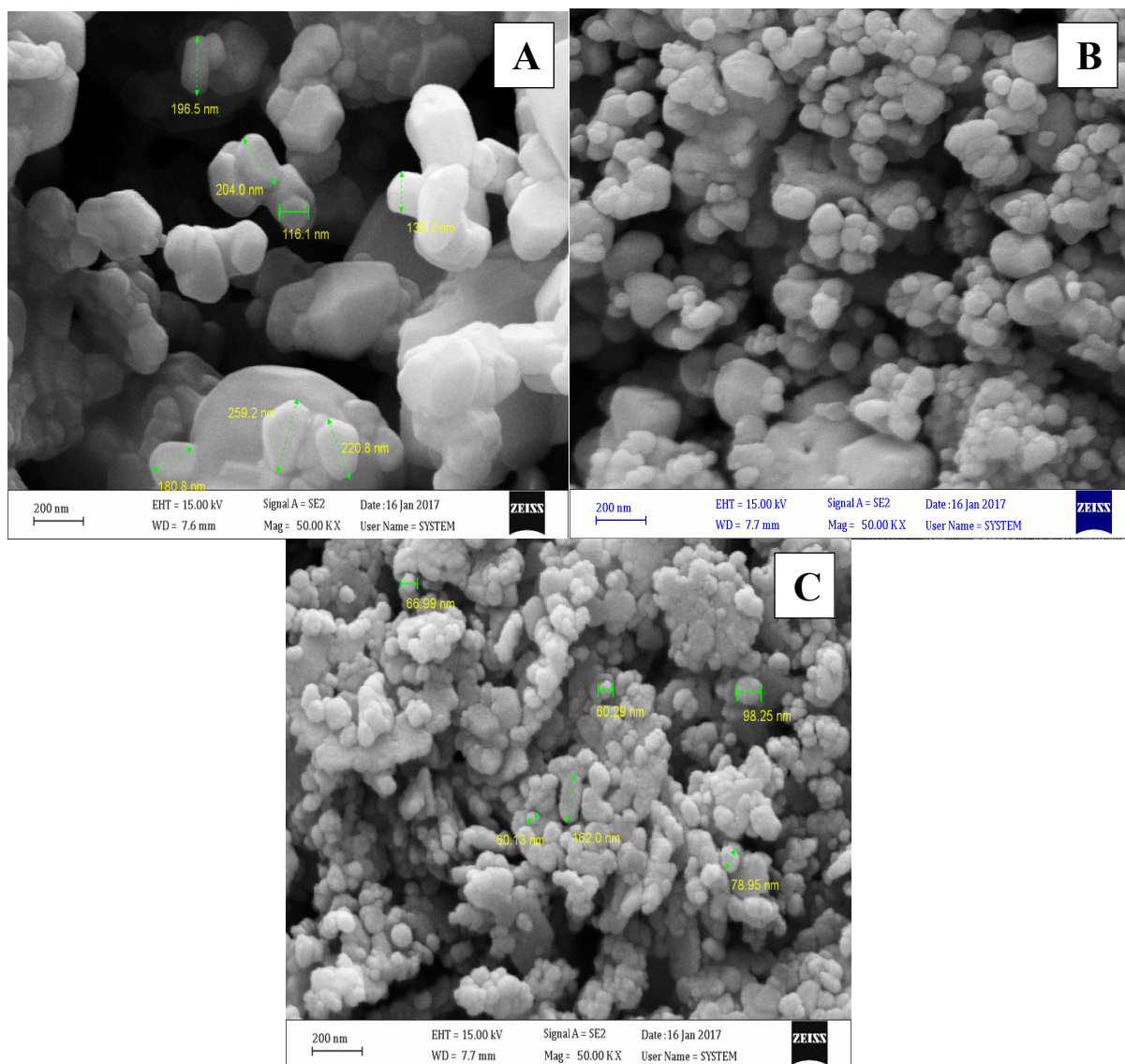
شکل ۱- الگوهای XRD مربوط به ZnO خالص و به همراه ناخالصی (B) تغییرات اندازه ذره با درصد ناخالصی Co

جدول ۱- زوایای پراش اشعه ایکس صفحات بلوری، فاصله بین صفحات و پارامترهای شبکه نمونه خالص و به همراه ناخالصی

$V(\text{\AA}^3)$	$c(\text{\AA})$	$a=b(\text{\AA})$	$d(100)$ (\AA)	$2\theta(100)$ ($^\circ$)	$d(002)$ (\AA)	$2\theta(002)$ ($^\circ$)	$d(101)$ (\AA)	$2\theta(101)$ ($^\circ$)	درصد ناخالصی کبالت
۴۷/۰۷۴۹	۵/۱۸۷۲	۳/۲۳۷۲	۲/۸۰۳۰۵	۳۱/۹۰۱۱	۲/۵۹۳۲۸	۳۴/۵۵۹	۲/۴۶۷۲	۳۶/۳۸۴	۰٪
۴۹/۰۸۷۱	۵/۱۹۴۳۷	۳/۳۰۳۳۸	۲/۸۰۸۷۲	۳۱/۸۴۵	۲/۵۹۷۱۸	۳۴/۵۰۶	۲/۴۷۱۱۶	۳۶/۳۲۵	۵٪
۴۸/۹۳۴۲	۵/۱۸۹۳۰	۳/۲۹۹۸۴	۲/۸۰۴۸۲	۳۱/۸۸۰	۲/۵۹۴۵۲	۳۴/۵۴۱	۲/۴۶۸۷۰	۳۶/۳۶۲	۱۰٪

بیشتری برای نزدیک شدن به یکدیگر پیدا می‌کنند و این منجر به کلوخه‌ای شدن آنها می‌شود. اندازه میانگین محاسبه شده برای نانوذرات خالص ۶۲nm و برای نانوذرات ناخالص ۵٪ و ۱۰٪ بترتیب برابر با ۵۶nm و ۳۹nm اندازه‌گیری شد که در توافق با گزارشات XRD می‌باشد.

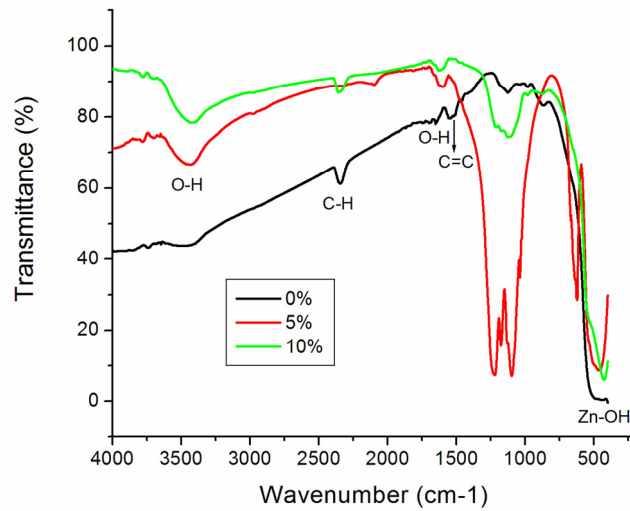
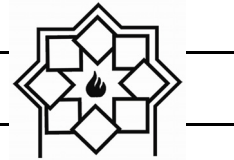
شکل ۲، مورفولوژی سطح و تصاویر FESEM نانوذرات خالص ZnO و ناخالص Co-ZnO با ناخالصی‌های ۵٪ و ۱۰٪ را نشان می‌دهد. همان گونه که از شکل مشخص است با اضافه کردن کبالت، اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد. در حقیقت با کاهش اندازه، نیروهای بین اتمی و مولکولی و نیروی جاذبه افزایش می‌یابند و بنابراین نانوذرات تمایل



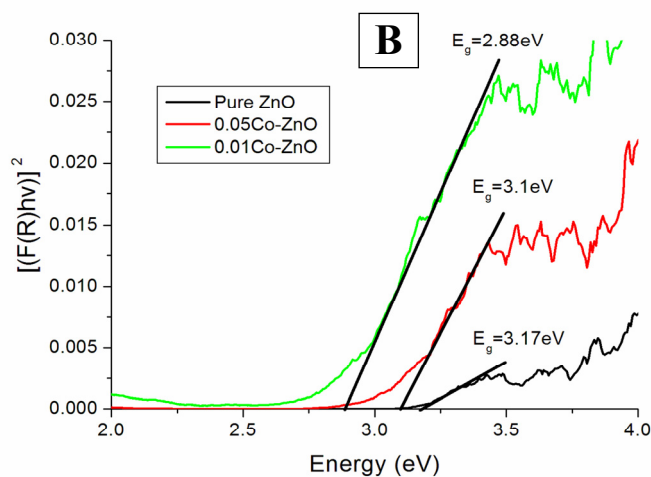
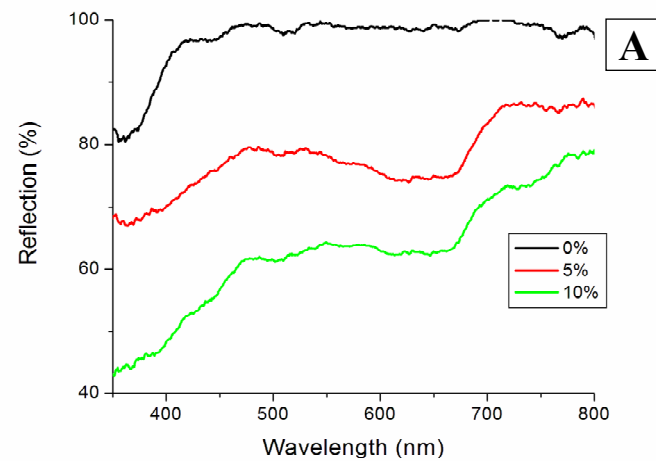
شکل ۲- تصاویر FESEM نانوذرات ZnO (A) خالص، (B) ناخالصی کبالت ۵٪ و (C) ناخالصی کبالت ۱۰٪.

می باشد، بطوری که برای نمونه های خالص، ۵٪ و ۱۰٪، این قله جذب بترتیب در عدد موج های ۴۳۴، ۴۶۳ و 427 cm^{-1} ظاهر می شوند. همانگونه که از شکل مشخص است در محدوده $3497-3424 \text{ cm}^{-1}$ ، با افزایش ناخالصی Co مقدار جذب OH افزایش می یابد که حاکی از فعال شدن رادیکال های OH و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می باشد.

برای تعیین گروه های عاملی و پیوندهای ارتعاشی نمونه از آنالیز طیف عبوری مادون قرمز FTIR استفاده شد. شکل ۳، میزان عبور از نمونه ناخالص بر حسب عدد موج را نشان می دهد. مطابق شکل قله های ایجاد شده در عدد موج های 3434 cm^{-1} و 3424 cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی O-H گروه الکل می باشد. قله جذب بسیار شدیدی در محدوده عدد موج $537-434 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه Zn-OH



شکل ۳- طیف مادون قرمز (FTIR) نمونه‌های نانوذرات خالص و ناخالص

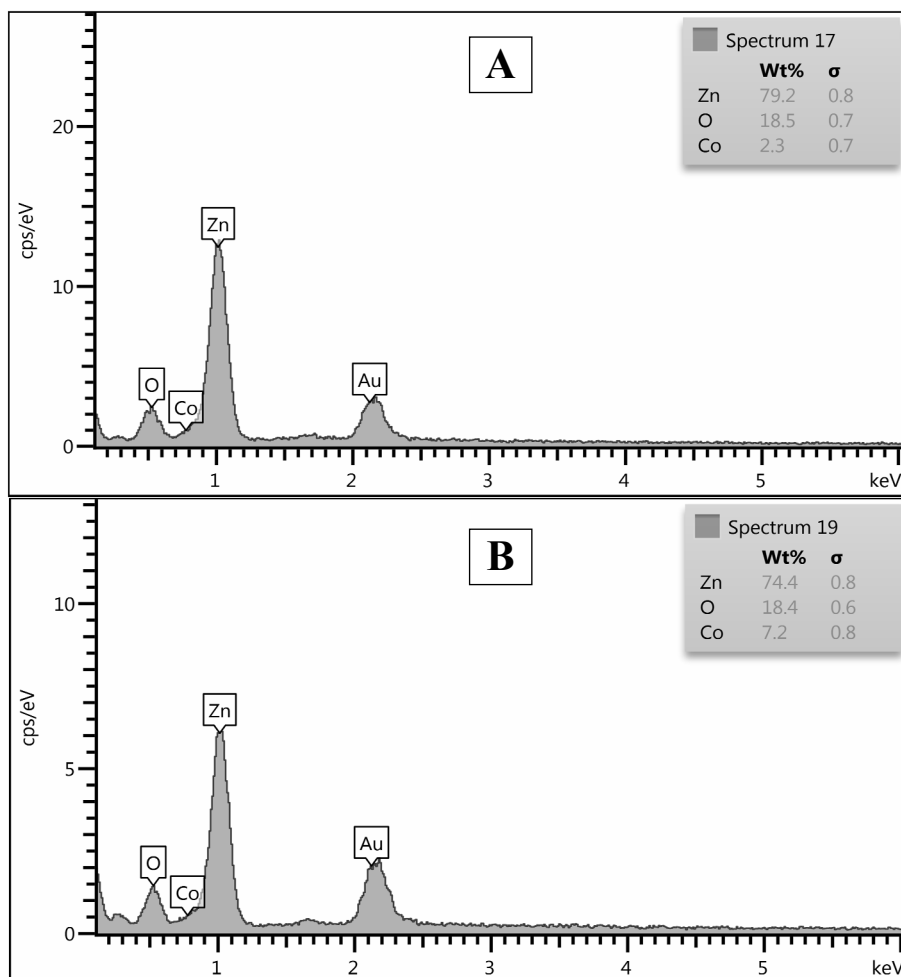


شکل ۴- (A) منحنی بازتاب نمونه با درصد‌های مختلف ناخالصی Co (B) منحنی تائوک نمونه‌های ZnO خالص و ناخالصی



در نمونه را بدست می‌دهد [۳۹ و ۴۰]. مطابق شکل ۴B، نتایج نشان می‌دهند که با اضافه نمودن ناخالصی کبالت، گاف نواری انرژی کاهش می‌یابد، به طوری که برای نمونه‌ی خالص گاف نواری $3/17\text{eV}$ و برای نمونه‌ها با ناخالصی ۵٪ و ۲/۸۸ eV و $3/1\text{eV}$ به ترتیب بترتیب کاهش می‌یابد. عواملی نظیر نقص شبکه و تغییر در پارامترهای شبکه در اندازه گاف انرژی موثر است. همچنین محققان گزارش کرده‌اند که کاهش گاف نواری در نتیجه تبادل sp-d بین الکترون‌های نواری در ZnO و الکترون‌های d نوار ناخالصی Co^{2+} می‌باشد [۳۹].

شکل ۴A طیف انعکاسی UV-DRS برای نمونه‌های خالص و ناخالص را نشان می‌دهد. همانگونه که از شکل مشخص است، با افزایش ناخالصی، طول موج جذب λ_{edge} به سمت طول موج‌های بیشتر میل می‌کند که حاکی از ایجاد انتقال قرمز (red-shift) و کاهش گاف نواری در نمونه می‌باشد. به منظور محاسبه گاف نواری نمونه‌ها، منحنی تائوک $(F(R)h\nu)^{1/2}$ برحسب انرژی فوتون $E(h\nu)$ رسم می‌شود که $F(R)$ تابع کوبلکا-مونک نامیده می‌شود و بصورت $[(1-R)^2/2R]$ تعریف می‌شود. بیشترین شیب خط مماس بر منحنی و محل تلاقی آن با محور انرژی، میزان گاف نواری

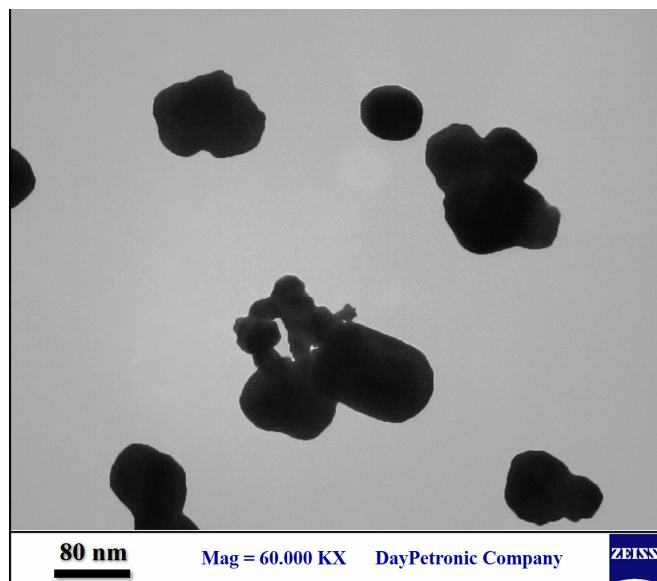


شکل ۵- آنالیز عنصری EDX نانوذرات ZnO با ناخالصی‌های (A) ۵٪ و (B) ۱۰٪



برای تعیین اندازه دقیق و شکل ظاهری نانوذرات از آنالیز TEM استفاده شد. همانگونه که از شکل ۶ مشخص است نانوذرات با درصد ناخالصی کبالت ۵٪، بصورت کلوخه‌ای تشکیل شده‌اند که این ناشی از حذف پایدارسازها پس از گرمادهی در دمای 600°C می‌باشد. درحقیقت با حذف پایدارسازها، نیروی جاذبه بین اتمی نانوذرات افزایش یافته و باعث کلوخه‌ای شدن آنها می‌شود. همچنین مغناطیسی بودن نمونه نزدیک شدن نانوذرات به یکدیگر را شدت می‌بخشد. اندازه میانگین آنها 55nm اندازه‌گیری می‌شود که در تطابق با اندازه‌گیری‌های انجام شده با آنالیز XRD می‌باشد.

به منظور تعیین درصد عنصری نمونه، آنالیز EDX انجام شد. شکل ۵، آنالیز EDX نمونه‌های ناخالص ۳ و ۱۰٪ را نشان می‌دهد. همانگونه که از شکل مشخص است، بجز اتم‌های Zn و Co و O عنصر دیگری وجود ندارد، که حاکی از خلوص نمونه می‌باشد. همچنین درصد وزنی کبالت برای نمونه‌های ۵٪ و ۱۰٪ بترتیب برابر با $2/3\text{ wt}\%$ و $7/2\text{ wt}\%$ می‌باشد که بدلیل آنالیز سطحی، کمتر از مقدار درصد مولی است. همچنین درصد وزنی Zn برای نمونه‌های ۰٪، ۵٪ و ۱۰٪ بترتیب برابر با $1\text{ wt}\%$ ، $79/2\text{ wt}\%$ و $74/4\text{ wt}\%$ می‌باشد که این کاهش، نشان دهنده ورود ناخالصی کبالت بصورت درون شبکه‌ای و جایگزینی آن با اتم‌های Zn می‌باشد.



شکل ۶- تصویر TEM نانوذرات ZnO با ناخالصی ۵٪

داد که ساختار نمونه بصورت هگزاگونال می‌باشد و با افزودن ناخالصی کبالت ساختار نمونه بدون تغییر ماند و نفوذ اتم‌های Co^{2+} درون ماتریس ZnO باعث شد تا اندازه آنها کاهش یابد. همچنین نتایج آنالیز TEM نشان داد که

۴- نتیجه‌گیری

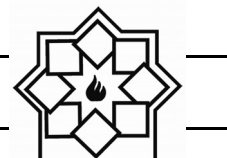
نانوذرات اکسید روی ZnO خالص و آلیاژی Co-ZnO با ناخالصی‌های متفاوت با روش هم‌رسوبی با پیش ماده‌های جدید با موفقیت ساخته شدند. نتایج ساختاری XRD نشان



- nanoparticles through phase transition,” Iranian Journal of Physics Research, vol. 16, pp. 1-5, 2016.
- [6] M. Farahmandjou, and P. Khalili, “Morphology Study of anatase nano-TiO₂ for Self-cleaning Coating,” International of Journal of Fundamental Physical Sciences, vol. 3, pp. 54-56, 2013.
- [7] M. Farahmandjou, and M. Ramazani, “Fabrication and Characterization of Rutile TiO₂ Nanocrystals by Water Soluble Precursor,” Physical Chemistry Research, vol. 3, pp. 293-298, 2015.
- [8] S. Shadrokh, M. Farahmandjou, and T.P. Firozabadi, “Fabrication and Characterization of Nanoporous Co Oxide (Co₃O₄) Prepared by Simple Sol-gel Synthesis,” Physical Chemistry Research, pp. 4, pp. 153-160, 2016.
- [9] M. Farahmandjou, S. Honarbakhsha and S. Behrouziniab, “PVP-Assisted Synthesis of Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) Nanorods,” Physical Chemistry Research, vol. 4, pp. 655-662, 2016.
- [10] M. Dastpak, M. Farahmandjou, and T.P. Firoozabadi, “Synthesis and Preparation of Magnetic Fe-Doped CeO₂ Nanoparticles Prepared by Simple Sol-Gel Method,” Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, vol. 29, pp. 2925-2929, 2016.
- [11] M. Farahmandjou, “Synthesis of ITO Nanoparticles Prepared by Degradation of Sulfide Method,” Chinese Physics Letter, vol. 29, pp. 077306-077309, 2012.
- [12] M. Farahmandjou and N. Golabiyani, “Synthesis and characterization of Alumina (Al₂O₃) nanoparticles prepared by simple sol-gel method,” International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials, vol. 5, pp. 73-77, 2016.
- [13] M. Farahmandjou, “Synthesis and Structural Study of L₁₀-FePt nanoparticles,” Turkish. Journal of Engineering and Environmental Sciences, vol. 34, pp. 265-270, 2014.
- [14] B. Khoshnevisan, M.B. Marami and M. Farahmandjou, “Fe³⁺-Doped نانوذرات با ناخالصی ۵٪ بصورت شبه کروی در اندازه ۵۵nm تشکیل می‌شوند. نتایج آنالیز FTIR نشان داد که قله جذب ایجاد شده در عدد موج ۳۴۳۴cm⁻¹ مربوط به فعالسازی رادیکال‌های OH می‌باشد که با افزودن ناخالصی مقدار جذب آن افزایش می‌یابد. در نهایت، آنالیز ایتیکی UV-DRS، نشان داد که طول موج جذب با وجود ناخالصی کبالت افزایش می‌یابد که منجر به ایجاد انتقال قرمز و کاهش گاف نواری تا ۲/۸۸eV در نمونه با ناخالصی ۱۰٪ شد که نسبت به نمونه‌های مشابه دارای کاهش بیشتری در گاف نوار انرژی می‌باشد. بهبود خواص ایتیکی نمونه‌های ساخته شده با این روش، این امکان را فراهم می‌سازد تا از آنها در ساخت ادوات ایتیکی و قطعات نیم‌رسانا استفاده شود.

مراجع

- [1] S. Jurablu, M. Farahmandjou, and T.P. Firoozabadi, “Multiple-layered structure of obelisk-shaped crystalline nano-ZnO prepared by sol-gel route,” Journal of Theoretical and Applied Physics, vol. 9, pp. 261-266, 2015.
- [2] M. Farahmandjou, and F. Soflaee, “Polymer-Mediated Synthesis of Iron Oxide (Fe₂O₃) Nanorods,” Chinese Journal of Physics, vol. 53, pp. 080801-080809, 2015.
- [3] M. Farahmandjou and F. Soflaee, “Synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles by simple co-precipitation method,” Physical Chemistry Research, vol. 3, pp. 193-198, 2015.
- [4] M. Zarinkamar and M. Farahmandjou and T.P. Firoozabadi, “Diethylene Glycol-Mediated Synthesis of Nano-Sized Ceria (CeO₂) Catalyst,” Journal of Nanostructures, vol. 6, pp. 114-118, 2016.
- [5] M. Farahmandjou, “Magnetocrystalline properties of Iron-Platinum (L₁₀-FePt)



- [22] S. Jurablu, M. Farahmandjou, and T.P. Firoozabadi, "Multiple-layered structure of obelisk-shaped crystalline nano-ZnO prepared by sol-gel route," *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 9, pp. 261-266, 2015.
- [23] S. Doke, K. Sonawane, A. Banerjee and S. Mahamuni, "Evidence of various stabilizing mechanisms in ferromagnetic Co doped ZnO nanocrystals," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 729, pp. 947-954, 2017.
- [24] E. Abdeltwab, and F.A. Taher, "Polar and nonpolar self-assembled Codoped ZnO thin films: structural and magnetic study," *Thin Solid Films*, vol. 636, pp. 200-206, 2017.
- [25] S. Jurablu, M. Farahmandjou and T.P. Firoozabadi, "Multiple-layered structure of obelisk-shaped crystalline nano-ZnO prepared by solgel route," *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 9, pp. 261-266, 2015.
- [26] S. Jurablu, M. Farahmandjou and T.P. Firoozabadi, "Sol-Gel Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles: Study of Structural and Optical Properties," *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, vol. 26, pp. 281-285, 2015.
- [27] Z.H. Wu, H.Q. Xie and Y.B. Zhai, "Preparation and thermoelectric properties of Co-doped ZnO synthesized by sol-gel," *Journal of Nano Nanotechnology*, vol. 15, pp. 3147-3150, 2015.
- [28] D. Sharma, and R. Jha, "Structural and optical properties of Co-doped ZnO nano-ampoules synthesized by co-precipitation method," *Material Letters*, vol. 190, pp. 9-12, 2017.
- [29] V. Strelchuk, O. Kolomys and S. Rarata, "Raman submicron spatial mapping of individual Mn-doped ZnO nanorods," *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, pp. 351-356, 2017.
- [30] J. Chauhan, N. Shrivastav, A. Dugaya, D. Pandey and J. Nanomed, "Synthesis and characterization of Ni and Cu doped Anatase TiO₂ Study Prepared by New Sol-Gel Precursors. *Chinese Physics Letters*, vol. 35, pp. 027501-027505, 2018.
- [15] M.B. Marami, B. Khoshnevisan and M. Farahmandjou, "Solgel Synthesis of Fe-doped TiO₂ Nanocrystals," *Journal of electronic Materials*, vol. 47, pp. 3741-3749, 2018.
- [16] Jafari, S. Khademi, M. Farahmandjou, "Nano-crystalline Ce-doped TiO₂ Powders: Sol-gel Synthesis and Optoelectronic Properties," *Material Research Express*, vol. 5, pp. 095008-095017, 2018.
- [17] M. Farahmandjou, S. Honarbakhsh, and S. Behrouzinia, "FeCo Nanorods Preparation Using New Chemical Synthesis," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, pp. 4147-4152, 2018.
- [18] M. Farahmandjou, and P. Khalili, "Study of Nano SiO₂/TiO₂ Superhydrophobic Self-Cleaning Surface Produced by Sol-Gel," *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 7, pp. 462-465, 2013.
- [19] M. Farahmandjou, and M. Dastpak, "Fe-Loaded CeO₂ Nanosized Prepared by Simple Co-Precipitation Route," *Physical Chemistry Research*, vol. 6, pp. 713-720, 2018.
- [20] M. Farahamndjou, "The study of electro-optical properties of nanocomposite ITO thin films prepared by e-beam evaporation," *Revista Mexica de Física*, vol. 59, pp. 205-207, 2013.
- [21] Khodadadi, M. Farahmandjou and M. Yaghoubi, "Investigation on synthesis and characterization of Fe-doped Al₂O₃ nanocrystals by new sol-gel precursors," *Material Research Express*, vol. 6, pp. 025029-025038, 2019.



- "Synthesis and characterization of pure and doped ZnO nanoparticles," *Journal of Optoelectronic and Advanced Materials*, vol. 12, pp. 257-261, 2010.
- [38] P. Scherrer, "Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften," *Gottingen. Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 2, pp. 98-100, 1918.
- [39] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr A*, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [40] M. Farahmandjou and N. Golabiyar, "Solution combustion preparation of nano-Al₂O₃: synthesis and characterization", *Transp. Phenom. Nano. Micro. Scales*, vol. 3, pp. 100-105, 2015.
- ZnO," *Nanotechnology*, vol. 8, pp. 1000429-1000436, 2017.
- [31] M.F. Khouzani, Z. Fereshteh, M.R. Loghman-Estarki, and R.S. Razavi, "Different morphologies of ZnO nanostructures via polymeric complex sol-gel method: synthesis and characterization," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 64, pp.193-199, 2012.
- [32] S. A. Ansari, A. Nisar, B. Fatma, W. Khan, and A.H. Naqvi, "Investigation on structural, optical and dielectric properties of Co doped ZnO nanoparticles synthesized by gel-combustion route," *Material Science Engineering B*, vol. 177, pp. 428-435, 2012.
- [33] M. Naeem, S.K. Hasanain, M. Kobayashi, Y. Ishida, A. Fujimori, S. Buzby and S.I. Shah, "Effect of reducing atmosphere on the magnetism of Zn_{1-x}Co_xO (0 ≤ x ≤ 0.10) nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 2675-2680, 2016.
- [34] N. M. Basith, J. Judith Vijaya, L. John Kennedy, M. Bououdina, S. Jenefar, and V. Kaviyaran, "Co-Doped ZnO Nanoparticles: Structural, Morphological, Optical, Magnetic and Antibacterial Studies", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 30, pp. 1108-1117, 2014.
- [35] F. Akhtari, S. Zorriasatein, M. Farahmandjou, and S.M. Elahi, "Structural, optical, thermoelectrical, and magnetic study of Zn_{1-x}Co_xO (0 ≤ x ≤ 0.10) nanocrystals," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 15, pp. 723-733, 2018.
- [36] F. Akhtari, S. Zorriasatein, M. Farahmandjou, and S.M. Elahi, "Synthesis and optical properties of Co²⁺-doped ZnO Network prepared by new precursors," *Material Research Express*, vol. 5, pp. 065015-065024, 2018.
- [37] S. B. Rana, P. Slngh, A. K. Sharma, and H. A. W. Carbonari, Dogra AR,

بررسی خواص باکتری کشی آلیاژ نانوکریستالی مس - قلع تولید شده از مواد اولیه اکسیدی و فلزی به روش آلیاژسازی مکانیکی

محمد رضایت^۱، محمد تلافی نوغانی^{۲*}، مرتضی ثقفی یزدی^۲، رضا احمدی^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

^۲ استادیار گروه مواد و متالورژی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

* noghani@eng.ikiu.ac.ir

چکیده:

هدف از انجام این پژوهش تولید آلیاژ مس-قلع به روش آلیاژسازی مکانیکی و بهبود حد حلالیت مس و قلع و در نهایت بررسی خاصیت ضدباکتری آلیاژ تولید شده می‌باشد. تولید این آلیاژ بوسیله آسیاب سیاره‌ای و گلوله‌هایی از جنس آلیاژهای نیکل - کروم (۸۰ درصد نیکل و ۲۰ درصد کروم) با ۳۵ و ۵۰ و ۸۳ درصد مس انجام شده و خاصیت باکتری کشی توسط دستگاه آزمون چگالی نوری بررسی شد. نتایج نشانگر این بود که با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی حد حلالیت از ۱۱ درصد به ۲۲ درصد افزایش می‌یابد و افزایش درصد مس در آلیاژ تولید شده خاصیت ضدباکتری آلیاژ تولید شده را افزایش می‌دهد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۷ شهریور ۱۳۹۷

پذیرش: ۶ آذر ۱۳۹۷

کلید واژه:

آسیابکاری مکانیکی، آلیاژ مس-قلع، نانوکریستالی

۱- مقدمه

امروزه آلیاژسازی مکانیکی به روشی متداول جهت ساخت گستره وسیعی از نانوذرات تبدیل شده است. از جمله مزایای این روش می‌توان به سهولت فرآیند تولید، همراه با تعداد پایین مراحل عملیاتی، عدم استفاده از مواد پایدار کننده و حلال‌های گران‌قیمت، امکان تولید مقدار زیاد محصول و رعایت مسائل زیست محیطی به علاوه اینکه با استفاده از این روش حد حلالیت نسبت به روش ریختگی تا دو برابر افزایش می‌یابد، اشاره نمود [۱]. این ویژگی‌ها باعث شده تا

آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی ممتاز مورد توجه قرار گیرد. تحقیقات و مطالعات بسیاری همواره جهت تولید مواد با خواص و کارایی مطلوب‌تر در حال انجام است. به همین دلیل تقاضای روزافزون، جهت دستیابی به مواد سبک‌تر، مستحکم‌تر، سخت‌تر و دارای خواص ویژه در دمای بالاتر؛ منجر به ارائه و طراحی موادی با قابلیت‌های ویژه شده است. در این بین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، که یکی از روش‌های تولید مواد پیشرفته می‌باشد، توجه تعداد زیادی از محققین را به خود جلب نموده است. آلیاژسازی مکانیکی یکی از روش‌های فرآوری است که امکان تولید مواد همگن



از مخلوط پودری اولیه را فراهم می‌کند. در سال ۱۹۶۶ جان بنجامینو همکارانش در آزمایشگاه تحقیقاتی پائول دی مریکادر کمپانی بین المللی نیکل^۱ این فرآیند را معرفی نمودند. این روش نتیجه تحقیقات طولانی مدتی بود که به منظور تولید سوپر آلیاژ پایه نیکل مورد استفاده در توربین گازی انجام می‌گرفت [۲].

عملیات آسیاکاری به عنوان فرآیند مقدماتی آلیاژسازی مکانیکی به شکستن و خردایش مواد درشت به ابعاد ریز اطلاق می‌شود. بیش از چهار دهه است که از آسیای گلوله‌ای به عنوان روشی استاندارد به منظور کاهش ابعاد ذرات در زمینه‌های کانه‌آرایی و متالورژی پودر استفاده شده است. این در حالی است که امروزه از روش آسیاکاری جهت اهداف مهم‌تری یعنی تهیه مواد با خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب‌تر و در واقع مواد جدید مهندسی استفاده می‌شود. بر همین اساس عبارت آلیاژسازی مکانیکی روز به روز در متالورژی و علم مواد رایج‌تر شده است. به طور کلی آلیاژسازی مکانیکی نوعی فرآیند آسیاکاری است که در آن مخلوط پودری تحت تاثیر برخوردهای پرنرژی بین اجزای آسیا (گلوله‌ها و محفظه) قرار می‌گیرد. این فرآیند به طور معمول در اتمسفر خنثی انجام شده و برای تهیه پودرهای فلزی و سرامیکی در حالت جامد استفاده می‌شود. جوش سرد و شکست دو پدیده عمده در آلیاژسازی مکانیکی هستند. فرآیند آلیاژسازی تنها تا زمانی ادامه می‌یابد که نرخ جوش خوردن با شکست در تعادل باشد. از آنجا که این فرآیند در حالت جامد انجام می‌شود، امکان تولید آلیاژهای جدید از مخلوط مواد اولیه با نقطه ذوب پایین و بالا را

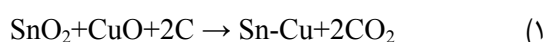
فراهم نموده است. هر چند که معمولاً مواد اولیه مورد استفاده در آلیاژسازی مکانیکی بایستی حداقل دارای یک جزء فلزی نرم به عنوان زمینه و یا عامل پیوند دهنده سایر اجزاء با یکدیگر باشد، اما بسیاری از بررسی‌ها نشان داده است که قابلیت تشکیل محلول جامد از فلزات ترد و همچنین ترکیبات بین‌فلزی و آلیاژهای غیر بلوری با آلیاژسازی مکانیکی وجود دارد [۱، ۲]. سوپر آلیاژهای سخت شده با ذرات اکسیدی پایه نیکل و ترکیبات بین فلزی مورد استفاده در کاربرد های دما بالا از قبیل Ni-Al و Ti-Al از مهمترین مواد صنعتی تولید شده به این روش است [۳].

از جمله سایر کاربردهای مهم این روش تهیه آلیاژهای جدیدی است که بر اساس دیگرام تعادلی در یکدیگر انحلال ناپذیر بوده و یا حد حلالیت پایینی دارند و نیاز به روش‌های غیر تعادلی جهت تولید آلیاژ از جمله روش آلیاژ سازی مکانیکی است. در حقیقت با استفاده از آسیاکاری مکانیکی می‌توان حد حلالیت را در آلیاژ مس-قلع افزایش داد. تولید آلیاژ مس-قلع به روش ریختگی می‌تواند بعنوان یک روش مقرون به صرفه ارایه شود، ولی هرگز نمی‌توان با این روش اقدام به تولید آلیاژی با ساختار نانوکریستالی نمود و تولید این آلیاژ مستلزم استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی است. هنگام تولید آلیاژ به کمک روش ریختگی حد حلالیت قلع در مس از ۱۰ درصد تجاوز نمی‌کند که با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی این مقدار به حدود ۲۲ درصد افزایش خواهد یافت. با استفاده از پارامترهای اصلی فرایند آسیاکاری مکانیکی از قبیل سرعت، زمان و دمای آسیاکاری، نسبت گلوله به پودر و بهبود این پارامترها

¹ INCO= International Nickel Company



احیا به دست آمد. ترتیب همین مراحل برای آلیاژهایی با ۳۵ و ۵۰ و ۸۳ درصد مس انجام شد که در تمام این آلیاژها نیاز به عملیات حرارتی در کوره تیوبی بود. پس از عملیات حرارتی از نمونه‌ها آزمون پراش پرتوی ایکس و تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی (SEM) صورت گرفت سپس آزمون ضدباکتری چگالی نوری انجام شد که نتایج آن گزارش شده است.



ب- آسیاکاری پودرهای فلزی مس و قلع

پودرهای مس و قلع فلزی با خلوص ۹۹/۹۹ درصد تهیه شدند و آسیاکاری در محفظه‌ای از جنس فولاد سخت پر کروم با سرعت آسیاکاری ۱۲۰ دور در دقیقه و در مدت زمان‌های ۱۰ دقیقه و ۲ و ۵ و ۱۰ و ۱۵ و ۳۰ ساعت انجام شد سپس از نمونه‌های تولید شده آزمون پراش پرتوی ایکس به عمل آمد که نتایج آن گزارش شد. و نتایج با نمونه‌های تولید شده با پیش ماده اکسیدی مورد مقایسه قرار گرفت.

ج- بررسی خواص ضدباکتری

برای بررسی خواص ضدباکتری نانو ذره اکسید مس-قلع از باکتری گرم منفی، E-coli در آزمون شمارش کلی و روش چگالی نوری استفاده شده و مقایسه خاصیت باکتری کشی در غلظت‌های مختلف نانو ذره صورت گرفت. برای تهیه محیط کشت باکتری از محیط LB آگار (متشکل از تریپتون ۱۵ گرم بر لیتر، کلرید سدیم ۳ گرم بر لیتر، عصاره مخمر ۳ گرم بر لیتر و آگار ۲۵ گرم بر لیتر می‌باشد) استفاده شده است [۹]. این باکتری در محیط LB آگار کشت داده شد و در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد به مدت ۱۳ ساعت بر روی

می‌توان از این روش یک روش مقرون به صرفه با تولید پودر آلیاژی در حجم بالا ابداع کرد [۴، ۵، ۶].

از جمله خاصیت‌های مطلوب دیگر آلیاژ مس-قلع می‌توان به خاصیت ضد باکتری^۱ اشاره نمود [۷]. این خاصیت سبب شده که این آلیاژ کاربردهای فراوانی در علوم بخصوص علم پزشکی ایفا نماید. برای بررسی خاصیت باکتری کشی آزمون‌های فراوانی وجود دارد که مهمترین آن‌ها آزمون چگالی نوری^۲ می‌باشد [۸]. با انجام این آزمون‌ها می‌توان به قدرت باکتری کشی ماده تولید شده پی برد.

۲- فعالیت‌های تجربی

الف- آسیاکاری پودرهای اکسیدی به همراه گرافیت و

سپس عملیات حرارتی

پودرهای اکسید مس و اکسید قلع با احیا کننده گرافیت بانسبت مشخص (واکنش ۱) مخلوط شدند. سرعت آسیاکاری ۱۲۰rpm با نسبت پودر به گلوله ۲۰ به ۱ و محفظه و ساچمه‌هایی از جنس آلیاژ کروم نیکل در نظر گرفته شد.

مدت زمان آسیاکاری ۱۰ دقیقه و ۲ و ۵ و ۱۰ و ۱۵ و ۳۰ ساعت انتخاب شد تا بصورت کامل تغییرات مشاهده گردد.

همچنین برای جلوگیری از اکسیداسیون ذرات پودر، عملیات آسیاکاری در اتمسفر گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹ درصد انجام شد. در تمامی آزمایش‌ها پرتو ایکس $\text{Cu } k\alpha$ تکفام با طول موج ۱/۵۴ انگستروم استفاده شد. پس از ۳۰ ساعت آسیاکاری مشاهده شد که احیا صورت نگرفته است به همین خاطر با استفاده از آنالیز تجزیه و تحلیل دیفرانسیل حرارتی (DTA) مقدار درجه حرارت برای عملیات حرارتی

¹ Anti-Bacterial

² Optical Density

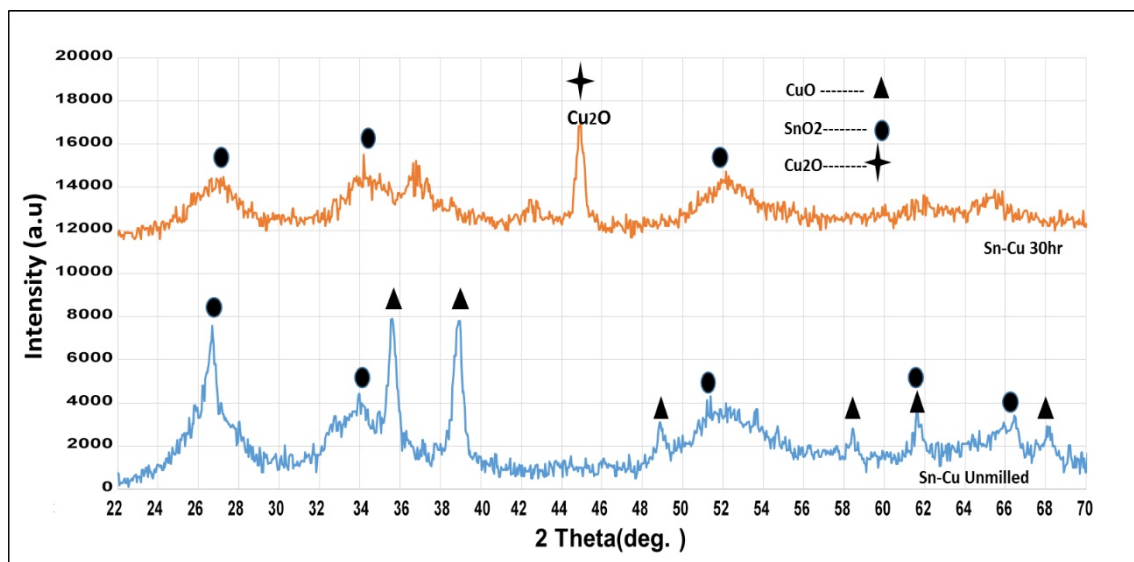


نمی‌باشد. آسیاکاری در زمان‌های بالاتر در دمای محیط منجر به عملیات احیا نمی‌شود. لذا با استفاده از آنالیز تجزیه و تحلیل دیفرانسیل حرارت (DTA) شکل ۳ و شکل ۴ در زمان‌های مختلف مشاهده می‌شود که پیک‌های حاصله جا به جا شده و در نمونه ۱۰ ساعت به سمت پایین یعنی کاهش وزن پودر حرکت می‌کنند که از این تغییر می‌توان به دمای احیای پودر پی برد و با بررسی تحلیل ترمودینامیکی واکنش‌ها، مخلوط پودری در دماهای بالاتر از دمای محیط احیا شده و منجر به تولید آلیاژ مس-قلع نانوساختار می‌شود. شکل ۱ مقایسه الگوی پرتو ایکس نمونه آسیاکاری نشده با نمونه ۳۰ ساعت آسیاکاری شده است که بیانگر عدم تشکیل فاز CuO و SnO_2 می‌باشد و به وضوح گواه بر این است که دستیابی به این دو ترکیب نیازمند اعمال عملیات حرارتی می‌باشد.

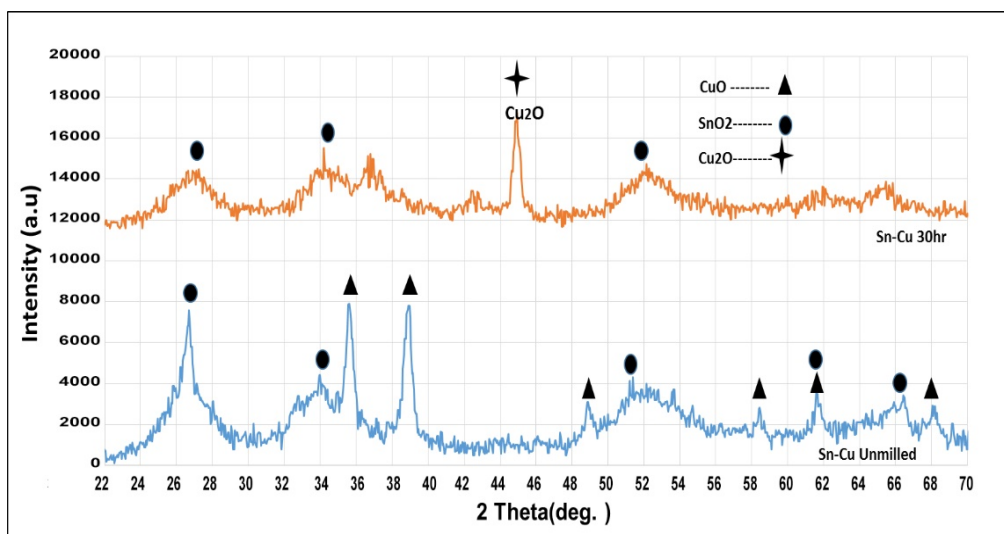
شیکر انکوباتور قرار گرفت. سپس باکتری در پلیت مخصوص، رشد داده شد و نانوذرات مس-قلع با غلظت‌های مختلف به محیط کشت اضافه شدند و با نمونه شاهد فاقد ماده ضد باکتری مقایسه صورت گرفت و نتایج به صورت نمودار و تصاویر گزارش شد.

۳- نتایج و بحث

نتایج حاصل از الگوهای آنالیز پراش پرتو ایکس، بر روی پودرهای تولید شده در زمان‌های ۱۰ دقیقه و ۳۰ ساعت آسیاکاری در شکل‌ها ۱ و ۲ نشان داده شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری شدت پیک‌های CuO و SnO_2 کاهش یافته که دلیل آن کاهش اندازه‌ی دانه و افزایش کرنش شبکه ناشی از ایجاد نابجایی‌ها در شبکه کریستالی ذرات است و همچنین فاز جدید Cu_2O تشکیل گردیده است که این ترکیب جدید مطلوب نظر



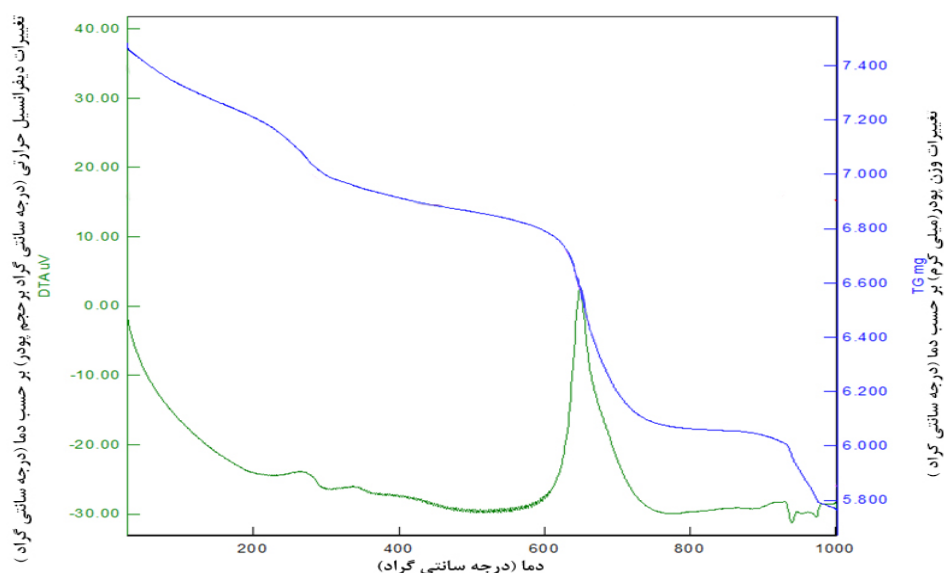
شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه آسیا شده در زمان های مختلف آسیاکاری با پیش ماده اکسیدی.



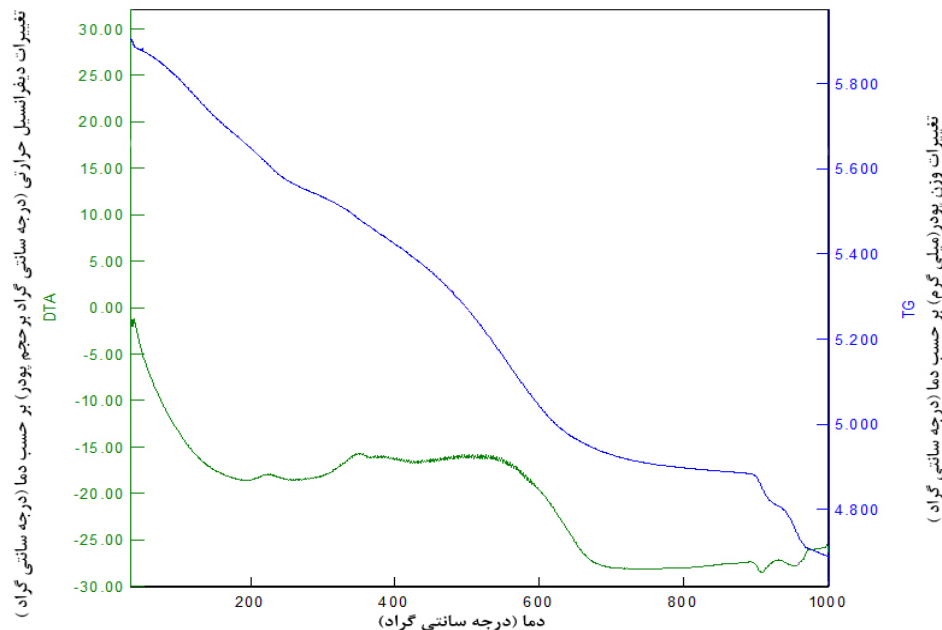
شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه آسیا شده در زمان های مختلف آسیاکاری با پیش ماده فلزی.

دست رفتن رطوبت در پودر می باشد. محور سبز رنگ نیز تغییرات دیفرانسیل حرارتی بر حسب دما را نشان می دهد که در قسمت هایی که پیک کاهش یافته واکنش گرماگیر رخ داده و در قسمت هایی که پیک رو به بالا می باشد واکنش گرمازا اتفاق افتاده است. و به طور کلی بیان گر ایجاد فاز جدید در دماهایی است که تغییرات در پیک ها رخ داده است.

شکل ۲ آسیاکاری با پیش ماده فلزی را نشان می دهد که از تحلیل این الگوی پرتوی ایکس با نرم افزار Xpert مشاهده شد که فازهای CuO و SnO_2 تشکیل گردیده اند. در شکل های ۳ و ۴ محور آبی رنگ مربوط به تغییرات وزن پودر نسبت به دما می باشد که کاملاً مشخص است با افزایش دما وزن پودر کاهش می یابد که این امر به دلیل از



شکل ۳- آزمون تجزیه و تحلیل دیفرانسیل حرارتی نمونه ۱۰ دقیقه آسیا شده.



شکل ۴- آزمون تجزیه و تحلیل دیفرانسیل حرارتی نمونه ۱۰ ساعت آسیا شده.

سانتی گراد کاملاً عملیات احیا صورت گرفته و آلیاژ مس- قلع تولید شده است.

همچنین پیک ساختار Cu_2O در نتایج XRD در دمای ۴۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی گراد قابل مشاهده است که نشان دهنده احیا جزئی اکسید مس در این دما می باشد.

در ۱۰۰ درجه سانتی گراد مخلوط پودری که ۴۰ درصد گرافیت مازاد به عنوان احیا کننده داشته است قسمت زیادی از ساختار به آلیاژ Cu-Sn تبدیل شده و مقدار کمی اکسید مس و اکسید قلع در ساختار قابل مشاهده است. با افزایش درصد کربن گرافیت مازاد به درصدهای ۶۰ و ۸۰ به مشاهده شد که عملیات احیا صورت نمی گیرد. در اکثر تحقیقات روی آلیاژسازی مس و قلع از حالت فلزی این عناصر برای مواد اولیه استفاده شده بود که در این تحقیق از پیش ماده‌ی اکسیدی استفاده شده است. مزیت آن عمل خردایش بیشتر و کاهش میزان چسبندگی پودر در حین

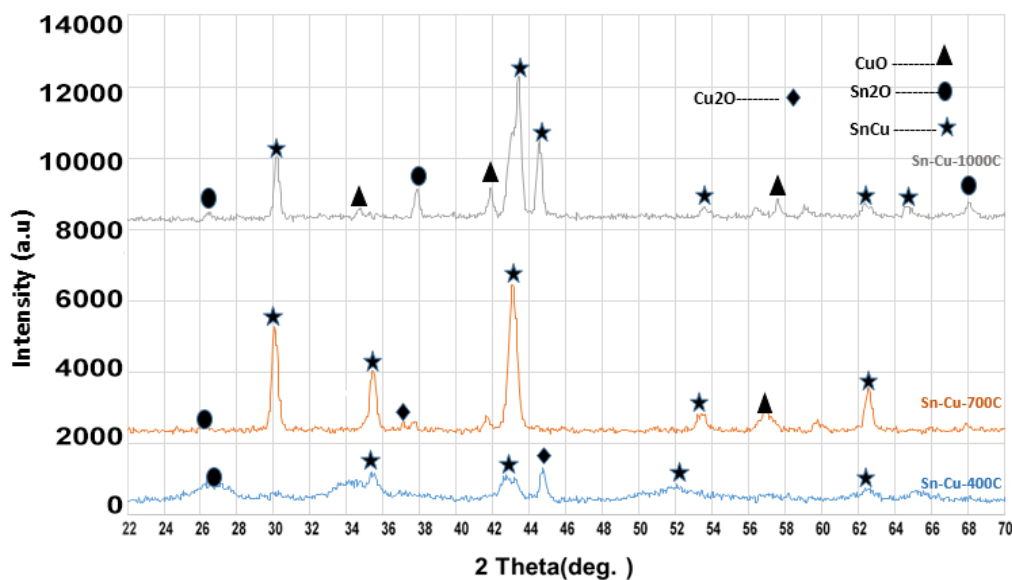
بررسی و مشاهده نمودارهای DTA (شکل ۳ و ۴) نشان می دهد که در دماهای ۴۰۰ و ۷۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد تغییرات چشم گیری در وزن پودر تولیدی رخ داده است و وزن پودر کاهش یافته است که نشان دهنده ایجاد یک واکنش در دماهای فوق است به همین منظور این دماها (۴۰۰ و ۷۰۰ و ۱۰۰۰) برای عملیات حرارتی انتخاب شدند.

در شکل ۵ مشخص است که مخلوط پودری ۳۰ ساعت آسیاکاری شده در دماهای ۴۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد با توجه به نتایج آنالیز حرارتی و تحلیل ترمودینامیکی برای عملیات احیا به مدت ۱ ساعت انتخاب شد و در کوره تیوبی قرار گرفت. شکل ۴ نشان می دهد که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد هیچ کدام از پودرهای CuO و SnO_2 احیا نمی شوند اما در ۷۰۰ درجه سانتی گراد بصورت جزئی احیا شده و در ۱۰۰۰ درجه

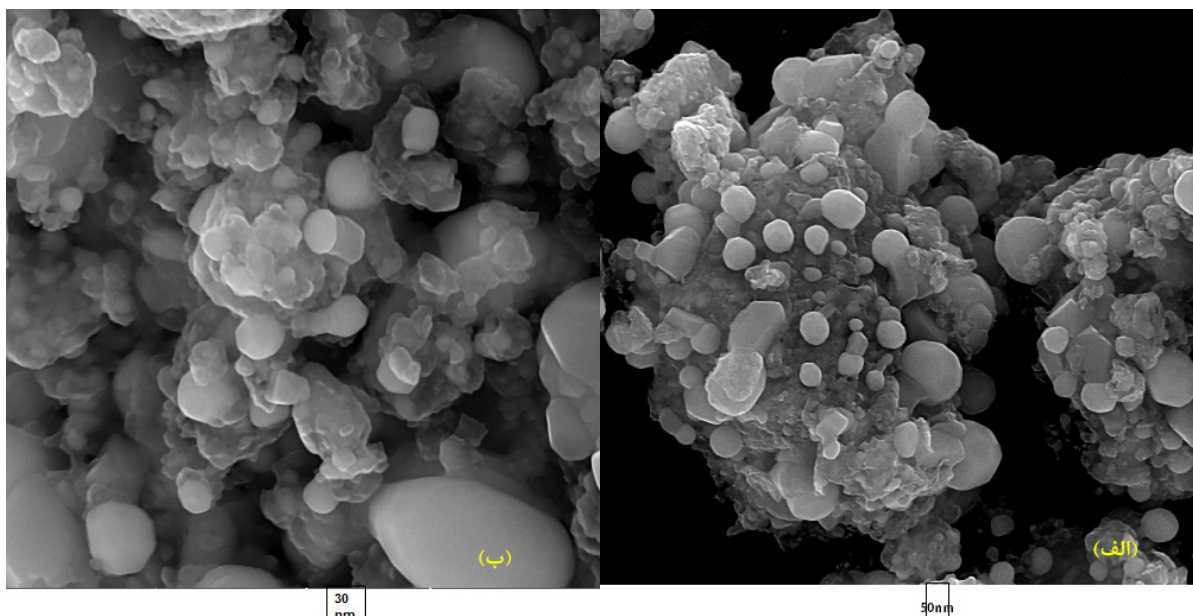


شد شکل ۶ در مورد تصاویر می‌توان ذکر که طبق بررسی تصاویر گرفته شده توسط نرم‌افزار MIP اندازه ذرات پودر آلیاژی تولید شده بین ۲۵ تا ۷۵ نانومتر گزارش شده است که نمایانگر ایجاد آلیاژی با ساختار نانوکریستالی می‌باشد.

آسیاکاری مکانیکی است این امر فرآیند آلیاژ سازی را بهبود می‌بخشد و از لحاظ اقتصادی بسیار بصره‌تر است. بوسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE/SEM) از پودر آلیاژی تولید شده تصاویر در بزرگنمایی‌های مختلف گرفته



شکل ۵- الگوی XRD عملیات حرارتی در دماهای مختلف.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به نمونه ۳۰ ساعت آسیاکاری شده و عملیات حرارتی در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تصویر (الف) با بزرگنمایی $700\times$ و تصویر (ب) با بزرگنمایی $1000\times$ می‌باشد.

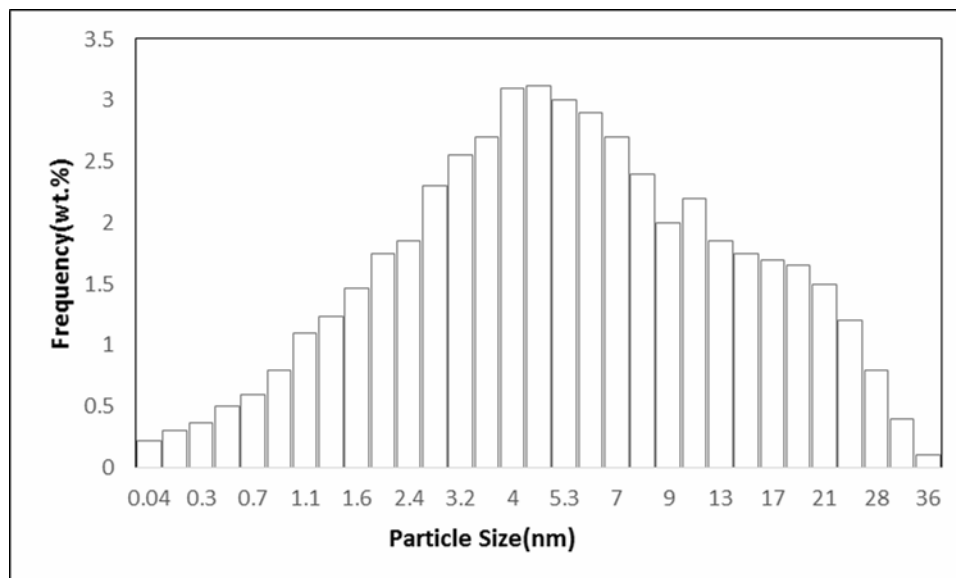


آزمون چگالی نوری با نور دارای طول موج ۶۵۰ نانومتر گرفته شد که نتایج آن به شرح ذیل می‌باشد. در مطالعات قبلی دیده شده بود که با تغییرات غلظت پیش ماده قلع بصورت اکسیدی و فلزی تفاوت‌های بارزی در خاصیت ضدباکتری آلیاژ رخ نمی‌دهد [۱۱]. این آزمایش که با غلظت‌های متفاوت از پودر آلیاژی تولید شده صورت گرفت ابتدا نمونه با غلظت ۵ppm بعنوان شاهد در نظر گرفته شد سپس غلظت‌های ۱۰ ppm و ۵۰ و ۱۰۰ از نانوپودر تولید شده به محیط کشت اضافه شد و تا زمان ۱۰ ساعت مورد آزمایش قرار گرفت طبق نمودار شکل ۸ مشاهده گردید که با افزایش مقدار غلظت نانوذرات خاصیت باکتری کشی افزایش می‌یابد و نمودار به سمت عدد صفر متمایل می‌شود با گذشت زمان از ۱۰ ساعت نمودار کم کم به سمت بالا حرکت می‌کند که نشان می‌دهد از خاصیت ضدباکتری نانوپودر کاسته شده است و باکتری ها در حال غالب شدن در محیط رشد هستند.

تصویر (الف) و (ب) به ترتیب با بزرگنمایی ۷۰۰ برابر و ۱۰۰۰ برابر از سطح نمونه ۳۰ ساعت آسیاکاری شده و عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰ گرفته شده‌اند که این تصاویر ذرات نانو پودر تولید شده را نشان می‌دهند و بر اساس بزرگنمایی و مقیاس روی شکل که ۵۰ و ۳۰ نانو متر می‌باشد گواهی بر ایجاد پودر مدنظر در مقیاس نانوکریستالی است.

شکل ۷ توزیع اندازه ذرات پودر تولید شده را نشان می‌دهد که طبق این نمودار و تصاویر میکروسکوپ الکترونی می‌توان نتیجه گرفت که ذرات به ابعاد مورد نظر یعنی ابعاد نانومتری تبدیل شده اند.

نمونه‌های تولید شده با ۳۵ درصد و ۸۳ درصد مس با پیش ماده اکسیدی برای انجام آزمون‌های ضدباکتری انتخاب شدند همراه با این نمونه‌ها آلیاژهای ۳۵ و ۸۳ درصد مس با پیش ماده فلزی با استفاده از سورفکتانت پلیاتیلن گلیکول (Polyethylene glycol) به عنوان جدا کننده (PCA) و جلوگیری کردن از آگلومره شدن پودر نیز تولید شدند [۱۰].

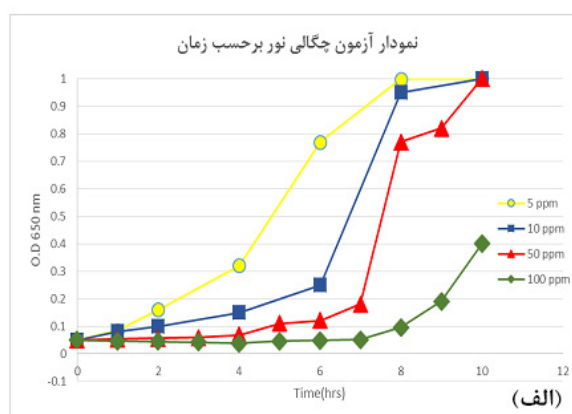
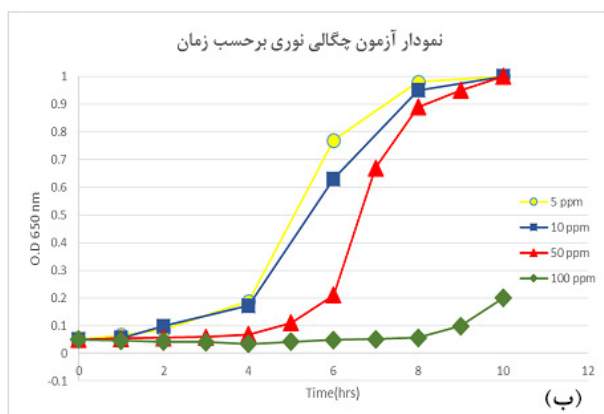


شکل ۷- توزیع اندازه ذرات پودر تولید شده.



شده با پیش ماده فلزی نیز به همین صورت گزارش شده که نشان می‌دهد خاصیت ضدباکتری آلیاژهای تولید شده تفاوت چندانی ندارد ولی در آلیاژ تولید شده با پیش ماده اکسیدی خاصیت ضدباکتری بهتری مشاهده گردید.

در مورد غلظت‌های ۱۰ و ۵۰ می‌توان به این مورد اشاره نمود که تغییرات تقریباً همانند یکدیگر است ولی در غلظت ۵۰ خاصیت ضد باکتری بیشتر نمایان شده که نمودار به سمت پایین حرکت کرده است. این نمودار برای آلیاژ تولید



شکل ۸- نمودار تغییرات چگالی نوری بر حسب زمان در غلظت‌های ۵ و ۱۰ و ۵۰ و ۱۰۰ میکرو مول بر لیتر با پیش ماده فلزی در محیط کشت باکتری E.Coli شکل (الف) نمونه ۸۳ درصد مس تولید شده با پیش ماده فلزی و شکل (ب) نمونه ۸۳ درصد مس تولید شده با پیش ماده اکسیدی.

۳-۱- آزمون شمارش کلونی‌های باکتری

پس از مشاهده نمودارهای آزمون چگالی نوری و بحث پیرامون نتایج بدست آمده از این نمودارها سرانجام منجر به این خواهد شد که این نمودارها مکمل آزمون شمارش کلونی باکتری هستند و تنها بعنوان یک آزمون آنتی‌باکتریال مورد مطالعه قرار نمی‌گیرند [15] و باید در کنار آزمون دیگری مطالعه شوند به همین منظور آزمون شمارش کلونی باکتری انجام شد [16] و نتایج آن توسط تصاویر ذیل قابل مشاهده هستند.

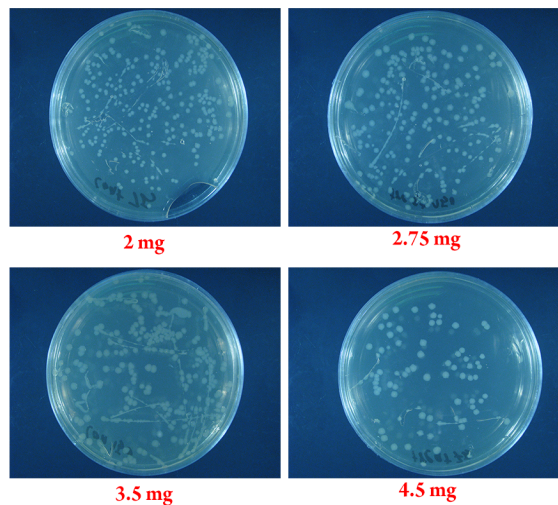
پودر آلیاژ تولید شده مورد استفاده در این آزمون شمارش کلونی حاوی ۵۰ درصد مس و ۵۰ درصد قلع بوده و به وضوح مشاهده گردید که با افزایش غلظت به ترتیب از ۲ و ۲/۷۵ و ۳/۵ و ۴/۵ میلی گرم به محیط رشد باکتری

نمودار فوق نشانگر بررسی خاصیت آنتی‌باکتریال با روش چگالی نوری می‌باشد محور زرد رنگ مربوط به غلظت ۵ ppm است که به عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شده است، محور آبی رنگ مربوط به غلظت ۱۰ ppm می‌باشد که مانند نمونه شاهد خاصیت آنتی‌باکتریال مطلوبی نشان نمی‌دهد با افزایش غلظت به ۵۰ ppm خاصیت آنتی‌باکتریال بهبود می‌یابد که در محور قرمز رنگ مشخص است در نهایت محور سبز رنگ بهترین خاصیت آنتی‌باکتریال را از خود نشان می‌دهد که دارای غلظت ۱۰۰ ppm می‌باشد. بعد از گذشت مدت زمان ۱۰ ساعت به مرور زمان این خاصیت آنتی‌باکتریال کاهش یافته که بیان‌گر غلبه کلونی‌های درشت باقی مانده در محیط کشت و رشد باکتری می‌باشد.

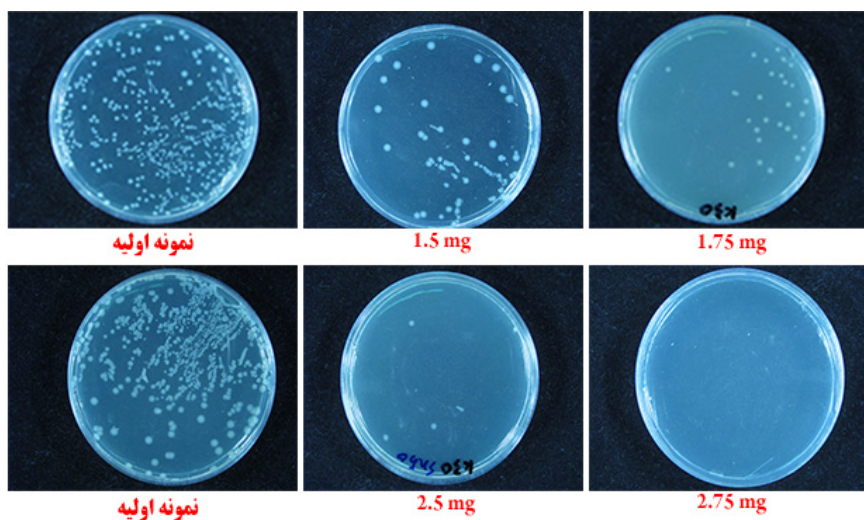


اینکه اگر از آلیاژ ۸۳ درصد مس و ۱۷ درصد قلع استفاده شود تنها با ۲/۷۵ میلی گرم از این آلیاژ می توان تمام باکتری های محیط کشت را از بین برد که این خود گواه بر این است که با افزایش درصد مس خاصیت باکتری کشی آلیاژ افزایش خواهد یافت تا جایی که دیگر محیط کاملاً از باکتری عاری می شود.

E.Coli تعداد کلونی های باکتری کمتر شده و اندازه آنها کوچک تر می شود اما نکته قابل تامل در این آزمون این است که در مقایسه با افزایش خاصیت باکتری کشی باید مقدار پودر بیشتری در محیط ریخته شود [17]. یعنی برای آلیاژ ۵۰ درصد مس و ۵۰ درصد قلع با اضافه کردن ۴/۵ میلی گرم از پودر آلیاژی نتایج مطلوبی بدست می آید حال



شکل ۹- تصاویر کلونی های باکتری E.Coli در محیط مایع مربوط به آلیاژ ۵۰ درصد مس و ۵۰ درصد قلع در غلظت های مختلف از پودر مس-قلع.



شکل ۱۰- تصاویر کلونی های باکتری E.Coli در محیط مایع مربوط به آلیاژ ۸۳ درصد مس و ۱۷ درصد قلع در غلظت های مختلف از پودر مس-قلع.



۴- نتایج روش پورپلیت

آنها را بی حرکت می‌گذاریم تا بسته شود. پلیت‌ها را باید علامت گذاری کنیم که شامل رقت، گروه، ساعت و روز می‌شود [18].

پلیت‌ها را در انکوباتور ۳۲ درجه به مدت ۴۸ ساعت قرار دادیم. بعد از رشد کلونی‌ها نوبت به شمارش آنها می‌رسد. برای دقت در کار بهتر است که تمام پلیت‌ها را شمارش کنیم [19].

حدوداً ۱۵ سی سی از محیط نوترینت آگار در هر پلیت ریخته شد دمای محیط کشت نباید زیاد باشد تا میکروارگانیسم‌ها کشته شوند، تقریباً حدود ۴۵ تا ۵۰ درجه سانتیگراد بهترین شرایط است. پلیت‌ها را ۵ مرتبه به شکل ۸ انگلیسی حرکت می‌دهیم تا محلول یکنواخت شود. سپس

جدول ۱- تعداد کلونی‌های موجود آمده در هر نمونه از روش پورپلیت.

شماره نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
تعداد کلونی	۳۰۰	بیش از ۳۰۰	بیش از ۳۰۰	۲۹۶	۲۲۵	۸۹	۹	۶
تعداد متوسط	$296 + 225 + 89 = 610$							
	$610 \div 3 = 203$							

با توجه به جدول فوق و رابطه ۲ خواهیم داشت:

$$(۲) \text{ (مجموع رقت‌های محیط‌های کشت باکتری) } \div \text{تعداد متوسط کلونی در هر رقت} = \text{NCFU}$$

$$= 1/831 = (10^{-4} + 10^{-5} + 10^{-6}) \div (10^{-4} \times 203)$$

تا ۷۵ نانو متر از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمد. همچنین طبق نتایج حاصل از آزمون شمارش کلونی و آزمون چگالی نوری خاصیت ضدباکتری آلیاژ مس - قلع تولید شده در ۸۳ درصد به دست آمد. از آزمون ضد باکتری می‌توان نتیجه گرفت که افزایش درصد مس یا اکسید مس در آلیاژ مس - قلع باعث افزایش خاصیت آنتی‌باکتریال می‌گردد.

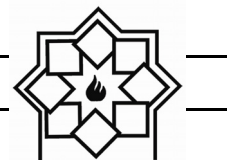
عدد فوق نشان دهنده تعداد کلونی‌ها در رقت‌های مختلف بوده که در حقیقت نمایانگر این است که پودر تولید شده این تعداد کلونی را حذف نموده است البته نتایج مربوط به روش پورپلیت می‌باشد و عدد به دست آمده در استاندارد پورپلیت معرفی می‌گردد که این عدد در این استاندارد بیانگر خاصیت آنتی‌باکتریال بسیار مطلوب می‌باشد. [19]

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانو ذرات اکسید مس - قلع توسط آلیاژسازی مکانیکی تهیه شد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس تشکیل ساختارهای اصلی اکسید مس و اکسید قلع و آلیاژ شدن این دو باهم را نشان داد و افزایش حد حلالیت قلع در مس از ۱۱ درصد به ۲۲ درصد را تایید کرد و اندازه ذرات در بازه ۲۵

مراجع

- [۱] ابوالقاسم عطائی، سعید شیبانی، غلامرضا خیاطی، سعید اسدی کوهنجانی. (۱۳۸۶)، "آلیاژسازی و فعال‌سازی مکانیکی، فناوری تهیه نانومواد"، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران، تهران.



- Res. Bull, vol. 46, pp. 384–389, 2011.
- [8] A. J. Varkey, “Antibacterial properties of some metals and alloys in combating coliforms in contaminated water,” *Sci. Res. Essays*, vol. 5, pp. 3834–3839, 2010.
- [9] S. Ishikawa, Y. Matsumura, K. Katoh-Kubo, and T. Tsuchido, “Antibacterial activity of surfactants against *Escherichia coli* cells is influenced by carbon source and anaerobiosis,” *J. Appl. Microbiol.*, vol. 93, pp. 302–309, 2002.
- [10] S. Gnanam and V. Rajendran, “Anionic, cationic and nonionic surfactants-assisted hydrothermal synthesis Of tin oxide nanoparticles and their photoluminescence property,” *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 5, pp. 623–628, 2010.
- [11] Y. Kang, J. Park, D. W. Kim, H. Kim, and Y. C. Kang, “Controlling the antibacterial activity of CuSn thin films by varying the contents of Sn,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 389, pp. 1012–1016, 2016.
- [12] P. Van Viet, T. Tan, N. Ho, N. Bich, and C. Minh, “An improved green synthesis method and *Escherichia coli* antibacterial activity of silver nanoparticles,” *J. The Bronze Age* " دکتر حسن طلائی (۱۳۸۷)، [۲] Of Iran عصر مفرغ ایران"، انتشارات سمت، تهران.
- [3] C. Suryanarayana, E. Ivanov, and V. V Boldyrev, “The science and technology of mechanical alloying,” *Mater. Sci. Eng. a-Structural Mater. Prop. Microstruct. Process.* vol. 304, pp. 151–158, 2001.
- [4] J. H. Shin, J. S. Park, and D. H. Bae, “Fabrication of supersaturated Cu-Sn alloy sheets and their antibacterial properties,” *Met. Mater. Int.*, vol. 17, pp. 441–444, 2011.
- [5] Y. de Wang, C. L. Ma, X. D. Sun, and H. De Li, “Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 5, pp. 751–755, 2002.
- [6] S. T. Oh, W. Lee, S. Y. Chang, and M. J. Suk, “Synthesis of porous Cu-Sn using freeze-drying process of CuO-SnO₂/camphene slurries,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 40, pp. 2495–2500, 2014.
- [7] M. Valodkar, S. Modi, A. Pal, and S. Thakore, “Synthesis and anti-bacterial activity of Cu, Ag and Cu-Ag alloy nanoparticles: A green approach,” *Mater.*



- 380, 2007.
- [18] Lee, J.H., S. Kim, S.K. Kim, S.B. Han and J.W. Lee et al., "Increase in antibiotic-resistant gram-negative bacterial infections in febrile neutropenic children," *Infect. Chemother*, pp. 181-189, 2016.
- [19] J. Austerjost, D. Marquard, L. Raddatz, D. Geier, T. Becker, T. Scheper, P. Lindner, S. Beutel, "A smart device application for the automated determination of E. coli colonies on agar plates," *Engineering in Life Sciences*, pp. 959-966, 2017.
- Photochem. Photobiol. B Biol, vol. 182, pp. 108-114, 2018.
- [13] I. M. El-nahhal et al., "The efficacy of surfactants in stabilizing coating of nanostructured CuO particles onto the surface of cotton fibers and their antimicrobial activity," *Mater. Chem. Phys*, pp. 160-167, 2018.
- [14] T. Iqbal, A. Aziz, M. A. Khan, S. Andleeb, H. Mahmood, and A. A. Khan, "Surfactant assisted synthesis of ZnO nanostructures using atmospheric pressure microplasma electrochemical process with antibacterial applications," *Materials Science & Engineering B*, vol. 228, pp. 153-159, 2018.
- [15] E. Goldman, L. Green, *Practical Handbook of Microbiology*, Taylor and Francis Group, pp. 864, 2014.
- [16] RS. Breed, WD. Dotterer, "The Number of Colonies Allowable on Satisfactory Agar Plates", *Journal of Bacteriology*, pp. 321-31, 2013.
- [17] C. Valgas, S.M. de Souza, E.F.A. Smania and A. Smania Jr., "Screening methods to determine antibacterial activity of natural products", *Braz. J. Microbiol*, pp. 369-

تعیین دمای بهینه عملیات حرارتی جهت دستیابی به پوشش نانوساختار هیدروکسی آپاتیت

رضوان آذری، علیرضا خاوندی*، حمیدرضا رضایی

دانشگاه علم و صنعت، دانشکده مواد و متالورژی

khavandi@iust.ac.ir

چکیده:

پوشش هیدروکسی آپاتیت (HA) با اندازه ذرات نانومتری از طریق افزایش القا و هدایت استخوان‌سازی در اطراف کاشتنی‌های استخوانی، زمان تثبیت آن‌ها را در یافت میزبان کاهش می‌دهد. در این پژوهش با استفاده از روش سل - ژل اقدام به ایجاد پوشش HA بر سطح آلیاژ Ti-6Al-4V گردید. با انجام آزمون‌های FTIR، XRD و STA بر روی پودر حاصل، سیکل عملیات حرارتی مناسب جهت دستیابی به پوشش HA نانوبلوری با خلوص و پایداری بالا تعیین گردید. تصاویر SEM و AFM نشان دادند که پوشش به‌دست آمده دارای مورفولوژی گل کلمی با ابعاد نانومتری می‌باشد. آزمون XRF نشان داد، سیکل عملیات حرارتی انتخابی باعث دستیابی به HA با خلوص بالا و نسبت مولی Ca/P نزدیک به مقدار استوکیومتریک ۱/۶۷ گردید.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۸ مهر ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۱ آبان ۱۳۹۷

کلید واژه:

پوشش، هیدروکسی آپاتیت (HA)، نانوساختار، سل - ژل، عملیات حرارتی.

۱- مقدمه

مختلف، از HA به شکل‌های مختلفی هم‌چون ذرات (توپر، توخالی و متخلخل)، قطعات یکپارچه و پوشش‌ها استفاده شده‌است. به‌دلیل محدودیت‌های موجود در خواص مکانیکی، امکان استفاده مستقیم از HA در ساخت کاشتنی‌های تحت بارگذاری وجود ندارد. برای حل این مشکل کاشتنی‌های فلزی را با HA پوشش می‌دهند. به این ترتیب زیست‌فعالی HA و خواص مکانیکی خوب زیرلایه فلزی باهم ترکیب می‌شود [۱، ۲].

استفاده از HA سنتزی به‌صورت پوشش در گرو بهینه‌سازی خواص زیستی، ساختاری و مکانیکی آن بر مبنای

هیدروکسی آپاتیت (HA) با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ، ماده‌ای کلسیم فسفاتی است که ترکیب شیمیایی و ساختار بلوری آن بیشترین شباهت را به جزء معدنی استخوان و دندان دارد. بر مبنای مطالعاتی گسترده با پیشینه‌ای قابل توجه، به‌دلیل داشتن خواصی نظیر زیست‌فعالی و هدایت استخوانی، HA گزینه بسیار مناسبی برای بازسازی و جایگزینی استخوان در درمان‌های ارتوپدی و دندان‌پزشکی است. به‌منظور برطرف کردن نیازمندی‌های بالینی



دستورالعمل‌ها و استانداردهای تعریف شده می‌باشد. برخی الزامات تعیین شده برای پوشش HA توسط FDA^۱ و ISO^۲ در جدول ۱ آمده است [۳].

جدول ۱- الزامات پوشش HA [۳]

پارامتر	مقدار
ضخامت	غیرمشخص
نسبت Ca/P	۱/۶۷-۱/۷۶
خلوص فازی	حداقل ۹۵٪
بلورینگی	حداقل ۶۲٪
استحکام کششی	$50/8 \text{ MPa} <$
استحکام برشی	$22 \text{ MPa} <$
چگالی	$2/98 \text{ g/cm}^3$
فلزات سنگین	$< 50 \text{ ppm}$

یافت. روش سل-ژل یکی از مناسب‌ترین روش‌ها جهت تولید لایه‌های نازک و پوشش‌ها است. دیگر روش‌های پوشش‌دهی اغلب نیازمند دمای نسبتاً بالایی هستند، که باعث شکل‌گیری پوشش‌هایی ضخیم با یکپارچگی ساختاری کم می‌شوند. دمای پایین سنتز در این روش برای زیرلایه فلزی نیز مزایایی خواهد داشت و از تخریب مکانیکی و تغییر فازی زیرلایه اجتناب خواهد شد. در مقایسه با دیگر فرآیندهای مرسوم پوشش‌دهی هم‌چون تبخیر یا پاشش، روش سل-ژل نیازمند تجهیزاتی به مراتب کمتر بوده و اساساً کم هزینه‌تر می‌باشد. با این وجود، مهم‌ترین مزیت روش سل-ژل در مقایسه با سایر روش‌های پوشش‌دهی قابلیت این روش در کنترل دقیق ریزساختار لایه نازک رسوب داده شده است [۴, ۹].

برخلاف سایر روش‌های رسوب‌دهی که عموماً پوشش‌هایی با مشخصه‌های میکرومتری تولید می‌نمایند، با روش سل-ژل می‌توان به پوشش‌هایی با مشخصه‌های نانومتری دست یافت. گروه‌های تحقیقاتی متعدد ثابت نموده‌اند در کاربردهای زیستی ویژگی‌های سطحی نانومتری مطلوب‌تر هستند. برهم‌کنش‌های نانوبعدی برای سلول‌ها در سازمان‌دهی ماتریس خارج سلولی، تشخیص مولکول‌های زیستی و غیره از اهمیت فراوانی برخوردار است. بنابراین مهندسی سطوح با ویژگی‌های نانوبعدی راه‌کاری مؤثر در جهت افزایش القا و هدایت استخوان‌سازی و در نتیجه تسریع تثبیت بیولوژیکی کاشتنی پوشش داده شده با HA می‌باشد [۱۰, ۱۱].

هدف از انجام این پروژه تعیین سیکل عملیات حرارتی مناسب، و دستیابی به پوشش HA با خواص ساختاری بهینه می‌باشد. از آزمون‌های XRD، FTIR و STA جهت تعیین سیکل

سیکل عملیات حرارتی انتخابی برای پوشش، ابزاری قدرتمند جهت بهینه‌سازی خواص مختلف پوشش محسوب می‌گردد. زیرا مستقیماً بر ریزساختار و ترکیب فازی پوشش اثر می‌گذارد، که این موارد به نوبه خود اثرگذاری مستقیم بر عملکرد پوشش تحت شرایط فیزیولوژیک خواهند داشت [۴]. گیو^۳ [۵]، تیکالچک^۴ [۶]، ویجایالاکشمی^۵ [۷] و پوینرن^۶ [۸] از جمله محققانی هستند که اثرگذاری مستقیم دمای کلسیناسیون را بر درصد بلورینگی، خلوص فازی، اندازه و شکل ذرات HA نشان داده‌اند.

فرآیند تولید پوشش به‌نحو چشمگیری بر خواص پوشش اثرگذار است. زیرا ریزساختار در خواص ماده انعکاس خواهد

¹ Food and drug administration

² International standard organization

³ Guo

⁴ Tkalcec

⁵ Vijayalakshmi

⁶ Poinern



به عنوان عامل پراکنده ساز به محلول اضافه شد. در ادامه محلول به مدت ۱ ساعت در همان دما هم زده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در حالت ایستا و در دمای محیط پیرسازی شد. مقداری از سل جهت پوشش دهی کنار گذاشته شد و مابقی برای تهیه پودر HA از کاغذ صافی عبور داده شد. مقداری از پودر به سه قسمت تقسیم شده و در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ °C در کوره الکتریکی و تحت اتمسفر هوا حرارت داده شد. آزمون های طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR, SHIMADZU, 8400S, Japan) در محدوده عدد موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ و پراش اشعه ایکس (XRD, BOUREVESTNIK, DRON-8, Russia) بر روی هریک از نمونه های پودری صورت گرفت. اشعه ایکس توسط لامپ Cu-K α با طول موج 1.5406 \AA تولید شد. اندازه بلورکها از طریق رابطه شرر^۲ محاسبه گردید:

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

در این رابطه k ، ضریب شکل می باشد و مقدار آن ۰/۹ است. λ ، طول موج پرتو X بر حسب نانومتر است. β ، پهنای کامل در نیمه ارتفاع پیک تیز (FWHM)^۳ بر حسب رادیان و θ زاویه تفرق است.

آنالیز حرارتی هم زمان (STA, Bahr, STA 504, USA) به منظور بررسی رفتار حرارتی و پایداری دمایی پودر HA بر روی پودر به دست آمده از سل HA صورت گرفت. این آزمون در بازه دمایی ۱۲۰۰ - ۲۵ °C با نرخ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و در اتمسفر هوا انجام شد. با توجه به نتایج آزمون های XRD، FTIR و STA و با در

عملیات حرارتی مناسب استفاده گردید. به منظور اطمینان از دستیابی به اهداف پروژه، تصاویر SEM و AFM و آزمون XRF از پوشش HA عملیات حرارتی شده در سیکل انتخابی تهیه گردید. زیر لایه $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-4V}$ بود که پوشش HA به روش سل - ژل چرخشی بر روی سطح آن نشانده شد.

۲- فعالیت های تجربی

جهت تهیه سل HA، کلسیم نیترات تتراهیدرات با فرمول $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و دی آمونیوم هیدروژن فسفات با فرمول $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ به عنوان پیش ماده های کلسیمی و فسفاتی از شرکت مرک^۱ تهیه شد. به ترتیب، با حل کردن ۰/۱۵۲ و ۰/۰۹۱ مول از هر یک از نمک های نیتراتی و فسفاتی در ۵۰ ml آب دو بار تقطیر، محلول های نیتراتی و فسفاتی در ظروف مجزا تهیه شدند. مقدار مولی هریک از اجزا به نحوی انتخاب شد که نسبت $\text{Ca}/\text{P} = 1/67$ حفظ گردد. سپس طی عملیات تیتراسیون با سرعت بسیار کم، محلول نیتراتی به محلول فسفاتی در حال هم خوردن بر روی همزن مغناطیسی افزوده شد. در طول عملیات دمایی همزن بر روی 40°C ثابت نگه داشته شد. ضمن این که pH محلول توسط آمونیاک دائماً بالای ۹ نگه داشته شد. استفاده از آمونیاک با هدف پیشبرد سریع تر فرآیند پلیمریزاسیون و کوتاه نمودن زمان پیرسازی سل صورت گرفت. از طرفی در مقالات گزارش شده [۱۲، ۱۳] که حضور عوامل اکسیدکننده ای نظیر آنیون های نیتراتی در ترکیب سل به تسهیل تجزیه مواد آلی کمک خواهد کرد. در نتیجه می توان پوشش را در دماهای پائین تر عملیات حرارتی نمود. در انتهای فرآیند تیتراسیون ۰/۶ ml آمونیوم پلی آکریلات

^۲ Scherrer equation

^۳ Full Width at Half Maximum

^۱ Merck



نظر گرفتن سایر الزامات مربوط به زیرلایه و پوشش، سیکل عملیات حرارتی بهینه برای پوشش HA تعیین شد.

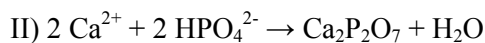
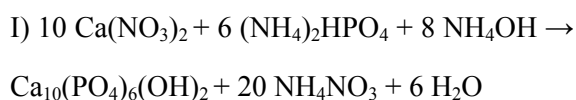
زیرلایه‌ها ورق‌هایی با ابعاد $1 \times 10 \times 10$ mm از جنس آلیاژ Ti-6Al-4V (TIMET, USA) بودند که از قبل لایه‌ای از TiO_2 بر سطح آن شکل گرفته بود. زیرلایه‌ها با استفاده از دستگاه پوشش‌دهی چرخشی (VMC409, I.R.Iran) در سرعت چرخش 2000 rpm و زمان پوشش‌دهی 30 ثانیه با سل HA پوشش داده شدند. مورفولوژی و ریزساختار سطح پوشش پس از عملیات حرارتی در سیکل انتخابی بهینه، به وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDS, TESCAN, Czech Republic) مورد بررسی قرار گرفت. توپوگرافی و زبری سطح پوشش به وسیله تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, Bruker Hysitron Tribo Scope, USA) مورد بررسی قرار گرفت.

بخشی از پودر HA عملیات حرارتی شده در سیکل بهینه انتخابی، تحت آزمون طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF, Netherlands Philips) قرار گرفت، آنالیز عنصری آن به صورت کمی بررسی گردید و نسبت مولی Ca/P آن به طور دقیق محاسبه شده و با مقدار استوکیومتری $1/67$ مقایسه گردید.

۳- نتایج و بحث

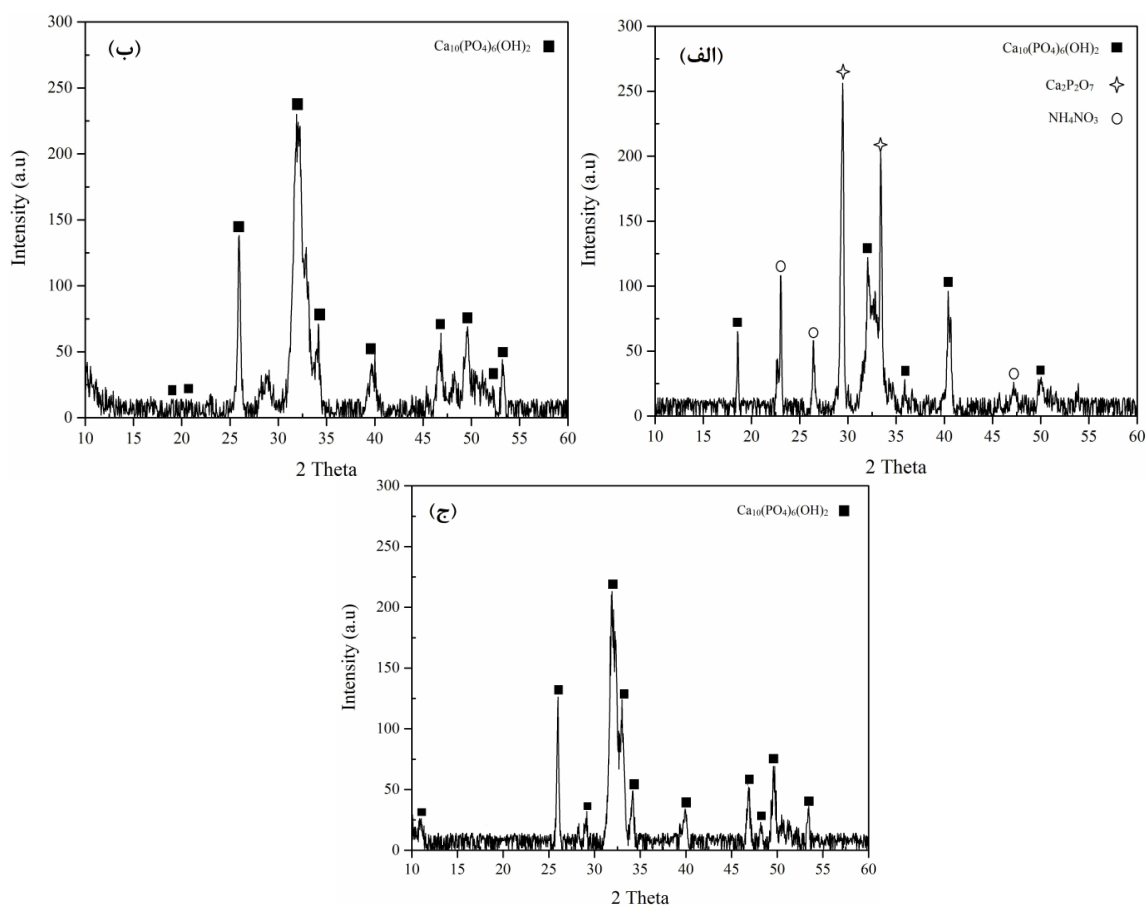
الگوی XRD پودرهای سل HA که در دماهای 200 ، 400 و 600 °C به مدت 15 دقیقه در اتمسفر هوا عملیات حرارتی شده‌اند، در شکل ۱ مشاهده می‌گردد. در دمای 200 °C پیک‌های شناسایی شده کاملاً منطبق بر فاز HA نبوده و پیک‌های مربوط به آمونیوم نیترات (NH_4NO_3) و کلسیم

دی فسفات ($Ca_2P_2O_7$) نیز شناسایی شده‌اند. آمونیوم نیترات محصول جانبی برهم کنش مواد اولیه سازنده سل می‌باشد، که در دماهای بالاتر امکان تجزیه و خروج آن از پوشش فراهم می‌شود. کلسیم دی فسفات که بر اثر واکنش تراکم یون فسفات در حضور یون کلسیم ایجاد می‌شود، در دماهای بالاتر قابلیت تبلور و تبدیل شدن به HA را پیدا می‌کند. بنابراین HA در این دما دارای خلوص کافی نمی‌باشد. واکنش آن‌ها در زیر آمده است:



در دماهای 400 و 600 °C تمامی پیک‌های شناسایی شده منطبق بر فاز HA هستند. در این دماها پیک‌های منطبق بر زوایای $25/9^\circ$ ، 32° و 34° که پیک‌های شاخصی در شناسایی HA محسوب می‌شوند، با شدت بالایی شناسایی شده‌اند.

شناسایی پیک‌ها با به کارگیری اطلاعات کارت استاندارد شماره $1234-900-96$ و استفاده از نرم افزار Xpert HighScore Plus Ver.3 صورت پذیرفت. اندازه بلورک‌ها در دماهای مختلف با به کارگیری اطلاعات پیک‌های شناسایی شده فاز HA در رابطه شرر محاسبه شده و در جدول ۲ ارائه گردیده است. با مقایسه اندازه بلورک‌ها در دماهای مختلف مشاهده می‌گردد، رویه کلی به این صورت است که با افزایش دما اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد. افزایش دما با تسریع واکنش‌های نفوذی موجب افزایش اندازه بلورک‌ها می‌شود. با این حال اندازه بلورک‌ها در تمامی دماها در مقیاس نانو قرار دارد.



شکل ۱- الگوهای XRD پودر سل HA عملیات حرارتی شده در (الف) ۲۰۰ °C (ب) ۴۰۰ °C و (ج) ۶۰۰ °C

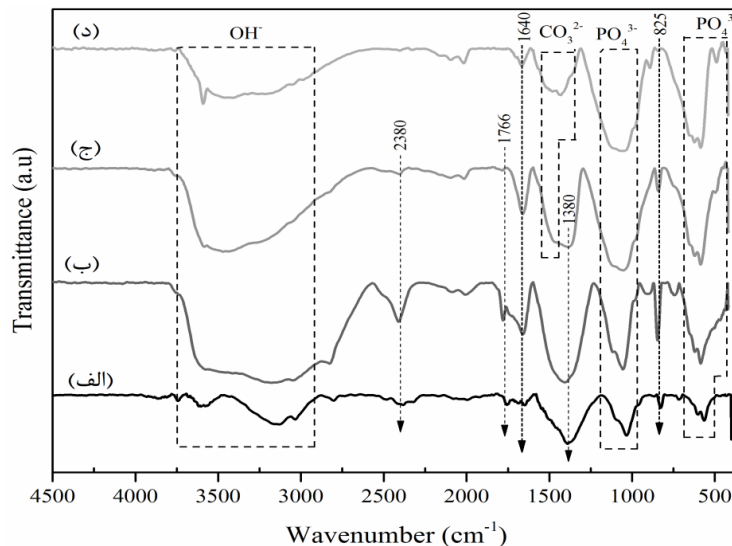
جدول ۲- مقادیر پارامتر FWHM و اندازه بلورکها محاسبه شده برای پیکهای شناسایی شده HA در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ °C

600 °C		400 °C		200 °C		2θ(deg)	(hkl)
Crystallite size (nm)	FWHM (deg)	Crystallite size (nm)	FWHM (deg)	Crystallite size (nm)	FWHM (deg)		
19.23	0.4723	-	-	-	-	10.8	(010)
-	-	48.85	0.1968	40.68	0.2322	18.8	(110)
-	-	15.57	0.5904	-	-	22.8	(111)
49.38	0.1968	31.89	0.2952	-	-	25.9	(002)
30	0.3149	-	-	-	-	29	(120)
30.20	0.3149	11.87	0.7872	27.21	0.3483	32.2	(112)
24.04	0.3936	-	-	-	-	33	(030)
30.37	0.3149	32.49	0.2952	-	-	34	(202)
-	-	-	-	27.48	0.3483	35.5	(031)
24.52	0.3936	9.7	0.9840	-	-	39.8	(310)
-	-	-	-	20.75	0.4644	40.5	(221)
20.85	0.4723	12.43	0.7872	-	-	46.7	(222)
31.82	0.3149	-	-	-	-	48.2	(312)
25.40	0.3936	25.40	0.3936	21.48	0.4644	49.5	(123)
69.78	0.1574	25.8	0.3936	-	-	53.3	(004)
-	-	34.90	0.2952	-	-	54.4	(104)



می‌شوند. با افزایش دما شدت عبور و پهنای آن‌ها بیشتر می‌شود. این نتیجه به معنای حضور HA در محصول اولیه و افزایش درصد HA با افزایش دمای عملیات حرارتی می‌باشد. با شروع حرارت‌دهی و از دمای 200°C به بعد پیک‌های متناظر با حالت کششی متقارن یون PO_4^{3-} در محدوده $440\text{--}475\text{cm}^{-1}$ نیز به پیک‌های مشخصه یون PO_4^{3-} افزوده شده و با افزایش دما شدت آن‌ها افزایش می‌یابد [۵، ۱۴].

طیف‌های FTIR پودر سل HA قبل و بعد از عملیات حرارتی در دماهای 200 ، 400 و 600°C در شکل ۲ آورده شده است. به‌طور کلی تشخیص شکل‌گیری HA از روی طیف FTIR با مشاهده پیک‌های جذب یون فسفات (PO_4^{3-}) و هیدروکسید (OH^-) امکان‌پذیر است [۵]. پیک‌های مربوط به حالت‌های کششی و خمشی نامتقارن یون PO_4^{3-} در تمام طیف‌ها و به‌ترتیب در محدوده عدد موج‌های $976\text{--}1190\text{cm}^{-1}$ و $520\text{--}660\text{cm}^{-1}$ دیده



شکل ۲- طیف‌های FTIR پودر سل HA

(الف) قبل و بعد از عملیات حرارتی در دماهای 200°C (ب) 400°C (ج) و 600°C (د)

عملیات حرارتی این رطوبت به تدریج حذف شده و از سوی دیگر با تکمیل شدن واکنش‌ها مجدداً رطوبتی وارد سیستم نمی‌شود [۴-۶، ۸، ۱۵، ۱۶].

پیک‌های مربوط به یون NO_3^- در عدد موج‌های 2380cm^{-1} ، 1766cm^{-1} ، 1380cm^{-1} و 825cm^{-1} ظاهر شده‌اند. این پیک‌ها ناشی از کامل نشدن واکنش بین پیش‌سازهای کلسیم و فسفات می‌باشند [۱۴]. شدت این پیک‌ها با آغاز حرارت‌دهی و تسریع واکنش‌ها افزایش داشته

پیک‌های پهن محدوده $2850\text{--}3750\text{cm}^{-1}$ و پیک مشاهده شده در حوالی 1640cm^{-1} مربوط به رطوبت جذب شده هستند. شدت این پیک‌ها با آغاز حرارت‌دهی افزایش و در ادامه با افزایش دما کاهش می‌یابد. افزایش اولیه را می‌توان به تکمیل شدن واکنش‌ها بر اثر حرارت‌دهی و تولید رطوبت (رجوع کنید به واکنش‌های I و II) نسبت داد. HA این خاصیت را دارد که رطوبت را جذب نموده و در حفرات خود به دام می‌اندازد. در حالی که در ادامه و با افزایش دمای



اختلافی که در توالی دمایی وقایع در مقایسه با نتایج XRD و FTIR وجود دارد، به دلیل نرخ حرارت‌دهی متفاوتی است که نمونه در آنالیز حرارتی در مقایسه با نمونه‌های عملیات حرارتی شده در کوره تجربه کرده است. نرخ افزایش دمایی نسبتاً زیاد ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) در آنالیز حرارتی باعث وقوع استحاله‌های مربوطه در دماهای پایین‌تر شده است.

دمای عملیات حرارتی پوشش HA باید در حداقل مقدار خود انتخاب گردد تا کیفیت کافی برای لایه HA از نظر بلورینگی، یکپارچگی و چسبندگی به زیرلایه فراهم شود. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون‌های FTIR، XRD و STA و با هدف دستیابی به 100% فاز HA پایدار و در عین حال جلوگیری از رشد بلورکها و لایه اکسیدی TiO_2 و جلوگیری از شکل‌گیری فازهای ثانویه‌ای چون پروسکایت (CaTiO_3) در حد واسط پوشش HA و لایه TiO_2 ، عملیات حرارتی پوشش HA در دمای 450°C به مدت ۱۵ دقیقه و در اتمسفر هوا صورت پذیرفت.

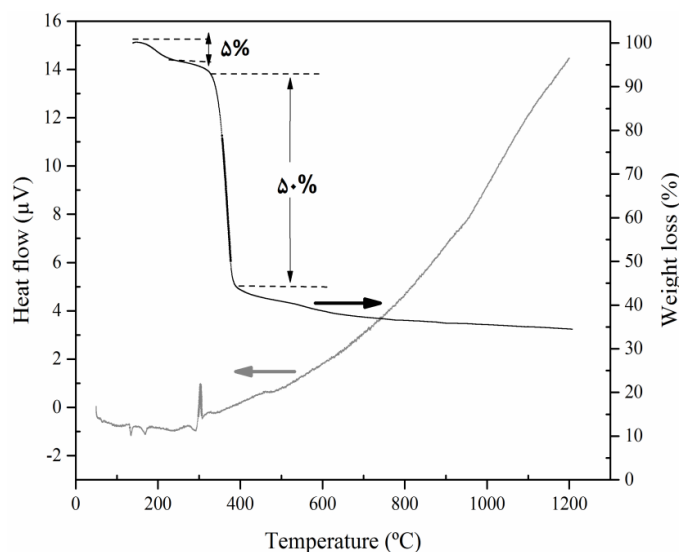
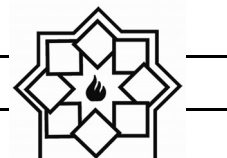
تصاویر SEM از ریزساختار سطح پوشش HA عملیات حرارتی شده در سیکل انتخابی، در شکل ۴ دیده می‌شود. تصویر SEM از ریزساختار پوشش HA در بزرگنمایی کم بیان‌گر ساختاری نسبتاً چگال و مورفولوژی زبر برای پوشش HA می‌باشد. بزرگنمایی‌های بالاتر از ریزساختار پوشش نشان می‌دهد، HA دارای مورفولوژی گل کلمی است. ضخامت ورقه‌های آن دارای ابعاد نانومتری با میانگین اندازه 45 nm می‌باشد. این مورفولوژی سطح مؤثر بالایی برای پوشش HA ایجاد می‌نماید. به‌طور کلی HA با مشخصات نانومتری زیست‌فعالی بهتری دارد که موجب افزایش راندمان بیولوژیکی پوشش حاصل از آن می‌شود [۱۸].

ولی با افزایش بیشتر دما افت پیدا می‌کنند و در دمای 600°C تقریباً ناپدید می‌شوند.

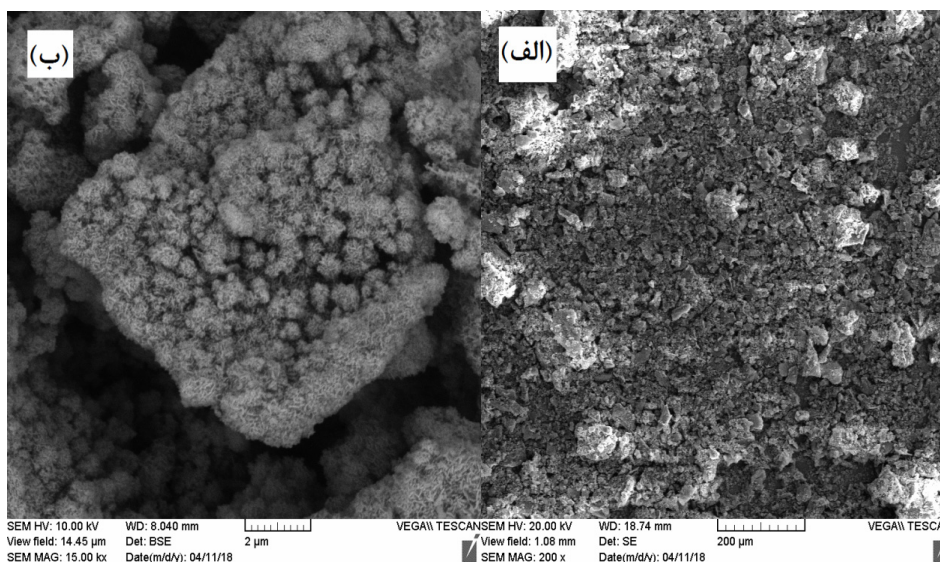
پیک‌های مربوط به یون CO_3^{2-} از دمای 400°C در محدوده $1400-1470\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شوند. الحاق یون کربنات به ساختار HA پدیده‌ای متداول حین شکل‌گیری آپاتیت بیولوژیکی در بدن انسان است. در HA سنتزی این جانشینی از طریق انحلال و برهم‌کنش CO_2 اتمسفر با HA رخ می‌دهد. آپاتیت کربناته قادر است با اکسیدهای سطحی زیرلایه پیوند برقرار نموده و به بهبود استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه کمک نماید. از نقطه نظر بیولوژیکی حضور مقدار کمی کربنات در ساختار HA به دلیل ایجاد تشابه با ماده معدنی استخوان طبیعی به‌عنوان یک مزیت محسوب می‌شود [۱۴، ۱۶].

نتیجه آنالیز حرارتی هم‌زمان پودر سل HA در قالب منحنی‌های DTA/TGA در شکل ۳ آورده شده است. با آغاز حرارت‌دهی آب جذب شده و در ادامه آب موجود در ساختار شبکه تجزیه می‌شود. پیک‌های گرماگیر منحنی DTA در حوالی 135°C و 170°C در ارتباط با این وقایع است. که مطابق با کاهش وزن 5% در منحنی TGA می‌باشد. احتراق اجزای آلی و نیتراتی با ظهور پیکی نسبتاً تیز در حوالی 300°C ، قابل تشخیص است. این پیک معادل افت وزن 50% در محصول نهایی می‌باشد. با افزایش بیشتر دما شاهد پیک دیگری نیستیم، که نشان‌دهنده پایداری حرارتی بالای HA می‌باشد. بزی^۱ و همکارانش [۱۷] که از روشی مشابه جهت سنتز HA استفاده کرده‌ بودند، پایداری و عدم تجزیه HA را تا دمای 1250°C گزارش کردند.

¹ Bezzi



شکل ۳- منحنی STA (DTA/TGA) پودر به دست آمده از سل HA

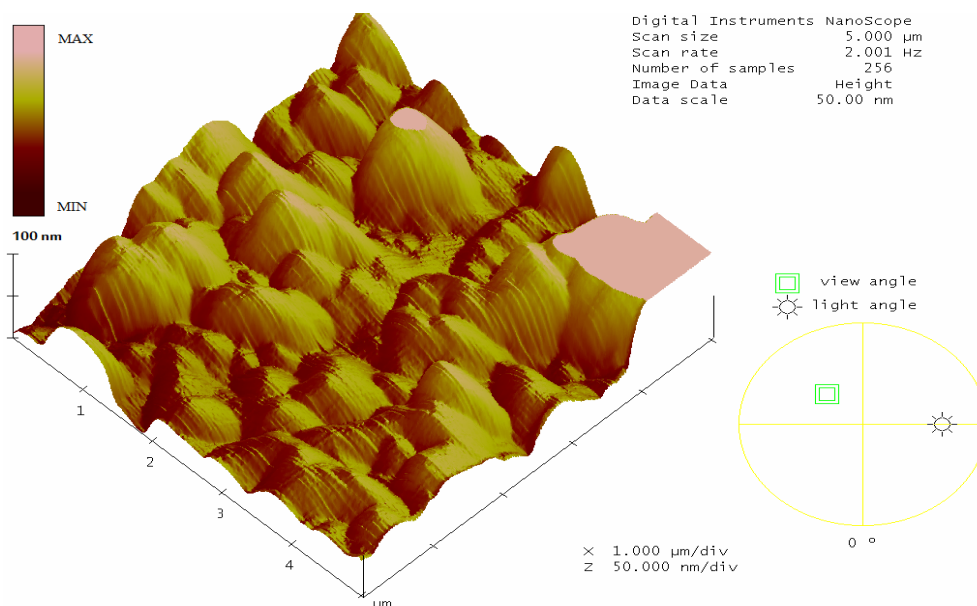


شکل ۴- تصاویر SEM از (الف) ریزساختار سطح و (ب) مورفولوژی پوشش HA

زیر چسبندگی، تکثیر و تمایز سلولی بیشتری را در مقایسه با سطوح ماشین کاری شده یا صاف از خود نشان می‌دهند. مطالعات درون تنی^۱ نیز افزایش تماس استخوان با کاشتنی و حجم استخوان بیشتر را در اطراف کاشتنی با سطح زیر در مقایسه با سطوح صاف یا ماشین کاری شده نشان داده‌اند [۱، ۱۹].

^۱ In vivo

تصویر AFM ریزساختار سطح پوشش HA در شکل ۵ آورده شده‌است. زبری بالای سطح پوشش به خوبی در تصویر مشخص است. افزایش زبری سطح باعث افزایش چگالی بار الکترواستاتیک موضعی، انرژی چسبندگی و ایجاد خاصیت فوق آبدوستی می‌گردد. تعداد قابل ملاحظه‌ای از مطالعات برون تنی که در آن‌ها از کشت سلولی استفاده شده، نشان داده‌اند که سطوح



شکل ۵- تصویر AFM از ریزساختار سطح پوشش HA

جزئی شناسایی شده‌اند. شناسایی نشدن عناصر متفرقه دیگر نشان از خلوص بالای HA تولید شده دارد. غلظت کلسیم و فسفر به صورت اکسیدی به ترتیب wt% ۵۶/۱۷۶ و wt% ۴۳/۶۰۵ می‌باشد. هابروکو^۱ و همکارانش [۲۰] مقادیر ترکیبات اکسید کلسیم و فسفر را برای HA طبیعی استخراج شده از استخوان گوساله به ترتیب wt% ۵۲/۲۵ و wt% ۳۸/۳۷ گزارش کردند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقادیر به دست آمده در توافق مناسبی با مقادیر ذکر شده برای HA طبیعی می‌باشد. اختلاف موجود به دلیل حضور عناصر دیگر از جمله سدیم، منیزیم، استرانسیم و غیره به مقدار بیشتر در HA طبیعی می‌باشد [۱۸].

هم‌چنین نسبت مولی Ca/P با توجه به نتایج به دست آمده ۱/۵۱ محاسبه شد، که نزدیک به مقدار استوکیومتریک این نسبت در HA یعنی ۱/۶۷ می‌باشد.

زبری پوشش از فاکتورهای مهمی است که بر بازه زمانی و استحکام تثبیت کاشتنی پوشش داده شده اثر می‌گذارد. زبری میانگین (R_a) به عنوان پارامتری جهت سنجش زبری سطح به کار می‌رود. مقدار R_a برای پوشش HA به میزان ۱۶/۵۲ نانومتر محاسبه شد. گروه‌های تحقیقاتی متعدد ثابت کرده‌اند ویژگی‌های سطحی نانومتری بسیار مطلوب هستند [۴، ۱۰].

زیرا اثر مثبتی بر پاسخ سلول‌های استخوانی دارند. برهم‌کنش‌های نانوبعدی در تشخیص مولکول‌های زیستی، سازمان‌دهی ماتریس خارج سلولی، ساختار سلسله مراتبی بافت‌ها و غیره برای سلول‌ها اهمیت فراوانی دارد. در نتیجه مهندسی سطوح با ویژگی‌های نانوبعدی به افزایش القا و هدایت استخوان‌سازی و یکپارچگی با استخوان کمک می‌کند.

نتیجه XRF پودر سل HA که تحت سیکل عملیات حرارتی انتخابی قرار گرفت در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، کلسیم و فسفر عناصر اصلی شناسایی شده هستند. گوگرد و منیزیم نیز به عنوان عناصر

^۱ Haberko



عملیات حرارتی پوشش HA در دمای °C ۴۵۰ به مدت ۱۵ دقیقه در اتمسفر هوا، سیکلی مناسب جهت دستیابی به پوششی با مشخصه‌های نانوبعدی و در نتیجه عملکرد زیستی بهتر می‌باشد.

مراجع

- [1] S. Zhang, "Biological and Biomedical Coatings Handbook: Applications", CRC Press, 2016
- [2] E. Mohseni, E. Zalnezhad, and A.R. Bushroa, "Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper", International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 48, pp. 238-257, 2014
- [3] W. S. W. Harun, R. I. M. Asri, J. Alias, F.H. Zulkifli, K. Kadirgama, S.A.C. Ghani, and J.H.M. Shariffuddin, "A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials", Ceramics International, 2017
- [4] C. C. Berndt, Md. F. Hasan, U. Tietz, and K.-P. Schmitz, "A review of hydroxyapatite coatings manufactured by thermal spray", in Advances in calcium phosphate biomaterials, Springer, pp. 267-329, 2014
- [5] X. Guo, H. Yan, S. Zhao, L. Zhang, Y. Li, and X. Liang, "Effect of calcining temperature on particle size of hydroxyapatite synthesized by solid-state reaction at room temperature", Advanced Powder Technology, vol. 24, pp. 1034-1038, 2013
- [6] E. Tkalcec, M. Sauer, R. Nonninger, and H. Schmidt, "Sol-gel-derived hydroxyapatite powders and coatings", Journal of materials science, vol 36, pp. 5253-5263, 2001
- [7] U. Anjaneyulu, D.K. Pattanayak, and U. Vijayalakshmi, "The facile and phase pure evaluations of nano Hydroxyapatite powder by sol-gel method", Int. J.

جدول ۳- آنالیز XRF پودر سنتز شده HA

ترکیب	درصد وزنی
CaO	۵۶/۱۷۶
P ₂ O ₅	۴۳/۶۰۵
SO ₃	۰/۲۲
MgO	<<

۴- نتیجه‌گیری

نتایج آزمون‌های XRD و FTIR پودر سنتز شده HA بیانگر شکل‌گیری فاز HA کربناته با عملیات حرارتی پودر در دماهای بالای °C ۴۰۰ می‌باشد. بلورک‌های HA دارای ابعاد نانوسایز هستند و با افزایش دما رشد می‌کنند. آزمون STA نشان داد، HA سنتز شده پایداری حرارتی خوبی دارد و تا دمای °C ۱۲۰۰ استحاله فازی برای آن مشاهده نمی‌گردد. با توجه به نتایج آنالیزهای فازی، عنصری و حرارتی و در نظر گرفتن سایر وقایع و احتمالات ذکر شده، عملیات حرارتی در دمای °C ۴۵۰ به مدت ۱۵ دقیقه و در اتمسفر هوا برای پوشش HA انتخاب گردید. آنالیزهای صورت گرفته بر روی پوشش HA نشان داد، سیکل عملیات حرارتی انتخاب شده باعث دستیابی به پوشش HA با خلوص بالا و مورفولوژی گل کلمی با مشخصات ساختاری نانومتری می‌گردد. تصاویر میکروسکوپی SEM نشان دهنده شکل‌گیری ساختاری چگال و مورفولوژی زیر برای پوشش HA بود. آزمون XRF نشان داد، عملیات حرارتی HA در سیکل انتخابی باعث تولید HA با خلوص بسیار بالا و نسبت کلسیم به فسفات ۱/۵۱ می‌گردد. هم‌چنین مقادیر ترکیبات اکسید کلسیم و فسفر اندازه‌گیری شده بسیار نزدیک به مقادیر اندازه‌گیری شده در HA طبیعی می‌باشد. در نتیجه



- [15] C. F. Marques, S. Olhero, J.C.C. Abrantes, A. Marote, S. Ferreira, S.I. Vieira, and J.M.F. Ferreira, "Biocompatibility and antimicrobial activity of biphasic calcium phosphate powders doped with metal ions for regenerative medicine", *Ceramics International*, vol. 43 pp. 15719-15728, 2017
- [16] K. Kandori, A. Yasukawa, and T. Ishikawa, "Preparation and characterization of spherical calcium hydroxyapatite", *Chemistry of materials*, vol. 7, pp. 26-3, 1995
- [17] G. Bezzi, G. Celotti, E. Landi, T.M.G. La Torretta, I. Sopyan, and A. Tampieri, "A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation", *Materials Chemistry and Physics*, vol 78, pp. 816-824. 2003
- [18] S. S. Rahavi, O. Ghaderi, A. Monshi, and M.H. Fathi, "A comparative study on physicochemical properties of hydroxyapatite powders derived from natural and synthetic sources", *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, vol. 58, pp. 276-286. 2017
- [19] M. Kulkarni, A. Mazare, P. Schmuki, and A. Iglič, "Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications", in *Nanomedicine*, A. Seifalian, A.d. Mel, and D.M. Kalaskar, Editors, One Central Press: United Kingdom. 2014
- [20] K. Haberko, M. M. Bućko, J. Brzezińska-Miecznik, M. Haberko, W. Mozgawa, T. Panz, A. Pyda, and J. Zarębski, "Natural hydroxyapatite—its behaviour during heat treatment", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, pp. 537-542, 2006
- [8] G. J. E. Poinern, R. Brundavanam, X. Thi Le, S. Djordjevic, M. Prokic, and D. Fawcett, "Thermal and ultrasonic influence in the formation of nanometer scale hydroxyapatite bio-ceramic", *International journal of nanomedicine*, vol. 6, pp. 2083-2095, 2011
- [9] G. J. Owens, R. K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C.-M. Han, C. Mahapatra, H.-W. Kim, and J.C. Knowles, "Sol-gel based materials for biomedical applications", *Progress in Materials Science*, vol. 77, pp. 1-79, 2016
- [10] R. Drevet, N. Ben Jaber, J. Fauré, A. Tara, A. Ben Cheikh Larbi, and H. Benhayoune, "Electrophoretic deposition (EPD) of nano-hydroxyapatite coatings with improved mechanical properties on prosthetic Ti6Al4V substrates", *Surface and Coatings Technology*, vol. 301, pp. 94-99, 2016
- [11] T. Goto, T. Narushima, and K. Ueda, "Biological and biomedical coatings handbook-processing and characterization". Boca Raton: CRC, 2011
- [12] M.-F. Hsieh, L.-H. Perng, and T.-S. Chin, "Hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy using a sol-gel derived precursor", *Materials chemistry and physics*, vol. 74, pp. 245-250, 2002
- [13] H. W. Kim, H. E. Kim, and J.C. Knowles, "Improvement of hydroxyapatite sol-gel coating on titanium with ammonium hydroxide addition", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, pp. 154-15, 2005
- [14] A. A. El Hadad, E. Peón, F.R. García-Galván, V. Barranco, J. Parra, A. Jiménez-Morales, and J.C. Galván, "Biocompatibility and Corrosion Protection Behaviour of Hydroxyapatite Sol-Gel-Derived Coatings on Ti6Al4V Alloy", *Materials*, vol. 10. pp. 1-25, 2017

مطالعه فازی، ریزساختاری و مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ تهیه شده به روش‌های سل-ژل هیدروترمال و مخلوط سازی مکانیکی

مرتضی ادیبی^۱، سید محمد میر کاظمی^۲، سمیه اعلم الهیدی^۳

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

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

^۳ استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* mirkazemi@iust.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش تهیه نانوکامپوزیت فریت کبالت/ نانولوله کربن (حاوی ۱۰٪ وزنی نانولوله کربن) با استفاده از دو روش سل-ژل هیدروترمال و مخلوط سازی مکانیکی در نسبت مولی اسید سیتریک به یون فلزی ۱ مورد بررسی قرار گرفته است. شناسایی فازی، مطالعات ریزساختاری و پراکنندگی فازی و خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان (FESEM) و مغناطومتري نمونه لرنزشي (VSM) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نشان دهنده حضور فریت کبالت به عنوان فاز اصلی بودند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان دهنده پراکنندگی فازی مناسب در نمونه‌های تهیه شده به هر دو روش بودند. نتایج به دست آمده از آزمون VSM نشان دادند که تهیه کامپوزیت به صورت درجا به کمک روش سل-ژل هیدروترمال باعث بهبود خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت و افزایش ۳۹ درصدی مغناطش اشباع نانوکامپوزیت‌ها شده است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۴ تیر ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۸ آذر ۱۳۹۷

کلید واژه:

سل-ژل هیدروترمال، فریت کبالت، نانولوله کربن، نانوکامپوزیت مغناطیسی

۱- مقدمه

طبق تعریف نانوکامپوزیت به موادی با بیش از یک فاز جامد که حداقل در یک بعد داری ابعاد نانومتری باشند، گفته می‌شود. نانوکامپوزیت‌های دارای اجزاء مغناطیسی در زمینه‌هایی مانند محرک‌ها یا عمل کننده‌ها، جداسازی مغناطیسی، دارو رسانی، کاتالیست‌ها، حسگرهای الکتروشیمیایی، سیستم‌های تصفیه و حذف آلودگی آب و

جاذب‌های امواج الکترومغناطیس، مورد استفاده قرار

می‌گیرند [5]–[1].

فریت کبالت عضوی از خانواده فریت‌های اسپینل و از لحاظ مغناطیسی دارای خواص فری مغناطیس است. این ماده دارای ساختار اسپینل معکوس جزیی با فرمول شیمیایی CoFe_2O_4 است. از جمله خواص فریت کبالت می‌توان به عایق بودن در برابر الکتریسیته، پایداری شیمیایی عالی و



کربن انحلال پذیری بسیار محدودی در اغلب حلال‌های آلی و آبی دارد [16]–[11].

در پژوهشی که وانگ و همکارانش [17] به بررسی سنتز نانوکامپوزیت فریت کبالت/نانولوله کربن (حاوی ۸٪ وزنی نانولوله کربن)، با استفاده از روش سولوترمال پرداخته شده است. در این تحقیق ابتدا کلرید کبالت و کلرید آهن در اتیلن گلیکول حل می‌شوند پس از افزودن سدیم هیدروکسید به محلول، سوسپانسیون نانولوله کربن و DEA اضافه می‌شود. سوسپانسیون به دست آمده تحت فرآیند سولوترمال قرار می‌گیرد. فرآیند سولوترمال به مدت ۱۰ ساعت و در دماهای ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۲۰، ۲۴۰ و ۲۶۰ درجه سانتیگراد انجام شده است. مغناطش اشباع پودر نانوکامپوزیت به دست آمده در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد، ۱۰ emu/g و برای نمونه سنتز شده در ۲۶۰ درجه سانتیگراد، ۷۲ emu/g است.

در پژوهش حاضر نانوکامپوزیت فریت کبالت/نانولوله کربن حاوی ۱۰٪ وزنی نانولوله کربن با استفاده از دو روش مخلوط سازی مکانیکی و سل-ژل هیدروترمال تهیه شدند. نانو ذرات فریت کبالت مورد استفاده در روش مخلوط سازی مکانیکی ابتدا با استفاده از سل-ژل هیدروترمال سنتز شدند سپس با استفاده از امواج فراصوت با نانولوله کربن مخلوط شدند.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

مواد استفاده شده در این پژوهش شامل نیترات کبالت ۶ آبه $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات آهن ۹ آبه $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، سدیم هیدروکسید (NaOH)،

سختی مکانیکی خوب است. این ماده از نظر مغناطیسی در گروه مواد سخت مغناطیس با وادارندگی ۵۴۰۰ Oe قرار گرفته و دارای مغناطش اشباع ۹۰ emu/g است [9]–[6].

یکی از موادی که در کنار نانوذرات مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفته و منجر به بهبود خواص و گسترش حوزه کاربرد این ذرات می‌شوند، نانومواد بر پایه کربن هستند. نانومواد بر پایه کربن شامل فولرن، گرافن، نانولوله کربن، نانوالیاف کربن، نانومخروطها و نانوماسها هستند که به علت خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد مانند هدایت حرارتی و الکتریکی، استحکام مکانیکی بالا و خواص نوری مورد توجه بسیاری از محققین و کاربردهای صنعتی قرار گرفته‌اند [10], [1].

نانولوله‌های کربن در واقع صفحات گرافیت هستند که به صورت استوانه‌های توخالی یکپارچه به دور خود پیچیده شده‌اند و به صورت لوله درآمده‌اند و به دو شکل اصلی تک و چند جداره وجود دارند. نانولوله‌های کربن دارای خواص منحصر به فردی، از جمله، چگالی جریان الکتریکی عالی، هدایت حرارتی عالی و خواص مکانیکی فوق العاده هستند. در مواد با ابعاد نانومتری مانند نانولوله کربن با افزایش سطح ویژه نیروی جاذبه بین ذرات و تمایل به تشکیل کلوخه افزایش می‌یابد. از طرفی با توجه به نسبت طول به قطر و انعطاف پذیری بالا در نانو لوله کربن، احتمال درهم فرورفتگی و فشرده شدن، زیاد است. توانایی پراکندگی ضعیف نانولوله کربن نیز از تمایل آن‌ها به تشکیل کلاف‌هایی از صدها نانولوله کربن که توسط جاذبه واندروالس به هم متصل نیز می‌شوند، ناشی می‌شود. از طرفی به علت آبگریزی و ماهیت خنثی سطوح، نانولوله



سیتریک اسید ۱ آبه ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) ساخت شرکت مرک
 و آب دیونیزه شده، است. در جدول ۱ مشخصات مواد اولیه
 آلمان، نانو لوله کربن چند جداره ساخت شرکت NanoCyl
 مورد استفاده در این پژوهش آورده شده است.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه

نام	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده	وزن مولکولی	خلوص	کد محصول
نیترات آهن ۹ آبه	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	۴۰۳/۹۵	۹۹/۰ <	۱۰۳۸۸۳
نیترات کبالت ۶ آبه	$Co(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	Merck	۲۹۱/۰۴	۹۹/۰ <	۱۰۲۵۳۶
اسید سیتریک ۱ آبه	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Merck	۲۱۰/۱۴	۹۹/۵ <	۱۰۰۲۴۲
هیدروکسید سدیم	NaOH	Merck	۴۰	۹۸ <	۱۰۶۴۸۲
نانولوله کربن چند جداره	-	NanoCyl	۱۲	-	NC700
آب مقطر و یون زدایی شده	H_2O	-	۱۸	-	-

شو داده شده تا pH به مقدار خنثی برسد. سپس پودر بدست آمده در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد و مدت ۳ ساعت خشک می‌شود.

۲-۳- سنتز نانوکامپوزیت به صورت درجا

مراحل تهیه نانوکامپوزیت مشابه مراحل سنتز پودر است به جزء این که قبل از اضافه کردن سدیم هیدروکسید، سوسپانسیون حاوی نانولوله کربن که به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت با توان ۱۰۰ وات قرار گرفته به محلول حاوی نیترات‌های آهن، کبالت و اسید سیتریک اضافه می‌شود.

۲-۴- تهیه نانوکامپوزیت با استفاده از

روش مخلوط سازی مکانیکی

برای تهیه نانوکامپوزیت با استفاده از روش مخلوط سازی مکانیکی، ابتدا پودر فرییت کبالت در ۱۰ میلی‌لیتر آب تحت امواج فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه با توان ۱۰۰ وات سونیکیت شده و سپس نانولوله کربن نیز در ۱۰ میلی‌لیتر

۲-۲- سنتز نانوذرات فرییت کبالت

برای این منظور ابتدا، ۰/۸۷۳ گرم نیترات کبالت ۶ آبه (۰/۰۰۳ مول) و ۲/۴۲۳ گرم نیترات آهن ۹ آبه (۰/۰۰۶ مول) به صورت جداگانه در ۷ میلی‌لیتر آب دیونیزه ریخته شده برای ۱۰ دقیقه هم زده می‌شوند تا کاملاً حل شوند. مقدار مناسب اسید سیتریک نیز در ۷ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شده و به صورت جداگانه به محلول‌های نیتراتی اضافه می‌شوند. محلول‌های بدست آمده به مدت ۲ ساعت هم زده می‌شوند. سپس محلول نیترات کبالت و اسید سیتریک به آرامی به محلول نیترات آهن و اسید سیتریک اضافه شده و محلول بدست آمده نیز به مدت ۳ ساعت هم زده می‌شود. سپس محلول هیدروکسید سدیم به صورت قطره قطره اضافه می‌شود تا pH به ۱۲ برسد. سپس سوسپانسیون به دست آمده در محفظه از جنس استیل با جداره تفلون، در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد و زمان ۹ ساعت تحت فرآیند هیدروترمال قرار می‌گیرد. رسوب به دست آمده از فرآیند با استفاده از آهن ربای خارجی و دستگاه سانتریفیوژ شست و



از روش طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و دستگاه Shimadzu 8500 در محدوده $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفته است. نانوکامپوزیت تهیه شده به روش مخلوط سازی در این پژوهش با کد M1 و نانوکامپوزیت تهیه شده به روش سل-ژل هیدروترمال با کد S1 مشخص شده‌اند.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ نتیجه آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه نانولوله کربن مورد استفاده در این پژوهش آورده شده است. در این شکل پیک 2360 cm^{-1} مربوط به کربن دی اکسید موجود در هوا و پیک‌های 1706 ، 1552 و 1153 به ترتیب مربوط به گروه کربونیل موجود در کربوکسیل، گروه کربونیل و پیوند فرمات O-C، هستند [18]-[20].

در شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌های سنتز شده نشان داده شده است. تمامی پیک‌های مشاهده شده در هر دو نمونه مربوط به فریت کبالت با ساختار مکعبی است. در نمونه‌ها پیک مربوط به نانولوله کربن نیز مشاهده نمی‌شود.

متوسط اندازه بلورک‌های به دست آمده از رابطه شرر در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اندازه بلورک‌های ذرات فریت کبالت موجود در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش سل-ژل هیدروترمال $3/5$ برابر اندازه بلورک‌های فریت کبالت موجود در نانوکامپوزیت تهیه شده به روش مخلوط سازی مکانیکی است.

آب تحت امواج فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه با توان ۱۰۰ وات سونیکیت می‌شود. در انتها دو سوسپانسیون با هم مخلوط شده و سپس برای ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت با توان ۱۰۰ وات سونیکیت می‌شوند. پودر نهایی در دمای 110 درجه سانتیگراد و به مدت ۳ ساعت خشک می‌شود.

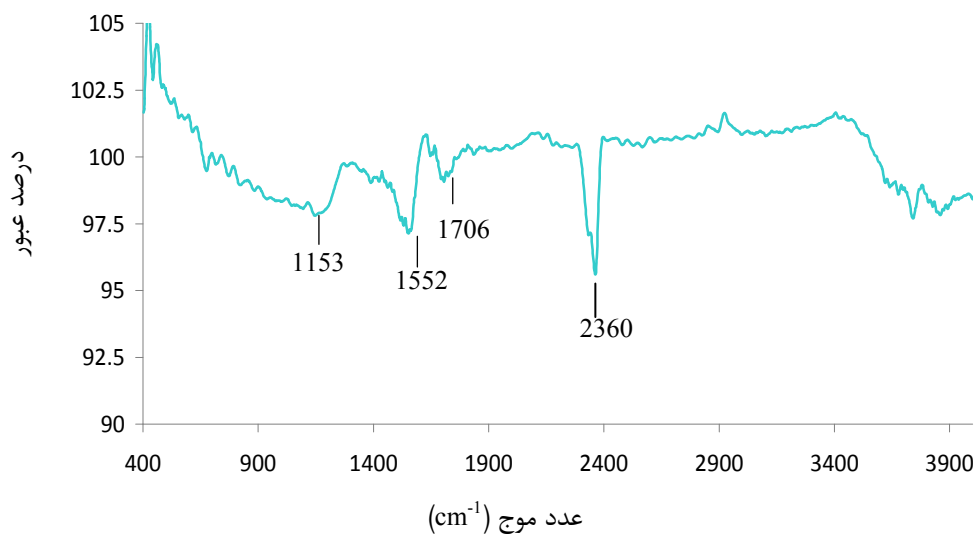
۲-۵- مشخصه یابی

بررسی و مطالعات فازی نمونه‌ها با استفاده از روش پراش پرتو ایکس (XRD) دستگاه Rigaku مدل Ultima IV مجهز به لامپ پرتو X از جنس $\text{CuK}\alpha$ انجام شد. با استفاده از رابطه شرر و نتایج به دست آمده از آنالیز پراش پرتو ایکس متوسط اندازه بلورک‌ها محاسبه شدند.

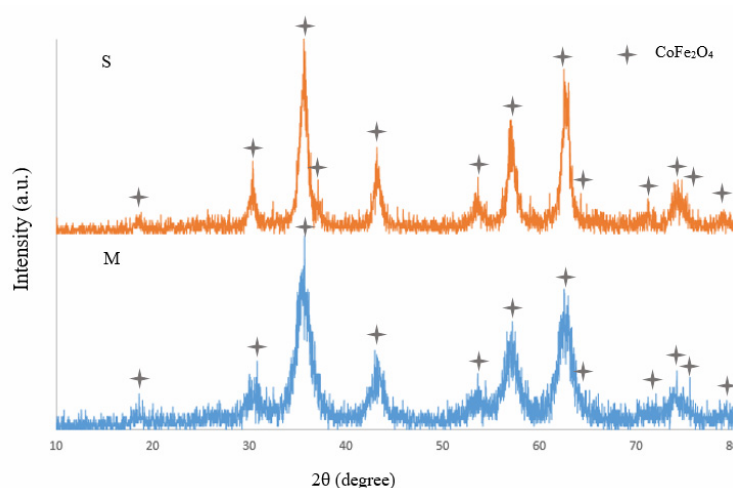
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در این رابطه D متوسط اندازه بلورک و θ ، β ، K و λ به ترتیب زاویه پراش، عرض پیک در نصف ارتفاع، ثابت و طول موج پرتو ایکس هستند.

جهت بررسی خواص مغناطیسی در این تحقیق از دستگاه مغناطومتر نمونه ارتعاشی (VSM) ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر مدل MDK6 استفاده شده است. اندازه‌گیری در دمای اتاق و تحت میدان ۱ تسلا انجام شده است. برای بررسی ابعاد، موفولوژی و پراکندگی فازی نانوذرات و نانوکامپوزیت‌های سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان ساخت شرکت Tescan و مدل MiraII با ولتاژ اعمالی ۱۵ کیلوولت استفاده شده است. گروه‌های عاملی قرار گرفته بر روی نانولوله کربن با استفاده



شکل ۱- نتیجه آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نانولوله کربن



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش‌های مخلوط سازی مکانیکی و روش سل-ژل هیدروترمال

جدول ۲- متوسط اندازه بلورکها

متوسط اندازه بلورکها (nm)	نمونه
۱۶/۳	S1
۴/۷	M1

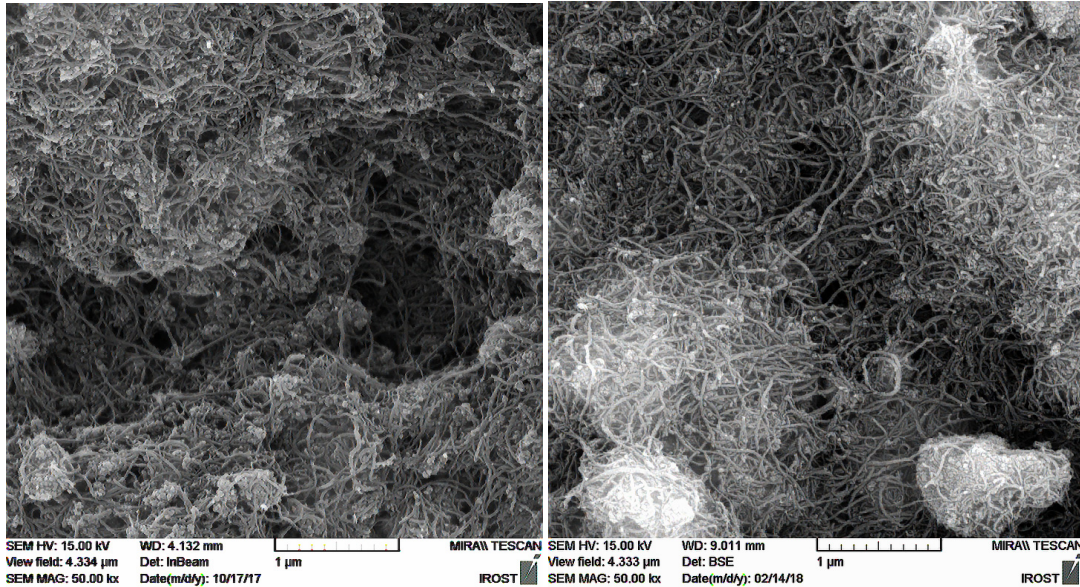
مکانیکی و روش درجا را به صورت الکترون بازگشتی نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود هر دو نمونه دارای

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش‌های مخلوط سازی



نانولوله کربن نیز دیده می‌شود این موضوع نشان دهنده پراکندگی فازی مناسب در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده است.

پراکندگی مناسبی از هر دو فاز هستند. ذرات فریت کبالت دارای ابعاد نانومتری با موفولوژی نامنظم هستند که به یکدیگر چسبیده و تشکیل کلوخه داده‌اند. در برخی کلوخه‌ها



ب

الف

شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان نانوکامپوزیت‌های تهیه شده (الف) روش مخلوط سازی مکانیکی (ب) روش سل-ژل هیدروترمال

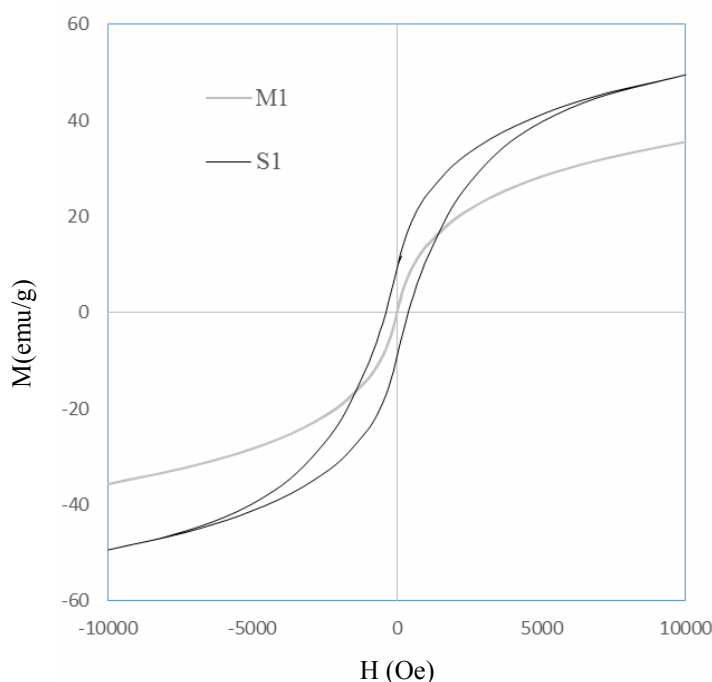
تهیه شده به روش سل-ژل هیدروترمال دارای متوسط اندازه بلورک $3/5$ برابری و $13/9 \text{ emu/g}$ مغناطش اشباع بیشتر نسبت به نانوکامپوزیت تهیه شده به روش مخلوط سازی مکانیکی هستند این تفاوت می‌تواند به این علت باشد که، نتایج آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه نشان می‌دهند نانولوله کربن عامل دار شده دارای گروه‌های کربوکسیلاتی و کربونیلی بر روی سطح خود هستند. به طور مشابه اکسید گرافن نیز دارای گروه‌های عاملی، اپوکسی (۱، ۲-تر)، هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل و کربوکسیلیک اسید بر روی سطح خود است. یکی از راه‌های احیای گرافن اکسید، فرآیند هیدروترمال است. در طی این فرآیند آب که در اثر دما

شکل ۴ نتایج آزمون VSM نانوکامپوزیت‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که، مغناطش اشباع و وادارندگی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش مخلوط سازی مکانیکی $35/6 \text{ emu/g}$ و 5 Oe و برای نانوکامپوزیت‌های سنتز شده به روش سل-ژل هیدروترمال، $49/5 \text{ emu/g}$ ، 400 Oe است. نتایج نشان می‌دهند مغناطش اشباع نانوکامپوزیت سنتز شده با روش سل-ژل هیدروترمال در مقایسه با نانوکامپوزیت تهیه شده به روش مخلوط سازی مکانیکی $13/9 \text{ emu/g}$ معادل 39% بیشتر است.

نتایج آنالیزهای XRD و VSM نشان می‌دهند نانو کامپوزیت



اکسید از سطح نانولوله جدا شده و در محیط آزاد شوند. در این صورت اکسیژن‌های آزاد شده باعث اکسید شدن محیط واکنش (بالا رفتن pH) می‌شوند. از طرف دیگر در تحقیقی که توسط جوانویج و همکارانش [24] انجام شده، نشان داده شده که افزایش pH در سنتز نانو ذرات فریت کبالت به روش هیدروترمال موجب رشد ذرات و افزایش مغناطش اشباع و وادارندگی ذرات می‌شود.



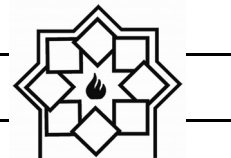
شکل ۴- نمودار خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از روش‌های کامپوزیت سازی درجا و مخلوط سازی مکانیکی

سیتریک به یون فلزی ۱ سنتز شدند سپس نانولوله کربن و نانوذرات سنتز شده با استفاده از امواج فراصوت با یکدیگر مخلوط شدند. برای تهیه نانوکامپوزیت به روش درجا نیز نانوذرات فریت کبالت در حضور نانولوله‌های کربن به روش سل-ژل هیدروترمال سنتز شدند. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان نشان دهنده

و فشار بالا به حالت فوق بحرانی رسیده است به عنوان عامل احیا کننده عمل می‌کند [22], [21]. از طرفی بررسی‌ها نشان می‌دهند که pH های بازی مانعی در برابر فرآیند احیاء نیست [23]. بنابراین، از آن جایی که نوع گروه‌های قرار گرفته بر روی سطح گرافن اکسید و نانولوله کربن مشابه‌اند، این اتفاق یعنی احیاء می‌تواند برای نانولوله کربن عامل دار شده نیز رخ دهد یعنی در طی فرآیند هیدروترمال گروه‌های

۴- نتیجه گیری

نانوکامپوزیت فریت کبالت/ نانولوله کربن حاوی ۱۰٪ وزنی نانولوله کربن با استفاده از دو روش مخلوط سازی مکانیکی و سل-ژل هیدروترمال تهیه شدند. نانو ذرات فریت کبالت مورد استفاده در روش مخلوط سازی مکانیکی ابتدا با استفاده از روش سل-ژل هیدروترمال در نسبت اسید

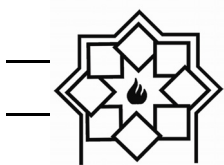


- ferrite: a road towards diverse applications,” *Rsc Adv.*, vol. 6, no. 100, pp. 97694–97719, 2016.
- [8] L. Ajroudi, S. Villain, V. Madigou, N. Mliki, and C. Leroux, “Synthesis and microstructure of cobalt ferrite nanoparticles,” *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 16–17, pp. 2465–2471, 2010.
- [9] J.-G. Lee, J. Y. Park, and C. S. Kim, “Growth of ultra-fine cobalt ferrite particles by a sol–gel method and their magnetic properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 15, pp. 3965–3968, 1998.
- [10] B. T. Zhang, X. Zheng, H. F. Li, and J. M. Lin, “Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 784, pp. 1–17, 2013.
- [11] L. Vaisman, H. D. Wagner, and G. Marom, “The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 128, pp. 37–46, 2006.
- [12] H. Sadegh and R. Shahryarighoshekanadi, “Functionalization of carbon nanotubes and its application in nanomedicine: A review,” *Nanomedicine J.*, vol. 2, no. 4, pp. 231–248, 2015.
- [13] R. S. Ruoff, D. Qian, and W. K. Liu, “Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements,” *Comptes Rendus Phys.*, vol. 4, no. 9, pp. 993–1008, 2003.
- [14] N. Choudhary, S. Hwang, and W. Choi, “Carbon Nanomaterials: A Review,” in *Handbook of Nanomaterials Properties*, B. Bhushan, D. Luo, S. R. Schrickler, W. Sigmund, and S. Zauscher, Eds. Springer, 2014, pp. 709–769.
- [15] L. Zhang, Y. Hashimoto, T. Taishi, and Q.-Q. Ni, “Mild hydrothermal treatment to prepare highly dispersed multi-walled carbon nanotubes,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 6, pp. 1845–1849, 2011.
- [16] Y.-C. Chiang, W.-H. Lin, and Y.-C. Chang, “The influence of treatment duration on multi-walled carbon

پراکندگی فازی مناسب از هردو فاز هستند. نتایج آزمون‌های XRD و VSM نشان دهنده افزایش متوسط اندازه بلورک‌ها، مغناطش اشباع و وادارندگی نانوذرات فریت کبالت در نانوکامپوزیت‌های سنتز شده به روش سل-ژل هیدروترمال است. به صورتی که اندازه بلورک‌های فریت کبالت موجود در نانوکامپوزیت تهیه شده به روش درجا ۳/۵ برابر و مغناطش اشباع ذرات ۱۳/۹ emu/g بیشتر از نمونه‌های تهیه شده به روش مکانیکی هستند.

مراجع

- [1] C. Cha, S. R. Shin, N. Annabi, M. R. Dokmeci, and A. Khademhosseini, “Carbon-Based Nanomaterials: Multi-Functional Materials for Biomedical Engineering,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 2891–2897, Apr. 2013.
- [2] C. S. S. R. Kumar, Ed., “Magnetic Nanomaterials,” in *Nanomaterials for the Life Sciences*, Wiley, 2009, p. 468.
- [3] Z. Xu and J. Dong, “Synthesis, Characterization, and Application of Magnetic Nanocomposites for the Removal of Heavy Metals from Industrial Effluents,” in *Emerging Environmental Technologies*, V. Shah, Ed. Springer, 2008, pp. 105–148.
- [4] S. Behrens and I. Appel, “Magnetic nanocomposites,” *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 39, pp. 89–96, 2016.
- [5] M. Zhu and G. Diao, “Review on the progress in synthesis and application of magnetic carbon nanocomposites,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 7, pp. 2748–2767, 2011.
- [6] D. S. Mathew and R.-S. Juang, “An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 129, no. 1, pp. 51–65, 2007.
- [7] S. Jauhar, J. Kaur, A. Goyal, and S. Singhal, “Tuning the properties of cobalt



- nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 6, pp. 2401–2410, 2011.
- [17] B. B. Zhang et al., “Microwave absorption and magnetic properties of cobalt ferrites/carbon nanotubes nanocomposites,” *Nano*, vol. 10, no. 5, p. 1550070, 2015.
- [18] S. Yesil and G. Bayram, “Effect of Carbon Nanotube Purification on the Electrical and Mechanical Properties of Poly (ethylene terephthalate) Composites with Carbon Nanotubes in Low Concentration,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011.
- [19] F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, and R. Vargas-Coronado, “Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 13, pp. 2970–2975, 2009.
- [20] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, 1990.
- [21] D. S. Shin et al., “Distribution of oxygen functional groups of graphene oxide obtained from low-temperature atomic layer deposition of titanium oxide,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 23, pp. 13979–13984, 2017.
- [22] S. Pei and H.-M. Cheng, “The reduction of graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [23] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, and K. P. Loh, “Hydrothermal dehydration for the ‘green’ reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2950–2956, 2009.
- [24] S. Jovanović, M. Spreitzer, M. Otoničar, J.-H. Jeon, and D. Suvorov, “pH control of magnetic properties in precipitation-hydrothermal-derived CoFe₂O₄,” *J. Alloys Compd.*, vol. 589, pp. 271–277, 2014.

جذب اشباع معکوس دوفوتونی افزایش یافته در نانوکامپوزیت‌های

هسته/پوسته ZnO/TiO₂مهسا حسینی^۱، آزاده حقیقت زاده^{۲*}، بابک مزینانی^۳^۱ گروه فیزیک، پردیس علوم و تحقیقات خوزستان، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران^۲ گروه فیزیک، واحداهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران^۳ گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

* ahaghighatzadeh@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۷ مهر ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۲ آذر ۱۳۹۷

چکیده:

در این پژوهش نخست هسته ZnO با استفاده از روش هم‌رسوبی از پیش ماده‌های استات روی دو آب و هیدروکسید سدیم تهیه شد. در مرحله بعد پوسته TiO₂ با استفاده از پیش ماده تیتانیوم ایزوپروپوکساید به روش هم‌رسوبی بر روی نانو ذرات ZnO پوشش داده شد. مطالعات فازی و عنصری توسط آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) انجام شدند. ریخت شناسی نانو ساختارهای تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تفسیر شد. برای تعیین طول موج بیشینه جذب و انرژی ناحیه ممنوعه از طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-vis) استفاده شد. برای مطالعه پدیده جذب دوفوتونی از روش روبش-Z درجه باز بهره‌گیری شد. نتایج، افزایش ضریب جذب دوفوتونی اشباع معکوس را بعد از قرار دادن لایه‌های دی اکسید تیتانیوم بر روی هسته‌های اکسید روی نسبت به اکسید روی خالص نشان دادند.

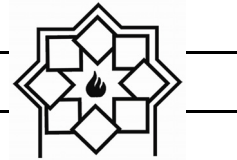
کلید واژه:

نانوساختارهای هسته / پوسته،
ویژگی‌های نوری غیر خطی، جذب
دوفوتونی.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، توسعه مواد نوری غیر خطی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان در کاربردهای وابسته به فناوری‌های نوین بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. نسل جدید ابزارهای الکترونوری با کاربردهای گسترده در ارتباطات مخابراتی، ذخیره سازی اطلاعات، کلید زنی نوری و پردازش سیگنال، درجه بالایی از پیشرفت را برای

مواد نوری غیر خطی پیش بینی می‌کند [۱]. پژوهش بر روی موادی با قابلیت‌های گسترده در حوزه فناوری نوری منجر به توسعه ساختارهای نانو مقیاسی شده است که ویژگی‌های غیر خطی بزرگ و پاسخ‌های زمانی سریعی را ناشی از اثرات محدودکنندگی کوانتومی ارائه می‌دهند [۲، ۳]. اکسیدهای فلزی و مواد نیمه رسانا از جمله گروه‌هایی با مشخصه‌های رفتاری غیر خطی نوری هستند که بسیار مورد



همکارانش در پژوهشی دیگر، اثرات پوسته Au را بر روی خواص نوری غیرخطی و اثرات محدودکنندگی نانو ساختارهای هسته / پوسته Cds/Au سنتز شده به روش رسوب حمام شیمیایی مطالعه کرده‌اند [۱۰]. در تحقیقی که توسط کریمی پور و همکارانش انجام شده است، ضریب جذب و شکست غیرخطی افزایش یافته‌ای برای نانو ذرات هسته / پوسته Ag/TiO₂ سنتز شده به روش میکروویو سریع در مقایسه با ساختارهای منفرد دی اکسید تیتانیوم و همچنین نانو ذرات نقره بدست آمده است [۱۱].

دی اکسید تیتانیوم از جمله نیمه رساناهای پرتفردار دیگر با ویژگی‌های نوری مشابه با اکسید روی است که در حوزه نورشناسی غیر خطی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۲]. Hashimoto و همکارانش پذیرفتاری‌های غیرخطی مرتبه سوم کوچکی در حدود 2×10^{-12} esu و 2×10^{-12} esu فاز TiO₂ را به ترتیب برای فیلم‌های TiO₂ فاز روتایل و آناتاز تهیه شده به روش سل - ژل گزارش کرده‌اند [۱۳]. با این وجود، Gayvoronsky و همکارانش در تحقیقی دیگر پاسخ‌های نوری غیرخطی بسیار بزرگی در حدود 2×10^{-8} esu را برای پذیرفتاری مرتبه سوم نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم فاز آناتاز سنتز شده به روش سل - ژل تخمین زده‌اند. آنها پاسخ غیرخطی بزرگ نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم فاز آناتاز تهیه شده را به اکسیتون‌های تشدیدی مربوط به حالت‌های الکترونیکی نقص‌های سطحی برآمده در ساختار کریستالی نانو ذرات TiO₂ نسبت داده‌اند [۱۴].

در سال‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای در خصوص سنتز و مشخصه‌یابی نانو ذرات هسته/پوسته ZnO/TiO₂ انجام

توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۴]. از میان اکسیدهای فلزی، اکسید روی با ویژگی‌های غیر خطی نوری همچون تولید هارمونیک دوم و جذب چند فوتونی، توجه تحقیقاتی و کاربردی بالایی را به عنوان نشانگرهای زیستی در حوزه تصویر برداری نوری غیر خطی جلب کرده است [۵]. در همین راستا، محققان گزارش‌های متعددی را در خصوص رفتارهای نوری غیر خطی نانو ساختارهای اکسید روی ارائه داده‌اند. در تحقیقی، Valligatala و همکارانش جذب غیرخطی افزایش یافته‌ای در حدود $2/6 \times 10^{-5}$ cm/W را به همراه ویژگی‌های محدودکنندگی نوری برای کریستال‌های تک فوتونی اکسید روی ساخته شده به روش اسپاترینگ rf گزارش کرده‌اند [۶]. در پژوهشی دیگر، Ning و همکارانش آرایه‌های نانو ذرات Au/ZnO را با استفاده از روش لیتوگرافی بر روی زیر لایه‌های کوارتز پوشش دهی کرده و خواص نوری غیرخطی آنها را با بدست آوردن پذیرفتاری مرتبه سوم به بزرگی $1/27 \times 10^{-7}$ esu مطالعه کرده‌اند [۷]. روش‌های متعددی همانند استفاده از نانو ذرات فلزی و ساختارهای پلیمری در شکل ساختارهای کامپوزیتی در کنار نیمه رساناها باعث افزایش بازدهی غیر خطی نیمه رساناها می‌شوند. مطالعات اخیر، رشد قابل ملاحظه‌ی مشخصه‌های غیر خطی مواد را در ساختارهای هسته/پوسته نشان می‌دهند [۸]. Mathew و همکارانش طی پژوهشی کوانتوم دات‌های هسته/پوسته CdSe/ZnS را به روش میکرومولسیون سنتز کرده و بهبودهایی را در جذب غیرخطی و آستانه محدودکنندگی نوری ساختارهای هسته/پوسته CdSe/ZnS در مقایسه با هسته‌های کوانتوم دات CdSe مشاهده کرده‌اند [۹]. علاوه بر این، Mathew و



۲-۲- روش ساخت نانو ذرات ZnO

نانو ذرات اکسید روی به روش هم‌رسوبی با استفاده از پیش ماده‌های استات روی دو آب و هیدروکسید سدیم تهیه شدند. برای این منظور محلول یک مولار استات روی دو آب و محلول ۰/۵ مولار هیدروکسید سدیم به طور جداگانه در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر تهیه شده، به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم‌زدن پیوسته قرار گرفتند. محلول‌های بدست آمده قطره قطره و به طور هم‌زمان به یک بشر خالی وارد شده و با یک همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت با یکدیگر در دمای اتاق هم زده شدند. رسوب سفید رنگ حاصل توسط دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه جمع آوری و پس از شستشو با آب مقطر و اتانول ۹۶٪ در دمای ۸۰°C خشک شد. در نهایت محصول بدست آمده در کوره الکتریکی و در دمای ۳۵۰°C به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی کلسینه شد.

۲-۳- روش ساخت نانو کامپوزیت‌های

هسته/پوسته ZnO/TiO₂

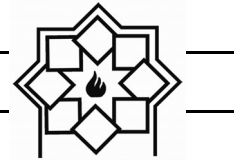
در این مرحله برای تهیه نانو ذرات هسته/پوسته ZnO/TiO₂ به روش هم‌رسوبی، ۱ گرم از پودر ZnO تهیه شده در مرحله قبل به محلولی شامل ۱۵ گرم TTIP با یک نسبت مولی TTIP به ایزوپروپیل الکل ۱ به ۴ اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس محصول بدست آمده به مدت ۴۵ دقیقه تحت التراسونیک قرار داده شد. در ادامه محلولی از ایزوپروپیل الکل و آب مقطر با نسبت مولی ۱ به ۱ به مخلوط بدست آمده اضافه شد، به گونه‌ای که بین TTIP، ایزوپروپیل الکل و آب مقطر نسبت ۱:۸:۴ برقرار شد. پس از ۲۴ ساعت هم‌زدن، با استفاده از یک دستگاه

شده است. برای مثال، Liu و همکارانش نانو فیبرهای هیتروجانکشن‌های هم محور ZnO/TiO₂ را به روش الکترواسپینینگ تهیه کرده و خواص فوتوکاتالیستی آن را تحت تابش نور فرابنفش با آلاینده متیلن بلو بررسی کرده‌اند [۱۵]. همچنین Shao و همکارانش نانوسیم‌های هسته/پوسته ZnO/TiO₂ را طی یک فرایند دو مرحله‌ای شامل رشد نانوسیم‌های ZnO به روش هیدروترمال و سپس پوشش دهی با نانوساختارهای TiO₂ به کمک شیوه لایه نشانی اتمی با کاربرد حسگری فرابنفش سنتز کرده‌اند [۱۶]. با این وجود، با توجه به مطالعات وسیعی که در رابطه با ساختارهای هسته/پوسته ZnO/TiO₂ صورت گرفته است، رفتارهای غیر خطی در این نانو ساختارها مورد بررسی قرار نگرفته‌اند. در این پژوهش نانو ذرات هسته/پوسته ZnO/TiO₂ به روش هم‌رسوبی تهیه و تغییرات جذب غیر خطی آن‌ها در مقایسه با نانو ذرات ZnO خالص مطالعه و مکانیسمی برای فرایند رخداد آن پیشنهاد شده است.

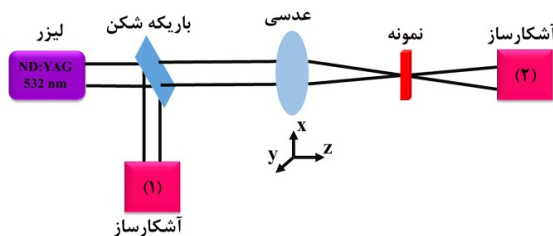
۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

در این پژوهش از استات روی دو آب (۹۸٪)، $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$ ، تیتانیوم ایزوپروپوکساید (۹۷٪)، TTIP، هیدروکسید سدیم (۹۸٪، NaOH)، هیدروکلراید اسید (۹۵٪، HCL)، ایزوپروپیل الکل (۹۹٪، C_3H_8O) و اتانول (۹۶٪، C_2H_5OH) خریداری شده از شرکت مرک جهت تهیه نانو ذرات کامپوزیت هسته/پوسته ZnO/TiO₂ استفاده شد. همچنین از آب مقطر در طول فرایندهای آزمایشگاهی بهره گیری شد.



نمایش داده شده است. میدان اپتیکی قوی جهت ایجاد پدیده‌های غیر خطی توسط لیزر ND:YAG تپی با طول موج عملگری ۵۳۲ نانومتر و توان ۱۲/۲ میلی وات ایجاد شد. تپ‌های لیزری دارای پهنای زمانی ۱۰ نانو ثانیه با نرخ تکرار ۱۰ کیلو هرتز بودند. باریکه لیزر قبل از کانونی شدن توسط یک باریکه شکن به دو بخش تقسیم شد. بخشی از باریکه با عنوان باریکه مرجع به سمت آشکارساز فوتونی ۱ برای اندازه گیری افت و خیزهای پرتو لیزر هدایت شد. بخش باقی مانده پس از عبور از عدسی همگرا کننده‌ای با فاصله کانونی ۱۱ سانتی متر به نمونه برخورد کرده و در نهایت توسط آشکارساز ۲ ثبت شد. برای اندازه گیری ضریب جذب غیر خطی، نمونه آماده شده در راستای محور Z (محور نوری) در مجاورت کانون حرکت داده شد. جهت آماده سازی نمونه‌ها، مقدار مشخصی از نمونه‌ها در حلال آبی ریخته و به سل کوارتزی با ضخامت ۱ میلی متر اضافه شد.



شکل ۱- آرایش تجربی چیدمان روبش-Z روزنه باز.

نمونه‌های نوری آزمایش شده با مشخصه‌های جذب غیر خطی، چگالی تابشی انتقال یافته غیر یکنواختی را در مجاورت نقطه کانونی نشان می‌دهند. برای چنین نمونه‌هایی، هر انحرافی در شدت انتقال یافته ناشی از فرایندهای جذب چند فوتونی است. در محدوده‌های تابشی

سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه فرایند رسوب گیری به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. رسوب بدست آمده پس از شستشو با آب مقطر و اتانول به مدت ۱۲ ساعت در دمای $90^{\circ}C$ خشک و به مدت ۱۲ ساعت در کوره الکتریکی تحت عملیات حرارتی با دمای $550^{\circ}C$ کلسینه شد.

۲-۴- شناسایی و اندازه گیری

به منظور بررسی فازهای موجود در نانو ذرات تهیه شده، از الگوهای XRD ثبت شده با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس مدل D8DAVANCE با ولتاژ ۴۰KV و جریان ۳۰mA ساخت شرکت BRUKER با لامپ مسی و طول موج $1/54.056 \text{ \AA}$ استفاده شد. به منظور بررسی سطح نانو ذرات و اطلاعات ریخت شناسی از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مدل SIGMA VP-500 ساخت شرکت ZEISS آلمان و همچنین میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM10C-100KV ساخت ZEISS بهره گیری شد. از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مدل BOMEN/MB102 برای بررسی شناسایی عنصری نمونه‌ها استفاده شد. مطالعات نوری خطی براساس تحلیل‌های طیف جذبی مرئی - فرابنفش توسط دستگاه AVASPEC-2048-TEC با چیدمان AVALAMP DH-S انجام شدند. خواص نوری غیر خطی توسط دستگاه روبش-Z بررسی شدند.

۲-۵- چیدمان آزمایشگاهی

برای مشاهده پاسخ‌های غیر خطی نانو ذرات سنتز شده از روش روبش-Z با چیدمان دریاچه باز استفاده شد. آرایش تجربی چیدمان استفاده شده جهت بررسی رفتار جذب غیر خطی و اندازه گیری ضرایب جذب دو فوتونی در شکل ۱



۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی‌های ساختاری و عنصری

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های ZnO خالص و نانو ذرات هسته/پوسته ZnO/TiO₂ سنتز شده در گستره 2θ از ۲۰ تا ۸۰ درجه به ترتیب در شکل ۲ (الف) و (ب) نشان داده شده‌اند. مقایسه الگوی پراش نمونه ZnO ارائه شده در شکل ۲ (الف) با کارت مرجع به شماره ۱۴۵۱-۰۳۶-۰۰، تشکیل فاز اکسید روی هگزاگونال بدون ناخالصی را نشان می‌دهد. مقایسه الگوی پراش نمایش داده شده در شکل ۲ (ب) با الگوی پراش ZnO خالص حضور قله‌های اضافی در ساختار ZnO بعد از فرایند هسته سازی را نشان می‌دهد. بررسی مشخصه‌های قله‌های جدید با کارت مرجع به شماره ۱۲۷۲-۰۲۱-۰۰ تشکیل ساختار دی اکسید تیتانیوم با فاز آناز را بر روی هسته‌های دی اکسید روی نشان می‌دهد.

اندازه ریزبلورک‌های نمونه ZnO خالص و هسته/پوسته‌های ZnO/TiO₂ با استفاده از رابطه دبای-شرر [۱۹] و به ترتیب بر اساس صفحه فازی (۱۰۱) مربوط به ZnO هگزاگونال و همچنین صفحه (۱۰۱) مربوط به TiO₂ آناز ۲۳ و ۲۵ نانومتر بدست آمد.

به منظور بررسی بیشتر ترکیب نانو ذرات کامپوزیت سنتز شده، نمونه هسته/پوسته ZnO/TiO₂ بر پایه آنالیز EDX مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۳، درصد عناصر روی، تیتانیوم و اکسیژن به ترتیب در حدود ۱٪، ۲۴٪ و ۷۵٪ دیده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود هیچ گونه ناخالصی در ساختار هسته/پوسته تهیه شده وجود ندارد.

که پدیده جذب چند فوتونی منحصر به اثر جذب دوفوتونی است، منحنی تغییرات گذار بر حسب فاصله‌ی روبش نمونه (z)، روندی را به سمت حضور یک دره یا یک قله در نقطه کانونی عدسی همگرا کننده نمایش می‌دهد. ظهور یک دره یا یک قله در فاصله کانونی به ترتیب، بیانگر افزایش یا کاهش در فرایند جذب دوفوتونی است. رفتارهای افزایشی و کاهشی مشاهده شده در اطراف فاصله کانونی که با افزایش شدت پرتو لیزر ورودی رخ می‌دهند، به ترتیب پدیده‌های جذب اشباع و جذب اشباع معکوس اتفاق افتاده در نمونه‌های غیر خطی آزمایش شده را نشان می‌دهند [۱۷]. مطابق با تئوری روبش-z، تحت شرایط جذب دو فوتونی، ضریب جذب غیر خطی (β) از رابطه زیر بدست می‌آید [۱۸]:

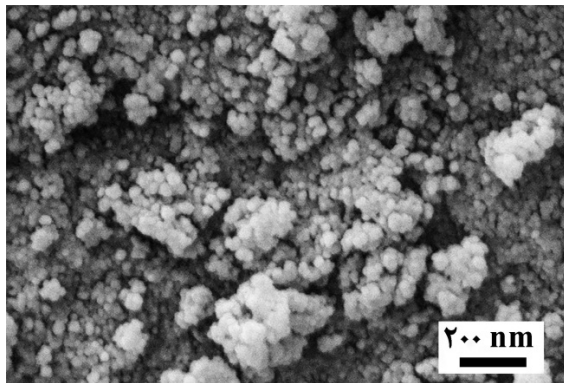
$$\beta = \frac{q_0 \left(1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right)}{I_0 L_{\text{eff}}} \quad (1)$$

که در آن q₀ به گذار بهنجار شده T(z) (عمق دره یا ارتفاع قله ظاهر شده در منحنی گذار بر حسب فاصله z) و L_{eff} به طول موثر نمونه با ضریب جذب خطی α مطابق معادلات زیر ارجاع داده می‌شوند [۸]:

$$T(z) = 1 - \frac{q_0}{2\sqrt{2}} \quad (2)$$

$$L_{\text{eff}} = \frac{(1 - \exp(-\alpha L))}{\alpha} \quad (3)$$

که در آن L ضخامت نمونه است. همچنین $z_0 = \pi / \omega_0^2 \lambda$ طول پراش پرتو و $k = 2\pi / \lambda$ بردار موج است. با در نظر گرفتن کمر پرتو $z_0 = \pi / \omega_0^2 \lambda$ ، طول پراش (z₀) و همچنین شدت پرتو در کانون (I₀) به ترتیب ۱/۴cm و $6/216 \times 10^6 \mu\text{m}$ اندازه گیری شدند.

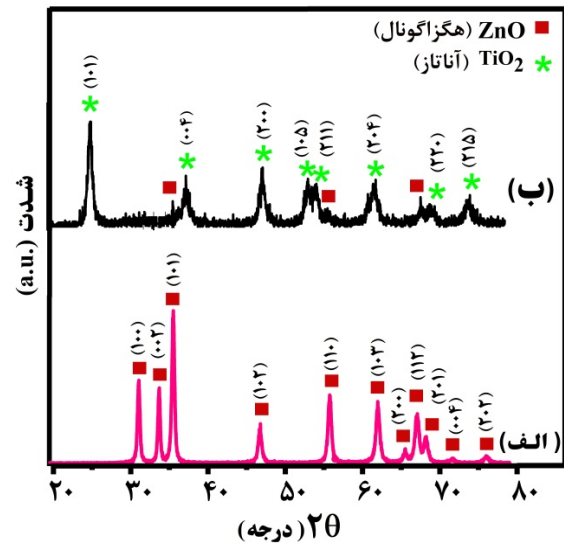


شکل ۴- تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2

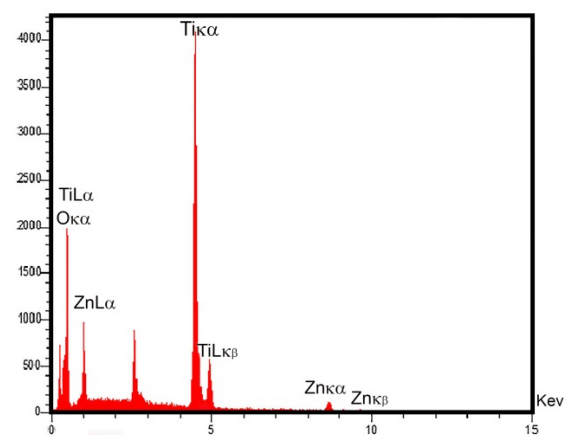
به منظور تشخیص دادن ساختارهای هسته/پوسته برای نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، تصویر TEM گرفته شده از نانوذرات ZnO/TiO_2 در شکل ۵ (الف) نشان داده شده است. شکل ۵ (الف) تشکیل موفق ساختارهای هسته/پوسته ZnO/TiO_2 را با نمایش پوسته‌های دی اکسید تیتانیوم خاکستری رنگ در اطراف هسته‌های اکسید روی سیاه رنگ نشان می‌دهد. اندازه ذرات و همچنین ضخامت پوسته‌های تشکیل شده در اطراف هسته‌ها با استفاده از نرم‌افزار پردازش تصویر ImageJ بررسی و نتایج عددی آنها به ترتیب در نمودارهای توزیع ذرات ارائه شده در شکل‌های ۵ (ب) و (ج) نشان داده شده‌اند. نتایج بدست آمده میانگین اندازه‌ای در حدود ۲۴ و ۱۳ نانومتر را به ترتیب برای اندازه ذره و ضخامت پوسته نشان می‌دهند.

۳-۳- بررسی‌های طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش

در شکل ۶ (الف)، طیف جذبی مرئی-فرابنفش نانوذرات ZnO خالص و نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2 در گستره طول موجی ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر نشان داده شده است. طیف نانوذرات ZnO خالص بیان‌کننده‌ی جذب قوی و



شکل ۲- تصویر پراش پرتو ایکس (الف) نانوذرات ZnO و (ب) نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2 .



شکل ۳- تصویر EDX نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2

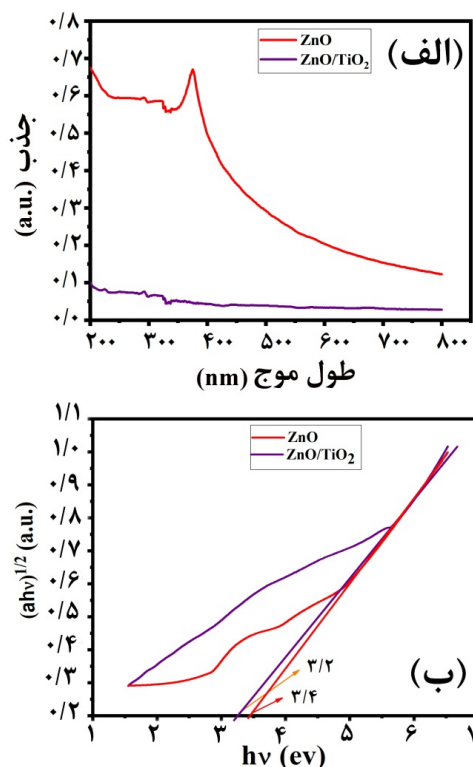
۳-۲- بررسی‌های ریزساختاری و ریخت‌شناسی

شکل ۴، تصویر FE-SEM گرفته شده از نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2 را نشان می‌دهد. مطابق با شکل ۴، تصویر FE-SEM گرفته شده از ساختارهای هسته/پوسته ZnO/TiO_2 ، نانوذراتی با مورفولوژی کروی تقریباً یکنواختی را نشان می‌دهد.



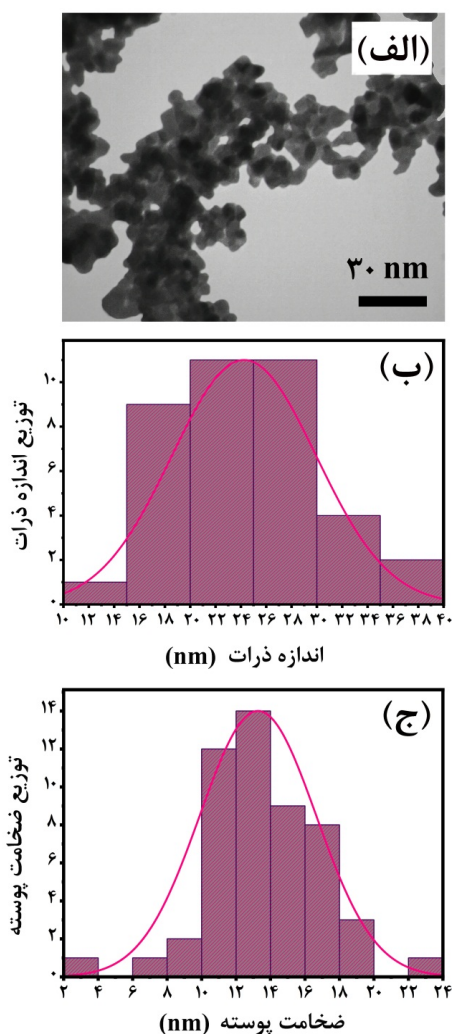
$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^2 \quad (4)$$

درجایی که α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون، A ثابت تناسب و E_g انرژی ناحیه ممنوعه است. مقادیر انرژی ناحیه ممنوعه از رسم نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ محاسبه و نتایج آن برای نانو ذرات ZnO خالص و نانو ذرات هسته/پوسته ZnO/TiO₂ در شکل ۶ (ب) ارائه شده‌اند. نتایج بدست آمده نشان دهنده جابجایی به سمت طول موج‌های قرمز بعد از شکل گرفتن پوسته‌های TiO₂ بر روی هسته‌های ZnO است. کاهش انرژی ناحیه ممنوعه از ۳/۴ الکترون ولت برای ZnO خالص به ۳/۲ الکترون ولت برای هسته/پوسته‌های ZnO/TiO₂ جابجایی طول موجی معادل با ۲۳ نانومتر را نشان می‌دهد.



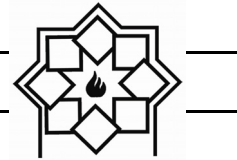
شکل ۶- (الف) طیف جذبی مرئی-فرابنفش و (ب) نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون برای نانو ذرات ZnO و نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO₂.

گسترده این ذرات در ناحیه فرابنفش با شیب تندی در ۳۶۵ نانومتر به سمت ناحیه مرئی است. با این وجود، بررسی طیف جذبی نانو ساختارهای هسته/پوسته، قله‌ای را به عنوان قله جذب مشخصه نشان نمی‌دهد.



شکل ۵- (الف) تصویر TEM نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO₂، (ب) نمودار توزیع ذرات نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO₂ و (ج) نمودار توزیع ضخامت پوسته TiO₂.

برای محاسبه انرژی ناحیه ممنوعه از معادله Kubelka-Munk به صورت زیر استفاده شده است [۲۰]:



۳-۴- بررسی‌های جذب دوفوتونی

گذارهای بهنجار شده آزمایش‌های روبش Z -روزنه باز برای نانو ذرات ZnO خالص و نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2 به ترتیب در شکل ۷ (الف) و (ب) نمایش داده شده‌اند. لوزی‌های پراکنده معرف داده‌های تجربی ثبت شده توسط چیدمان آزمایشگاهی روبش Z -است. مطابق آنچه پیشتر توضیح داده شد، مشاهده دره‌های عمیق در اطراف نقطه کانونی برای هر دو نمونه سنتز شده حضور جذب غیر خطی اشباع معکوس را تحت تاثیر میدان‌های قوی لیزری نشان می‌دهد. پدیده جذب اشباع معکوس مشاهده شده در نانو ذرات سنتز شده تحت تابش پرتوهایی با طول موج ۵۳۲ نانومتر را می‌توان به پدیده غیر خطی جذب دوفوتونی نسبت داد. از اندازه‌های انرژی‌های باند ممنوعه بدست آمده از شکل ۶ (ب)، رخداد جذب دوفوتونی در هر دو نمونه سنتز شده تحت شرایط نوری حاضر قابل انتظار است. بر اساس شرط دوفوتونی هنگامی که انرژی ناحیه ممنوعه‌ی ساختارهای مواد نیمه رسانا بسیار بزرگتر از انرژی فوتون‌های تابشی باشد ($E_g > hv$)، با ارضا شرط $2hv > E_g > hv$ جذب نوری از طریق جذب همزمان دو فوتون اتفاق می‌افتد [۲۱].

بنابراین، ضرایب مربوط به جذب‌های غیر خطی مشاهده شده در اثر ردیابی‌های پرتو لیزر می‌توانند از برازش داده‌های تجربی با معادله حاصل از شرایط جذب دوفوتونی (معادله ۱) حاصل شوند. همانگونه که در شکل ۷ دیده می‌شود، برازش نظری منحنی‌های حاصل از جذب دوفوتونی انطباق بسیار خوبی را با نتایج تجربی نشان می‌دهد. ضرایب جذب دوفوتونی نمونه‌های سنتز شده براساس داده‌های تجربی

بدست آمده از شکل ۷ (گذار بهنجار شده $T(z)$ در نقطه کانونی $z=1$ cm) و همچنین با به کارگیری معادله ۱ محاسبه و نتایج عددی آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج بدست آمده نشان دهنده‌ی ضریب جذب اشباع معکوس افزایش یافته بعد از فرایند هسته سازی برای نانو ذرات ZnO است. نتایج نشان می‌دهند که قرار دادن نانو ذرات ZnO در درون پوشش‌هایی از جنس نانو ذرات TiO_2 ، ضریب جذب اشباع غیر خطی دوفوتونی را در حدود ۴ برابر افزایش داده است. دهقانی پور و همکارانش ضرایب جذب غیرخطی به بزرگی $0.75 \times 10^{-7} m/W$ و $4/19 \times 10^{-7} m/W$ را برای هسته‌های Ag_2S و ساختارهای هسته/پوسته Ag_2S/ZnS تهیه شده به روش مایکروویو سریع بدست آورده‌اند که افزایشی در حدود ۵ برابر را برای ساختارهای هسته/پوسته نسبت به هسته‌های Ag_2S نشان می‌دهد [۲۲]. Mathew و همکارانش نیز ضرایب جذب غیرخطی در حدود $2/69 \times 10^{-10} m/W$ و $3/78 \times 10^{-10} m/W$ را برای هسته‌های کوانتوم دات $CdSe$ و ساختارهای هسته/پوسته کوانتوم دات $CdSe/ZnS$ اندازه گیری کرده‌اند که نشان دهنده افزایشی در حدود ۱/۴ برابری برای نانوذرات هسته/پوسته سنتز شده به روش میکرومولسیون نسبت به هسته‌های $CdSe$ است [۹]. با این وجود، ساختارهای هسته/پوسته $CdSe/ZnO$ کاهش را در ضریب جذب غیرخطی از حدود $6/45 \times 10^{-14} m/W$ برای هسته‌های $CdSe$ به حدود $1/08 \times 10^{-14} m/W$ بعد از پوسته گذاری با ZnO ارائه داده‌اند [۲۳]. در مقایسه با نتایج حاصل شده از دیگر ساختارهای هسته/پوسته، ساختار ZnO/TiO_2 سنتز شده در این پژوهش، جذب غیرخطی نسبتاً بزرگتری را

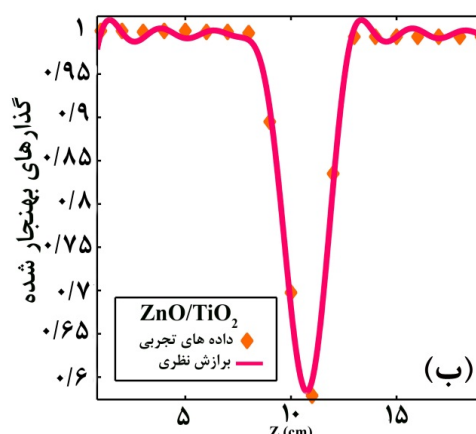
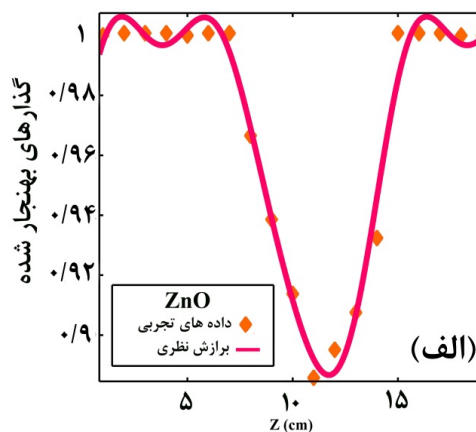


افزایش ضریب جذب در نانو ساختارهای هسته/پوسته ZnO/TiO₂ نسبت به نانو ذرات ZnO خالص را می‌توان به هیتروجانکشن‌های شکل گرفته شده در مرز مشترک بین نانو ساختارهای ZnO و TiO₂ نسبت داد. با فرض قرارگیری ترازهای انرژی پوسته دی اکسید تیتانیوم در موقعیت پتانسیلی منفی تر از هسته اکسید روی [۲۴]، می‌توان نتیجه گرفت که بعد از جذب فوتون‌ها و انتقال الکترون‌های تولید شده نوری از باند ظرفیت به باند رسانش در ساختارهای هسته ZnO و پوسته TiO₂، جذب اشباع معکوس با انتقال الکترون‌ها از باند رسانش پوسته به باند متناظر آن در ساختار هسته اتفاق می‌افتد.

۴- نتیجه‌گیری

نانو ذرات ZnO و نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO₂ با موفقیت به روش هم‌رسوبی تهیه شدند. مطالعه الگوهای پراش پرتو ایکس و همچنین طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس تشکیل نانو کامپوزیت‌های ZnO/TiO₂ را بدون حضور ناخالصی‌ها نشان داد. شکل‌گیری ساختارهای هسته/پوسته در نانو کامپوزیت‌های ZnO/TiO₂ با مشاهده پوسته‌های TiO₂ خاکستری رنگ در اطراف هسته‌های ZnO سیاه رنگ در تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری تایید شد. مطالعات طیف نوری، جابجایی به سمت طول موج‌های قرمز ناحیه طیف الکترومغناطیسی را برای لبه جذب نانو هسته/پوسته‌های تهیه شده نسبت به نانو ذرات ZnO خالص در اثر کوچک شدن انرژی ناحیه ممنوعه نشان دادند. مطالعات نوری غیر خطی حضور جذب اشباع معکوس را در

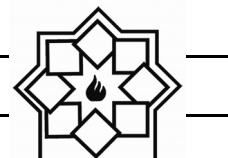
نشان داده است که، علاوه بر مشخصه‌های ساختارهای کریستالی می‌تواند منشا گرفته از ویژگی‌های منبع لیزر تحریکی نیز باشد.



شکل ۷- گذارهای بهنجار شده تجربی روبش-Z در بچه باز به همراه برازش‌های نظری در حضور (الف) نانو ذرات ZnO و (ب) نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO₂.

جدول ۱- مشخصه‌های نوری نانو ذرات ZnO و نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO₂

ویژگی	ضریب جذب	ضریب جذب
نمونه	خطی	غیرخطی
	$\alpha (m^{-1})$	$\beta (m/w)$
ZnO	۲۵/۷	$۳/۲۲ \times 10^{-۳}$
ZnO/TiO ₂	۳/۷	$۱۳/۶۲ \times 10^{-۳}$



- Das, B.N.S. Bhaktha, A. ukowiak, F. Scotognella, D.N. Rao, R. Ramponi, G.C. Righini, "Optical field enhanced nonlinear absorption and optical limiting properties of 1-D dielectric photonic crystal with ZnO defect", *Optical Materials*, Vol. 50, pp. 229–233, 2015
- [7] T. Ning, Y. Zhou, H. Shen, H. Lu, Z. Sun, L. Cao, D. Guan, D. Zhang, G. Yang, "Nonlinear optical properties of Au/ZnO nanoparticle arrays", *Applied Surface Science*, Vol. 254 1900–1903, 2008
- [8] M.R. Sharifimehr, K. Ayoubi, E. Mohajerani, "Third order optical nonlinearities characteristics of Disperse Red1 organic dye molecules inside of polymeric nanocapsules", *Optical Materials*, Vol. 49, pp. 147–151, 2015
- [9] S. Mathew, B.S. Bhardwaj, A.D. Saran, P. Radhakrishnan, V.P.N. Nampoore, C.P.G. Vallabhan, J.R. Bellare, "Effect of ZnS shell on optical properties of CdSe-ZnS core-shell quantum dots", *Optical Materials*, Vol. 39, pp. 46–51, 2015
- [10] S. Mathew, B. Samuel, A. Mujeeb, M. Kailasnath, V.P.N. Nampoore, C.P. Girijavallabhan, "Effect of Au coating on optical properties of CdS nanoparticles and their optical limiting studies", *Optical Materials*, Vol. 72, pp. 673–679, 2017
- [11] M. Karimipour, M. Ebrahimi, Z. Abafat, M. Molaei, "Synthesis of Ag@ TiO₂ core-shells using a rapid microwave irradiation and study of their nonlinear optical properties", *Optical Materials*, Vol. 57, pp. 257–263, 2016
- [12] M. Ebrahimi, A. Zakery, M. Karimipour, M. Molaei, "Nonlinear optical properties and optical limiting measurements of graphene oxide Ag@ TiO₂ compounds", *Optical Materials*, Vol. 57, pp. 146–152, 2016
- [13] T. Hashimoto, T. Yoko, S. Sakka, "Sol-gel preparation and third-order

هر دو نمونه سنتز شده نشان دادند. نتایج حاکی از افزایش جذب اشباع معکوس ناشی از جذب دو فوتونی در ساختارهای هسته/پوسته در مقایسه با ساختارهای ZnO خالص بود.

۵- سپاسگزاری

این پژوهش مستخرج از پایان نامه دانشجویی مقطع کارشناسی ارشد و با حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز شکل گرفته است.

مراجع

- [1] P.C. Ray, "Size and shape dependent second order nonlinear optical properties of nanomaterials and their application in biological and chemical sensing", *Chemical reviews*, Vol. 110, pp. 5332–5365, 2010
- [2] V.I. Gavrilenko, T. V Murzina, G. Mizutani, "Nonlinear Optics of Nanostructures", *Physics Research International*, Vol. 2012, pp. 2
- [3] G. Banfi, V. Degiorgio, D. Ricard, "Nonlinear optical properties of semiconductor nanocrystals", *Advances in Physics*, Vol. 47, pp. 447–510, 1998
- [4] C.P. Singh, K.S. Bindra, "Saturation and reverse saturable absorption in semiconductor doped glass and its application to parallel logic gates", *Optical and Quantum Electronics*, Vol. 47, pp. 3313–3321, 2015
- [5] I. Rocha-Mendoza, S. Camacho-L pez, Y.Y. Luna-Palacios, Y. n Esqueda-Barr n, M.A. Camacho-L pez, M. Camacho-L pez, G. Aguilar, "Second-harmonic generation of ZnO nanoparticles synthesized by laser ablation of solids in liquids", *Optics & Laser Technology*, Vol. 99, pp. 118–123, 2018
- [6] S. Valligatla, A. Chiasera, S. Varas, P.



- Geoffroy, F. Herbst, O. Heintz, I. Bezverkhy, M. Skompska, "Enhancement of visible light photoelectrocatalytic activity of ZnO (core)/TiO₂ (shell) composite by N-doping and decorating with Au⁰ nanoparticles", *Electrochimica Acta*, Vol. 246, pp. 213–225, 2017
- [21] A.K. Kole, P. Kumbhakar, U. Chatterjee, "Observations on nonlinear optical properties of ZnS nanosheet, ZnS@ZnO composite nanosheet and porous ZnO nanostructures dispersed in aqueous medium", *Chemical Physics Letters*, Vol. 591, pp. 93–98, 2014
- [22] M. Dehghanipour, M. Khanzadeh, M. Karimipour, M. Molaei, "Dependence of nonlinear optical properties of Ag₂S@ZnS core-shells on Zinc precursor and capping agent", *Optics & Laser Technology*, Vol. 100, pp. 286–293, 2018
- [23] Deepika, R. Dhar, D. Mohan, "Study of optical nonlinearity of CdSe and CdSe@ZnO core@shell quantum dots in nanosecond regime", *Modern Physics Letters B*, Vol. 29, pp. 1550209, 2015
- [24] R. A. Rakkesh, S. Balakumar, "Facile synthesis of ZnO/TiO₂ core@shell nanostructures and their photocatalytic activities", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Vol. 13, pp. 370–376, 2013
- nonlinear optical properties of TiO₂ thin films", *Bulletin of the Chemistry Society of Japan*, Vol. 67, pp. 653–660, 1994
- [14] V. Gayvoronsky, A. Galas, E. Shepelyavy, T. Dittrich, V.Y. Timoshenko, S.A. Nepijko, M.S. Brodyn, F. Koch, "Giant nonlinear optical response of nanoporous anatase layers", *Applied Physics B*, Vol. 80, pp. 97–100, 2005
- [15] X. Liu, Y. Hu, R.-Y. Chen, Z. Chen, H.-C. Han, "Coaxial Nanofibers of ZnO-TiO₂ Heterojunction With High Photocatalytic Activity by Electrospinning Technique", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 44, pp. 449–453, 2014
- [16] D. Shao, H. Sun, G. Xin, J. Lian, S. Sawyer, "High quality ZnO-TiO₂ core-shell nanowires for efficient ultraviolet sensing", *Applied Surface Science*, Vol. 314, pp. 872–876, 2014
- [17] V. Kumari, V. Kumar, B.P. Malik, R.M. Mehra, D. Mohan, "Nonlinear optical properties of erbium doped zinc oxide (EZO) thin films", *Optics Communications*, Vol. 285, pp. 2182–2188, 2012
- [18] R.A. Ganeev, M. Baba, M. Morita, D. Rau, H. Fujii, A.I. Ryasnyansky, N. Ishizawa, M. Suzuki, H. Kuroda, "Nonlinear optical properties of CdS and ZnS nanoparticles doped into zirconium oxide films", *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, Vol. 6, pp. 447, 2004
- [19] D. Ram rez-Ortega, A.M. Meléndez, P. Spero Acevedo-Pe a, I. Gonzalez, R. Arroyo, "Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity", *Electrochimica Acta*, Vol. 140, pp. 541–549, 2014
- [20] M. Kwiatkowski, R. Chassagnon, N.

مطالعه تاثیر افزودن ماده تالک به ترکیب انگوب کاشی سرامیکی بر میزان جذب آب و خواص فیزیکی آن

الهام رزاقی^۱، محسن خواجه امینیان^{۲*}، حکیمه زارع^۲

^۱ کارشناسی ارشد، آزمایشگاه نانورنگدانه‌ها و پوشش‌های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران
^۲ استادیار، آزمایشگاه نانورنگدانه‌ها و پوشش‌های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران

* kh.aminian@yazd.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۰ اردیبهشت ۱۳۹۷
پذیرش: ۱۸ آذر ۱۳۹۷

کلید واژه:

تالک، فریت، جذب آب، انگوب، دولومیت، کاشی سرامیکی.

چکیده:

از معیارهای مهم برای ارزیابی سرامیک‌های ساختمانی میزان جذب آب آنهاست. جذب آب در سرامیک موجب کاهش زیبایی و جدایی لعاب از بدنه است. میزان تخلخل‌های موجود در ساختار انگوب و بدنه از عناصر اثرگذار در جذب آب کاشی سرامیکی است. وجود حفره‌ها و کانال‌های مویرگی، امکان انتقال آب به سطح کاشی و سرامیک‌ها را باعث می‌شود. بنابراین از راه‌های مناسب برای بهبود و کنترل جذب آب، تغییر در ترکیب انگوب و همچنین افزودن مواد گدازآور است. در این پژوهش، اثر افزودن تالک $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$ به سه فریت معمول مورد استفاده در صنعت شامل فریت کلسیمی، فریت دولومیتی و فریت GMO_4 به منظور کنترل جذب آب در ساختار انگوب بررسی شده است. مواد اولیه ساخت انگوب شامل فریت و برخی افزودنی‌ها درون دستگاه آسیاب گلوله‌ای آسیاب شدند. مخلوط حاصل پس از اعمال بر روی بدنه به مدت ۴۵ دقیقه در کوره خط تولید سرامیک با دمای $1128^\circ C$ قرار داده شد. آزمایش‌هایی مانند اندازه‌گیری درصد جذب آب، استحکام خمشی، درصد انقباض‌ها و رنگ سنجی انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که با تغییر ترکیب فریت، جذب آب و همچنین سفیدی سطح لعاب تغییر کرده است. همچنین با افزودن تالک، اثر کاهش جذب آب در سه نمونه شامل فریت‌های مختلف مشاهده می‌شود. استحکام خمشی با افزودن تالک بیشتر و سفیدی (L^*) نمونه‌ها کاهش یافته است. نمونه‌های آماده شده توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته‌اند. تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ها نشان می‌دهد با افزودن تالک ذرات انگوب سینتر و به یکدیگر چسبیده‌اند و راه نفوذی آب کمتر شده است.

۱- مقدمه

این محصولات به حفظ بهداشت محیط کمک کرده و از نفوذ رطوبت جلوگیری می‌کنند. کاشی، فرآورده‌ای سرامیکی، متشکل از دانه‌های ظریف متبلور و متخلخل است که معمولاً در دماهای بالاتر از $1000^\circ C$ پخت داده می‌شود.

یکی از محصولات سرامیکی بسیار مهم در صنعت ساختمان، کاشی‌های سرامیکی هستند که به عنوان پوشش روی دیوارها و یا فضای کف استفاده می‌شود. علاوه بر جنبه تزئینی،



انگوب از نظر خواص نوری رنگدانه‌های سفیدی هستند که در آن پخش شده و با تابش پرتو، بازتاب و شکست‌هایی در همه جهات ایجاد کرده و موجب شده است که رنگ بدنه حذف و قابل مشاهده نباشد، پس سطح انگوب سفید دیده می‌شود [۲،۱]. هرگاه پودر فشرده بدنه در دمای کوره که پایین‌تر از نقطه ذوب آن است پخت شود، ذرات پودر به یکدیگر جوش خورده و فضای خالی بین ذرات آن کاهش می‌یابد، ولی ذرات به خوبی زینتر نمی‌شوند [۳] و تخلخل‌هایی در ساختار کاشی باقی می‌گذارند. وجود این تخلخل‌ها باعث ایجاد راه‌های نفوذی به سطح کاشی می‌شود. بنابراین هنگامی که کاشی در معرض آب قرار می‌گیرد آب جذب کرده و به دلیل ضریب انبساط متفاوت انگوب و لعاب ممکن است لایه انگوب و لعاب از بدنه کاشی به صورت پولکی بلند شود. روش‌های مختلفی به منظور کاهش تخلخل‌ها گزارش شده است [۴]. لعاب سرامیک معمولاً در دمای بالاتر از 1000°C پخت می‌شوند. اندازه ذرات انگوب نیز بزرگتر از لعاب بوده و در مقیاس میکرومتری است. بنابراین اگر اندازه ذرات به اندازه طول موج نور مرئی تا حدود $0/5$ میکرومتر باشد پشت پوشی انگوب بهتر انجام می‌گیرد [۵،۶]. معمولاً از ترکیبات اکسیدی و سیلیکاتی برای ایجاد سفیدی انگوب استفاده می‌شود [۸،۷]. اصلاح فرمول انگوب با افزودن مواد گداز آور از جمله روش‌هایی است که برای کاهش تخلخل‌ها و بهبود جذب آب می‌توان به کار برد. استفاده از مواد گداز آور باعث می‌شود این مواد در دمای پخت، ذوب شده و کاهش تخلخل‌ها و یکنواخت‌تر شدن ساختار انگوب را باعث می‌شوند. تاکنون پژوهش‌های کمی راجع به کاهش جذب

آب کاشی‌ها انجام شده است. بر طبق گزارش‌ها، استفاده از مواد گداز آور [۴]، نانومواد [۹] و همچنین تغییر در ترکیبات انگوب [۴] می‌توان جذب آب را در کاشی کاهش داد. در بدنه‌های سرامیکی از فلدسپار، به عنوان گداز آور یا کمک ذوب استفاده می‌شود هنگامی که بدنه پخت می‌شود فلدسپار ذوب شده و شیشه مذاب تشکیل می‌دهد [۱۰]. فریت ترکیب سرامیکی است که پس از ذوب و سرد شدن به ذرات شیشه‌ای تبدیل گردیده‌اند [۴]. در اینجا از فریت‌ها در ساختار انگوب و لعاب استفاده شده است که نقش کمک ذوب را دارند و موجب حل شدن مواد در زمینه شیشه‌ای می‌شوند [۴] و همچنین از تالک به عنوان مواد نیمه پلاستیک استفاده شده است [۱۱]. بر طبق گزارش‌ها، بدنه‌های ساخته شده از تالک نسبت به شوک حرارتی مقاومت زیادی دارند [۱۲]. در این پژوهش، اثر افزودن تالک $(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$ به سه فریت معمول مورد استفاده در صنعت شامل فریت کلسیمی، فریت دولومیتی و فریت GMO_4 به منظور کنترل جذب آب در ساختار انگوب بررسی شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

مواد استفاده در این پژوهش، از مواد صنعتی کارخانه از شرکت کیمیکس هستند. مواد به کار رفته در ساختار انگوب، شامل سه نوع فریت، کائولن (KCC)، بال کلی (KOC-P)، فلدسپار (BLC)، سیلیس (SiO_2)، کائولن (KCR)، تالک، فلدسپار پتاسیک، زیرکون و سدیم تری پلی فسفات^۱ استفاده شده است.

^۱ STPP



جدول ۲- اجزاء تشکیل دهنده انگوب

مواد	a	A	b	B	c	C
فریت (GMO ₄)	۲۴	۲۴	-	-	-	-
فریت دولومیتی	-	-	۲۴	۲۴	-	-
فریت کلسیمی	-	-	-	-	۲۴	۲۴
کائولن (KCR)	۱۸	۱۸	۱۸	۱۸	۱۸	۱۸
بال کلی (KOC-P)	۱۱	۱۱	۱۱	۱۱	۱۱	۱۱
فلدسپار (BLC)	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
کائولن (KCC)	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
زیرکون (ZrSiO ₄)	۱	۱	۱	۱	۱	۱
فلدسپار پتاسیک	۱۹	۱۹	۱۹	۱۹	۱۹	۱۹
تالک	-	۶	-	۶	-	۶

در این پژوهش، اثر افزودن تالک در ترکیب انگوب کاشی بررسی شده است. ابتدا ۳ نمونه مرجع با نام‌های a، b و c ساخته شد که به ترتیب در ترکیب آن فریت GMO₄، فریت دولومیتی و فریت کلسیمی به میزان یکسان به کار رفته است. سپس به نمونه‌های مرجع ۶ گرم تالک (از معادن جندق اصفهان) افزوده شد و به ترتیب A، B و C نامیده شدند. در مراحل ساخت کاشی، بعد از لایه انگوب، لایه لعاب قرار گرفته است که ترکیبات آن به همراه درصد وزنی آن‌ها در جدول ۳ بیان شده است. همچنین اجزاء تشکیل دهنده فریت GMO₄ به کار رفته، در جدول ۴ آمده است. در فریت کلسیمی ۶۰ درصد کلسیم کربنات و در فریت دولومیتی ۶۰ درصد دولومیت استفاده شده است. بقیه مواد درون فریت GMO₄ در فریت کلسیمی و فریت دولومیتی نیز با نسبت متفاوت موجود است.

ترکیبات شیمیایی مواد رسی با استفاده از داده‌های تولیدکننده مواد بر حسب درصد در جدول ۱ نشان داده شده است. مواد خام استفاده شده در ساختار انگوب همراه با وزن آن‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. از سه نوع فریت کلسیمی (۶۰٪ کلسیم کربنات)، فریت دولومیتی (۶۰٪ دولومیت) و فریت GMO₄ (۱۶٪ درصد کلسیم کربنات) استفاده شده است. لازم به ذکر است که از سدیم تری پلی فسفات جهت روانسازی دوغاب استفاده شده است.

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی برخی از مواد استفاده شده در ساختار انگوب

ترکیبات شیمیایی	بال کلی	پتاسیک فلدسپار	کائولن (KCR)	کائولن (KCC)	تالک
SiO ₂	۵۲٫۴۴	۷۴٫۹۱	۱ ± ۶۹	۱ ± ۶۱	۵۰
Al ₂ O ₃	۲۹٫۴۹	۱۴٫۷۲	۰٫۵ ± ۲۱	۱ ± ۲۶	۱۰
Fe ₂ O ₃	۱٫۲۳	۰٫۱۳	۰٫۳۵	< ۰٫۳	≤ ۰٫۲
TiO ₂	۱٫۱۸	۰٫۰۳	< ۰٫۲	< ۰٫۲	-
CaO	۱٫۰۸	۰٫۷۸	< ۰٫۶	< ۰٫۵	-
MgO	۰٫۲۴	۰٫۰۹	< ۰٫۲	< ۰٫۱۵	۳۰
Na ₂ O	-	۳٫۶۴	< ۰٫۳	< ۰٫۲	-
K ₂ O	۰٫۷۷	۵٫۱۷	۰٫۵ ± ۳	۰٫۵ ± ۳	-
SO ₃	۰٫۲۸	< ۰٫۰۱	-	-	-
LOI	۱۲٫۵۷	۰٫۳	۰٫۵ ± ۵	۱ ± ۶	۸
MnO	-	۰٫۰۱	-	-	-
P ₂ O ₅	۰٫۲	۰٫۳۴	-	-	-



۲-۲- روش کار

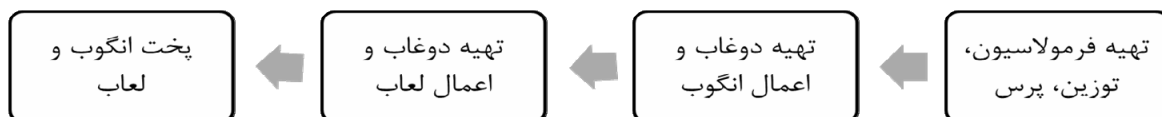
نمونه‌های ساخته شده در این تحقیق، براساس ساخت نمونه‌های کاشی، شامل بیسکوئیت، انگوب و لعاب است که مراحل ساخت آن در شکل ۱ نشان داده شده است. در ابتدای آزمایش، مواد لازم برای ساخت انگوب و لعاب مطابق جدول ۱ و ۳ وزن شده و همراه با ۴۰ میلی‌لیتر آب در بالمیل به مدت ۲۵ دقیقه قرار داده شد تا مواد به طور همگن با هم مخلوط شود و دوغاب یکدست تهیه شود. به منظور یکسان سازی ویسکوزیته و چگالی دوغاب‌ها نسبت به دوغاب نمونه مرجع، به بعضی از دوغاب‌ها مقدار کمی آب افزوده شد. سپس دوغاب از صافی با حفره‌های به قطر ۰/۱۷۷ میلی‌متر عبور داده شدند. انگوب ساخته شده بر روی بدنه با استفاده از وسیله‌ای به نام اسلش به صورت دستی لایه‌نشانی شدند. اسلش قالب مستطیلی شکلی است که مواد انگوب در آن ریخته شده و به صورت دستی با سرعت یکسان بر روی بدنه کاشی لایه‌نشانی شدند. به منظور پخت نمونه‌ها، کاشی‌های حاصله به روش تک پخت و با استفاده از کوره صنعتی با طول ۱۰۰ متر با دمای 1134°C در مدت زمان ۴۲ دقیقه پخت شده‌اند.

جدول ۳- اجزاء تشکیل دهنده لعاب لایه نشانی شده بر

روی بدنه	
مواد	درصد وزنی
فریت (کلسیمی)	۸۰
کائولن (KCC)	۱۵
زیرکون (ZrSiO_4)	۲
آلومینا (Al_2O_3)	۳
STPP	۰/۱۵
چسب (CMC)	۰/۱۵

جدول ۴- اجزاء تشکیل دهنده فریت GMO_4 استفاده شده

در کاشی سرامیکی	
ترکیب فریت	درصد وزنی
سیلیس (SiO_2)	۲۸
پتاسیک فلدسپار	۲۴
کلسیم کربنات (CaCO_3)	۱۶
زیرکون (ZrSiO_4)	۶
دولومیت	۹/۵
براکس	۴/۵
کائولن (KCC)	۱۰
سدیم کربنات (Na_2CO_3)	۲
باریم کربنات (BaCO_3)	۱



شکل ۱- مراحل ساخت کاشی سرامیکی

۲-۳- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

در ادامه، خواص نوری، میزان جذب آب، مقاومت خمشی نمونه‌ها بررسی شدند. ضرایب رنگ با استفاده از دستگاه

رنگ سنج Minolta Konica اندازه‌گیری شد و میزان بازتاب نوری و خواص فیزیکی سطح بررسی شد. برای بررسی ریزساختارها از نمونه‌ها تصاویر SEM با استفاده از



قرارگیری در کوره) و L_3 قطر قرص بعد از پخت در کوره است. همچنین جرم کاهش یافته بر اثر حرارت با استفاده از رابطه ($W_3 - W_2$) اندازه گیری شدند که در اینجا W_3 وزن قرص بعد از خارج شدن از کوره و W_2 وزن قرص قبل از کوره است. استحکام خمشی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Ceramic instrument مدل MOR/3.E، اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

مطالعه ریز ساختار و ریخت شناسی سطح انگوب نمونه‌ها از طریق تصاویر میکروسکوپ الکترونی بررسی شد. شکل ۲، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های مرجع a، b، c و نمونه‌های شامل تالک A، B و C نشان داده شده است. تصویر ۲ الف) تصویر SEM نمونه a (مرجع)، ۲ ب) نمونه A، ۲ پ) نمونه مرجع b و ۲ ت) نمونه B، ۲ ث) نمونه مرجع c و ۲ ج) نمونه C است. سطح انگوب نمونه‌های مرجع، دارای تخلخل‌های زیادی است و همچنین کلوخه‌ای شدن ذرات را نشان می‌دهد. بعد از افزودن تالک به نمونه‌های مرجع، تخلخل‌ها کاهش یافته است و بر طبق تصاویر ذرات نسبتاً به خوبی سینتر شده و به هم چسبیده‌اند. در مقایسه تصاویر زیر مشاهده می‌شود که نمونه مرجع a دارای تخلخل‌های کمتری است و نمونه c دارای بیشترین تخلخل‌ها را در بین نمونه‌ها داراست و با افزودن تالک مشاهده می‌شود که نمونه A کمترین تخلخل‌ها را دارد.

دستگاه مدل VEGA3 TESCAN تهیه شد. همچنین برای بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها آنالیز پراش اشعه X با استفاده از دستگاه X'PertPro انجام شد.

به منظور بررسی میزان جذب آب انگوب، ابتدا قرص‌هایی از ترکیبات انگوب ساخته شدند. برای این منظور مشابه روش ساخت بالا مواد انگوب تهیه شدند و سپس دوغاب‌هایی مربوط به فرمولاسیون‌های ساخته شده در دمای 183°C به مدت ۹۰ دقیقه قرار گرفته شدند تا خشک شوند. سپس با پودر کردن هر یک از ترکیب‌ها و با افزودن ۶٪ وزنی آب به آنها از توری ۱ mm عبور داده شدند. در مرحله بعد، با دستگاه پرس فشاری فشار ۱۵۰ bar اعمال شد و قرص‌هایی با پهنای تقریبی ۹۰ mm و قطر ۵ mm ساخته شدند. سپس با قرار دادن نمونه‌ها در خشک کن در دمای 172°C به مدت ۳۰ دقیقه، نمونه‌ها خشک شدند. در نهایت قرص‌ها، درون کوره با دمای 1134°C به مدت ۴۲ دقیقه قرار داده شد.

برای اندازه‌گیری درصد جذب آب انگوب، قرص‌های ایجاد شده که از کوره خارج شدند، ابتدا توزین شدند و وزن خشک قرص (W_d) در نظر گرفته شدند و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آب قرار گرفتند و وزن مرطوب قرص (W_h) اندازه‌گیری شد. با استفاده از فرمول

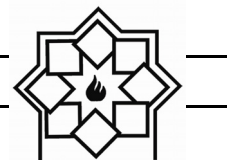
$$\frac{W_h - W_d}{W_d} \times 100$$

درصد جذب آب قرص‌ها محاسبه شدند [۱۲]. درصد انقباض نمونه‌ها از رابطه

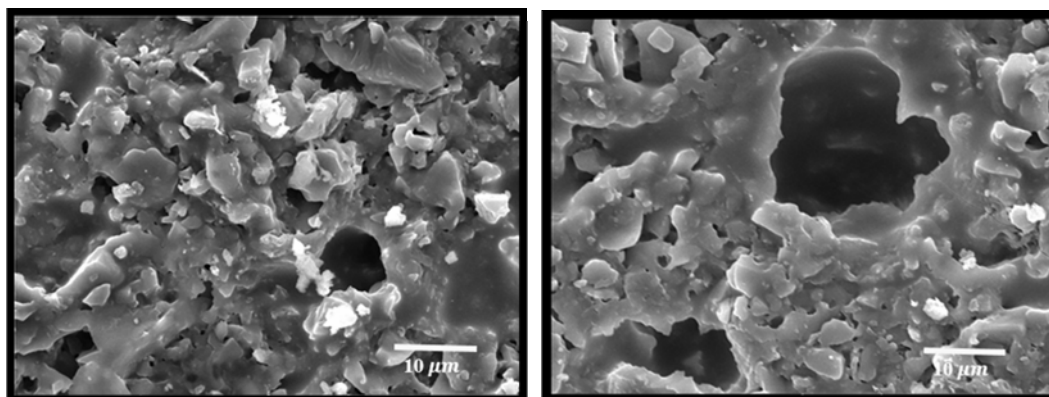
$$\frac{L_2 - L_s}{L_2} \times 100$$

محاسبه شد [۱۲].

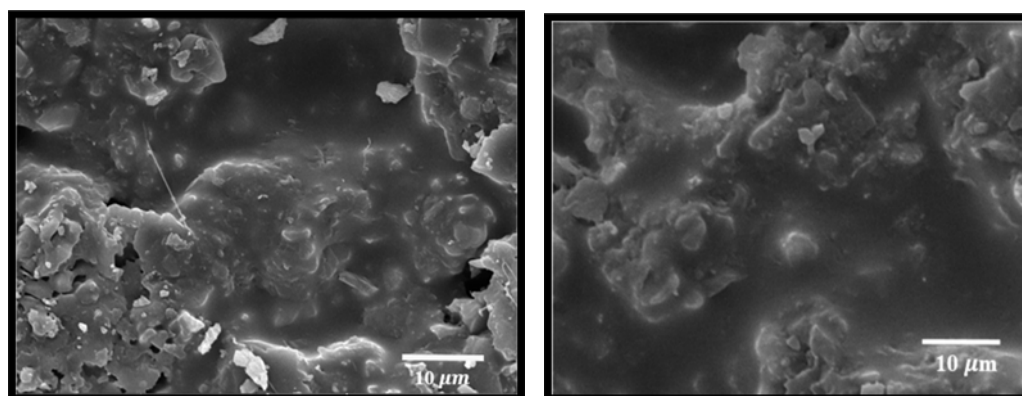
در این رابطه L_2 قطر قرص بعد از خشک شدن (قبل از



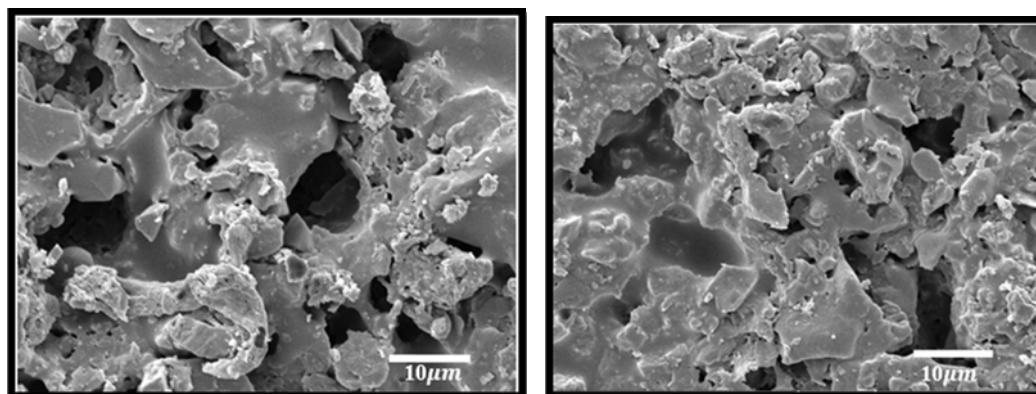
الف) نمونه مرجع (a)



ب) نمونه A



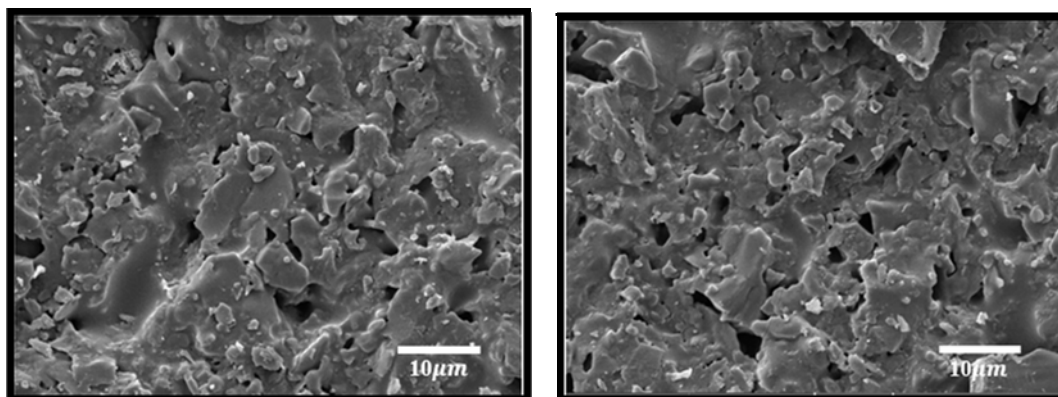
پ) نمونه مرجع b



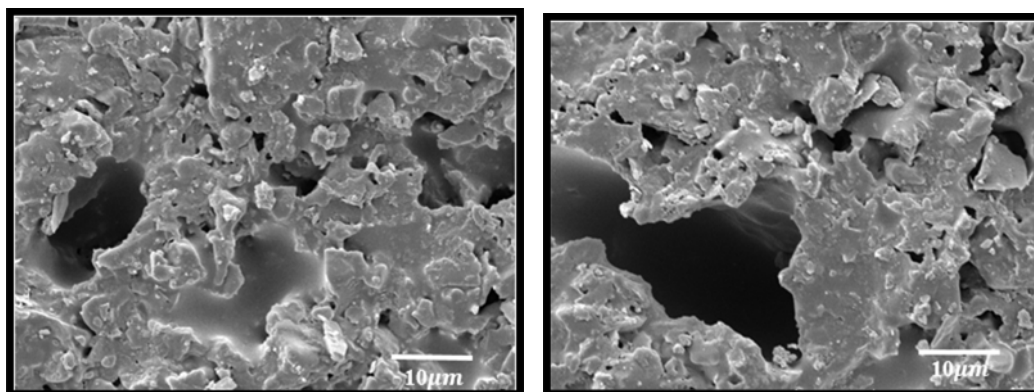
شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح انگوب الف) مرجع نمونه a [۱۳]، ب) نمونه A، پ) نمونه مرجع b،
ت) نمونه B، ث) نمونه مرجع c و ج) نمونه C



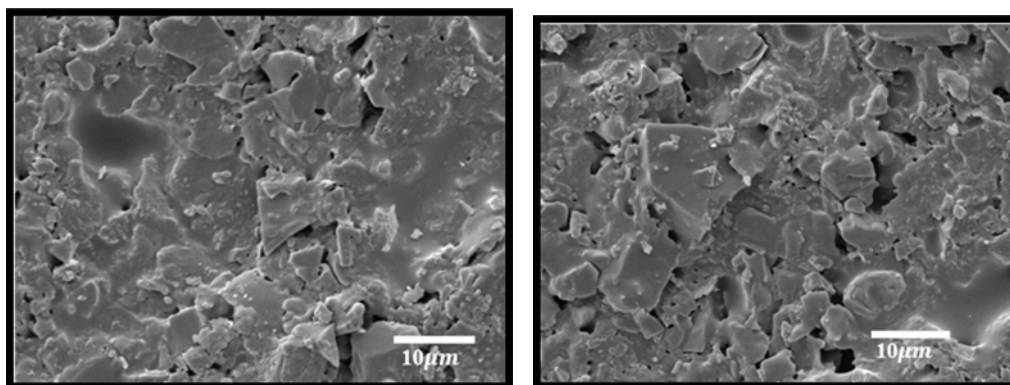
ت) نمونه B



ث) نمونه مرجع C



ج) نمونه C



ادامه شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح انگوب الف) مرجع نمونه a [۱۳]، ب) نمونه A، پ) نمونه مرجع b، ت) نمونه B، ث) نمونه مرجع c و ج) نمونه C



مولکول‌های آب آن می‌تواند خارج شده و سیلیکات منیزیم تشکیل گردد [۱۲]. در اثر این پدیده حفراتی در ماده بوجود می‌آید [۱۵] و ماده می‌تواند کاهش حجم و انقباض داشته باشد. گزارش‌های دیگری نیز نشان می‌دهد در برخی شرایط تشکیل ترکیب انستاتیت می‌تواند باعث کاهش جذب آب شود [۱۳]. از طرف دیگر برهمکنش تالک با دیگر مواد و ناخالصی‌هایی مانند سدیم و پتاسیم می‌تواند باعث کاهش نقطه ذوب شود. تحقیقات دیگری نشان داده است تالک در پخت رفتار دوگانه نشان می‌دهد. هنگامی که در بدنه سرامیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد در دمای زیر 1100°C ایجاد تخلخل می‌کند و بالای 1150°C به عنوان عامل فلاکسی (گدازآور) عمل می‌کند. تالک باعث کاهش ضریب انبساط حرارتی می‌شود. همچنین می‌تواند مقاومت مکانیکی را تا ۳۰٪ افزایش دهد [۱۶].

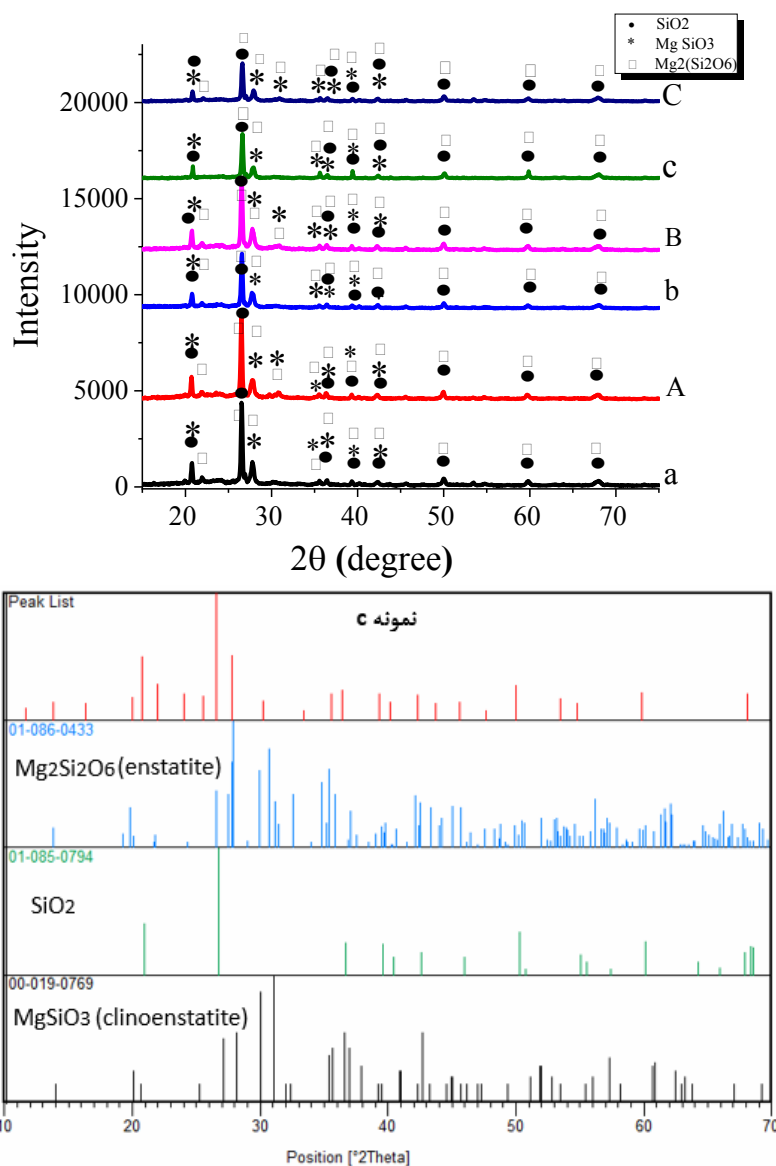
انقباض کاشی مشخصه کاهش تخلخل و در هم فرورفتگی ذرات انگوب است که موجب مستحکم شدن بدنه کاشی می‌شود. میزان انقباض نمونه‌ها در جدول ۵ نشان داده شده است. W_1 ، L_1 وزن و طول اولیه قرص، W_2 ، L_2 وزن و طول قرص بعد از مرحله خشک شدن، W_3 ، L_3 وزن و طول قرص بعد از مرحله پخت است. بر طبق نتایج (جدول ۵)، با مقایسه میزان انقباض در نمونه‌های مرجع، نمونه‌ی حاوی فریت GMO_4 (نمونه a) دارای بیشترین انقباض نسبت به نمونه‌های b و c است. با افزودن تالک به نمونه‌های مرجع، انقباض افزایش یافته و ساختار فشرده‌ای را ایجاد کرده است. این نشان دهنده کاهش تخلخل‌ها و اتصال ذرات انگوب به یکدیگر است که با نتایج حاصل از تصاویر SEM مطابقت دارد. جرم کاهش یافته بر اثر حرارت

در شکل ۳ نتایج حاصل از آزمایش پراش پرتو ایکس برای تمامی نمونه‌ها نشان داده شده است. در تمامی نمونه، قله‌های مربوط به ترکیبات سیلیس (SiO_2) با شماره کارت ۰۷۹۴-۰۸۵-۰۱، انستاتیت ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) با شماره کارت ۰۴۳۳-۰۸۶-۰۱ و کلینوانستاتیت (MgSiO_3) با شماره کارت ۰۷۶۹-۰۱۹-۰۰ ظاهر شده است. برای نمونه‌های شامل فریت کلسیمی، فریت دولومیتی و فریت GMO_4 شدت قله ترکیب MgSiO_3 به ترتیب افزایش یافته است. دلیل این امر واکنش میان اجزاء بوجود آمده از تجزیه ترکیبات موجود در ترکیب انگوب است. منبع منیزیا در نمونه‌های با فریت دولومیتی و فریت GMO_4 ماده دولومیت است. با توجه به اعمال دمای بیش‌تر از 1400°C برای ساخت فریت، امکان جدا شدن منیزیا از کربنات و CaO موجود در ترکیب دولومیت وجود دارد. با آزاد شدن منیزیا از دولومیت امکان تشکیل انستاتیت نیز فراهم می‌شود. گزارش‌هایی تشکیل انستاتیت از دولومیت در دمای حدود 1000°C را نشان می‌دهد [۱۴]. قله‌های نمونه‌های مرجع با نمونه‌های شامل تالک، با هم تطابق دارند. از تطابق قله‌های طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها می‌توان نتیجه گرفت تالک موجود در نمونه‌های A، B و C بر اثر حرارت بالا تجزیه شده و به سیلیس، انستاتیت ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) و کلینوانستاتیت (MgSiO_3) تبدیل شده است. تالک از هیدرات منیزیم سیلیکات تشکیل شده است و دارای فرمول شیمیایی زیر $(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$ است. همچنین یکی از نرم‌ترین کانی‌هاست که ساختار سه لایه‌ای داشته و پیوند بین لایه‌ها از نوع پیوندهای واندروالسی است. هنگام حرارت‌دهی این ماده تا دمای 950°C



وضعیت، لایه انگوب و لعاب را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد با افزودن تالک روشنایی نمونه‌ها، نسبت به نمونه مرجع کمتر شده است. ولی با افزودن فریت دولومیتی و کلسیمی به ترتیب روشنایی انگوب و لعاب افزایش یافته است.

(LOI) نیز اندازه‌گیری شد. کاهش تخلخل‌ها پس از افزایش تالک را می‌توان به دلیل تجزیه تالک دانست که با خروج آب از ترکیب تالک و تولید گونه‌های جدید از آن حفره‌های ساختار نیز کاهش می‌یابند [۱۶].
جدول ۶ شاخص رنگ‌سنجی نمونه‌های کاشی را در دو



شکل ۳- (الف) طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های انگوب (ب) نمودار تحلیل قله‌های پراش نمونه C (مثال)



جدول ۵- درصد انقباض قرص‌های انگوب

نمونه	LOI	Shrinkage	L ₃	W ₃	L ₂	W ₂	L ₁	W ₁
a	۶۱۲	۳,۱۱	۸۷,۸۸	۷۴,۱۰	۹۰,۷۰	۷۶,۷۱	۹۰,۶۸	۷۹,۷۴
A	۲,۷۷	۴,۵۴	۸۶,۵۸	۷۵,۹۰	۹۰,۷۰	۷۸,۶۷	۹۰,۶۰	۸۱,۶۹
b	۲,۸۶	۳,۰۰	۸۸,۰۰	۷۶,۸۷	۹۰,۷۲	۷۹,۷۳	۹۰,۶۴	۸۲,۶۷
B	۳,۱۰	۴,۰۷	۸۷,۰۰	۷۵,۷۸	۹۰,۷۰	۷۸,۸۸	۹۰,۶۸	۸۲,۲۶
c	۳,۲۲	۲,۴۹	۸۸,۴۶	۷۵,۳۷	۹۰,۷۲	۷۸,۵۹	۹۰,۶۶	۸۲,۹۶
C	۳,۴۵	۴,۰۷	۸۷,۰۰	۷۵,۶۴	۹۰,۷۰	۷۹,۰۹	۹۰,۶۶	۸۲,۱۷

جدول ۶- رنگ‌سنجی نمونه‌های انگوب و لعاب

نمونه	انگوب			لعاب		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
a	۶۲,۲	-۲,۰	۱۲,۴	۶۶,۵	-۴,۱	۱۲,۵
A	۶۱,۲	-۲,۱	۱۲,۵	۶۵,۳	-۴,۱	۱۲,۰
b	۶۲,۴	-۱,۶	۱۳,۰	۶۷,۲	-۴,۲	۱۳,۱
B	۶۱,۷	-۱,۹	۱۳,۰	۶۶,۲	-۴,۲	۱۲,۷
c	۶۳,۱	-۱,۷	۱۲,۶	۶۷,۷	-۴,۰	۱۳,۲
C	۶۲,۴	-۱,۷	۱۲,۸	۶۶,۵	-۴,۲	۱۲,۷

نمونه‌های بدون تالک را می‌توان به دلیل تشکیل ترکیب $MgSiO_3$ در اثر افزودنی‌ها دانست. گزارش‌ها نشان می‌دهد در برخی شرایط تشکیل ترکیب انستاتیت می‌تواند باعث کاهش جذب آب شود [۱۳].

نتایج حاصل از اندازه‌گیری استحکام خمشی نمونه‌ها در جدول ۸ نشان داده شده است. همانگونه که از جدول استنباط می‌شود، نمونه a که دارای فریت GMO_4 است استحکام خمشی بزرگتری نسبت به دو نمونه مرجع دیگر دارد. از طرفی، با افزودن تالک به نمونه‌های مرجع، استحکام خمشی نمونه به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش

جدول ۷ نتایج حاصل از جذب آب نمونه‌ها را نشان می‌دهد. از بین نمونه‌های مرجع a دارای کمترین جذب آب نسبت به نمونه‌های مرجع b و c است. بنابراین در میان فریت‌ها، فریت GMO_4 باعث ایجاد ساختاری با تخلخل کمتر می‌شود. از طرفی افزودن تالک به نمونه‌های مرجع، کاهش جذب آب را به همراه دارد. به طوری که میزان جذب آب تقریباً به نصف رسیده است. بر طبق داده‌ها همانطور که انتظار می‌رود نتایج حاصل با داده‌های مربوط به درصد انقباض و تصاویر SEM نمونه‌ها مطابقت دارد. کاهش جذب آب در نمونه‌های شامل تالک نسبت به دیگر



یافته است. این پدیده نشان می‌دهد که تالک باعث می‌شود تخلخل‌ها در انگوب کاهش یافته و ساختار یکدست‌تر و یکنواخت‌تر شود. بنابراین افزایش استحکام را به دنبال دارد. تشکیل ساختار جدید از تجزیه تالک می‌تواند باعث انقباض طول، کاهش حفره‌ها، کاهش جذب آب و افزایش استحکام خمشی گردد.

جدول ۷- جذب آب نمونه‌های انگوب

نمونه	W_d	W_h	درصد جذب آب
a	۷۴٫۱۰	۷۸٫۸۶	۶٫۴۲
A	۷۵٫۹۰	۷۸٫۵۶	۳٫۵۰
b	۷۶٫۸۷	۸۳٫۰۱	۷٫۹۹
B	۷۵٫۷۸	۷۸٫۹۰	۴٫۱۲
c	۷۵٫۳۷	۸۲٫۵۳	۹٫۵
C	۷۵٫۶۴	۷۹٫۳۶	۴٫۹۲

جدول ۸- استحکام خمشی نمونه‌های انگوب

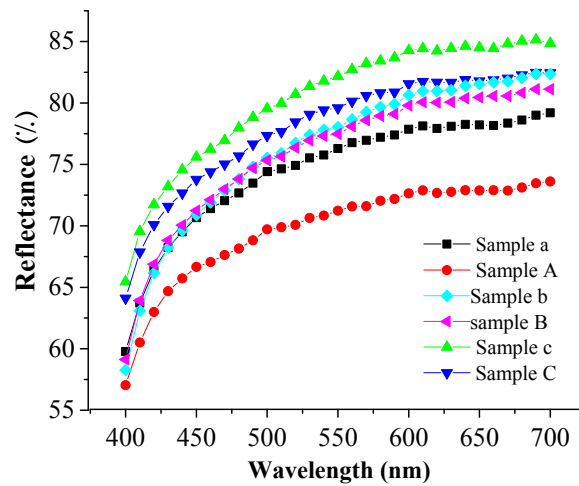
نمونه	نیروی شکست (N)	استحکام خمشی (N/cm^2)
a	۷۱۴٫۱۲۸	۲۶٫۴۳
A	۹۵۳٫۶۲	۳۵٫۲۵
b	۶۳۹٫۲۴۱	۲۳٫۴۸
B	۸۹۸٫۴۹۹	۳۳٫۰۴
c	۵۶۶٫۴۴	۲۰٫۸۹
C	۷۸۲٫۸۹۷	۲۸٫۷۶

در نمونه مرجع که بیشترین جذب آب را داشته است (جدول ۷) دارای کمترین زمان عبور جوهر (۲۵ دقیقه است). با افزودن تالک مدت زمان عبور جوهر افزایش می‌یابد. این نتیجه حاکی از این است که افزودن تالک باعث کاهش کانال‌ها و راه‌های نفوذی در ساختار انگوب می‌شود و بنابراین زمان بیشتری طول می‌کشد تا جوهر به سطح لعاب برسد. دیگر نمونه‌ها دارای جذب آب بالاتری بودند، عبور جوهر در آن‌ها اندازه‌گیری نشده است.

شکل ۴ طیف بازتاب نوری بر حسب طول موج برای نمونه‌ها نشان داده شده است. سطح زیر نمودار نمونه c به ترتیب بیشتر از نمونه مرجع b و a است. همچنین مشاهده می‌شود با افزودن تالک میزان روشنی نمونه‌ها کاهش یافته است. نتایج حاصل از آزمایش عبور جوهر متیلن بلو بر روی لعاب نمونه‌های کاشی در جدول ۹ نشان داده شده است. انتظار می‌رود، نمونه‌ای که دارای جذب آب پایین‌تری است، زمان بیشتری طول بکشد تا متیلن بلو بر روی لعاب مشاهده شود.



آزمایش مقاومت به سایش نمونه‌ها برای کلاس سایش ۲ (سایش سطح با چرخش ۶۰۰ دور بر دقیقه) انجام شد و در جدول ۱۰ نشان داده شده است. مقاومت به سایش همه نمونه‌ها مورد قبول بوده است.



شکل ۴- طیف بازتاب نمونه‌های انگوب

جدول ۹- مدت زمان عبور جوهر

نمونه	مدت زمان مشاهده جوهر (دقیقه)
a	۳۷
A	۴۵
b	۳۰
B	۳۲
c	۲۵
C	۳۰

جدول ۱۰- آزمایش مقاومت سایش نمونه‌های انگوب

نمونه	کلاس سایش ۲
a	مورد قبول
A	مورد قبول
b	رد
B	مورد قبول
c	رد
C	رد



۴- نتیجه گیری

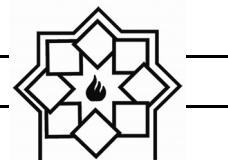
نتایج مربوط به آزمایش‌های انجام شده بر روی نمونه‌ها نشان می‌دهد، با افزودن تالک در ترکیب انگوب کاشی سرامیکی میزان تخلخل کاهش یافته که کاهش جذب آب و افزایش درصد انقباض نمونه‌ها را باعث شده است. به دلیل اینکه ساختار یکنواخت‌تر شده، افزایش استحکام خمشی را نیز به همراه داشته است. ولی روشنی سطح نمونه‌ها کاهش یافته است. با به کار بردن فریت دولومیتی در ساختار انگوب روشنی سطح نمونه افزایش یافته است و با افزودن تالک (B) جذب آب مورد قبولی را در صنعت کاشی داراست. دلیل کاهش جذب آب نمونه‌های با فریت GMO_4 افزایش شدت قله‌های SiO_2 می‌باشد. همچنین استفاده از فریت GMO_4 در ساختار انگوب نسبت به نمونه‌هایی که از فریت کلسیمی و فریت دولومیتی در ترکیب انگوب به کار گرفته شده است دارای استحکام بالاتر و جذب آب کمتری است. این پدیده همچنین نشان دهنده این است که نمونه دارای تخلخل کمتر است و روشنایی انگوب نیز کاهش یافته است. با افزودن تالک به نمونه‌های مرجع، مشخص شد که به‌طور قابل ملاحظه‌ای تخلخل‌ها کاهش یافته و ساختار یکنواخت‌تر شده است و مویرگ‌هایی که در ساختار باعث انتقال آب به سطح نمونه می‌شود بسته شده‌اند و افزایش استحکام را نیز به همراه داشته است.

۵- تشکر و قدردانی

از شرکت کاشی مسعود ایران برای همکاری و تامین امکانات و تجهیزات صنعتی مورد نیاز تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] Y. H. Cuff, Ceramic Technology for Potters and Sculptors, A&C Black limited, 1996.
- [2] C. A. Harper, Handbook of Ceramic, Glasses and Diamonds, McGraw-Hill, 2001.
- [3] David W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering, processing and use in design", New York; Basel: M. Dekker, cop, Vol2, 1992.
- [4] M. Dal Bo, A. M. Bernardin, D. Hotza , "Formulation of ceramic engobes with recycled glass using mixture design", Journal of Cleaner Production, Vol 69 , pp. 243-249, 2014.
- [5] R. A. Eppler, D. R. Eppler, Glaze and Glass Coatings, "The American ceramic society", Weaterville, Ohio, 2000.
- [6] F. Karam pour rad, M. Khajeh Aminian, M. Hakimi, " Study the Effect of Substitution of Zirconium Silicate in the Ceramic Glaze by Aluminum Silicate, MgO, CaO and Al_2O_3 on the Optical Properties", Journal of Color Science and Technology, 2014.
- [7] N. Kiomarsipour, R. Shoja Razavi, K.



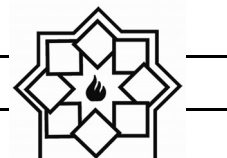
- [13] E. Razzaghi, M. Khajeh Aminian, H. Zare, "Study the Physical Properties of Ceramic Tile by Adding Dolomite and Magnesite as Refractory Materials to Engobe Compound" , Journal of Color Science and Technology, Vol 12, pp. 13-21, 1397.
- [14] V. P. Il'ina and G. A. Lebedeva, Glass and Ceramics, Vol. 68, 11, 2012.
- [15] Petr Ptacek, Karel Lang, Frantisek Soukal, Tomas Opravil, Eva Bartonickova, Lukas Tvrdik Journal of the European Ceramic Society, Vol 34, pp.515–522, 2014.
- [۱۶] ح. پایدار، "مواد اولیه مصرفی در صنایع سرامیک". نشر غزل، ۱۳۸۴.
- Ghani, "Evaluation of pigment to binder ratio effect on properties of white silicate thermal control paints used on satellite". J. Color Sci. Tech. Vol 7, pp.113-121, 2013.
- [8] N. Kiomarsipour, R. Sh. Razavi, K. Ghani, "Evaluation of optical properties of silicate white thermal control paints employed in spacecraft by taguchi method", J. Color Sci. Tech. Vol 6, pp.197-207, 2012.
- [9] L. Chen, D. F. Lin, "Applications of sewage sludge ash and nano-SiO₂ to manufacture tile as construction material", Construction and Building Materials, Vol 23, pp.3312–3320, 2009.
- [10] f. h. Norton, "elements of ceramics", Addison –Wesley press, 1952.
- [11] S. Imola, "Applied ceramic technology", Editrice La Mandragora s.r.l, Imola, 2002.
- [12] Navin Chandra, Nitin Agnihotri, Sanjeev Bhasin, A. F. Khan, "Effect of addition of talc on the sintering characteristics of fly ash based ceramic tiles", Journal of the European Ceramic Society, Vol 25, pp.81–88, 2005.

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

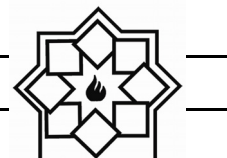
^۱ مترادف



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 سداهکی	۵۴
network former	شبکه‌ساز	۵۵
network modifier	دگرگون‌ساز شبکه	۵۶
bridging oxygen	اکسیژن پل‌زن	۵۷
non-bridging oxygen	اکسیژن غیرپل‌زن	۵۷-۱

راهنمای تهیه مقاله

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

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

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

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

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

www.persianacademy.ir

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

(شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

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

۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

کاغذ A4 با حاشیه ۲/۵ سانتی‌متر از هر طرف و بالا و پایین، متن مقاله به صورت نرمال با قلم نازنین ۱۲، عنوان مقاله نازنین ۱۶ به صورت Bold، نام نویسنده‌گان 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.

Study the Effect of Adding Talc Material to the Engobe Composition of Ceramic tile on the Water Absorption and the Physical Properties

Elham Razzaghi¹, Mohsen Khajeh Aminian^{2*}, Hakimeh Zare²

¹ M. Sc., Nano Pigments and Coatings Lab., Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

² Assistant Professor, Nano Pigments and Coatings Lab., Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

* kh.aminian@yazd.ac.ir

Abstract: One important evaluation technique for the ceramic is water absorption measurement. Water absorption decreases the beauty of ceramic and it may separate glaze from the biscuit. The amount of porosity in the structure of engobe and biscuit affects water absorption. Holes and capillaries increase probability of water movement to the ceramic tile's surface. Change of the components of the ceramic engobe by adding some flux is a way to control water absorption. In this paper addition of talc to three kinds of industrial frit used in the tile engobe, including GMO4, dolomite based and calcium based frit, and their effect on water absorption of the ceramic tile has been studied. Raw material including frit and some additives were grinded into a ball mill. After application of the engobe mixture and glaze on the biscuit, it was heated in a ceramic production kiln at 1128°C for 45 minutes. Water absorption measurement, flexural strength, shrinkage and color measurement were performed on the samples. The results showed that the material composition of the frit changes water absorption and brightness of the surface. After addition of talc, water absorption is decreased in all samples. Flexural strength of the samples is increased while the surface brightness (L^*) decreases after talc addition. The samples were characterized by electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). SEM micrographs showed that by adding talc, the engobe particles were sintered and stuck together. This phenomenon may prevent water diffusion to the surface.

Keywords: Talc, Frit, Water absorption, Engobe, Dolomite, Ceramic tile.

Increased Two-Photon Reverse Saturable Absorption in ZnO/TiO₂ Core/Shell Nanocomposites

Mahsa Hosseini^{1,2}, Azadeh Haghightazadeh^{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, Iran

* ahaghightazadeh@yahoo.com

Abstract: In this study, ZnO cores were first synthesized by using procedures zinc acetate dehydrate and sodium hydroxide via a co-precipitation method. Then, TiO₂ shells were coated on the ZnO nanoparticles by using TTIP through co-precipitation approach to form ZnO/TiO₂ core/shell nanocomposites. Structural and elemental studies were performed by X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Nanostructure morphologies were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The optical absorption edges and band-gap energies were calculated using UV-vis spectra. Open-aperture z-scan technique was finally used to survey two-photon absorption phenomenon. Obtained results showed an increase in two-photon reverse saturable absorption for the ZnO/TiO₂ core/shell nanocomposites compared to pristine ZnO nanoparticles.

Keywords: Core/shell nanostructures, Nonlinear optical properties, Two-photon absorption.

Phase, Microstructure and Magnetic Investigation of CoFe₂O₄/CNT Nanocomposites Prepared with Sol-Gel Hydrothermal and Mechanical Mixing Methods

Morteza Adibi¹, Seyed Mohammad Mirkazemi^{2*}, Somayeh Alamolhoda³

¹ Master of Science, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

² Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

³ Assistant Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

* mirkazemi@iust.ac.ir

Abstract: In this study the effect of time on coating of SiC powder by electroless nickel-boron process at three temperatures of 75, 85 and 95°C has been investigated. To study the microstructure and morphology of coated SiC powder, a scanning electron microscope equipped with an EDS analyzer was used and to determine the composition and phases of coated SiC powder, the X-ray diffraction device was used. The time and temperature of the electroless plating bath have a great influence on the amount of coating and its uniformity on the surface of SiC particles. The results show that the highest amount of nickel-boron coating on the surface of SiC particles was obtained at 45 min and 95°C. However, the most uniform coating has been obtained at 30 min and 85°C. Phase analysis of coated SiC samples also indicates that at the time of 30 min of electroless plating at all three temperatures of 75, 85 and 95°C, the Ni phase also appears on the surface of the SiC particles in addition to the SiC phase and by increasing of the temperature, the intensity of Ni peaks increased.

Keywords: Nickel - Boron, coating, SiC powder, electroless, plating time.

Determining the Optimum Temperature of Heat Treatment to Reach the Nano-Structured Hydroxyapatite Coating

Rezvan Azari, Alireza Khavandi*, Hamid Reza Rezaie

**School of metallurgy and materials engineering, Iran University of Science & Technology,
Tehran, Iran**

* khavandi@iust.ac.ir

Abstract: The nano-structured hydroxyapatite (HA) coating decreases the fixation time of the bone substitute implant in the host tissue by accelerating the osteoconduction and osteoinduction processes. In this study, the sol-gel derived HA coating was applied on the Ti-6Al-4V alloy substrate. By employing the FTIR, XRD and STA tests on the obtained powder, a suitable heat treatment cycle was determined to achieve a stable and pure nanocrystalline HA coating. The SEM and AFM images showed that the HA coating has cauliflower morphology with nanometric dimensions. The XRF test suggested the selected heat treatment cycle resulted in a high purity HA and a Ca/P molar ratio close to a stoichiometric value of 1.67.

Keywords: coating, hydroxyapatite (HA), nano-structure, sol-gel, heat treatment.

Investigation of Bacteriation Properties of Copper-Tin Nanocrystalline Alloys Produced by Mechanical Alloys

Mohammad Rezayat, Mohammad Talafi Noghani*, Morteza Saghafi Yazdi, Reza Ahmadi

Department of materials Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

* noghani@eng.ikiu.ac.ir

Abstract: In the present study, antibacterial behavior of different alloys of Cu-83Sn, Cu-50Sn, Cu-35Sn prepared by mechanical alloying was investigated. A mixture of copper oxide - tin oxide and graphite was selected as the raw material for agglomerating and powdered mixtures with 130 rpm and a weighing ratio of 20 to 1 powder under argon atmosphere, about 40% of the additional graphite for the regeneration process. The powder mixture was added and the milling time was selected from 10 minutes to 30 hours.

The results of the products were analyzed using SEM, XRD and DTA / TG analyzes. Antibacterial tests of the samples were performed using O.D and CFU analysis. The results of SEM showed a reduction in the size of the crystalline material to nanoscale. The results of XRD showed that with increasing aging time up to 30 hours, the powder mixture was not reduced. For complete redaction of powder mixture at temperatures of 400, 700 and 1000 ° C, according to DTA analysis for heat treatment.

The results showed that the heat treatment at the temperatures of 400, 700 and 1000 ° C consists of SnCu, Cu₂O, SnO₂-CuO phases, respectively. In order to compare the various Cu-Sn alloys, metal pellets were also produced by the 10-hour agitation method. The results of antibacterial tests on the samples showed that by increasing the percentage of copper in the alloy, the antibacterial properties of the alloy improved, while the bacteria studied in this study was E. coli (Escherichia coli).

Keywords: mechanical milling, copper-tin alloy, antibacterial, Escherichia coli.

The Effect of Cobalt Dopants on the Structural and Optical Properties of ZnO Oxide Nanocrystals Prepared by Coprecipitation Method

Majid Farahmandjou^{1*}, Fereshteh Akhtari², Mohammad Bagher Marami³

¹ Departments of Physics, Varamin Pishva Branch, Islamis Azad University, Varamin, Iran

² Department of Physics, Tehran North Branch, Islamis Azad University, Tehran, Iran

³ Department of Physics, Parand Branch, Islamis Azad University, Parand, Iran

* farahmandjou@iauvaramin.ac.ir

Abstract: In this study, pure ZnO and Co-doped ZnO nanoparticles were synthesized with cobalt dopants of 5% and 10% with new zinc sulfate and cobalt chloride precursors in the presence of NaBH₄ and CTAB stabilizers. In order to determine the crystalline, optical and morphological properties of the samples, XRD, TEM FTIR, EDX, FESEM and UV-DRS were analyzed. The XRD results showed that the samples had a hexagonal structure. Also, x-ray diffraction results showed that the size of the nanoparticles is reduced to 40 nm by increasing Co dopant up to 10%. The results of the FESEM analysis show the uniformity of nanoparticles is reduced with the increase in the cobalt impurity. Elemental analysis (EDX) revealed that weight percent of zinc element for samples with impurity of 0%, 5% and 10%, was 81% wt, 79.2% wt and 74.4% wt, respectively, which indicates that the cobalt impurities penetrates into the Zn matrix. The results of the TEM analysis showed that nanoparticles are quasi spherical with average diameter of 55 nm for 5% impurity. The results of the FTIR analysis indicate a very high absorption peak in the 434 cm⁻¹ frequency belonging to the Zn-O vibrating band and the absorption peak generated in the 3434 cm⁻¹ wavenumber associated with the activation of OH radicals which increase the photocatalytic activity in this sample. The UV-DRS analysis showed that the band gap energy of the sample decreases from 3.7 eV to 2.88 eV for pure and doped samples, respectively.

Keywords: Zinc Oxide Nanoparticles, Cobalt Impurity, Crystal Structure, Coprecipitation, Chemical Synthesis.

Investigating the Effect of Size and Distribution Diamond Nanoparticles on Hardness and Light Transmission of Zinc Sulphide/Diamond Nanocomposite

Elmira Karimzadeh¹, Mohammad Hossein Enayati¹, Mohammad Malekmohammad²,
Hamidreza Fallah², Amir Alhaji¹

¹ Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

² Department of Physics, Faculty of Science, University of Isfahan, Isfahan, Iran

* elmira.karimzadeh@gmail.com

Abstract: Zinc sulfide / diamond nanocomposite samples containing one volume percent diamond nanoparticles with meanaverage particles size of about 10 nm and 500 nm were sintered using hot pressing technique. The effect of size and distribution of nanodiamond particles on hardness and light transmission were studied. The addition of nanodiamond particles led to an increase in hardness in all sintered specimens, although the hardness increase depended on the size and distribution of diamond nanoparticles. In other words, the hardness of samples with smaller particle size and more uniform distribution was more. so that those samples that contained smaller diamond nanoparticles of about 10 nm with a more uniform distribution in the matrix had the highest hardness value of about 475 Vickers. The scattering phenomenon is due to the presence of diamond nano particles and their agglomerations, as well as the presence of the pore. Although there are scattering effects due to the presence of diamond nanoparticles and their agglomerates, it can be discarded. Although the presence of a pore in sintered specimens can have effect on reducing the light transmission but according to the results, it can be concluded that in this study, absorption is the dominant phenomenon in the drop of light transmission in all sintered specimens. The main cause of absorption in sintered specimens containing nano sized particles of less than 10 nm is the presence of impurities such as nitrogen due to the conditions for the synthesis of primary diamond nanoparticles and their surface changes during sintering. Also, in sintered specimens containing less than 500 nm in size diamond nanoparticles, absorption is due to the change surface in during time sintering. The maximum light transmission (35%) was achieved for sample containing nanodiamond particles with mean size of 500 nm.

Keywords: Zinc sulfide/diamond nanocomposite, Hardness, Light transmission, Hot Press, Particles size, distribution of particles size.

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. 7, No. 2, 2018

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