



نشریه علمی
(علمی - پژوهشی)

دوره‌ی هفتم شماره‌ی ۴ زمستان ۱۳۹۷

ISSN: 2322-2352

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

صاحب امتیاز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول:

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سر دبیر:

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر 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 نساچ، دانشگاه تربیت مدرس

دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف

دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

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

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

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

داوران این شماره:

- ◀ دکتر جعفر جوادپور - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر سید مرتضی مسعودپناه - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر سهیل مهدوی - دانشگاه صنعتی سهند
- ◀ دکتر آدرینه ملک خاچاطوریان - دانشگاه صنعتی شریف
- ◀ زهرا درخشانی - شرکت درداران سریر
- ◀ دکتر حسین ملایی - صنایع سرامیک

فهرست مقالات

- ۱ بررسی تأثیر افزودن نانوذرات گرافن اکساید بر خواص مکانیکی و بیولوژیکی سیمان کلسیم فسفاتی
نگار نصراللهی، سیده سارا شفیعی، رضا کلانتری نژاد، عباس جمشیدی زاد
- ۲۱ بررسی تاثیر پارامتر ضخامت و افزودن دوپنت فلئور بر عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های تیتانیا
پریا شیخ، فرهاد گلستانی فرد، سعید رستگاری
- ۳۹ بررسی خواص الکتریکی و مقاومت خوردگی پوشش TiN اعمال شده به روش کند و پاش روی صفحات دو قطبی تیتانیومی مورد استفاده در پیل سوختی پلیمری
مجید محمدی، مهدی گودرزی، رضا طاهریان
- ۵۱ بررسی تاثیر DMOAP با گروه دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل بر خواص ترشوندگی TMOS
حمیدرضا احمدی، حمیرا جمالی، علی نعمتی
- ۶۳ افزایش ولتاژ باتری‌های لیتیم یون آبی با استفاده از شیشه سرامیک هادی یون لیتیم $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$
محمد ایل‌بیگی، مهدی کزازی
- ۷۳ بررسی مکانیزم‌های استحکام‌دهی و نوع شکست کامپوزیت‌های فوق ریزدانه‌ی سه جزئی $Al_5O_8B_3C-5\%Al_5O_8B_3C$ و $Al_5O_8B_3C-5\%Al_5O_8B_3C-20\%Al_2O_3$
متین سائسی، علی علیزاده، علیرضا عبداللهی
- ۹۳ به کارگیری موثر ارزش ویژه برند از طریق مزیت رقابتی پایدار، استراتژی بازاریابی و تصویر ذهنی شرکت (مطالعه موردی: کارخانجات کاشی و سرامیک ایران)
ارحام پولادیان، فضل الله کاظمی

بررسی تأثیر افزودن نانوذرات گرافن اکساید بر خواص مکانیکی و بیولوژیکی سیمان کلسیم فسفاتی

نگار نصراللهی^۱، سیده سارا شفیعی^{۱*}، رضا کلانتری نژاد^۲، عباس جمشیدی زاد^۱

^۱ پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک و زیست فناوری، تهران، ایران
^۲ مرکز تحقیقات و توسعه شزان، پارک فناوری پردیس، تهران، ایران

* shafiei@nigeb.ac.ir

چکیده:

در مطالعه حاضر، تأثیرات افزودن نانو ذرات گرافن اکساید بر خواص فیزیکی-مکانیکی-بیولوژیکی سیمان کلسیم فسفاتی مورد بررسی قرار گرفته است. پاسخ سلولی بر روی رده سلولی MG63 و واکنش‌های بافتی پس از کاشت سیمان تقویت شده با نانو ذرات گرافن اکساید در استخوان آهیانه موش صحرایی ویستار بررسی شد. سیمان کلسیم فسفاتی از نوع برآشیتی از مخلوط کردن پودر بتا تری کلسیم فسفات و مونوکلسیم فسفات مونو هیدرات تهیه شد. افزودن گرافن اکساید در غلظت‌های ۰، ۰/۵، ۲ و ۵ درصد وزنی به فاز سیمان کلسیم فسفاتی باعث کاهش زمان گیرش و افزایش قابل توجه استحکام مکانیکی (۲ درصد وزنی) شد. همچنین رشد بلورهای جدید آپاتیتی پس از قرارگیری نمونه‌ها در محلول شبیه سازی شده بدن به مدت ۷ و ۱۴ روز مشاهده شد که حاکی از زیست فعالی نمونه‌های تقویت شده با گرافن است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ها نشان داد که سیمان تقویت شده با گرافن اکساید چسبندگی سلول را تسهیل می‌کند. علاوه بر این، فعالیت آکالین فسفاتاز در مقایسه با سیمان خالص بهبود یافته است. تجزیه و تحلیل ارزیابی بافت شناسی نشان داد که حضور گرافن اکساید باعث افزایش کارایی استخوان زایی در مقایسه با سیمان خالص شد. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که سیمان برآشیتی در ترکیب با گرافن اکساید با درصد مشخص، باعث تقویت خواص مکانیکی و بیولوژیکی آن می‌شود و گزینه‌ی مناسبی در درمان‌های بالینی استخوان محسوب شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳ بهمن ۱۳۹۷
پذیرش: ۱۶ اردیبهشت ۱۳۹۸

کلید واژه:

گرافن اکساید، سیمان کلسیم فسفاتی، استخوان زایی.

۱- مقدمه

طولانی را در بدن دوام بیاورند. افزایش طول عمر این کاشتنی‌ها، چالش جدیدی را در رابطه با نقص کارکردی آن‌ها در طول زمان به وجود می‌آورد. برای رفع این مشکل، بیومتریال‌های تخریب پذیر، توجه زیادی را به خود جلب

امروزه به دلیل افزایش جمعیت میانسال و کهنسال در جامعه، نیاز به کاشتنی‌های استخوان در جراحی‌های ارتوپدی افزایش یافته است. این کاشتنی‌ها بایستی بتوانند مدت زمان



جایگزینی برای اتوگرفت در نظر گرفته شود. علاوه بر این کلسیم فسفات‌ها می‌توانند توسط سلول‌های استخوانی تخریب و جایگزین استخوان جدید شوند. این موضوع به عنوان امتیازی ویژه برای کلسیم فسفات‌ها در مقایسه با موادی که توسط سلول‌های استخوانی تخریب نمی‌شوند، محسوب می‌شود. امروزه سیمان‌های کلسیم فسفاتی به طور گسترده به دلیل خواص ویژه و منحصر بفردشان مانند شباهت زیاد به استخوان، زیست‌فعال، زیست‌سازگاری و جذب آهسته‌شان به عنوان گرفت استخوانی استفاده می‌شوند. این نوع سیمان‌ها باعث نفوذ مایعات زیستی به درون سیمان می‌شود که به جذب و جایگزینی استخوان کمک فراوانی می‌کند. به طور کلی از آنجا که سیمان‌ها هنگام مخلوط شدن مایع هستند، می‌توانند در روش‌های جراحی کم‌تهاجمی به کار روند، ولی محدودیت عمده آنها استحکام کم آنهاست و از این رو کاربرد آنها به نواحی غیر متحمل بار نظیر نقایص فکی-جمجمه‌ای محدود می‌شود [۶]. استفاده از نانوذرات زیست‌سازگار، راهبرد جدیدی برای رفع محدودیت‌های سیمان‌های کلسیم فسفاتی است [۷]. هنوز تعریف یکتایی برای نانوذرات وجود ندارد، ولی معمولاً این نام به دسته‌ای از مواد اطلاق می‌شود که اندازه‌ی آنها در یک بعد زیر ۱۰۰ نانومتر باشد و می‌توان استنباط کرد که موادی در این مقیاس دارای خواص منحصر بفردی، در مقایسه با موادی از همین جنس، اما در مقیاس‌های دیگر هستند. در کامپوزیت‌ها، درجه‌ی استحکام مکانیکی در محصول نهایی بستگی به نوع ترکیب شیمیایی نانوذره، نسبت سطح به حجم، پراکندگی و واکنش بین سطحی نانوذره با کامپوزیت دارد. برای دستیابی به

کرده است. پر کردن حفرات خالی استخوان، یکی از گزینه‌های مصرف کاربردی این گونه مواد است [۱]. با استفاده از مواد تخریب پذیر که با گذشت زمان جایگزین بافت جدید استخوانی می‌شوند، می‌توان به نقص ایمپلنت‌های دائمی فائق آمد. تعداد استخوان‌های یک فرد بالغ، مجموعاً ۲۰۶ عدد است. استخوان بافتی پویا است که در طول زندگی فرد، بازشکل‌گیری خود را ادامه می‌دهد. سلول‌های تشکیل دهنده‌ی این بافت (استئوبلاست‌ها، استئوکلاست‌ها و استئوسیت‌ها)، استخوان پیر و غیرعملکردی را با استخوان جدید جایگزین می‌کنند. نقایص استخوانی زیادی مانند استئوسارکوما، شکستگی‌های غیرمتحد و عفونت این چرخه‌ی طبیعی را مختل می‌کنند و به این طریق ضایعه‌ی ایجاد شده به طور کامل بهبود نمی‌یابد [۲ و ۳]. امروزه راه حل طلایی برای جایگزینی استخوان، استفاده از اتوگرفت است. در این روش استخوان‌های سالم در نواحی که متحمل بار نیست، برداشت می‌شود و به خود شخص پیوند زده می‌شود. استفاده از اتوگرفت محدودیت‌هایی شامل درد و ناخوشی در محل برداشت بافت سالم، نیازمندی به دو عمل جراحی برای پیوند بافت به خود شخص و احتمال بیشتر عفونت را دارد. علاوه بر این استفاده از اتوگرفت، به دلیل استفاده از توده‌ی استخوانی سست، حمایت ساختاری کافی را برای استخوان فراهم نمی‌کند. برای حل این مشکلات، استفاده از مواد ایمپلنت سنتزی مشابه استخوان، راه چاره است [۴]. قسمت معدنی استخوان ۷۰-۶۰٪ آن را تشکیل می‌دهد. این بخش عمدتاً شامل ترکیبات کلسیم فسفاتی در مقیاس نانو است. بنابراین مواد کلسیم فسفاتی می‌تواند به عنوان



خاصیت مکانیکی بهتر، نسبت سطح به حجم بالایی نیاز است [۸].

در این میان، نانو ذرات گرافن و مشتقاتش به دلیل خواص فیزیکی و زیستی ویژه، توجه محققین بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. با توجه به ساختار منحصر بفرد و هندسی این ماده، می‌توان انتظار داشت گرافن دارای خواص فیزیکی و شیمیایی قابل توجه از جمله؛ مدول یانگ بالا، استحکام شکست بالا، هدایت بسیار عالی الکتریکی و گرمایی، تحرک سریع از بارها، سطح بزرگ و زیست سازگاری بالا باشد. این خواص، گرافن را به عنوان یک ماده ایده‌آل در زمینه‌های مختلف، مانند؛ فیزیک کوانتوم، نانوالکترونیک، تحقیقات انرژی، تجزیه و مهندسی نانوکامپوزیت‌ها و موارد زیستی معرفی می‌کند [۹].

جهت استفاده از گرافن و اکسید گرافن در کاربردهای بالینی بسیاری از گزارش‌ها نشان می‌دهد که گرافن و سازه ترکیبی از مشتقات گرافنی برای حمل دارو، بیوسنسورها و مهندسی بافت استخوان سمیت کمی از خود نشان داده‌اند. در سال‌های اخیر استفاده از ترکیبات گرافنی مانند گرافن اکساید (GO)، نانوپلیت‌های گرافن (GNPs) و گرافن اکساید کاهش یافته (rGO) برای تقویت عملکرد مکانیکی سرامیک‌ها مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. مطالعات نشان می‌دهد که افزایش حلالیت و پراکندگی گرافن و مشتقاتش موجب افزایش زیست سازگاری می‌شود. با این حال اکسید گرافن با داشتن گروه‌های آبدوست اپوکسی، هیدروکسیل و اسیدی، زیست سازگاری قابل قبولی ارائه داده است. راهبرد تشکیل هیبرید گرافن و مشتقاتش با پلیمرها برای بهبود

زیست سازگاری مورد توجه قرار گرفته که در نهایت موجب افزایش زیست سازگاری و کاهش سمیت شده است. علاوه بر این وجود لایه‌های نازک گرافنی در غلظت‌های پایین موجب بهبود خواص مکانیکی پلیمرها به طور چشمگیر شده است. در این راستا، پلی اتیلن گلیکول به عنوان یک پلیمر زیست سازگار عامل دار، به طور گسترده برای اصلاح نانولوله‌ها و گرافن و دیگر نانومواد در طراحی سیستم دارورسانی استفاده شده است [۱۱]. همچنین با استفاده از ۰/۵٪ - ۱٪ وزنی گرافن اکساید در داربست ژلاتین-هیدروکسی آپاتیت، خواص مکانیکی و تمایز استخوانی داربست بهبود یافت. به طوری که بدون وجود محیط تمایزی سلول‌های بنیادی به استخوان تمایز پیدا کردند. همچنین داربست دارای گرافن اکساید تردی^۲ کمتری نسبت به داربست بدون گرافن اکساید از خود نشان می‌دهد [۱۲]. با ترکیب گرافن اکساید و سایر مواد، مانند کلاژن [۱۳] و هیدروژل [۱۴] نتایج قابل قبولی از عملکرد گرافن اکساید روی خواص مکانیکی و زیستی داربست‌ها به دست آمده است. طبق گزارش وو^۳ و همکاران با ترکیب گرافن اکساید و بتاتری کلسیم فسفات خواص استخوان زایی درون تنی و برون تنی بیوسرامیک حاصل به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود یافت. طبق این گزارش فعال سازی مسیر پیام رسانی^۴ Wnt/B-catenin عامل القای خاصیت استخوان زایی در سلول‌های بنیادی مغز استخوان بوده است [۱۵]. دانشمندان چینی رفتار مطلوب داربست گرافن اکساید و PLGA (poly lactic-co- glycolic acid) را به دو خاصیت مهم

² Brittleness

³ Wu

⁴ Signaling

¹ Biosensor



گرافن اکساید نسبت دادند. اولاً گرافن اکساید با افزایش عملکرد آبدوستی سطح داربست، جذب پروتئین‌ها و الفاکننده را افزایش می‌دهد، ثانیاً چسبندگی و تکثیر سلول‌های بنیادی مزانشیمی را بهبود می‌بخشد. اخیراً تولید نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت و گرافن اکساید کاهش یافته، نشان داد که این ترکیب توانایی قابل توجه‌ای برای استخوان‌زایی دارد. لی^۱ و همکارانش با سنتز نانوهیدروکسی آپاتیت روی گرافن اکساید، زیست‌سازگاری بیشتر سلول‌ها را گزارش کردند [۱۶]. همچنین زنگ^۲ و گروه تحقیقاتی اش نشان دادند، کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت و نانولپیت‌های گرافن موجب بهبود خواص مکانیکی و زیستی ترکیب حاصل می‌شود [۱۷].

به طور کلی گرافن اکساید با بهبود خواص هدایت^۳ و القای^۴ استخوانی عملکرد ترکیبات همراه را ارتقا می‌بخشد. به عنوان مثال استفاده از نانولوله‌های کربنی (CNT) که از روی هم قرارگیری صفحات گرافنی به صورت کروی، حاصل می‌شود و یا افزودن گرافن اکساید کاهش یافته، به سیمانی با پایه‌ی کلسیم سیلیکات، موجب بهبود خواص زیستی و مکانیکی سیمان‌های کامپوزیت گردیده است [۱۰]. موضوع مورد بررسی در این پژوهش، ساخت و مشخصه‌یابی سیمان استخوانی تقویت شده با نانوذرات گرافن اکساید است. تمرکز اصلی در بحث سیمان استخوانی، معطوف به تولید سیمان اسیدی، تحت نام کلی سیمان برآشیتی است. خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و زیستی سیمان کامپوزیت، در محیط درون‌تنی و برون‌تنی از عوامل بررسی

شده در این پژوهش است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- سنتز بتا تری کلسیم فسفات (β-TCP)

از میان روش‌های گوناگون و متنوعی که برای سنتز بتا تری کلسیم فسفات وجود دارد در این پژوهش از روش کمکی مایکروویو^۵ استفاده شد. این روش شامل استفاده از اشعه‌ی مایکروویو خانگی به منظور تسریع در روند پیرسازی^۶ و تولید پودر یکنواخت است به گونه‌ای که هر دو فاز پودری با هم ساخته می‌شوند [۱۸]. در ابتدا محلول یک مولار از هیدروکسید کلسیم و فسفریک اسید تهیه شد. برای سنتز، نسبت مولی $Ca/P = 1/51$ انتخاب شد. سپس، فسفریک اسید به صورت قطره قطره به محلول حاوی هیدروکسید کلسیم در حال گردش، اضافه شد. pH پی‌اچ توسط هیدروکسید سدیم و نیتریک اسید، در دمای اتاق در محدوده ۶ تنظیم شد. سپس نمونه به مدت ۴۵ دقیقه تحت عملیات پیرسازی درون مایکروویو قرار گرفت. سپس، رسوب با آب دیونیزه مورد شست و شو قرار گرفت و برای خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار گرفت. در نهایت عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ بر روی ماده انجام شد.

۲-۲- ساخت نانوذرات گرافن اکساید (GO)

از میان روش‌های گوناگون سنتز نانو ذرات گرافن اکساید

¹ Li

² Zhang

³ Osteoconductivity

⁴ Osteoinductivity

⁵ Microwave assisted

⁶ Aging time



مانده پنج بار توسط 75 ml از اسید کلریدریک 10٪ شست و شو داده شد. لازم به ذکر است که عملیات رسوب گیری توسط سانتریفیوژ انجام شد. گرافیت اکساید با غلظت 5mg/ml در آب دیونیزه حل شد و سپس به مدت 2 ساعت توسط دستگاه اولتراسونیکیتور پروب دار² با دامنه 75 و سیکل 0/5 سونیکیت شد. بدین ترتیب سوسپانسیون گرافن اکساید در آب به دست آمد.

برای ساخت سیمان کامپوزیت علاوه بر بتاتری کلسیم فسفات و گرافن اکساید از مونوکلسیم فسفات مونوهیدرات که به صورت آماده خریداری شد، استفاده گردید. دو فاز کلسیم فسفاتی سیمان استخوانی به نسبت مولی مشخص (MCPM/B-TCP = 45/55) وزن شدند و مخلوط شدند. درصدهای وزنی مشخص گرافیت اکساید (0/5 - 2٪) - 5٪ پس از وزن کشی به فاز سیمان اضافه شدند. سپس فاز مایع محتوی سیتریک اسید به فاز پودری که قبلاً به خوبی مخلوط شده بود، اضافه گردید. فاز مایع و پودری به مدت یک دقیقه به خوبی با هم مخلوط شد و برای آزمایش‌های بعدی سریعاً به قالب تفلونی برای گیرش نهایی ریخته شد.

۲-۳- روش‌های ارزیابی

۲-۳-۱- پراش پرتو ایکس (XRD)

شناخت فازهای موجود در پودر سنتز شده به وسیله تکنیک پراش پرتو ایکس صورت گرفت. الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش سنج مدل D5000 ساخت شرکت SIEMENS با پرتو CuKa به طول موج

روش اصلاح شده هامر¹ برای این منظور انتخاب شد. اسید سولفوریک 98٪ به حجم 24 ml، سدیم نیترات به وزن 250 mg و گرافیت به وزن 500 mg به ارلن افزوده شد و متعاقباً محتویات ارلن به مدت 30 دقیقه مورد هم خوردن قرار گرفت. سپس یک دماسنج وارد مواد داخل ارلن شد و ارلن درون حمام آب و یخ و قرار گرفت. پرمنگنات پتاسیم به مقدار 1500 mg، به صورت ذره ذره و طی مدت 45 دقیقه به مواد افزوده شد. در طی این مرحله، رنگ محتویات ارلن از مشکی به یشمی تغییر پیدا کرد. پس از آن ظرف محتوی مواد درون حمام آب گرم قرار گرفت، و دمای همزن مغناطیسی طوری تنظیم شد که دمای حمام بر روی 36°C درجه و دمای محتویات ارلن روی 34°C ثابت بماند. ترکیبات حاصل به مدت 3 روز دیگر در این دما مورد هم خوردن قرار گرفت. در پایان روز چهارم، دمای حمام آب گرم به 70°C رسانده شد و متعاقباً آب دیونیزه در حجم 75 ml به مواد اضافه شد. دمای دماسنج به سرعت به 95°C افزایش یافت و سپس کاهش پیدا کرد. پس از سپری شدن یک ساعت، حجم 60 ml آب دیونیزه دو بار و در فواصل نیم ساعت در حالی که ارلن هنوز داخل حمام 70°C قرار داشت به آن افزوده شد. نیم ساعت بعد یعنی پس از گذشت دو ساعت از اولین باری که آب به مواد افزوده شد، دمای حمام آب گرم به 70°C رسانده شد و آب اکسیژنه در حجم 2/5 ml به آن اضافه شد. یک هفته بعد، رنگ محلول درون ارلن کاملاً شفاف شد و رسوب قهوه‌ای رنگ در ته آن به وجود آمد. در این مرحله مایع شفاف رویی به آرامی جدا شد و رسوب باقی

² Probe-type ultrasonicator

³ X-ray diffraction

¹ Modified Hummer Method



متر در دقیقه (1mm/min) تنظیم شد. برای هر یک از درصد‌های سیمان به طور جداگانه چهار مرتبه این آزمون تکرار شد و نمودار تنش^۲ - کرنش^۳ نتایج با نرم افزار excel رسم شدند.

۲-۳-۴- تعیین زمان گیرش

زمان گیرش سیمان استخوانی توسط دستگاه ویکات تحت استاندارد ASTM به شماره ی C187-98 اندازه‌گیری شد (ASTM, 2004). به این منظور خمیر سیمان، به صورت استوانه‌ای در ابعاد ۱۰×۵ میلی متر قالب‌گیری شدند. زمان گیرش نهایی هنگامی حاصل می‌شود که در شرایط رطوبت ۱۰۰٪ و دمای ۳۷ درجه‌ی سانتی‌گراد، سوزن دستگاه، متصل به وزنه‌ی ۳۰۰ گرمی بیشتر از ۱ میلی متر در سیمان نفوذ نکند. قطر سوزن دستگاه یک میلی‌متر است. دستگاه ویکات مورد استفاده ساخت شرکت آزمون، کشور ایران بود. این آزمایش برای هر نمونه سه مرتبه تکرار شد و میانگین نتایج حاصل گزارش شد.

پس از گیرش نهایی، نمونه‌های سیمان در ابعاد ۱۲×۶ میلی متر به شکل استوانه، در محلول PBS قرار داده شدند. سپس نمونه‌ها برای خشک شدن ۲۴ ساعت در زیر هود قرار داده شدند و وزن نمونه‌های خشک و خیس با ترازو اندازه‌گیری شد. طبق معادلات تخلخل نمونه‌ها به روش تبخیر آب^۴ اندازه‌گیری شد.

$$\rho = \frac{m}{v}$$

که در این رابطه ρ چگالی محلول PBS، m وزن نمونه‌ی

۱/۵۴۰۵۱ و ولتاژ شتاب دهنده‌ی ۳۵ kv در محدوده ۲۵ تا ۵ تا ۷۰ با طول ۰,۰۲ گام تهیه شد. داده‌های به دست آمده توسط نرم افزار Excel رسم شد.

۲-۳-۲- میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)^۱

در این پژوهش برای بررسی خواص و ساختار سطحی گرافن اکساید از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد. برای این منظور گرافن اکساید رقیق شده در محلول دی کلرومتان (۰/۱ میلی گرم بر میلی لیتر)، بر روی طلق نسوز ته نشین شد و تصاویر با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, Nanoscope III Multimode, VEECO) به ثبت رسید.

جهت بررسی ساختار سیمان و نیز ارزیابی شکل و مورفولوژی سلول‌های کشت شده بر روی نمونه‌ها تهیه از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) روبشی مدل ALS2100 ساخت شرکت SERON کره جنوبی به همراه پوشش طلا استفاده شد.

۲-۳-۳- خواص مکانیکی سیمان

جهت بررسی خواص مکانیکی سیمان‌ها از دستگاه Tensile/ Compression ساخت شرکت Santam استفاده شد. برای این منظور درصد‌های مختلف سیمان استخوانی در قالب استوانه‌ای به ابعاد ۶×۱۲ میلی متر ساخته شدند. سپس به مدت بیست و چهار ساعت در دمای ۳۷ درجه‌ی سانتی‌گراد، در محلول PBS قرار داده شدند و پس از آن در دمای اتاق خشک شدند. سپس در فک‌های بالا و پایین دستگاه قرار گرفتند. سرعت حرکت فک‌ها یک میلی

² Stress

³ Strain

⁴ Water evaporation

¹ Atomic force microscope



میلی متر، بر طبق این یافته، همه‌ی سیمان‌ها به مدت یک هفته مورد تیمار قرار گرفتند. پس از گذشت یک روز از زمان دانه پاشی، سلول‌ها توسط گلو تار آلهید ۲/۵٪ فیکس شدند و پس از آبیگری با درجات صعودی الکل، مورد بررسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی قرار گرفتند.

۲-۳-۷- آزمون بررسی فعالیت آلکالین فسفاتاز^۲ ALP

در روزهای ۳ و ۷ ام بعد از کشت سلولی، میزان فعالیت آلکالین فسفاتاز سلول‌ها بر روی سیمان استخوانی با استفاده از کیت (abcam ab83369) سنجیده شد. این کیت حاوی بافر سنجش آلکالین فسفاتاز، pNPP^۳، آنزیم آلکالین فسفاتاز و stop solution است. تمامی مراحل از جمله آماده‌سازی نمونه‌ها، تهیه محلول استاندارد و روش خواندن طبق پروتوکل موجود در کیت، صورت گرفت.

۲-۳-۸- بررسی‌های درون تنی

برای این منظور، موش صحرایی ماده ۱۲۰ روزه با نژاد ویستار^۴ انتخاب شد. موش‌ها از مرکز پرورش حیوانات آزمایشگاهی انستیتو پاستور ایران خریداری شد. آن‌ها به طور تصادفی به دو گروه تقسیم شدند و در شرایط استاندارد حیوان خانه (۱۲ ساعت روشنایی، ۱۲ ساعت تاریکی و دمای ۲۴ درجه سانتی گراد) مورد مراقبت قرار گرفتند. پروتکل این مطالعه مطابق اصول اخلاقی مورد تایید کمیته‌های بین‌المللی حمایت از حقوق حیوانات آزمایشگاهی، طراحی شد. موش‌ها توسط تزریق درون صفاقی کتامین (۱۰٪) و زایلوزین (۲٪) ساخت شرکت Woerden- Alfasan،

خیس و ۷ حجم مایع تبخیر شده است. سپس تخلخل نمونه‌ها با توجه به رابطه‌ی زیر محاسبه گردید:

$$\varphi(\%) = \frac{v}{V}$$

که در رابطه‌ی فوق Φ تخلخل نمونه و V حجم کلی استوانه است.

۲-۳-۵- آزمون زیست فعالی

برای بررسی زیست فعالی، سیمان‌های قالب گیری شده، پس از گیرش نهایی در بازه‌ی زمانی هفت و چهارده روز در دمای ۳۷ درجه‌ی سانتی گراد در محلول SBF^۱ که محیط سرم بدن را تقلید می‌کند، تیمار شدند. سپس به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی برای بررسی‌های بعدی مطالعه شدند.

۲-۳-۶- بررسی چسبندگی سلولی

در این پژوهش برای بررسی چسبندگی، سلول‌های MG63 روی درصدهای مختلف سیمان کامپوزیت دانه پاشی شدند. مطالعات کمی در مورد تاثیرات سیمان برآشیتی در محیط برون تنی بر روی سلول‌ها صورت گرفته است. در این خصوص جمشیدی و همکارانش نشان دادند، که وجود دی کلسیم سیترات که یک ترکیب واسطه در سیمان‌های برآشیتی است، مانع چسبندگی سلولی در محیط برون تنی می‌شود. تیمار سیمان به مدت یک هفته با DMEM این ترکیب واسطه را از بین برده و با ظهور ذرات هیدروکسی آپاتیت، چسبندگی سلولی از روز شش ام به طور چشمگیری افزایش می‌یابد [۱۹].

پس از قالب گیری سیمان‌ها به شکل استوانه در ابعاد ۳×۱

2 Alkaline phosphatase (ALP)

3 p-nitrophenyl phosphate (pNPP)

4 Rat vistar

¹ simulated body fluid



سنتز شده است. پیک ۲۱۱ در $2\theta = 31.823^\circ$ ، پیک اصلی هیدروکسی آپاتیت و پیک ۲۱۰ در $2\theta = 31.175^\circ$ ، پیک اصلی بتا تری کلسیم فسفات است [۱۹]. با توجه به الگوی به دست آمده، شدت پیک ۲۱۰ نشان دهنده‌ی غالب بودن فاز بتا تری کلسیم فسفات است. سنتز گرافن اکساید از گرافیت خالص به روش هافر اصلاح شده صورت گرفت. طیف XRD نشان دهنده‌ی صحت اکسیداسیون گرافیت و تولید گرافیت اکساید است. همان طور که در شکل ۳-a مشخص است. پیک $2\theta = 26.8^\circ$ شاخصی حضور گرافیت خالص است. در الگوی گرافیت اکساید شاهد تغییر پیک شاخص، به $2\theta = 12.9^\circ$ هستیم. در طول اکسیداسیون گرافیت، گروه‌های عاملی اکسیژن دار روی سطح گرافیت ایجاد می‌شود. گروه‌های عاملی ایجاد شده در سطح و لبه‌های جانبی، باعث کاهش نیروی واندروالسی صفحات می‌شوند و به این طریق لایه‌ها طی سونیکاسیون، راحت‌تر از یکدیگر جدا می‌شوند. برای مطالعه اندازه و مورفولوژی نانو صفحات گرافن اکساید، تصویر AFM نمونه روی طلق نسوز در شکل ۳-b مشاهده می‌شود. نانو صفحات اشکال نامنظم و اندازه جانبی متفاوتی را نشان می‌دهند. $(2\mu\text{m}^2 - 0.001\mu\text{m}^2)$. بررسی داده‌های ارتفاع نشان دهنده‌ی ضخامت ۳-۱/۵ نانومتری صفحات است. این مقدار برابر با ضخامت ۳-۲ لایه از صفحات گرافن اکساید است. طیف XRD نمونه‌های حاوی گرافن اکساید پس از ۲۴ ساعت قرارگیری در محلول PBS در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد، در شکل ۴ نشان داده شده است. داده‌ها نشان دهنده حضور فاز مونیتیت در هر دو نمونه است که علت عمده آن جلوگیری از رشد فاز برآشیت به علت حضور اسید

Holland بیهوش شدند. ترکیب ۰/۲٪ این دو ماده برای بیهوشی به کار رفت. سپس توسط مته‌ی مخصوص جراحی دو حفره با قطر تقریبی ۵ میلی متر در ناحیه‌ی استخوان کاسه‌ی سر^۱ ایجاد شد، به طوری که لایه‌ی دوم پرده‌ی مننژ دچار آسیب نشود. یکی از این حفره‌ها در هر موش با نمونه‌ی سیمان استخوانی و دیگری با لخته‌ی خون خود موش (به عنوان کنترل) پر شد و محل برش جراحی، بخیه شد (شکل ۱). دو گروه آزمایشی شامل ۲ موش با سیمان استخوانی ۰٪ (بدون گرافن اکساید) و ۲ موش دیگر با سیمان ۰/۵٪ (حاوی ۰/۵٪ گرافن اکساید) در نظر گرفته شدند. سپس موش‌ها به منظور ارزیابی‌های هیستوپاتولوژی، پس از مدت یک ماه توسط بیهوشی استنشاقی، آسان‌کشی شدند. نمونه‌های استخوانی در محلول فرمالین ۱۰٪ به منظور تثبیت قرار گرفتند و سپس کلسیم زدایی شدند. برش‌های بافتی تهیه شده با روش هماتوکسیلین-ائوزین رنگ آمیزی شدند و با میکروسکوپ الکترونی مورد مطالعه قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

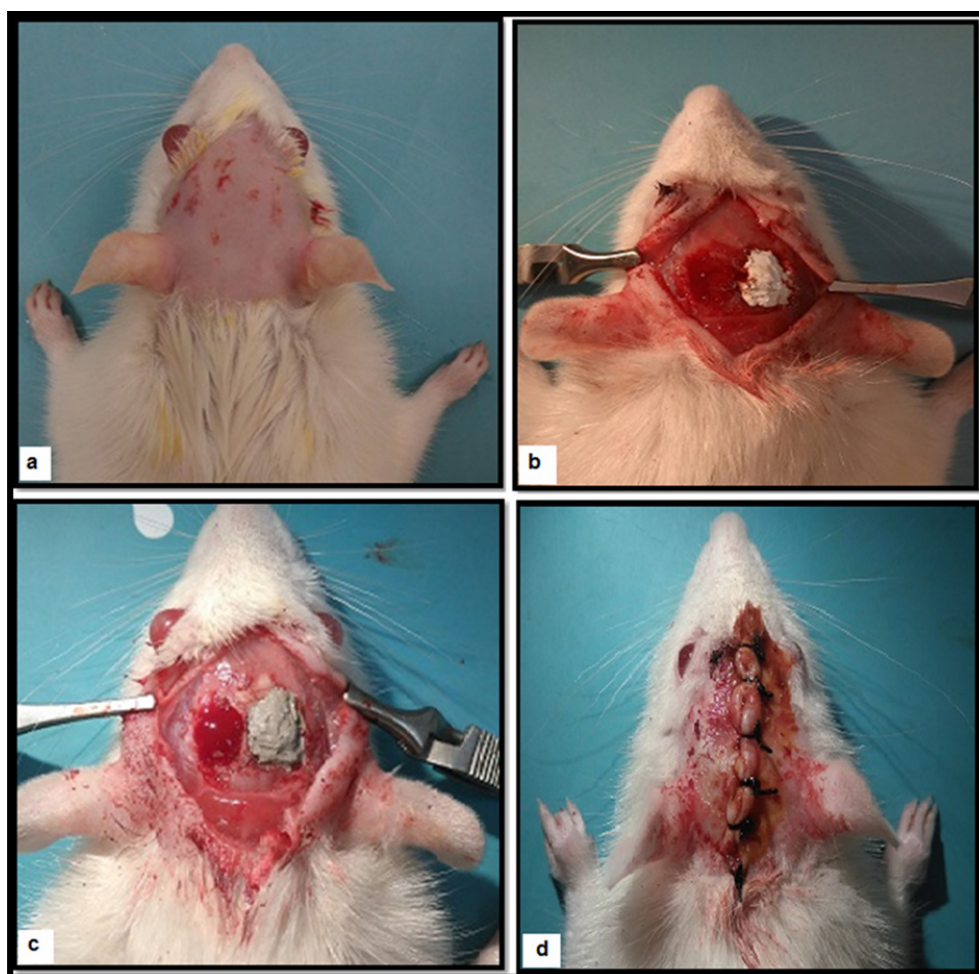
اولین مرحله از ساخت سیمان نانوکامپوزیت سنتز β -TCP با روش کمکی ماکروویو است. با مقایسه‌ی الگوی استاندارد طیف هیدروکسی آپاتیت به شناسه‌ی (JCPDS 09-0432) و الگوی استاندارد طیف بتا تری کلسیم فسفات به شناسه‌ی (JCPDS 09-0169)، داده‌های XRD حاصل نشان می‌دهد که ذرات مذکور با موفقیت سنتز شده‌اند (شکل ۲). پیک‌های پراش تیز، نشان دهنده‌ی بلورینگی بالای پودر

¹ Skull

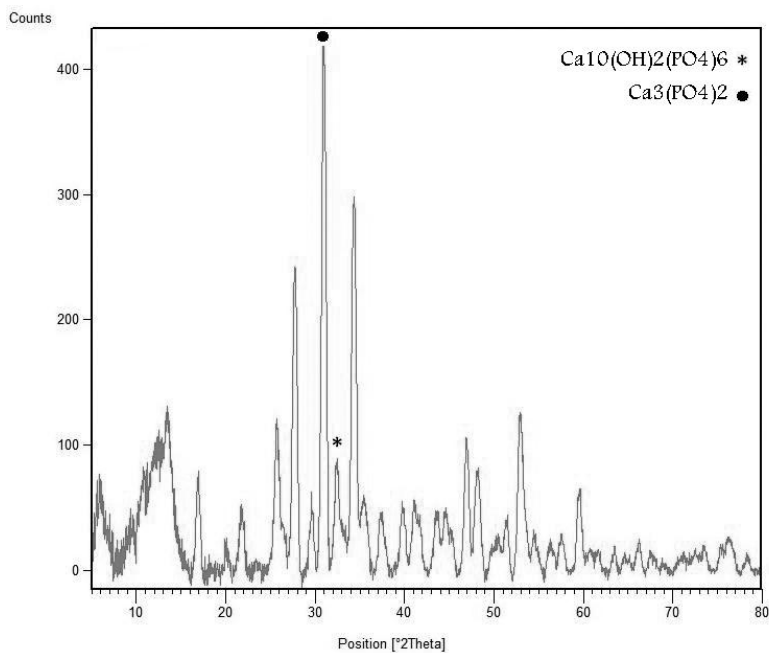
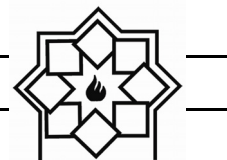


گرافن اکساید فاز ثانویه می‌باشد در حالی که در نمونه حاوی گرافن ۰/۵ درصد وزنی فاز فرعی هیدروکسی آپاتیت است، به نظر می‌رسد که حضور گرافن اکساید جوانه زنی و رشد هیدروکسی آپاتیت را ترغیب کرده است.

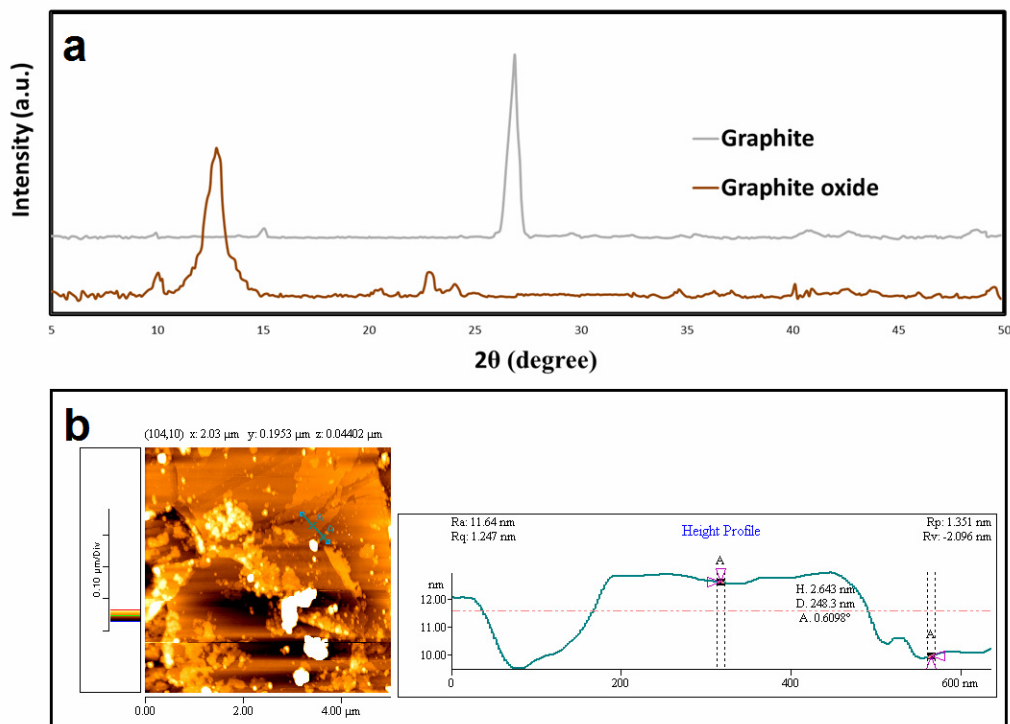
سیتریک است. اگرچه مونیتیت فاز غالب سیمان است اما مطالعات قبلی نشان داده است حضور فاز مونیتیت باعث بهبود خواص مکانیکی سیمان می‌شود [۲۰]. پس از مونیتیت، کلسیم پیروفسفات ($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$) در نمونه سیمان بدون



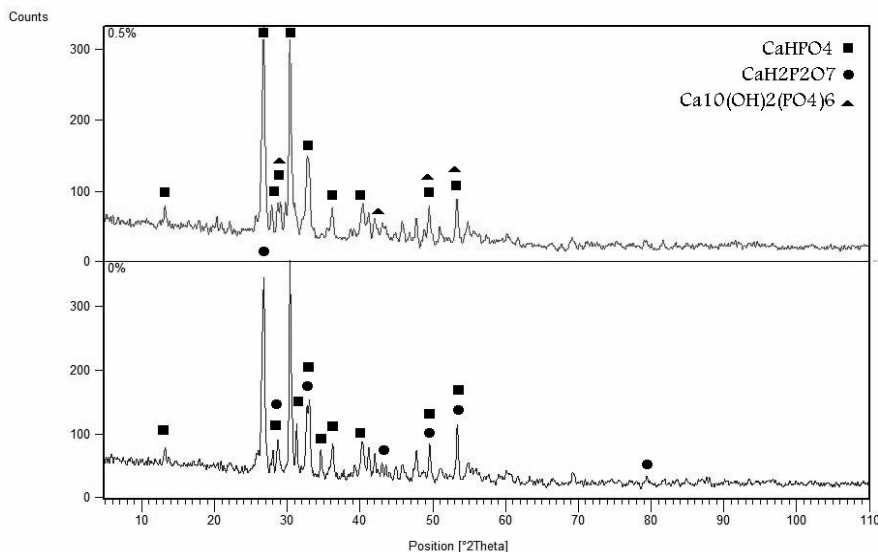
شکل ۱- مراحل جراحی موش‌ها (a) تراشیدن کاسه سر (b) ایجاد حفره و کاشت سیمان بدون گرافن اکساید، (c) کاشت نمونه حاوی ۰/۵ درصد گرافن اکساید و (d) بخیه محل کاشت



شکل ۲- الگوی XRD نمونه‌ی بتا تری کلسیم فسفات



شکل ۳- طیف XRD و تصویر AFM نانوصفحات گرافن اکساید



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های ۰ و ۰/۵ درصد گرافن اکساید پس از قرارگیری در محلول PBS به مدت ۲۴ ساعت.

سیمان برآشیتی می‌شود. داده‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. یکی از علل کاهش زمان گیرش سیمان همانطور که در منابع ذکر شده این است که جذب آب توسط گرافن اکساید باعث کاهش نسبت مایع به پودر می‌شود و همین مسئله باعث کاهش زمان گیرش می‌شود، از طرفی چون حضور فاز گرافن اکساید باعث جوانه زنی فاز آپاتیتی می‌شود می‌تواند به کاهش زمان گیرش کمک کند [۱۵].

۳-۱- نتایج آزمون زمان گیرش سیمان کامپوزیت

با افزایش درصد گرافن اکساید در سیمان، زمان گیرش کاهش پیدا کرد. به طوری که کاهش زمان گیرش از ۳۰ دقیقه به ۱۷ دقیقه با افزایش درصد وزنی گرافن اکساید از صفر درصد به پنج درصد را شاهد بودیم. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که گرافن اکساید باعث کاهش زمان گیرش

جدول ۱- مقادیر پارامترهای مکانیکی، تخلخل و زمان گیرش مربوط به نمونه‌های حاوی مقادیر ۰، ۰/۵، ۲ و ۵ درصد گرافن اکساید

زمان گیرش (دقیقه)	تخلخل (%)	مدول یانگ (گیگاپاسکال)	استحکام فشاری (مگاپاسکال)	گرافن اکساید (%)
0.8 ± 30	۶۱	۰/۴	۱۲	٪۰
1.4 ± 26	۶۱	۰/۸	۴۰	٪۰/۵
0.9 ± 23	۶۲	۰/۸	۴۲	٪۲
1.1 ± 17	۶۳	۰/۰۴	۲	٪۵



۳-۲- تخلخل سنجی سیمان

همانطور که ذکر شد، تخلخل سنجی با استفاده از روش جابجایی مایع انجام شد. نمونه‌ها قبل و بعد از قرارگیری در PBS وزن شدند و درصد تخلخل آن‌ها با استفاده از فرمول ذکر شده محاسبه شد.

باتوجه به نتایج ارائه شده در جدول ۱، درصد تخلخل نمونه‌ها تفاوت چشمگیری با یکدیگر ندارد و می‌توان نتیجه گرفت که تخلخل سیمان کلسیم فسفاتی با افزودن صعودی درصد‌های گرافن اکساید، افزایش بسیار جزئی دارد.

۳-۳- خواص مکانیکی

در شکل ۵ نمودار تنش- کرنش درصد‌های مختلف سیمان کامپوزیت مشاهده می‌شود. همان‌طور که مشخص است، با افزایش نیم و دو درصدی گرافن اکساید در سیمان، استحکام مکانیکی افزایش پیدا کرده و به ترتیب به ۴۰ و ۴۲ مگاپاسکال رسیده است، اما با افزایش گرافن اکساید به میزان پنج درصد، استحکام مکانیکی کاهش چشمگیری یافته که با توجه به یافته‌هایی که از پژوهش‌های سایر محققین به دست آمده است، تمام ترکیبات سرامیکی که با مشتقات گرافنی ترکیب شده‌اند، تمایل کمتری به شکسته شدن دارند. این ویژگی در ارتباط با ساختار ترکیبات گرافنی است که به روش‌های گوناگون از واکنش‌های منجر به ترک در کامپوزیت جلوگیری می‌کنند [۱۰]. در پس این پدیده مکانیسم انحراف ترک^۱ پیشنهاد شده است به این معنی که ترک پس از رسیدن به فصل مشترک نانوذره و سیمان منحرف شده و از انرژی انتشار آن کاسته می‌شود و

بدین صورت از انتشار ترک جلوگیری می‌شود. با افزودن گرافن اکساید، نسبت سطح به حجم در سیمان افزایش می‌یابد که موجب انتقال موثرتر نیرو به گرافن می‌شود. به این طریق مقاومت سیمان کامپوزیت به تنش وارد شده نیز افزایش می‌یابد. این بهبود تنها در محدوده‌ای از درصد وزنی گرافن اکساید قابل مشاهده است. در نمونه‌ی حاوی ۵٪ وزنی، مقادیر منحنی تنش به کرنش به طور قابل ملاحظه‌ای افت پیدا کرده است. زیرا با افزایش درصد وزنی گرافن اکساید، مقادیری از نانوذره که با سیمان وارد واکنش نشده است، مراکز غیریکنواختی را در سیمان کامپوزیت به وجود می‌آورند. نواحی غیریکنواخت، مراکز تجمع تنش را به وجود می‌آورند و مقاومت کامپوزیت در صورت وارد شدن تنش، در این نواحی ضعیف‌تر از سایر نواحی است.

جدول ۱ تأثیر افزودن گرافن اکساید بر مدول یانگ نمونه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است بیشترین میزان مدول یانگ متعلق به نمونه‌های ۵٪ و ۲٪ وزنی گرافن اکساید است.

۳-۴- بررسی زیست‌فعالی

تصاویر FESEM سیمان کامپوزیت که در دو بازه‌ی زمانی ۷ و ۱۴ روز با SBF تیمار شده، با دو بزرگنمایی، به ترتیب در شکل ۶ و ۷ ارائه شده است. همان‌طور که مشخص است، ویژگی‌های سطحی با تغییر درصد گرافن اکساید، تفاوت کرده است. افزایش درصد گرافن اکساید موجب تقویت رشد هیدروکسی آپاتیت به شکل نانوصفحه^۲ شده است. در صورتی که رشد هیدروکسی آپاتیت روی سیمان کلسیم فسفاتی بدون گرافن اکساید به شکل کریستال‌های کرمی^۳ و یا گروهی

^۲ Nanosheet

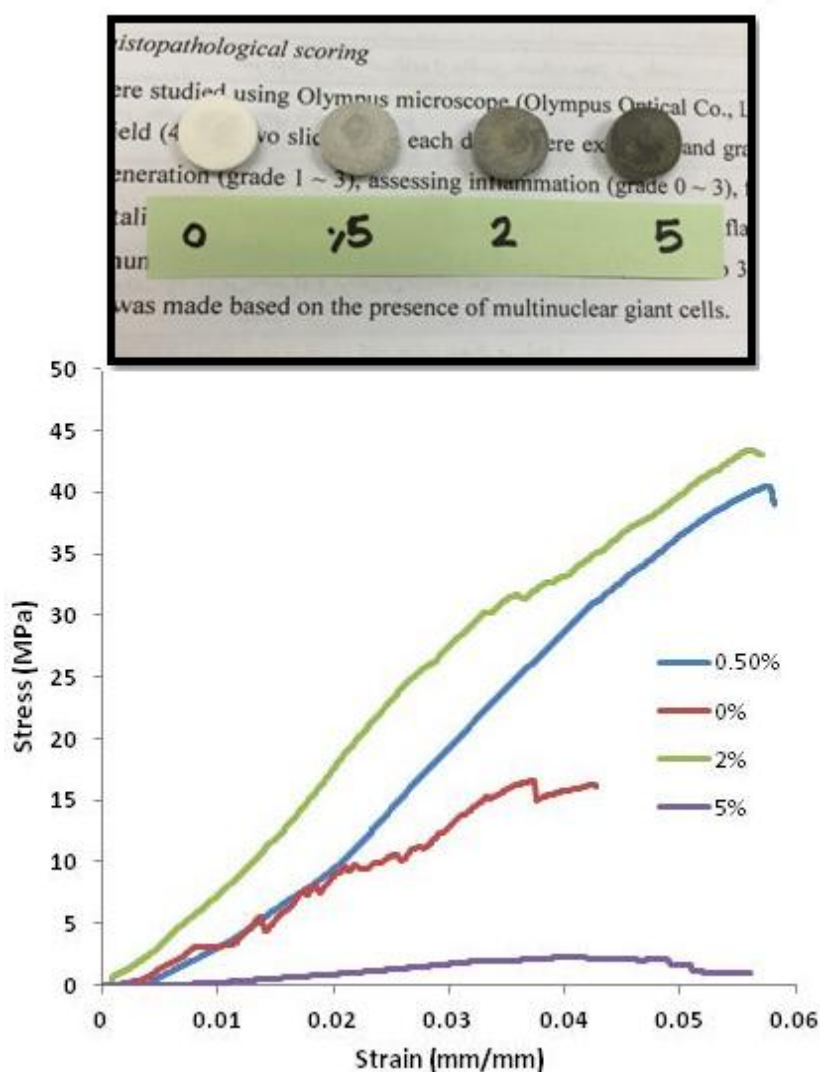
^۳ Worm-like

^۱ Crack Deflection

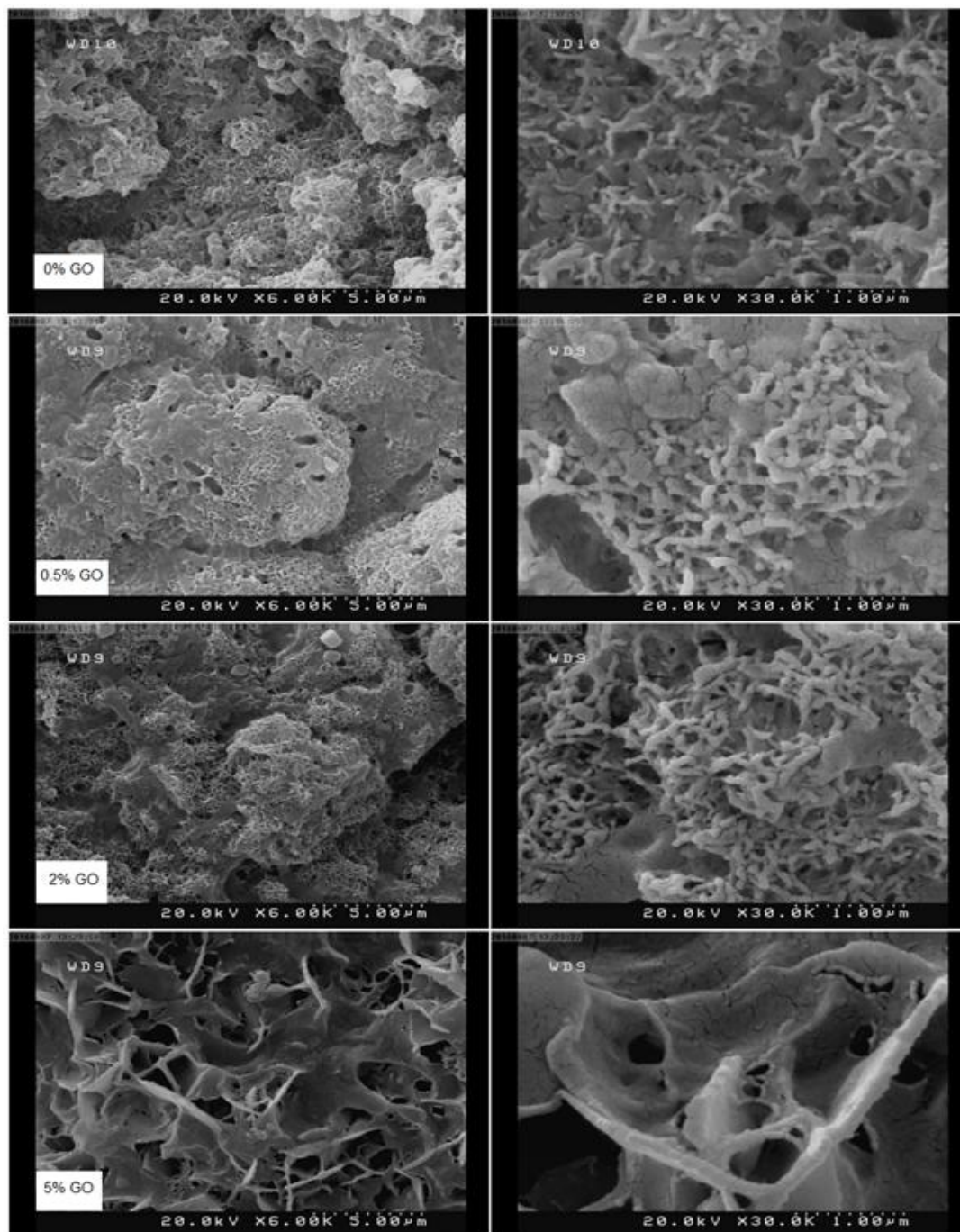
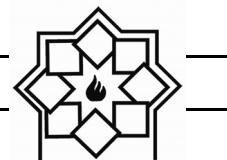


گذشت ۱۴ روز تیمار با SBF در مقایسه با نمونه‌های روز ۷، بیشتر است. به نظر می‌رسد ریزشکستگی‌های ایجاد شده به واسطه‌ی چروکیدگی و خشک شدن نمونه‌های خیس، در فضای آزاد باشد. آن چه مسلم است، اشاره به این نکته است که وجود گرافن اکساید در سیمان نه تنها، مانع تشکیل هیدروکسی آپاتیت نشده است، بلکه جوانه زنی رشد آن را تقویت کرده است.

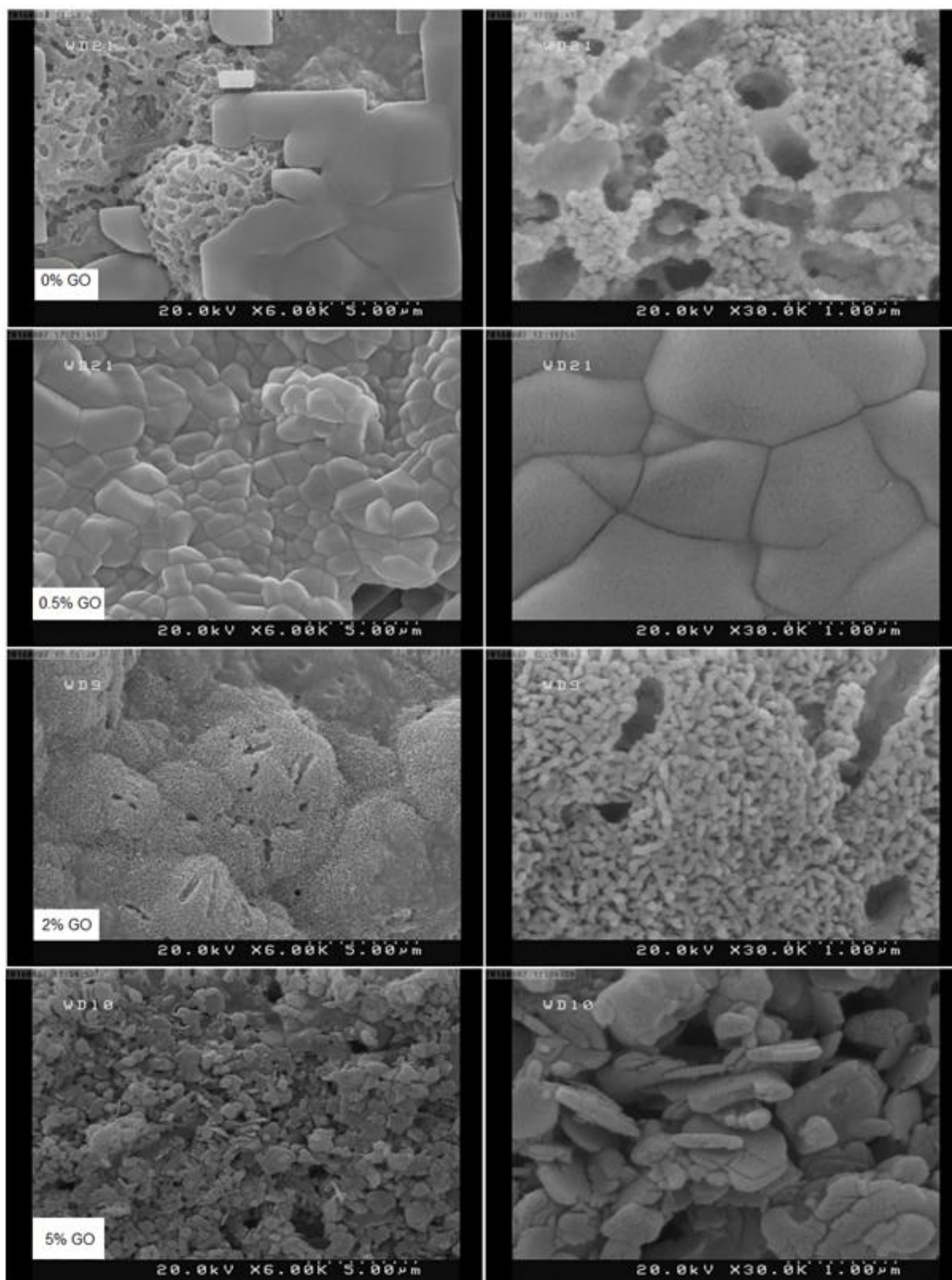
است. با افزایش درصد گرافن اکساید رشد هیدروکسی آپاتیت از فرم کروی به تدریج به سمت میله‌ای تغییر پیدا کرده است [۱۰]. بعد از ۱۴ روز، لایه‌های هیدروکسی آپاتیت به صورت متراکم تری روی سطوح را فرا گرفته‌اند. به طور کلی نمونه‌های دارای گرافن اکساید تراکم و مقدار هیدروکسی آپاتیت بیشتری در مقایسه با نمونه‌های سیمان خالص دارند. همچنین تراکم هیدروکسی آپاتیت پس از



شکل ۵- نمودار منحنی تنش- کرنش سیمان کامپوزیت



شکل ۶- تصاویر FESEM از تشکیل هیدروکسی آپاتیت روی سیمان کامپوزیت در محلول SBF پس از گذشت ۷ روز



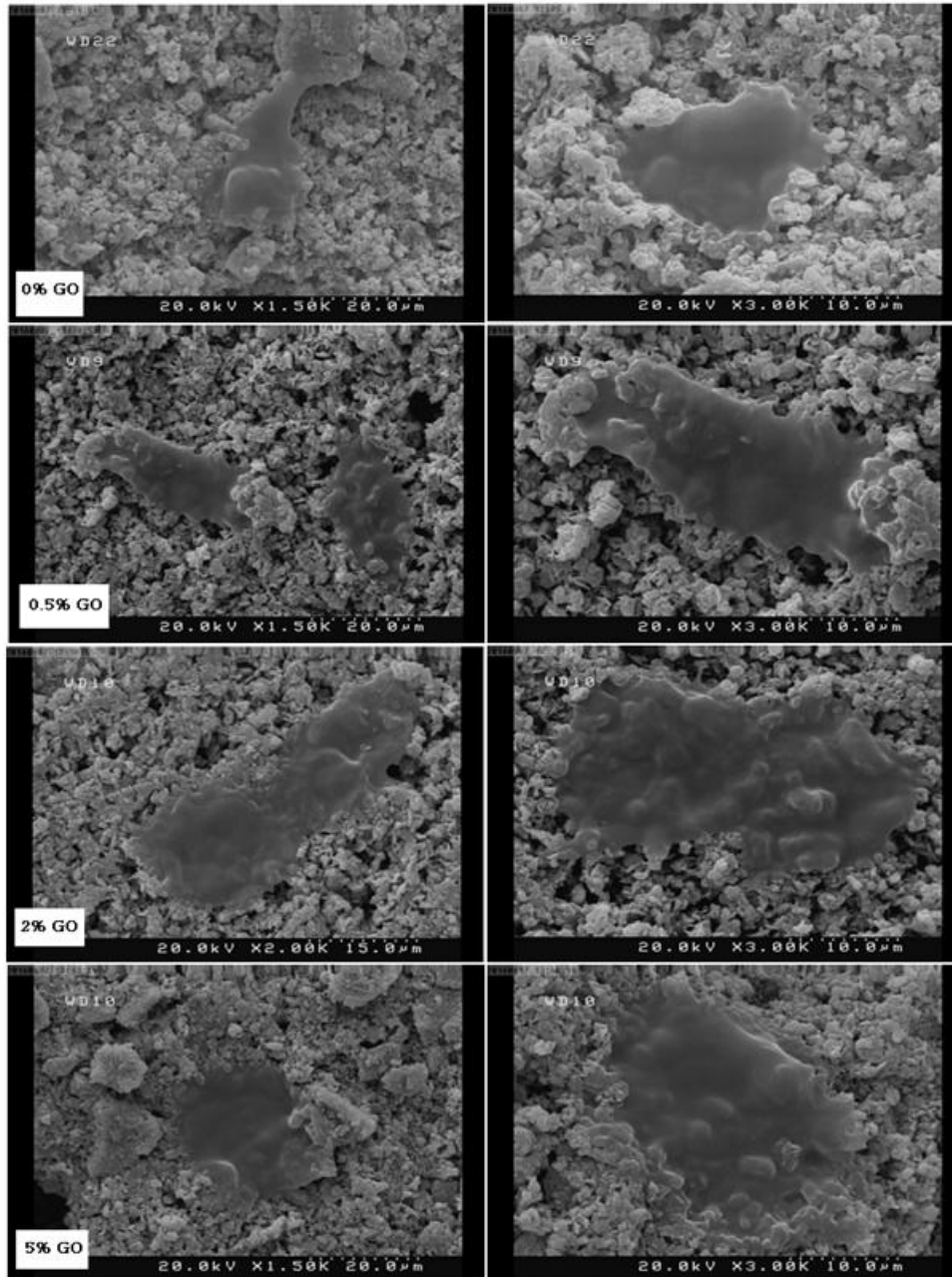
شکل ۷- تصاویر FESEM از تشکیل هیدروکسی آپاتیت روی سیمان کامپوزیت در محلول SBF پس از گذشت ۱۴ روز



۳-۵- ارزیابی‌های سلولی

سلولی بر روی سطح نقش مهمی در تمایز استخوانی سلول‌ها در محیط بدن دارد.

تصاویر ارائه شده در شکل ۸ با دو بزرگنمایی، بررسی چسبندگی سلول‌ها روی سیمان کامپوزیت است. چسبندگی



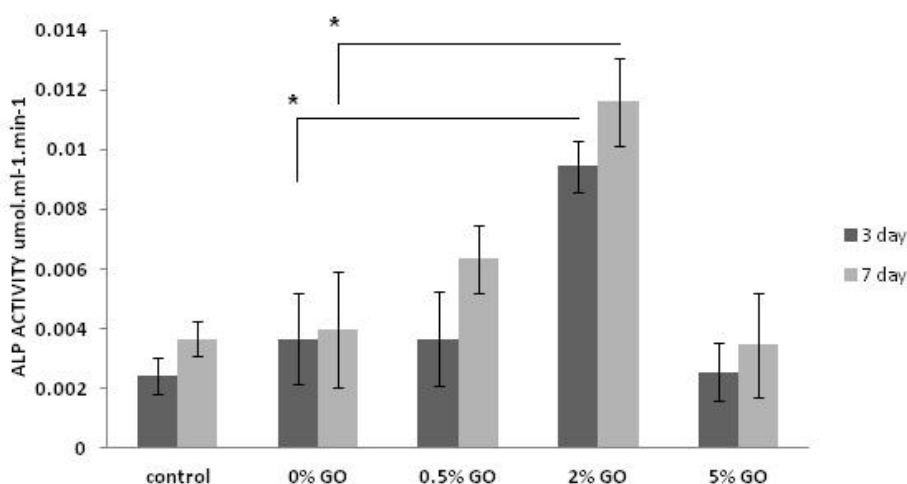
شکل ۸- تصاویر FESEM چسبندگی سلول‌های MG63 روی سطح سیمان کامپوزیت پس از گذشت ۱ روز



تخمین میزان فعالیت استئوبلاست‌ها، ترشح آلكالين فسفاتاز، آزمونی مهم است. در واقع فعالیت آنزیم آلكالين فسفاتاز نشانه ای از فعالیت تمایزی استئوبلاست‌ها است. در این پروژه اندازه‌گیری فعالیت آنزیم آلكالين فسفاتاز با استفاده از سوبسترای پارا نیتروفنیل فسفات صورت گرفت. این سوبسترا تحت تأثیر آنزیم آلكالين فسفاتاز به پارانیتروفنل که یک ترکیب زرد رنگ است تبدیل می‌شود. این واکنش در حضور یون‌های Mg^{2+} که به عنوان گیرنده فسفات عمل می‌کند، انجام می‌شود. شدت رنگ تولید شده متناسب با فعالیت آنزیم است. نمودار فعالیت آنزیم آلكالين فسفاتاز در شکل ۹ نمایش داده شده است. همانطور که در نمودار مشخص است، میزان فعالیت آنزیم در روز ۷ نسبت به روز ۳، در تمامی نمونه‌ها افزایش داشته و این افزایش در نمونه حاوی ۲٪ گرافن اکساید مشهودتر است. به نظر می‌رسد کاهش فعالیت آنزیم در نمونه‌ی ۵٪ تأثیر سوء افزایش درصد وزنی گرافن اکساید باشد.

سیمان‌های برایشیتی باید قبل از دانه پاشی سلول‌ها، به مدت یک هفته مورد تیمار با DMEM قرار بگیرند. با وجود اینکه چسبندگی سلول‌ها در محیط برون‌تنی در روزهای ابتدایی روی این نوع از سیمان‌ها ضعیف است، ولی این موضوع در محیط درون‌تنی مشکل عمده‌ای ایجاد نمی‌کند و به نظر می‌رسد پویایی محیط بدن موجودات این مشکل را برطرف می‌کند [۱۹]. همان‌طور که در تصاویر مشخص است، در تمامی نمونه‌ها، پس از گذشت یک روز سلول‌ها توانسته‌اند به خوبی روی سطح قرار بگیرند و از حالت کروی خارج شوند. پهن‌شدگی سلول‌ها در تمامی نمونه‌ها حاکی از این است که درجات صعودی گرافن اکساید تأثیر مخربی بر چسبندگی سلولی ندارد.

آلكالين فسفاتاز به وسیله سلول‌های استئوبلاست تولید می‌شود. برخی معتقدند که این آنزیم در تخریب پیروفسفات معدنی مشارکت می‌کند تا یک غلظت موضعی کافی از فسفات یا پیروفسفات معدنی، به منظور فرایند معدنی شدن، فراهم نماید. در میان آزمون‌های زیستی مختلف برای



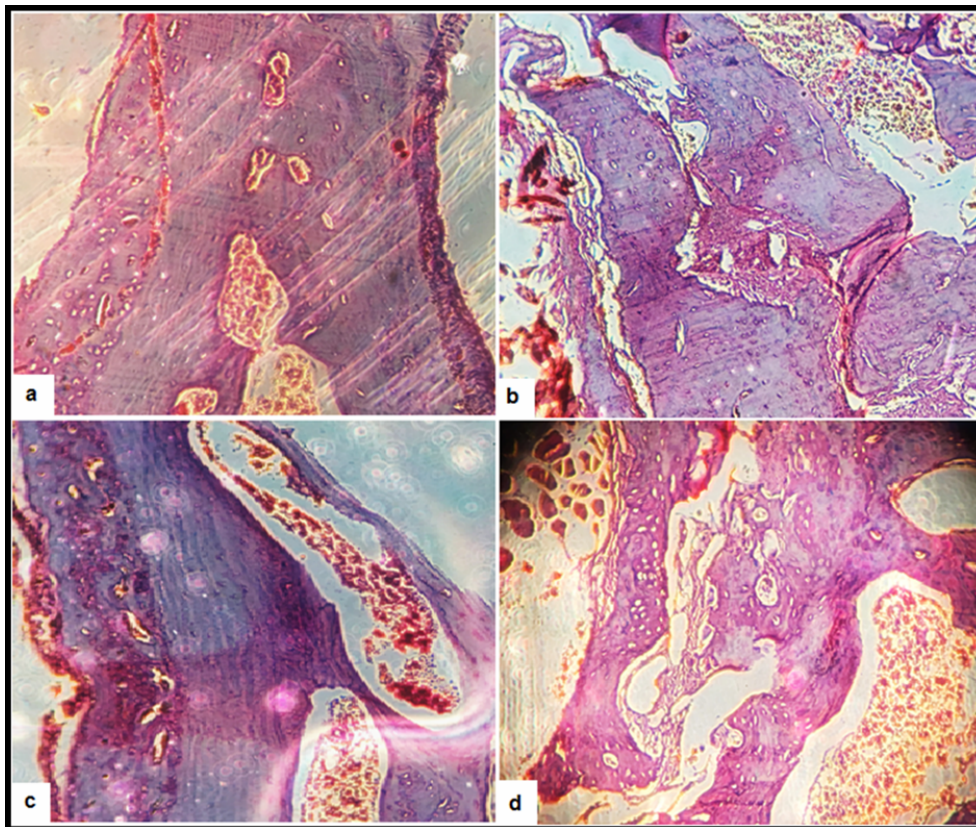
شکل ۹- نمودار فعالیت آنزیم آلكالين فسفاتاز در دو بازهای زمانی سه و هفت روز



۳-۶- بررسی‌های درون‌تنی

در حین عمل جراحی و در طول مدت زمان نگاه‌داری موش‌ها هیچ‌گونه مرگی مشاهده نشد. در ارزیابی هیستوپاتولوژی نشانه‌ای از التهاب در هیچ‌یک از گروه‌ها مشاهده نشد. ارزیابی جایگاه ترمیم با رنگ‌آمیزی هماتوکسیلین - ائوزین، پس از یک ماه در موش‌های گروه ۰٪ گرافن اکساید، نشان داد که نقیصه‌ی ایجاد شده به وسیله‌ی استخوان نابالغ پر شده است. استخوان تازه تشکیل شده‌ی نابالغ در محل اتصال آن با استخوان قدیمی، توسط استخوان تیغه‌ای اولیه در حال جایگزینی

می‌باشد. در موش‌های گروه دوم ۰/۵٪ گرافن اکساید، استخوان متراکم اولیه در حال شکل‌گیری است و فضاهای بین استخوان‌های نابالغ متراکم‌تر شده‌است. همچنین بافت استخوانی تازه تشکیل شده از تراکم بیشتری، نسبت به گروه سیمان ۰٪ برخوردار است. در هر دو گروه حفره‌های خالی که به عنوان شاهد در نظر گرفته شده بود، متشکل از استخوان‌های نابالغ و لاملار بود. این در حالی است که در نقیصه‌های پر شده با سیمان، استخوان نابالغ کمتری مشاهده شد و عمدتاً شاهد حضور استخوان لاملار بودیم (شکل ۱۰).



شکل ۱۰- رنگ‌آمیزی هماتوکسیلین - ائوزین نمونه‌های استخوانی. (a, b) نقیصه پر شده با سیمان ۰٪ گرافن اکساید. (c, d) نقیصه پر شده با سیمان ۰/۵٪ گرافن اکساید



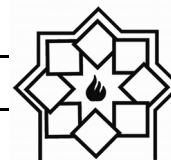
- matrix scaffolds. Annual review of biomedical engineering, 13, 27-53,2011.
- [3] URIST, M. R., DELANGE, R. J. & FINERMAN, G. Bone cell differentiation and growth factors. Science, 220, 680-686, 1983.
- [4] LANZA, R., LANGER, R. & VACANTI, J. P. Principles of tissue engineering. Academic press, 2011.
- [5] DRIESSENS, F., BOLTONG, M., BERMUDEZ, O., PLANELL, J., GINEBRA, M. & FERNANDEZ, E. Effective formulations for the preparation of calcium phosphate bone cements. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 5, 164-17,1994.
- [6] PALMER, I., NELSON, J., SCHATTON, W., DUNNE, N. J., BUCHANAN, F. J. & CLARKE, S. A. Biocompatibility of calcium phosphate bone cement with optimized mechanical properties. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 104, 308-315,2016.
- [7] WANG, P., ZHAO, L., LIU, J., WEIR, M. D., ZHOU, X. & XU, H. H. Bone tissue engineering via nanostructured calcium phosphate biomaterials and stem cells. Bone research, 2, 14017,2014.
- [8] YANG, Q., TROCZYNSKI, T. & LIU, D.-M. Influence of apatite seeds on the synthesis of calcium phosphate cement. Biomaterials, 23, 2751-2760,2002.
- [9] LIU, J., CUI, L. & LOSIC, D. 2013a. Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. Acta biomaterialia, 9, 9243-9257,2013.
- [10] MEHRALI, M., MOGHADDAM, E., SHIRAZI, S. F. S., BARADARAN, S., MEHRALI, M., LATIBARI, S. T., METSELAAR, H. S. C., KADRI, N. A., ZANDI, K. & OSMAN, N. A. A. Synthesis, mechanical properties, and in vitro biocompatibility with osteoblasts of calcium silicate-reduced graphene oxide composites. ACS applied materials & interfaces, 6, 3947-3962,2014.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، سیمان استخوانی کلسیم فسفات با ترکیب دو جز پودری بتا تری کلسیم فسفات و مونوکلسیم فسفات مونوهیدرات با نسبت‌های مشخص با موفقیت در آزمایشگاه تهیه شد. افزودن مقادیر مشخص از گرافن اکساید سنتر شده به فاز سیمان تهیه شده و بررسی تأثیرات آن بر روی خواص مکانیکی، فیزیکی و بیولوژیکی سیمان نشان داد که گرافن اکساید تا درصد مشخصی (۲درصد) باعث افزایش استحکام مکانیکی سیمان شد و علاوه بر این زمان گیرش سیمان کوتاه تر، درحالیکه تخلخل سیمان تغییر محسوسی نداشت. درکنار بهبود خواص زیست فعالی، افزایش گرافن اکساید خواص زیستی سیمان نظیر استخوان زایی را افزایش داد و همچنین در مطالعات درون تنی باعث افزایش استخوان سازی و ایجاد استخوان متراکم در مقایسه با نمونه سیمان بدون گرافن شد. در مجموع، با توجه به تمامی آنالیزهای انجام شده در سیمان‌های نانوکامپوزی سنتر شده، می‌توان نتیجه گرفت که این سیمان‌ها به دلیل بهبود خواص مکانیکی و زیستی، کاندید مناسبی در مهندسی بافت استخوان و جراحی‌های ارتوپدی به عنوان پرکننده به شمار می‌آیند.

مراجع

- [1] BUDDECKE JR, D., LILE, L. N. & BARP, E. A. Bone grafting. Principles and applications in the lower extremity. Clinics in podiatric medicine and surgery, 18, 109-45, 2001.
- [2] BADYLAK, S. F., TAYLOR, D. & UYGUN, K. Whole-organ tissue engineering: decellularization and recellularization of three-dimensional



- BAKHSHI, F. & AMINIAN, A. Synthesis and characterization of hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate nanocomposites using microwave irradiation. *Ceramics International*, 37, 65-71,2011.
- [19] JAMSHIDI, P., BRIDSON, R. H., WRIGHT, A. J. & GROVER, L. M. 2013. Brushite cement additives inhibit attachment to cell culture beads. *Biotechnology and bioengineering*, 110, 1487-1494.
- [20] Şahin E, Çiftçioğlu M. Monetite promoting effect of citric acid on brushite cement setting kinetics. *Materials Research Innovations*, 18, 138-145,2014.
- [11] ZHANG, W., GUO, Z., HUANG, D., LIU, Z., GUO, X. & ZHONG, H. Synergistic effect of chemo-photothermal therapy using PEGylated graphene oxide. *Biomaterials*, 32, 8555-8561,2011.
- [12] NAIR, M., NANCY, D., KRISHNAN, A. G., ANJUSREE, G., VADUKUMPULLY, S. & NAIR, S. V. Graphene oxide nanoflakes incorporated gelatin-hydroxyapatite scaffolds enhance osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells. *Nanotechnology*, 26, 161001,2015.
- [13] NISHIDA, E., MIYAJI, H., TAKITA, H., KANAYAMA, I., TSUJI, M., AKASAKA, T., SUGAYA, T., SAKAGAMI, R. & KAWANAMI, M. Graphene oxide coating facilitates the bioactivity of scaffold material for tissue engineering. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53, 06JD04,2014.
- [14] XIE, X., HU, K., FANG, D., SHANG, L., TRAN, S. D. & CERRUTI, M. Graphene and hydroxyapatite self-assemble into homogeneous, free standing nanocomposite hydrogels for bone tissue engineering. *Nanoscale*, -7799-8004,2015.
- [15] WU, C., XIA, L., HAN, P., XU, M., FANG, B., WANG, J., CHANG, J. & XIAO, Y. Graphene-oxide-modified β -tricalcium phosphate bioceramics stimulate in vitro and in vivo osteogenesis. *Carbon*, 93, 116-129, 2015.
- [16] LEE, J. H., SHIN, Y. C., LEE, S.-M., JIN, O. S., KANG, S. H., HONG, S. W., JEONG, C.-M., HUH, J. B. & HAN, D.-W. Enhanced osteogenesis by reduced graphene oxide/hydroxyapatite nanocomposites. *Scientific reports*, 5, 2015.
- [17] ZHANG, L., LIU, W., YUE, C., ZHANG, T., LI, P., XING, Z. & CHEN, Y. A tough graphene nanosheet/hydroxyapatite composite with improved in vitro biocompatibility. *Carbon*, 61, 105-115.2013.
- [18] FARZADI, A., SOLATI-HASHJIN, M.,

بررسی تاثیر پارامتر ضخامت و افزودن دوپنت فلئور بر عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های تیتانیا

پریا شیخ، فرهاد گلستانی فرد*، سعید رستگاری

دانشکده‌ی مهندسی مواد (سرامیک)، دانشگاه علم و صنعت ایران

* f.golestanifard@gmail.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۵ اسفند ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۳ اردیبهشت ۱۳۹۸

کلید واژه:

تیتانیا، سل ژل، فوتوکاتالیستی، فلئور، تابش مرئی، فرابنفش

چکیده:

در پژوهش حاضر، سل تیتانیای خالص و سل‌های حاوی مقادیر مختلف عنصر فلئور به عنوان دوپنت با استفاده از پیش ماده آمونیوم فلوراید (NH_4F) به روش سل ژل تهیه و پس از تعیین ضخامت بهینه بر روی زیرلایه‌های شیشه (سودالایم) با روش غوطه‌وری اعمال شدند. نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک و در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند. به منظور شناسایی ترکیب فازی پوشش‌ها از نمونه‌ها آنالیز اشعه ایکس و به منظور بررسی خواص نوری از آزمون DRS استفاده شد. همچنین جهت مطالعه ضخامت و ریزساختار پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. جهت بررسی خواص فوتوکاتالیستی پوشش‌ها، توانایی آن‌ها در تجزیه محلول متیلن بلو و رودامین B تحت تابش نور فرابنفش و مرئی اندازه‌گیری شد. نتایج آزمون‌ها نشان داد که پوشش‌های نانو ساختار تیتانیا به ضخامت حدود ۳۰۸ نانومتر بر روی زیرلایه شیشه تشکیل شدند. در نمونه دوپ شده با فلئور، انرژی نوار ممنوعه تیتانیا نسبت به تیتانیای خالص به صورت قابل ملاحظه‌ای کاهش نیافت اما تشکیل پوششی با یک ریزساختار بسیار یکنواخت و با اندازه ذرات ریزتر موجب بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی این نمونه‌ها تحت تابش نور فرابنفش شد به طوری که میزان تجزیه محلول متیلن بلو در نمونه دوپ شده با فلئور به میزان ۵۶٪ بیشتر از نمونه تیتانیای خالص بود.

۱- مقدمه

شیمیایی و زیست سازگاری بالا، در کاربردهای خودتمیزشوندگی اهمیت زیادی پیدا کرده است. از این رو تهیه پوشش‌های تیتانیا و اعمال آن‌ها بر روی زیرلایه‌های مختلف مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱ و ۲]. پدیده خودتمیزشوندگی که در تیتانیا اتفاق می‌افتد، در نتیجه‌ی اثر همزمان دو پدیده فوتوکاتالیستی و فوق آبدوستی ایجاد شده

تیتانیا از جمله مواد خودتمیزشونده فوتوکاتالیست است که به منظور حذف آلاینده‌های آلی در محیط زیست مورد استفاده قرار گرفته و به علت خصوصیتی از قبیل عملکرد فوتوکاتالیستی مناسب، مقاومت در برابر خوردگی‌های



در اثر تابش نور فرابنفش حاصل می‌شود. در پدیده فوتوکاتالیستی، آلاینده‌های جذب شده بر روی سطح تیتانیا، با تابش نور فرابنفش، ایجاد جفت الکترون حفره و تولید رادیکال‌های فعال، تجزیه شده و در اثر وجود پدیده فوق آبدوستی سطح، با جریان آب شسته شده و از روی سطح پاک می‌شوند. این مسئله در کاهش هزینه‌های نگه داری سطوح با پوشش‌های خود تمیز شونده، تأثیر بسزایی دارد [۳ و ۴].

در میان روش‌های گوناگون برای تهیه پوشش‌های تیتانیا، روش سل ژل به علت توانایی کنترل میکروساختار پوشش‌ها، سرعت بالا، تنوع در پیش ماده‌های شیمیایی و ... مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. از این رو با تهیه پوشش‌های تیتانیای نانوکریستاله به روش سل ژل و اعمال آن‌ها بر روی زیرلایه شیشه می‌توان سطوح شیشه ای با خاصیت خودتمیز شوندگی تهیه کرد که برای کاربرد در شیشه پنجره‌ها، آینه‌های ماشین یا ... مناسب باشند [۵ و ۶]. پوشش‌های تیتانیای خالص تحت تابش نور فرابنفش، فعالیت فوتوکاتالیستی و فوق آب دوستی خوبی را از خود نشان می‌دهند اما در رابطه با استفاده کامل از طیف نوری خورشید برای کاربرد در شیشه‌های خودتمیز شونده، با مشکل مواجه هستند. از این رو لازم است با گسترش آستانه جذب تیتانیا از منطقه فرابنفش به منطقه مرئی و کاهش سرعت ترکیب مجدد جفت الکترون - حفره، کارایی فوتوکاتالیستی تیتانیا را بهبود بخشید. به منظور دستیابی به این هدف، روش‌های مختلفی استفاده شده است که در میان آن‌ها، دوپ کردن تیتانیا با عناصر فلزی و نافلزی به عنوان بهترین و کارآمدترین روش برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی

تیتانیا تحت نور مرئی می‌باشد [۷ و ۸]. براساس مطالعات انجام گرفته در سال‌های اخیر، مشاهده شده است که در میان عناصر غیر فلزی که به عنوان دوپنت استفاده می‌شوند، دو عنصر نیتروژن و فلئور از جمله دوپنت‌هایی هستند که در اکثر موارد، عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور مرئی و فرابنفش را به صورت قابل توجهی بهبود می‌بخشند. در ادامه به تعدادی از مطالعات انجام گرفته در این زمینه می‌پردازیم.

برای نخستین بار، نانوذرات تیتانیای دوپ شده با فلئور با فاز آناتاز و بروکیت، توسط یه و همکارانش گزارش شد. این نانو ذرات از طریق هیدرولیز تیتانیوم تترا ایزو پروپوکسید در یک محلول آمونیوم فلئورید (NH_4F) - آب سنتز شد. بررسی‌های انجام گرفته حاکی از آن بود که دوپ تیتانیا با NH_4F ، فاز فعال آناتاز (از نظر عملکرد فوتوکاتالیستی) را تا دماهای کلسیناسیون بالا تثبیت می‌کند و میزان بلورینگی بالایی را برای افزایش تولید حامل‌های بار ایجاد شده بر اثر نور، تضمین می‌کند [۹ و ۱۰]. از جمله پژوهش‌های دیگری که در رابطه با دوپ فلئور انجام گرفت، سنتز نانوذرات تیتانیا دوپ شده با F از طریق روش الکلیز TiCl_4 بود. هدف از این پژوهش، افزایش دمای پایداری فاز آناتاز به منظور استفاده از آن در کاربردهای دما بالا بود. زیرا آناتاز خالص، یک فاز شبه پایدار است و تمایل دارد تحت حرارت بیش از ۵۰۰ درجه سانتیگراد به ساختار روتایل تبدیل شود. تا کنون تلاش‌های تحقیقاتی بسیاری به منظور افزایش دمای پایداری ساختار آناتاز انجام گرفته است. در میان روش‌های به کار گرفته شده به منظور دستیابی به این هدف، به نظر رسید که دوپ تیتانیا با دوپنت غیر فلزی



فلوئور، بهترین بازده را داشت چرا که به طور مثال، دوپ تیتانیا با عناصر فلزی، معمولاً در دماهای بالا، اکسیدهای فلزی را به تیتانیا معرفی می‌کند. بسیاری از دوپنت‌های غیر فلزی نیز برای دستیابی به این هدف (افزایش دمای پایداری ساختار آنا تا تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد) مناسب نبودند. در حالی که محصول آماده شده در این پژوهش، منجر به پایداری فاز آنا تا تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد شد [۱۱].

هدف در این پژوهش، بررسی تاثیر تغییر ضخامت پوشش تیتانیا اعمال شده روی زیرلایه شیشه بر عملکرد فوتوکاتالیستی آن تحت تابش نور مرئی و نور فرابنفش و همچنین بررسی تاثیر افزودن دوپنت فلوئور به عنوان یک دوپنت غیرفلزی بر عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های تیتانیا تحت هر دو تابش مذکور می‌باشد.

۲-۳- مراحل آماده سازی سل تیتانیا حاوی دوپنت فلوئور

برای تهیه سل تیتانیا با دوپنت فلوئور، از آمونیوم فلوراید (NH_4F) به عنوان پیش ماده فلوئور استفاده شد. به این ترتیب که آمونیوم فلوراید با مقدار $0/026$ گرم یعنی نسبت مولی $\text{F/Ti}: 0/06$ به مخلوط آب دی یونیزه و اتانول خالص (با مقادیر مورد استفاده در تهیه سل غلیظ تیتانیا خالص) اضافه و پس از انحلال کامل، به صورت قطره قطره به ظرف حاوی TBT و اتیل استواتات اضافه شدند. در پایان به منظور پایداری سازی سل‌های تهیه شده، هیدروکلریک اسید به اندازه‌ای اضافه شد که pH سل‌ها به $4/5$ برسد.

به منظور تهیه سل غلیظ تیتانیا حاوی دوپنت فلوئور به صورت همزمان نیز $0/026$ گرم فلوئور به مخلوط آب دی یونیزه و اتانول خالص اضافه و پس از انحلال کامل، بقیه

فلوئور، بهترین بازده را داشت چرا که به طور مثال، دوپ تیتانیا با عناصر فلزی، معمولاً در دماهای بالا، اکسیدهای فلزی را به تیتانیا معرفی می‌کند. بسیاری از دوپنت‌های غیر فلزی نیز برای دستیابی به این هدف (افزایش دمای پایداری ساختار آنا تا تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد) مناسب نبودند. در حالی که محصول آماده شده در این پژوهش، منجر به پایداری فاز آنا تا تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد شد [۱۱].

هدف در این پژوهش، بررسی تاثیر تغییر ضخامت پوشش تیتانیا اعمال شده روی زیرلایه شیشه بر عملکرد فوتوکاتالیستی آن تحت تابش نور مرئی و نور فرابنفش و همچنین بررسی تاثیر افزودن دوپنت فلوئور به عنوان یک دوپنت غیرفلزی بر عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های تیتانیا تحت هر دو تابش مذکور می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- آماده سازی زیرلایه

در پژوهش حاضر، قطعات مستطیل شکل شیشه سودالایم (لام) با ابعاد $40 \times 20 \times 1$ میلی متر به عنوان زیر لایه مورد استفاده قرار گرفت. شیشه‌ها با ابعاد ذکر شده با آب و الکل شستشو و به منظور چربی زدایی از سطح، با استون آلتراسونیک شدند. پس از آن دوباره با آب و الکل شسته شده و پس از خشک شدن آماده پوشش دهی گشتند.

۲-۲- مراحل آماده سازی سل تیتانیا خالص

در آماده سازی سل تیتانیا خالص، تترا بوتیل اوروتیتانات (TBT) به عنوان پیش ماده تیتانیا مورد استفاده قرار گرفت، به این صورت که ابتدا اتیل استواتات به مقدار 1 میلی‌لیتر



در این پروژه به منظور بررسی تاثیر ضخامت بر روی خواص مورد بررسی، افزایش دفعات پوشش دهی نیز مورد آزمایش قرار گرفت. به این صورت که پوشش دهی زیرلایه شیشه با استفاده از سل تیتانیا خالص، ۲ مرتبه، یک بار با ۲ مرحله خشک کردن و ۱ مرحله کلسیناسیون و بار دیگر با ۲ مرحله خشک کردن و ۲ مرحله کلسیناسیون با سیکل مشخص شده در بالا انجام شد.

۲-۵- بررسی و شناسایی پوشش‌ها

۲-۵-۱- آزمون فازی با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس

آزمون فازی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه XRD با مدل Philips انجام شد. نمونه‌ها به دو صورت پودری و لایه نازک تهیه شدند. آزمون فازی و محاسبه اندازه بلورک‌ها توسط بررسی نتایج آزمون XRD بر روی نمونه‌های پودری انجام گرفت.

اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر که در زیر آمده است محاسبه شد:

$$t = 0.9\lambda / B \cos \theta_B \quad (1)$$

در این رابطه، t اندازه ذره، B عرض پیک در نصف شدت بیشینه، λ طول موج اشعه ایکس و θ_B زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است.

۲-۵-۲- دستگاه اندازه‌گیری میزان بازتاب

پخشی (DRS)

بررسی خواص نوری پوشش‌های تیتانیای اعمال شده بر روی زیرلایه شیشه توسط آزمون DRS انجام گرفت. این آزمون بر اساس تاباندن نور به سطح یک ماده و اندازه‌گیری

مراحل تهیه سل مطابق با آنچه در بالا آورده شد انجام گرفت. به این ترتیب، سل‌های شفاف زرد رنگ تیتانیا حاوی دوپنت فلئور تهیه شد. سل‌های تهیه شده، درون یک شیشه تیره نگهداری و پس از ۲۴ ساعت پیرسازی در دمای اتاق، برای اعمال بر روی زیرلایه شیشه آماده گشتند.

۲-۴- اعمال پوشش با به کارگیری روش غوطه‌وری

پوشش دهی زیرلایه‌های شیشه با سل‌های تهیه شده، با استفاده از روش غوطه‌وری^۱ انجام گرفت. مراحل اعمال پوشش به این ترتیب بود که قطعات شیشه با ابعاد ذکر شده، در گیره دستگاه پوشش دهی نصب و با دو سرعت متفاوت $1/32 \text{ mm/s}$ و 1 mm/s درون دو ظرف حاوی سل غلیظ و سل رقیق فرو برده شدند و پس از باقی ماندن در سل به مدت ۱ دقیقه، با همان سرعت‌های ذکر شده بیرون کشیده شدند. به این ترتیب، نمونه‌های پوشش داده شده با سرعت مینیمم (1 mm/s) همراه با سل رقیق، S1، سرعت مینیمم همراه با سل غلیظ، S2، سرعت ماکزیمم ($1/32 \text{ mm/s}$) همراه با سل غلیظ، S3 و نمونه ۲ بار پوشش داده شده با ۲ مرحله کلسیناسیون، S4 نامگذاری شدند. لازم به ذکر است پوشش دهی نمونه‌ها با سل تیتانیا خالص در هر دو سرعت دستگاه انجام گرفت درحالی که اعمال پوشش با استفاده از سل حاوی دوپنت تنها در سرعت ماکزیمم انجام شد. نمونه‌ها پس از پوشش دهی، به مدت ۱ ساعت در دمای 100°C درجه سانتیگراد خشک و پس از آن به مدت $1/30$ ساعت در دمای 500°C درجه سانتیگراد کلسینه شدند.

¹ Dip coating



با توجه به اینکه $F(R_\infty)$ با α متناسب است، در نتیجه می‌توان با جاگذاری $F(R_\infty)$ در رابطه (۳)، $(F(R_\infty)hv)^{1/2}$ را برحسب hv رسم کرد و از این طریق با رسم خط مماس بر نقطه عطف منحنی، انرژی نوار ممنوعه تیتانیا را به دست آورد.

۲-۵-۳- بررسی ریزساختار پوشش‌ها

برای مشاهده مورفولوژی، ریزساختار و دانه بندی پوشش‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA\ TESCAN-LMU و میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی^۳ مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده شد.

۲-۵-۴- آزمون فوتوکاتالیستی تحت تابش

نور فرابنفش

به منظور انجام این آزمون، درون یک محفظه چوبی با پوشش ورقه آلومینیومی (برای جلوگیری از جذب نور در بدنه‌ها)، ۴ لامپ مهتابی^۴ UV به عنوان منبع تابش فرابنفش استفاده شد. منابع نوری در فاصله مشخصی از سطح نمونه مورد بررسی (۱۰ سانتی‌متر) قرار داده شدند. نمونه مورد بررسی نیز توسط یک گیره تعبیه شده در بالای جعبه، درون ماده رنگی و روبه روی منابع تابش، بر روی یک همزن قرار گرفت.

در این آزمون، ۵۵ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت ۳ppm تهیه شد و درون محفظه فوتوکاتالیستی تعبیه شده بر روی یک همزن قرار گرفت. هر یک از نمونه‌ها ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه در مقابل لامپ‌های UV قرار گرفت تا از نظر

میزان بازتاب پخشی و مقایسه با یک نمونه استاندارد (معمولاً از جنس $BaSO_4$) عمل می‌کند. عموماً منابع نوری قابل استفاده در این دستگاه، یک لامپ هالوژن تنگستن، برای نور مرئی و یک لامپ دوتریم برای نور فرابنفش می‌باشد. با استفاده از این آزمایش، تاثیر حضور عناصر دوپنت بر میزان جابه جایی لبه جذب تیتانیا مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این پروژه برای انجام آزمون DRS از دستگاه SHIMADZO-UV-2550 ساخت شرکت شیمادزو (اروپا) استفاده شد.

محاسبه نوار انرژی ممنوعه تیتانیا با استفاده از نمودارهای به دست آمده از آزمون DRS، با به کارگیری رابطه کوبلکا-مانک^۱ انجام گرفت که در ذیل آمده است:

$$\frac{k}{S} = F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2)$$

در این رابطه، R_∞ بازتاب نمونه مورد آزمایش نسبت به بازتاب نمونه استاندارد ($BaSO_4$)، K ضریب جذب مولی و S ضریب بازتاب پخشی است.

از طرفی برای یک جامد بلورین با نوار ممنوعه غیرمستقیم (مانند تیتانیا با ساختار آاناتاز)، رابطه ضریب جذب (α) با فرکانس نور (ν) به صورت زیر است:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^2 \quad (3)$$

A در این رابطه عددی ثابت است. بر اساس رابطه (۳) اگر $(\alpha hv)^{1/2}$ برحسب hv رسم شود (نمودار تاج^۲) و در نقطه عطف منحنی، خطی بر آن مماس شود، نقطه تقاطع این خط با محور hv یا E_g نوار ممنوعه را نشان خواهد داد.

³ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

⁴ Fluorescent

¹ Kubelka-munk method

² Tauc plot



قرار گرفت و سپس وارد محلول شد. از محلول رودامین، قبل و بعد از ورود نمونه، در بازه‌های زمانی یکسانی نمونه‌برداری شد. نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-VIS مورد ارزیابی قرار گرفتند، نمودار جذب بر حسب طول موج آن‌ها رسم شد و با محاسبه میزان c (غلظت رودامین B پس از زمان t) به c_0 (غلظت رودامین B بدون کاتالیست) درصد تخریب رودامین B بر حسب زمان گزارش شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین ضخامت بهینه پوشش‌های تیتانیا

در این قسمت برای تعیین ضخامت بهینه پوشش‌های تیتانیای اعمال شده بر روی زیرلایه شیشه به عنوان یکی از پارامترهای پوشش‌دهی، غلظت سل تیتانیا و سرعت اعمال آن بر روی زیرلایه شیشه با استفاده از روش پوشش‌دهی غوطه‌وری تغییر داده شد. به این ترتیب، نمونه‌های پوشش داده شده با سرعت مینیمم (1mm/s) همراه با سل رقیق، $S1$ ، سرعت مینیمم همراه با سل غلیظ، $S2$ ، سرعت ماکزیمم ($1/32\text{mm/s}$) همراه با سل غلیظ، $S3$ و نمونه ۲ بار پوشش داده شده با ۲ مرحله کلسیناسیون، $S4$ نامگذاری شدند. افزایش غلظت سل و سرعت پوشش‌دهی منجر به افزایش ضخامت پوشش‌های اعمال شده گشت [۹]. از آنجا که در تحقیق حاضر هدف، بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی و دستیابی به میزان بهینه این خاصیت می‌باشد در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های پوشش داده شده با ضخامت‌های مختلف بررسی شد.

عملکرد فوتوکاتالیستی (تهییج حامل‌های بار ایجاد شده بر اثر تابش نور) فعال شوند و پس از آن، درون محلول متیلن بلو و در مقابل لامپ‌ها قرار داده شد. قبل از وارد شدن نمونه به محلول و پس از آن، هر بار با فاصله‌های زمانی ۳۰ دقیقه، ۲ میلی لیتر از محلول به عنوان نمونه برداشته شد و پس از آزمون این نمونه‌ها توسط اسپکتروفوتومتری UV-VIS و رسم نمودار طول موج بر حسب جذب برای متیلن بلو، با محاسبه میزان c (غلظت متیلن بلو پس از زمان t) به c_0 (غلظت متیلن بلو بدون کاتالیست) میزان تخریب آلاینده بر حسب زمان گزارش شد.

۲-۵-۵- آزمون فوتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی

آزمون تحت تابش نور مرئی، درون محفظه فوتوکاتالیستی تعبیه شده انجام شد. در این آزمون، منابع نوری مورد استفاده ۲ لامپ زنون ۱۰۰ وات بود که در فاصله ۱۰ سانتی‌متر از نمونه قرار داشتند. نمونه مورد بررسی نیز توسط یک گیره تعبیه شده در بالای جعبه، درون ماده رنگی و روبه روی منابع تابش، بر روی یک همزن قرار گرفت. در این آزمون، ۵۵ میلی لیتر محلول رودامین B با غلظت 3ppm به عنوان آلاینده آلی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور فیلتر کردن اشعه فرابنفش ساطع شده از لامپ‌های زنون، محلول ۲ مولار سدیم نیتريت تهیه شد و در یک بشر در اطراف محلول رودامین B قرار گرفت تا تنها امواج مرئی به نمونه رسیده و امواج با طول موج کمتر از ۴۰۰ نانومتر فیلتر شوند. از یک فیلتر جامد طلقی فرابنفش نیز به منظور فیلتر کردن امواج فرابنفش تابش زنون استفاده شد. هر یک از نمونه‌ها ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه در مقابل لامپ‌های زنون

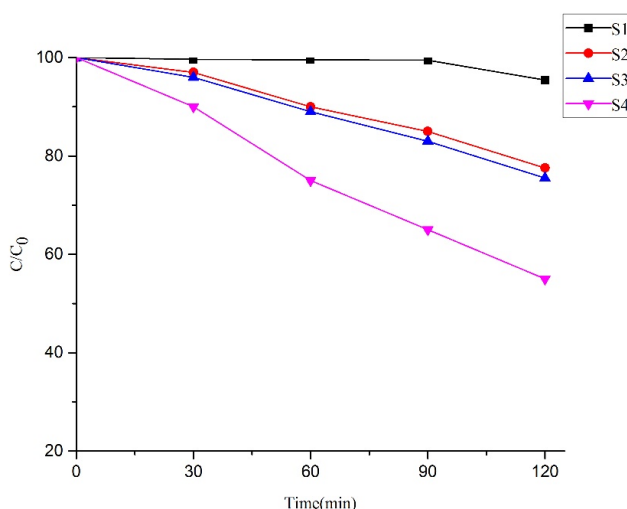


۳-۲- تاثیر ضخامت بر عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های تیتانیا

برای بررسی تاثیر ضخامت پوشش بر خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیا، میزان تجزیه نوری متیلن بلو توسط نمونه‌های S1، S2، S3 و S4، پس از ۱۲۰ دقیقه تابش نور فرابنفش اندازه گیری و گزارش شد. نتایج آزمون فوتوکاتالیستی این نمونه‌ها در شکل ۱ آمده است.

نتایج آزمون فوتوکاتالیستی تحت تابش فرابنفش برای تیتانیای خالص حاکی از آن است که میزان تجزیه نوری متیلن بلو پس از ۱۲۰ دقیقه تابش فرابنفش، در نمونه‌های S1، S2، S3 و S4 به ترتیب، ۴/۵۵٪، ۲۲/۴۳٪، ۲۴/۴۸٪ و ۴۵٪ می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش ضخامت پوشش‌ها موجب بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌ها گردید. یکی از علل این

پدیده را می‌توان به این صورت بیان کرد که با افزایش ضخامت نمونه‌ها تا یک حد مشخص، مقدار تیتانیا موجود بر روی سطح و در نتیجه مقدار ماده فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد بنابراین خاصیت فوتوکاتالیستی این پوشش‌ها افزایش می‌یابد [۱۲]. از این رو نمونه‌ی دارای بیشترین ضخامت یعنی S4 به عنوان نمونه‌ای با بالاترین عملکرد فوتوکاتالیستی شناسایی شد اما به علت دارا بودن ویژگی‌های ظاهری نامناسب از جمله کدر بودن مورد تایید قرار نگرفت و S3 یعنی نمونه پوشش داده شده (تک لایه) با سرعت (۱/۳۲ mm/s) و غلظت بیشینه (غلظت ۲ برابر) به عنوان نمونه بهینه فوتوکاتالیستی معرفی گردید. به این ترتیب پارامترهای پوشش دهی (غلظت سل و سرعت پوشش دهی) بهینه سازی شد و مبنای فعالیت‌های بعدی در پروژه حاضر قرار گرفت.

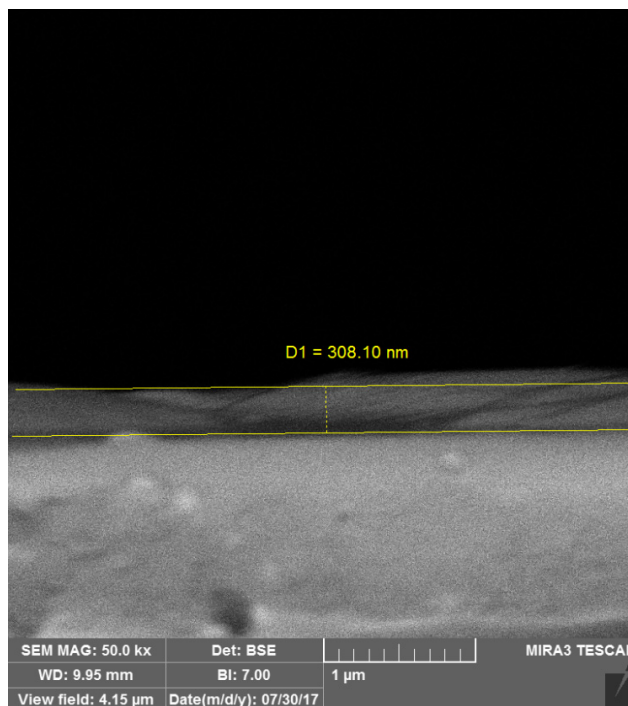
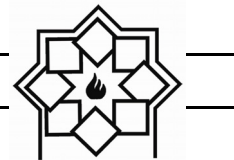


شکل ۱- مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های تیتانیای خالص با ضخامت‌های مختلف تحت تابش فرابنفش

۳-۳- بررسی ریزساختار پوشش تیتانیا با ضخامت بهینه

برای تعیین ضخامت نمونه پوشش داده شده با پارامترهای بهینه

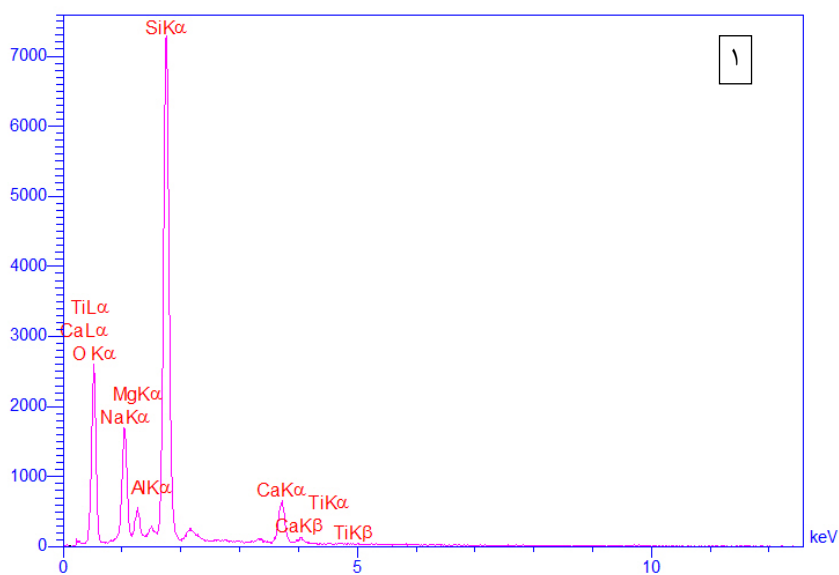
(S3) از سطح مقطع نمونه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی تصویر گرفته شد که در شکل ۲ آورده شده است.



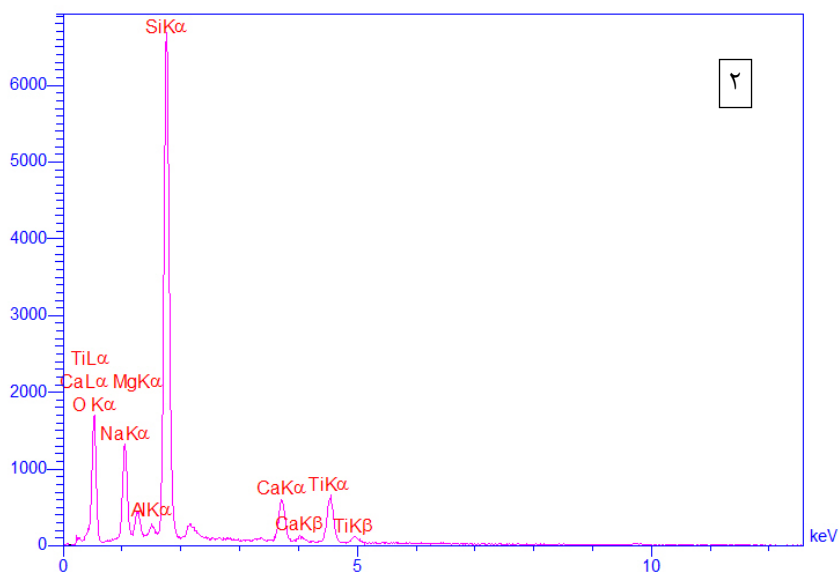
شکل ۲- تصویر FESEM نمونه پوشش داده شده با تیتانیای خالص

باشد، از قسمت‌های مشخص شده به عنوان زیرلایه و پوشش، هر کدام به صورت جداگانه آنالیز عنصری گرفته شد که نتایج آن در شکل‌های ۳ و ۴ آورده شده است.

ضخامت پوشش تیتانیای ایجاد شده بر روی زیرلایه شیشه حدوداً ۳۰۸ نانومتر تعیین گردید. به منظور حصول اطمینان از اینکه قسمت مشخص شده در تصویر لزوماً پوشش تیتانیا



شکل ۳- آنالیز EDS از سطح زیرلایه شیشه



شکل ۴- آنالیز EDS پوشش تیتانیای خالص اعمال شده روی زیرلایه

آناتاز به عنوان فاز اصلی شناسایی شد. از مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس در شکل ۵ می‌توان نتیجه گرفت که مقدار فاز آناتاز تشکیل شده با افزودن دوپنت فلئور افزایش یافت زیرا الگوی پراش تیتانیای دوپ شده با فلئور در مقایسه با تیتانیای خالص دارای پیک‌های آناتاز باریک تر با شدت بیشتر می‌باشد که این موضوع در مقادیر یکسان پودر تیتانیا آنالیز شده تحت پراش پرتو ایکس حاکی از مقدار بیشتر فاز آناتاز در تیتانیای دوپ شده با فلئور می‌باشد.

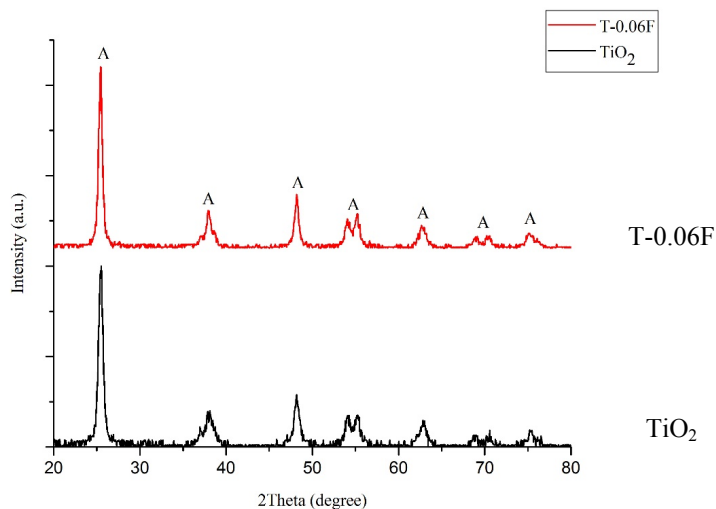
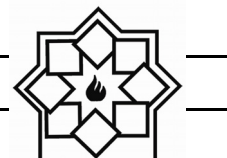
اندازه تقریبی بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر مشخص شد. به طوری که مقادیر محاسبه شده برای تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور (T-۰/۰۶F) به ترتیب ۲۰/۷ و ۱۴ نانومتر گزارش شد. روند گزارش شده حاکی از آن است که افزودن دوپنت فلئور از رشد ذرات جلوگیری کرده و منجر به کوچک شدن اندازه بلورک‌ها می‌گردد.

در نقطه ۱ عدم حضور پیک تیتانیوم را شاهد هستیم اما در نقطه ۲ که ظاهراً پوشش قرار دارد، پیک تیتانیوم ظاهر شده است که می‌توان نتیجه گرفت در این منطقه پوشش تیتانیا توانسته روی سطح شیشه قرار بگیرد.

۳-۴- بررسی اثر افزودن فلئور بر ترکیب فازی تیتانیا

بررسی فازی پودرهای تهیه شده با استفاده از آزمون XRD انجام گرفت. نمودارهای پراش اشعه ایکس پودرهای تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور (T-۰/۰۶F) (عدد درج شده در کنار N نسبت مولی F/Ti را نشان می‌دهد). کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد در شکل ۵ نشان داده شده است.

بررسی‌های فازی در پودر تیتانیای دوپ شده با فلئور حاکی از آن بود که در تمامی نمونه‌ها ساختار بلوری مشاهده و

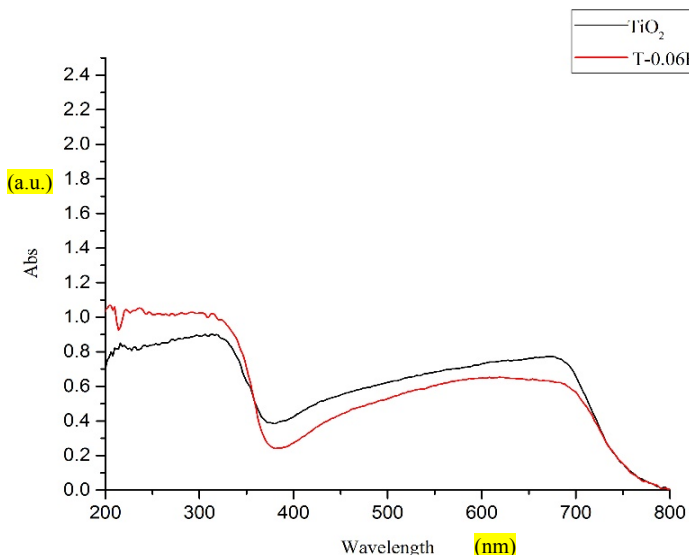


شکل ۵- الگوهای پراش ایکس پودرهای TiO_2 و TiO_2 دوپ شده توسط F

شده با فلئور (T-0.06F) توسط آزمون DRS مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آزمون DRS برای نمونه تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور به صورت محورهای جذب برحسب طول موج در شکل ۶ آورده شده است.

۳-۵- بررسی اثر دوپنت فلئور بر لبه جذب و نوار ممنوعه تیتانیا

برای بررسی خواص نوری تیتانیای خالص و اثر دوپ کردن فلئور در ساختار آن، از آزمون DRS استفاده شد. برای این منظور پوشش‌های تیتانیای خالص و دوپ

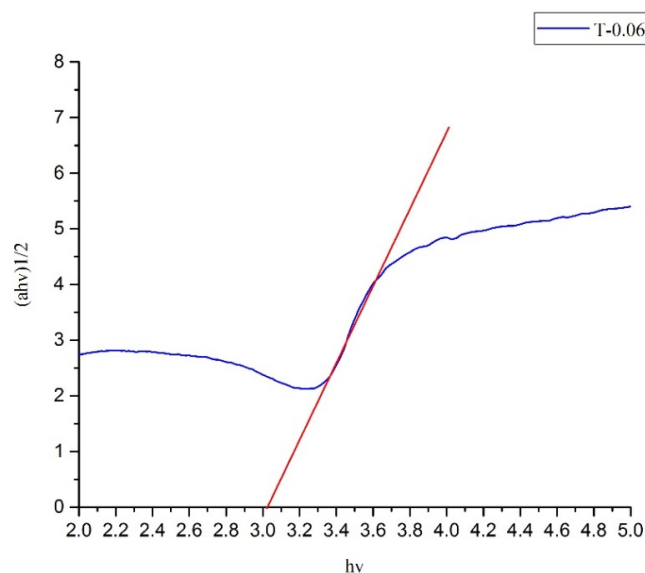
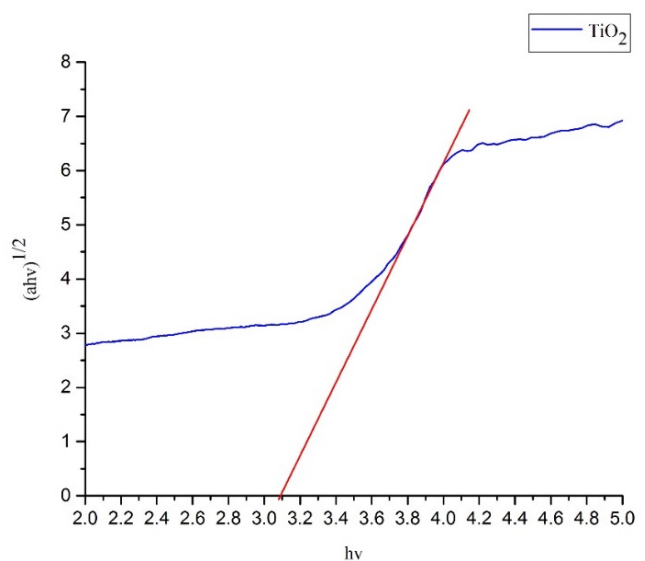


شکل ۶- طیف جذب تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور



محاسبه نوار ممنوعه تیتانیا، نمودارهای تاج هریک از نمونه‌ها با استفاده از روش کوبلکا-مانک از روی نمودارهای به دست آمده از آزمون DRS رسم شد. نمودار تاج برای نمونه تیتانیای خالص و دوپ شده با فلوتور در شکل ۷ آمده است.

با بررسی طیف جذب نمونه‌ها و مقایسه آن‌ها با یکدیگر مشاهده شد که با افزودن دوپنت فلوتور، لبه جذب تیتانیا به سمت محدوده مرئی جابه جا شد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودن فلوتور به ساختار تیتانیا موجب باریک شدن نوار ممنوعه آن می‌گردد. به منظور بررسی دقیق‌تر و



شکل ۷- نمودار تاج نمونه تیتانیای خالص و دوپ شده با فلوتور



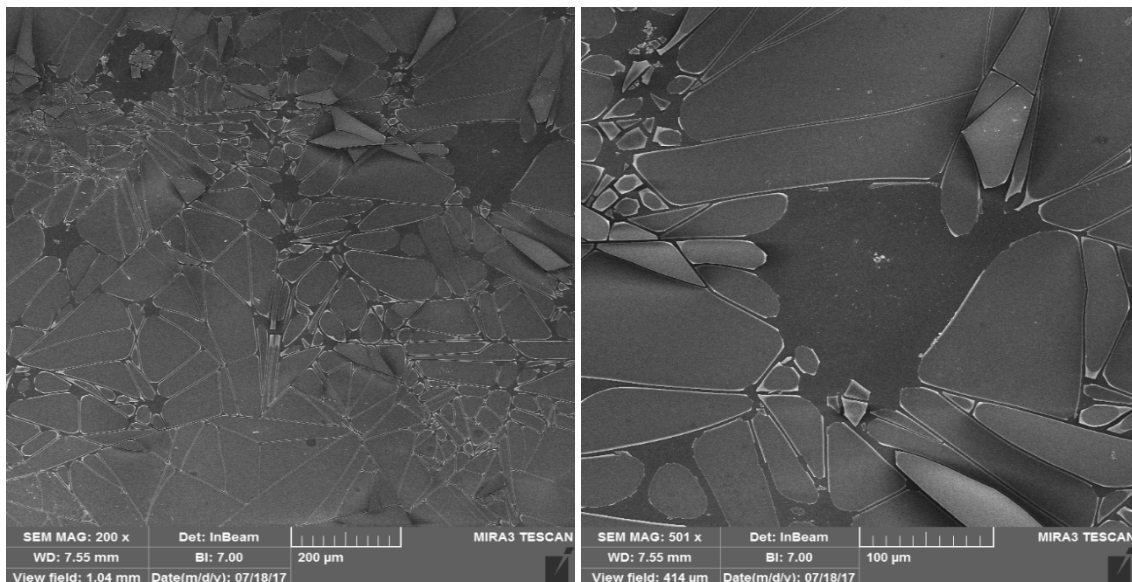
موجب ایجاد تعدادی سطوح انرژی مجزا در باند ممنوعه تیتانیا و در نتیجه افزایش میزان جذب در منطقه نور مرئی شود [۱۳].

۳-۶- تاثیر حضور فلئور بر مورفولوژی سطح پوشش های تیتانیا

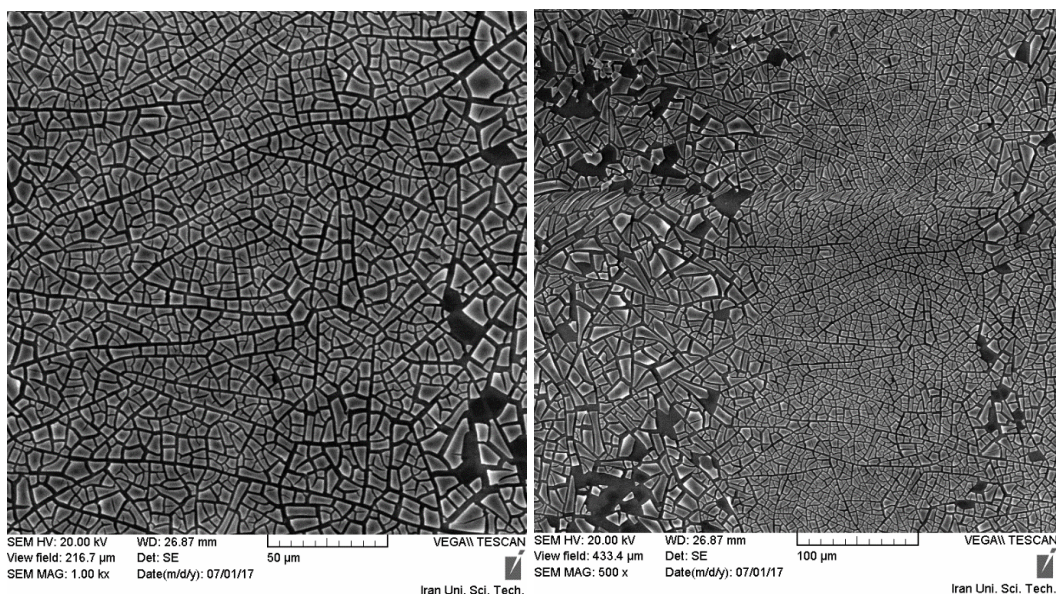
شکل های ۸ و ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش های TiO_2 و $T-0/0.6F$ را در بزرگنمایی های ۲۰۰ و ۵۰۰ برابر نشان می دهد.

همان طور که مشاهده می شود پوشش تیتانیا دوپ شده با فلئور دارای ریزساختار بسیار یکنواختی بوده و ابعاد جزایر پوشش و همچنین فاصله آن ها نسبت به یکدیگر، در مقایسه با تیتانیای خالص بسیار کمتر است. همچنین مناطقی از پوشش که دچار ریختگی شده اند به ندرت دیده می شود. ساختار یکنواخت و همگن پوشش در این نمونه ها تاثیر مناسبی بر عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیا خواهد داشت.

با توجه به شکل ۷ مشاهده می شود که خطوط مماس بر نقاط عطف نمودار تاج نمونه تیتانیای دوپ شده با فلئور ($T-0/0.6F$)، محور افقی را در نقطه ۳ الکترون ولت قطع کرده اند. همان طور که مشاهده می شود، اعداد به دست آمده از نمودارهای تاج که انرژی نوار ممنوعه تیتانیای خالص و دوپ شده را نشان می دهند، با نتایج به دست آمده از نمودارهای جذب همخوانی داشته و نشان می دهند افزودن فلئور به تیتانیا به مقدار بسیار اندکی منجر به کاهش پهنای نوار ممنوعه و افزایش جذب در منطقه مرئی می گردد. هنگام دوپ کردن فلئور در ساختار تیتانیا، برای جبران بار ناشی از جایگزینی یون های F^- با یون های O_2^- در شبکه تیتانیا، Ti_4^+ به Ti_3^+ تبدیل می شود. همچنین به علت جایگزینی گروه های OH سطحی، میزان تشکیل جاهای خالی اکسیژن (مراکز F و F^+) نیز افزایش می یابد. در واقع دوپ کردن فلئور در ساختار تیتانیا می تواند به صورت غیرمستقیم (تشکیل یون های Ti_3^+ و جاهای خالی اکسیژن)



شکل ۸- تصاویر SEM پوشش تیتانیای خالص در دو بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ برابر



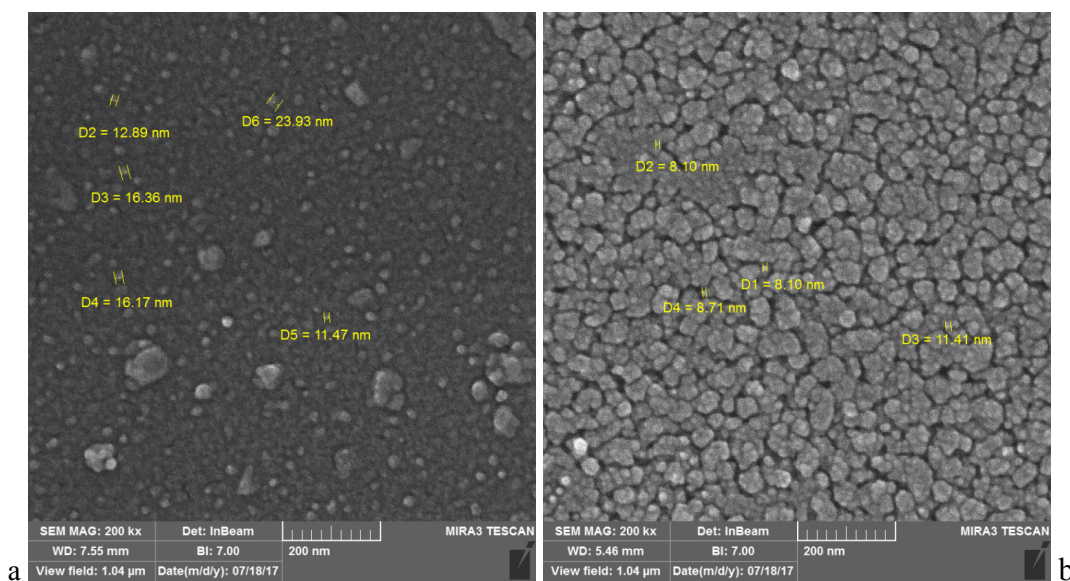
شکل ۹- تصاویر SEM پوشش تیتانیای دوپ شده با فلئور در دو بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ برابر

خالص و دوپ شده با فلئور در شکل ۱۰ آورده شده است.

دوپ فلئور در تیتانیا موجب ریزتر شدن ذرات تیتانیا شده و همچنین آگلومره‌های تشکیل شده دارای اشکال نسبتاً کروی و اندازه‌های یکنواخت می‌باشند.

۳-۷- تاثیر حضور فلئور بر اندازه دانه پوشش‌های تیتانیا

به منظور مشاهده دانه‌های نانومتری پوشش‌ها و مقایسه آن‌ها با یکدیگر، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی-گسیل میدانی استفاده شد. این تصاویر برای پوشش تیتانیای



شکل ۱۰- تصاویر FESEM پوشش (A) تیتانیای خالص و (B) تیتانیای دوپ شده با فلئور



ساتی متر با ضخامت ۳۰۰ نانومتر با استفاده از سل‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با نسبت مولی $F/Ti = 0.06$ پوشش داده شده و در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند و میزان تجزیه نوری متیلن بلو توسط آن‌ها پس از ۱۲۰ دقیقه تابش نور فرابنفش اندازه‌گیری و گزارش شد. نتایج آزمون فوتوکاتالیستی برای این نمونه‌ها در شکل ۱۱ آمده است.

۳-۸- بررسی اثر افزودن دوپنت فلئور بر

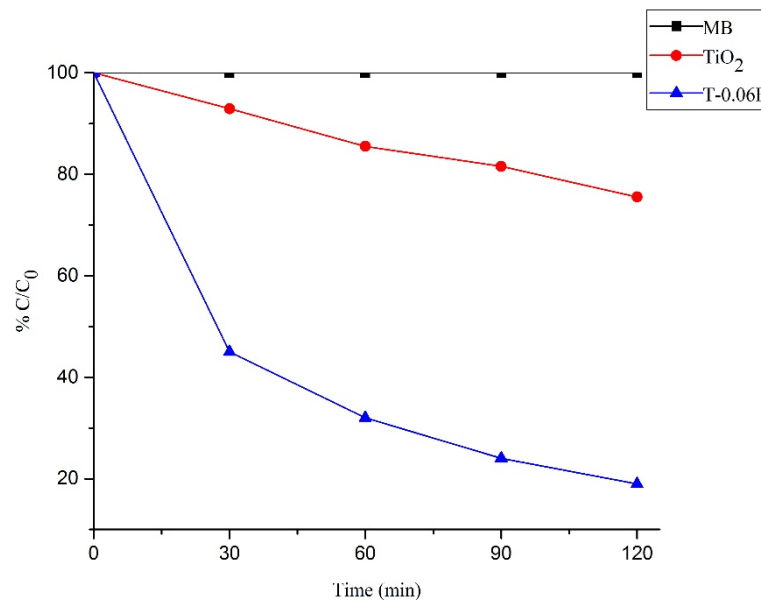
خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا

۳-۸-۱- بررسی اثر دوپنت فلئور بر خواص

فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور

فرابنفش

برای بررسی تاثیر افزودن فلئور بر خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیا، نمونه‌های شیشه با ابعاد 2×4



شکل ۱۱- مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور تحت تابش نور فرابنفش (عدد درج شده در کنار فلئور در فرمول، نسبت مولی آن نسبت به Ti را نشان می‌دهد).

نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی می‌تواند بهبود یابد. همچنین تصاویر SEM پوشش تیتانیای دوپ شده با فلئور نشان دهنده یک پوشش تقریباً یکنواخت بود طوری که در مقایسه با پوشش تیتانیای خالص مناطق دارای ترک و بدون پوشش به میزان کمتری در آن دیده می‌شد. این یکنواختی موجب می‌گردد تا سطح بیشتری بتواند در واکنش‌های فوتوکاتالیستی درگیر شده و عملکرد فوتوکاتالیستی بهبود یابد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن فلئور، عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور فرابنفش به صورت چشمگیری افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به ریزدانه شدن ذرات تیتانیا با افزودن دوپنت فلئور نسبت داد. با توجه به تصویر میکروسکوپی پوشش دوپ شده با فلئور در شکل ۱۰ و مقایسه آن با تیتانیای خالص مشاهده شد با افزودن دوپنت، ذرات ریز شده و سطح مخصوص افزایش یافت. در



قوی هستند، گروه‌های Ti-F بر روی سطح می‌توانند به عنوان مکان‌های جذب الکترون عمل کرده، الکترون‌های تهییج شده را به دام انداخته و O_2 جذب شده را به رادیکال‌های سوپر اکسید کاهش دهند [۱۵].

جدول ۱ میزان تجزیه متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش توسط نمونه‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور را نشان می‌دهد.

جدول ۱- میزان تجزیه متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش توسط نمونه‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور

نمونه	تجزیه متیلن بلو (%)
TiO ₂	۲۴
T-۰/۰۶F	۸۰

با توجه به شکل ۱۲، نمونه تیتانیا با دوپنت فلئور تحت تابش نور مرئی عملکرد فوتوکاتالیستی مناسبی از خود نشان نداده و میزان تجزیه رودامین B تحت تابش نور مرئی توسط این نمونه و نمونه تیتانیای خالص تقریباً مشابه بود. در راستای توجیه علت این پدیده می‌توان گفت همان طور که گفته شد، افزودن فلئور به تیتانیا کاهش زیادی در نوار ممنوعه تیتانیا ایجاد نکرده و میزان جذب در منطقه مرئی را به صورت قابل توجه بهبود نبخشید. همچنین در تصاویر میکروسکوپی نشان دهنده ریزساختار تیتانیای دوپ شده با فلئور، ذرات آگلومره شده بیشتری در مقایسه با تیتانیای خالص مشاهده می‌شود. آگلومره شدن ذرات موجب کاهش سطح مخصوص و در نتیجه افت عملکرد فوتوکاتالیستی در این نمونه‌ها می‌شود.

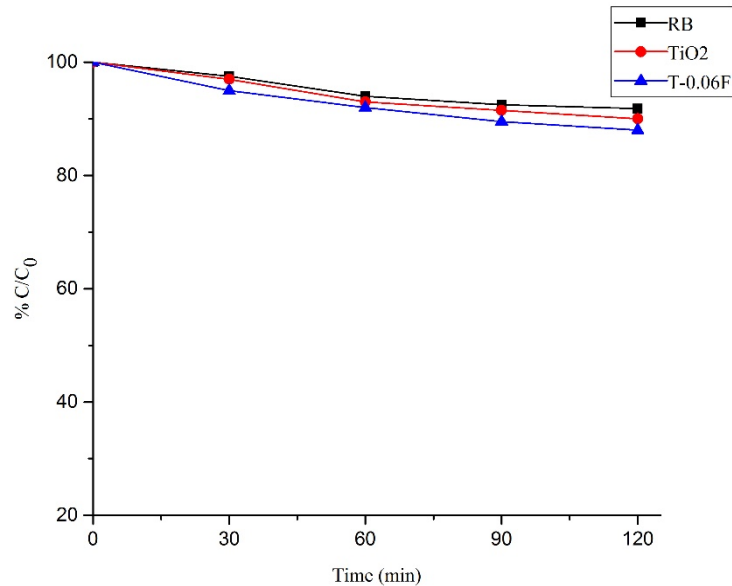
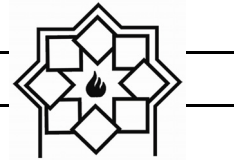
جدول ۲ میزان تجزیه رودامین B تحت تابش نور مرئی توسط نمونه‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور را نشان می‌دهد.

جاهای خالی اکسیژن ایجاد شده در اثر چایگزینی یون‌های فلئور با یون‌های O^{2-} در ساختار تیتانیا نیز می‌توانند اکسیژن به عنوان مکان‌های فعال جدید برای احیا O_2 و تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید که مسئول تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی هستند عمل کنند [۱۴]. همچنین از آنجا که یون‌های F^- دارای الکترون گاتیویته

در بین تصاویر میکروسکوپی به دست آمده از نمونه‌های دوپ شده، تیتانیای دوپ شده با فلئور دارای همگن‌ترین ساختار است. در این پوشش‌ها، جزایر پوشش بسیار نزدیک به هم بوده و اندازه آن‌ها در مقایسه با این جزایر در سایر پوشش‌ها کوچک تر و یکنواخت تر می‌باشد. از این رو عملکرد فوتوکاتالیستی این نمونه‌ها تحت تابش نور فرابنفش مطلوب تر می‌باشد.

۳-۸-۲- بررسی اثر دوپنت فلئور بر خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور مرئی

به منظور بررسی تاثیر افزودن فلئور بر خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور مرئی، نمونه‌ها مشابه به شرایط آزمون فوتوکاتالیستی تحت تابش نور فرابنفش، آماده سازی شدند و میزان تجزیه نوری رودامین B توسط آن‌ها پس از ۱۲۰ دقیقه تابش نور مرئی اندازه‌گیری و گزارش شد. نتایج آزمون فوتوکاتالیستی برای این نمونه‌ها در شکل ۱۲ آمده است.



شکل ۱۲- مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور تحت تابش نور مرئی (عدد درج شده در کنار فلئور در فرمول، نسبت مولی آن نسبت به Ti را نشان می‌دهد).

جدول ۲- میزان تجزیه رودامین B تحت تابش نور مرئی توسط نمونه‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور

نمونه	تجزیه رودامین B (%)
TiO ₂	۱۰
T-۰/۰۶F	۱۲

فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور مرئی ایجاد نکرد اما عملکرد فوتوکاتالیستی تحت تابش نور فرابنفش را به صورت قابل توجهی بهبود بخشید به طوری که در میان تمام پوشش‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با هریک از عناصر دوپنت، تیتانیای دوپ شده با فلئور بالاترین عملکرد فوتوکاتالیستی تحت تابش نور فرابنفش را داشت.

مراجع

- [1] Cedillo-González, E.I., et al., "Self-cleaning glass prepared from a commercial TiO₂ nano-dispersion and its photocatalytic performance under

۴- نتیجه‌گیری

با تغییر پارامترهای پوشش دهی از جمله غلظت سل اعمال شده بر روی زیرلایه‌ها و سرعت پوشش‌دهی غوطه‌وری، پوشش‌های تیتانیا با ضخامت‌های مختلف بر روی زیرلایه شیشه ایجاد شد و ضخامت ماکزیمم (۳۰۸ نانومتر) به عنوان ضخامت بهینه از نظر عملکرد فوتوکاتالیستی تعیین شد. با افزایش ضخامت پوشش، مقدار تیتانیا موجود بر روی سطح و در نتیجه مقدار ماده فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد بنابراین خاصیت فوتوکاتالیستی این پوشش‌ها افزایش می‌یابد. همچنین افزودن دوپنت فلئور تغییر چشمگیری در عملکرد



- pp.1-4, Apr-2018.
- [11] Lv, Y., et al., "Preparation of F-doped titania nanoparticles with a highly thermally stable anatase phase by alcoholysis of $TiCl_4$ ". *Applied Surface Science*, 255(23): p. 9548-9552, 2009.
- [12] Lin, C., A. Nakaruk, and C. Sorrell, "Mn-doped titania thin films prepared by spin coating". *Progress in Organic Coatings*, 74(4): p. 645-647, 2012.
- [13] Cheng, J., et al., "Improved visible light photocatalytic activity of fluorine and nitrogen co-doped TiO_2 with tunable nanoparticle size". *Applied Surface Science*, 332: p. 573-580, 2015.
- [14] Yu, W., et al., "Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO_2 ". *Applied Surface Science*, 319: p. 107-112, 2014.
- [15] Yang, G., et al., "Enhanced visible-light activity of FN co-doped TiO_2 nanocrystals via nonmetal impurity, Ti^{3+} ions and oxygen vacancies". *Applied Surface Science*, p. 135-142, 2013.
- common anthropogenic and atmospheric factors". *Building and Environment*, 71: p. 7-14, 2014.
- [2] Varshney, G., et al., "Nanoscale TiO_2 films and their application in remediation of organic pollutants". *Coordination Chemistry Reviews*, 306: p. 43-6, 2016.
- [3] Murugan, K., et al., "Synthesis, characterization and demonstration of self-cleaning TiO_2 coatings on glass and glazed ceramic tiles". *Progress in Organic Coatings*, 76(12): p. 1756-1760, 2013.
- [4] Alireza Khataee, G. A. M., "Nanostructured Titanium Dioxide Materials", Singapore: World Scientific, p.71-86, 2012.
- [5] Park, J.-Y., et al., "Fabrication and characterization of metal-doped TiO_2 nanofibers for photocatalytic reactions". *Materials Letters*, 97: p. 64-66, 2013.
- [6] Danish, M., et al., "Optimization and comparative evaluation of optical and photocatalytic properties of TiO_2 thin films prepared via sol-gel method". *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5): p. 557-562, 2015.
- [7] Wang, Y., et al., "Review of the progress in preparing nano TiO_2 : An important environmental engineering material". *Journal of environmental sciences*, 26(11): p. 2139-2177, 2014.
- [8] Nejand, B.A., S. Sanjabi, and V. Ahmadi, "The effect of sputtering gas pressure on structure and photocatalytic properties of nanostructured titanium oxide self-cleaning thin film". *Vacuum*, 85(3): p. 400-405, 2010.
- [9] Marschall, R. and L. Wang, "Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis". *Catalysis Today*, 225: p. 111-135, 2014.
- [10] G.D. Gena, T.H. Freeda, K.Monikanda Prabu, "Photocatalytic performance of Fluorine-doped Anatase Titanium dioxide obtained through the Sol-Gel method", *Isroset-Journal*, Vol.6, Issue.2,

بررسی خواص الکتریکی و مقاومت خوردگی پوشش TiN اعمال شده به روش کند و پاش روی صفحات دو قطبی تیتانیومی مورد استفاده در پیل سوختی پلیمری

مجید محمدی*، مهدی گودرزی، رضا طاهریان

دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود

* majid.mohammadi@shahroodut.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق تاثیر تشکیل پوشش نیتريد تیتانیوم با استفاده از روش کند و پاش روی خواص صفحات دو قطبی تیتانیومی مورد استفاده در پیل سوختی پلیمری مورد بررسی قرار گرفت. عملیات پوشش دهی با استفاده از هدف تیتانیوم خالص در اتمسفر گاز آرگون و نیتروژن با خلوص بالا انجام شد و پوشش نیتريد تیتانیوم با ضخامت‌های مختلف با کنترل زمان کند پاش ایجاد گردید. شناسایی فازهای شکل گرفته در پوشش با استفاده از روش اشعه ایکس خراشان (Grazing incident XRD) صورت گرفت. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها، توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیل متغیر در محلول نیم مولار H_2SO_4 و HF و در دمای $70^\circ C$ مورد بررسی قرار گرفت. مقاومت تماسی (Interfacial contact resistance) میان نمونه‌های پوشش دار و لایه نفوذی گاز، توسط روش آزمون تماسی در فشارهای مختلف اندازه گیری گردید. بررسی مقاومت تماسی نمونه‌ها نشان داد با توجه به شکل گیری پوشش با استوکیومتری TiN، مقاومت تماسی صفحات دو قطبی تیتانیومی با اعمال پوشش TiN و افزایش ضخامت پوشش به مقدار چشمگیری کاهش می‌یابد. بررسی نتایج پلاریزاسیون تافلی نشان داد که اعمال پوشش TiN منجر به بهبود مقاومت خوردگی صفحات تیتانیومی می‌گردد و پتانسیل خوردگی از $-0.2147V$ برای تیتانیوم به $-0.1027V$ برای پوشش 600 نانومتر افزایش یافته است و با افزایش ضخامت پوشش، دانسیته جریان خوردگی از $6/29 \mu A/cm^2$ برای نمونه تیتانیومی به $1/83 \mu A/cm^2$ برای نمونه حاوی پوشش TiN با ضخامت 600 nm کاهش یافت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۹ اردیبهشت ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۸ بهمن ۱۳۹۷

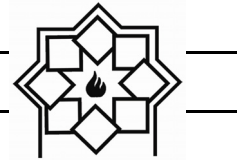
کلید واژه:

صفحات دو قطبی، کند و پاش، پوشش نیتريد تیتانیوم، مقاومت تماسی، مقاومت خوردگی

۱- مقدمه

مسائل مربوط به تامین انرژی و محیط زیست مطرح می‌باشند. استفاده از پیل‌های سوختی به عنوان مولد انرژی، یکی از راه‌های موثر به منظور غلبه بر مشکلات ناشی از

کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی و آلودگی ناشی از مصرف این نوع سوخت‌ها همواره به عنوان یک چالش جدی در



سوخت‌های فسیلی مطرح می‌باشد [۱]. پیل سوختی یک فن آوری بسیار مهم در کاربردهای بالقوه و گسترده مانند منابع برق کوچک، تجهیزات کمکی، انرژی لازم در صنایع حمل و نقل و به عنوان منبع اصلی انرژی مطرح می‌باشد [۲ و ۱]. مهمترین مزیت پیل‌های سوختی آلاینده‌گی بسیار کمتر آنها در مقایسه با سوخت‌های فسیلی می‌باشد. انواع مختلف پیل سوختی بر اساس نوع الکترولیت و دمای کاری دسته بندی می‌شوند. در این میان پیل‌های سوختی با الکترولیت پلیمری (PEFC)^۱ که با نام پیل‌های سوختی با غشاء پلیمری (PEMFC)^۲، نیز شناخته می‌شوند، پیل‌هایی با دمای کاری پایین (معمولاً کم‌تر از ۱۰۰ °C) هستند که دارای یک غشاء پلیمری خاص می‌باشند. بدلیل دمای پایین کاری، راه اندازی سریع و قابل حمل بودن، کاربرد این دسته در میکرو پیل‌ها و در صنعت حمل و نقل بسیار مطلوب می‌باشد [۲ و ۳].

اجزای مختلف پیل سوختی پلیمری شامل، غشای پلیمری هادی، صفحات دو قطبی و لایه عبور دهی گاز می‌باشند که صفحات دو قطبی به عنوان یکی از اجزای کلیدی سازنده پیل‌های سوختی مطرح می‌باشند. مهمترین نقش این صفحات، ایجاد اتصال الکتریکی بین تک پیل‌ها، فراهم کردن بستر مناسب جهت جریان گازهای واکنشگر روی سطح آند و کاتد و خارج کردن محصولات واکنش از پیل می‌باشد [۳]. این صفحات ابتدا از گرافیت با دانسیته بالا ساخته می‌شدند، اما با توجه به شکل پذیری پایین و خواص مکانیکی نامطلوب گرافیت، در سال‌های اخیر توجه زیادی روی برخی از فلزات و آلیاژها به منظور ساخت صفحات دو

قطبی صورت گرفته است. استفاده از فلزات دارای مزایایی از قبیل هدایت الکتریکی بالا، قابلیت ماشین کاری مناسب، عدم وجود تخلخل و هزینه پایین می‌باشد. مهمترین عیب آنها مقاومت به خوردگی ضعیف آنها در محیط خورنده پیل سوختی می‌باشد که منجر به کاهش بازدهی و طول عمر پیل سوختی می‌شود. فولادهای زنگ نزن به عنوان یک گزینه مناسب در صفحات دو قطبی فلزی مطرح می‌باشند که با وجود مقاومت مناسب آنها در برابر خوردگی تلاش‌های زیادی برای بهبود این خاصیت در محیط پیل سوختی صورت گرفته است. بنابراین استفاده از روش‌های اصلاح سطح به منظور حصول همزمان مقاومت به خوردگی مناسب و مقاومت الکتریکی پایین، به عنوان یک چالش در صفحات دو قطبی فلزی مطرح است [۴ و ۵].

لی و همکاران در سال ۲۰۰۴، [۴] با استفاده از تکنیک اصلاح سطحی لایه ای غنی از کروم را روی زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ایجاد نمودند و خواص خوردگی آن را محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار مورد بررسی قرار دادند. نتایج بیانگر بهبود ۶۶ درصدی در مقاومت به خوردگی نمونه‌های اصلاح سطح شده به دلیل شکل گیری لایه غیر فعال پایدار می‌باشد. همچنین کاهش زبری سطح در نمونه‌های اصلاح سطح شده، منجر به کاهش چشمگیر مقاومت سطحی تماسی^۳ در فشارهای کم نسبت به نمونه‌های بدون پوشش گردید.

ارزیابی خواص خوردگی و مقاومت تماسی صفحات تیتانیومی پوشش شده با طلا، توسط وانگ و همکاران [۶]، مورد مطالعه قرار گرفت. به علت عدم شکل گیری لایه

¹ Polymer Exchange Fuel Cell

² Proton Exchange Membrane Fuel Cell

³ Interfacial Contact Resistance (ICR)



به توقف رشد ستونی نیتريد تیتانیوم و بسته شدن حفرات و نواقص این نوع ساختار گردید. مسدود شدن عیوب موجود در لایه TiN توسط لایه میانی و تشکیل لایه محافظ TiO_2 منجر به بهبود مقاومت خوردگی پوشش‌های دولایه گردید.

پزیر و همکاران [۹] در پژوهشی اثر اعمال پوشش CrN را روی مقاومت خوردگی و مقاومت سطحی تماسی صفحات دو قطبی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶L مورد بررسی قرار دادند. فولاد ضد زنگ بدلیل حاوی بودن عناصری چون آهن و نیکل با قابلیت اکسیداسیون بالا و مقاومت الکتریکی بالا، از نقطه نظر مقاومت سطحی تماسی برای کاربرد در پیل مناسب نمی باشد. نمونه‌های پوشش دار نیتريد کروم با توجه به تاخیر در شکل گیری لایه سطحی غیر فعال، دارای مقاومت تماسی کمتری نسبت به نمونه‌های بدون پوشش می‌باشند.

اغلب پژوهش‌های صورت گرفته در این زمینه بر روی زیر لایه‌هایی از جنس فولاد زنگ می‌باشند که از نظر قیمت در حال حاضر بهترین ماده برای استفاده در پیل‌های سوختی هستند. چگالی و وزن بالای این آلیاژها به عنوان بزرگترین نقطه ضعف، به منظور استفاده در پیل سوختی مطرح بوده و همواره سعی بر جایگزینی فلزات با چگالی پایین و خواص مطلوب مورد نظر محققین بوده است. در این پژوهش با توجه به چگالی پایین فلز تیتانیوم و همچنین خواص منحصر به فرد نیتريد تیتانیوم، از فلز تیتانیوم به عنوان زیر لایه برای ساخت صفحات دو قطبی استفاده گردید. گرچه تشکیل لایه غیر فعال اکسید تیتانیوم در محیط کاری پیل منجر به بهبود خواص خوردگی این فلز می‌شود ولی تشکیل

اکسیدی غیر فعال و هدایت الکتریکی بالای طلا، صفحات دو قطبی تولید شده دارای مقاومت به خوردگی عالی و مقاومت سطحی تماسی پایین بودند. مقایسه مقاومت تماسی صفحات تیتانیومی پوشش شده با طلا و صفحات گرافیتی در فشارهای پایین نیز بیانگر بهبود نسبتاً زیادی در هدایت الکتریکی صفحات تیتانیوم/طلا می‌باشد. از مزایای این نوع پوشش دهی می‌توان امکان استفاده از ورق‌های با ضخامت کمتر برای استفاده در صفحات دو قطبی، کاهش وزن، بهبود خواص هدایت حرارتی، الکتریکی و مقاومت مکانیکی صفحه دو قطبی را نام برد.

دور و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۷]، در پژوهشی تاثیر ضخامت سه نوع پوشش سرامیکی از جنس، نیتريد تیتانیوم، نیتريد کروم و نیتريد زیرکونیوم را روی مقاومت به خوردگی و مقاومت سطحی تماسی صفحاتی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ مورد بررسی قرار دادند. همه انواع پوشش‌ها با شرایط یکسان و با روش لایه نشانی فیزیکی از فاز بخار روی زیر لایه ۳۱۶ اعمال گردید. در هر سه مورد اعمال پوشش منجر به بهبود مقاومت خوردگی صفحات دو قطبی در مقایسه با زیر لایه فولاد زنگ نزن گردید و بهترین مقاومت در برابر خوردگی برای نمونه پوشش داده شده با نیتريد زیرکونیوم با ضخامت ۱ میکرومتر بدست آمد. و در ضخامت‌های ۰/۵ و ۰/۱ میکرومتر نیز مقاومت به خوردگی پوشش ZrN نسبت به بقیه پوشش‌ها بیشتر بود.

مقاومت به خوردگی پوشش نانو ساختار چند لایه Ti/TiN اعمال شده به روش کند و پاش روی زیر لایه آلومینیوم سری ۷۰۷۵ توسط قاسمی و همکاران [۸]، مورد بررسی قرار گرفت. شکل گیری لایه میانی تیتانیوم در پوشش منجر



پوشش دهی در محدوده 4.5×10^{-5} Pa تا 5.5×10^{-5} Pa انتخاب گردید و از هدف فلزی تیتانیوم با خلوص بالا جهت اعمال فرایند پوشش دهی استفاده گردید. در حین فرآیند گازهای نیتروژن و آرگون با نسبت ۸ به ۱ بر روی نمونه ها جریان یافتند. میزان گاز ورودی به دستگاه به طور میانگین ۳۰ SCCM انتخاب گردید. فرایند پوشش دهی به منظور اعمال پوشش های TiN با ضخامت ۲۰۰، ۳۵۰ و ۶۰۰ نانومتر به ترتیب در زمان های ۱۲۰، ۱۵۵ و ۱۸۰ دقیقه ادامه یافت.

شناسایی فازهای شکل گرفته در پوشش با استفاده از روش پراش اشعه X خراشان (GIXRD) انجام گرفت. الگوهای پراش اشعه X با استفاده از دستگاه دیفراکتومتر XPert pro MPD ساخت PANalytical با پرتو $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 1.54 آنگستروم و ولتاژ و جریان کاری 40 kV و 40 mA در محدوده 2θ مختلف تهیه گردید. سطح مقطع و مورفولوژی پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) ساخت شرکت TE-SCAN مدل MIRA3 مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند.

۲-۱- بررسی مقاومت تماسی

مقاومت الکتریکی تماسی پوشش ها با استفاده از روش داویس و همکاران [۱۰]، اندازه گیری گردید. در این روش که شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است مقاومت تماسی ICR میان نمونه ها و لایه نفوذ گاز کربنی^۴ (GDL)، که در میان دو صفحه ی مسی قرار گرفتند با اعمال نیروهای مختلف از ۲۰ تا ۲۰۰ نیوتون، اندازه گیری گردید. مقدار مقاومت تماسی توسط میلی اهم متر Burster

این لایه عایق به شدت روی هدایت الکتریکی صفحات دو قطبی تاثیر منفی خواهد گذاشت. جهت رفع این مشکل از روش اصلاح سطح با اعمال پوشش نیتريد تیتانیوم استفاده گردید. با توجه به نوع زیر لایه و پوشش می توان با نفوذ گاز نیتروژن به درون زیر لایه تیتانیومی به خواص چسبندگی مناسب میان پوشش و زیر لایه دست یافت که این امر منجر به بهبود چشمگیر در خواص مورد نیاز (خوردگی و الکتریکی) صفحه دو قطبی ساخته شده توسط این مواد، می گردد.

۲- فعالیت های تجربی

در این تحقیق نمونه های تیتانیومی گرید ۲ با ضخامت 1 mm و ابعاد 1×1 cm به عنوان زیر لایه انتخاب گردید. ترکیب شیمیایی تیتانیوم مورد استفاده در جدول شماره ۱ ارائه شده است. جهت اعمال فرایند پوشش دهی، نمونه ها تحت عملیات آماده سازی سطحی به وسیله سنباده زنی قرار گرفته و در نهایت توسط ذرات آلومینا پولیش شدند.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی زیر لایه تیتانیوم مورد استفاده (درصد وزنی)

عناصر	C	H	Fe	N	O	Ti
درصد وزنی	۰/۱	۰/۰۱۵	۰/۳	۰/۰۳	۰/۲۵	۹۹/۳

قبل از فرایند پوشش دهی عملیات تمیز کاری سطحی نمونه ها توسط استون و اتانول، صورت گرفت و چربی های سطحی و مواد باقی مانده به صورت کامل از بین رفتند. فرایند پوشش دهی نمونه ها به وسیله دستگاه کندو پاش خلاء بالا، مدل MSS-160 و در محدوده توانی ۲۱ تا ۲۶ وات انجام گرفت. خلاء محفظه برای انجام فرآیند

⁴ Gas Diffusion Layer



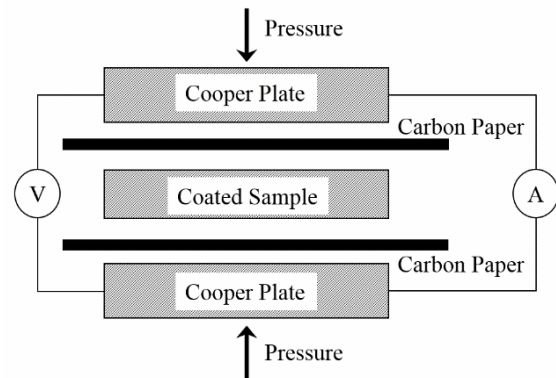
۲- نتایج و بحث

۳-۱- ریز ساختار پوشش

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس خراشان از پوشش‌های ایجاد با ضخامت ۲۰۰، ۳۵۰ و ۶۰۰ نانومتر در شکل شماره ۲ ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود در پوشش‌های ۲۰۰ نانومتری در شکل ۲- الف دو فاز Ti و TiN به ترتیب با کد مرجع PDF-00-001-1197 و PDF-00-001-1197 آشکار شده‌اند. پیک تیتانیوم مربوط به زیرلایه و نیتريد تیتانیوم به عنوان لایه پوشش داده شده می‌باشد. این نتایج در تطابق خوبی با پیک‌های الگوی مرجع نیتريد تیتانیوم می‌باشد. با بررسی شدت پیک‌های بدست آمده از شکل ۲ برای همه ضخامت‌ها، می‌توان به میزان کریستاله شدن مناسب لایه پوشش بدلیل شدت مناسب پیک‌ها، پی برد. با مقایسه الگوی پراش پوشش‌های با ضخامت ۳۵۰ nm و ۶۰۰ nm به ترتیب در شکل‌های ۲- ب و ۲- ج، مشاهده می‌گردد که با افزایش ضخامت لایه، شدت پیک مربوط به نیتريد تیتانیوم افزایش می‌یابد که نشان دهنده‌ی دو عامل افزایش مقدار ماده پوشش داده شده و بالا رفتن درجه کریستالی در ازای افزایش ضخامت لایه‌ها بدلیل مطلوب بودن شرایط و زمان رشد پوشش می‌باشد. با بررسی پیک‌ها و صفحات کریستالی پراش یافته می‌توان به ساختار کریستالی مکعبی نیتريد تیتانیوم گاما با ساختار نمک طعام پی برد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از ریز ساختار سطح مقطع پوشش‌های با ضخامت متفاوت، به همراه آنالیز EDS از پوشش تشکیل شده در حین فرایند کندو پاش در شکل شماره ۳ ارائه شده است.

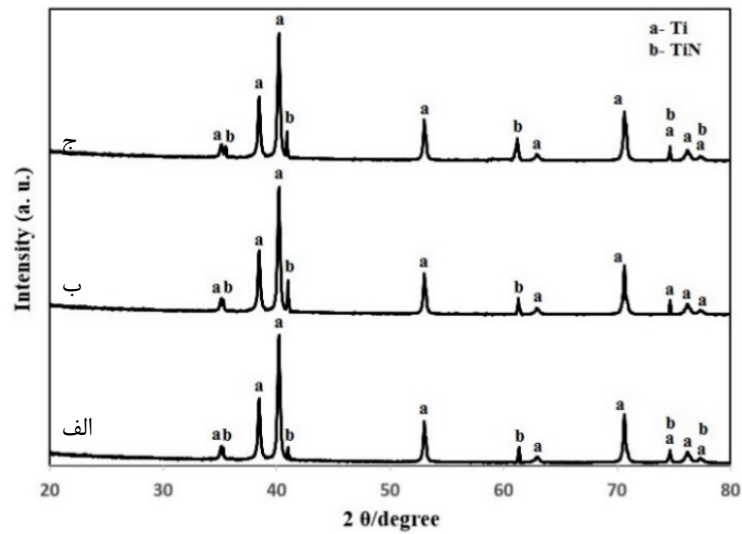
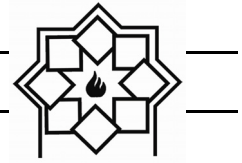
مدل ۲۳۱۸ اندازه‌گیری و ثبت گردید. تغییرات جریان الکتریکی در حین اندازه‌گیری بین ۹۰ تا ۹۰۰ میلی آمپر متغیر بود.



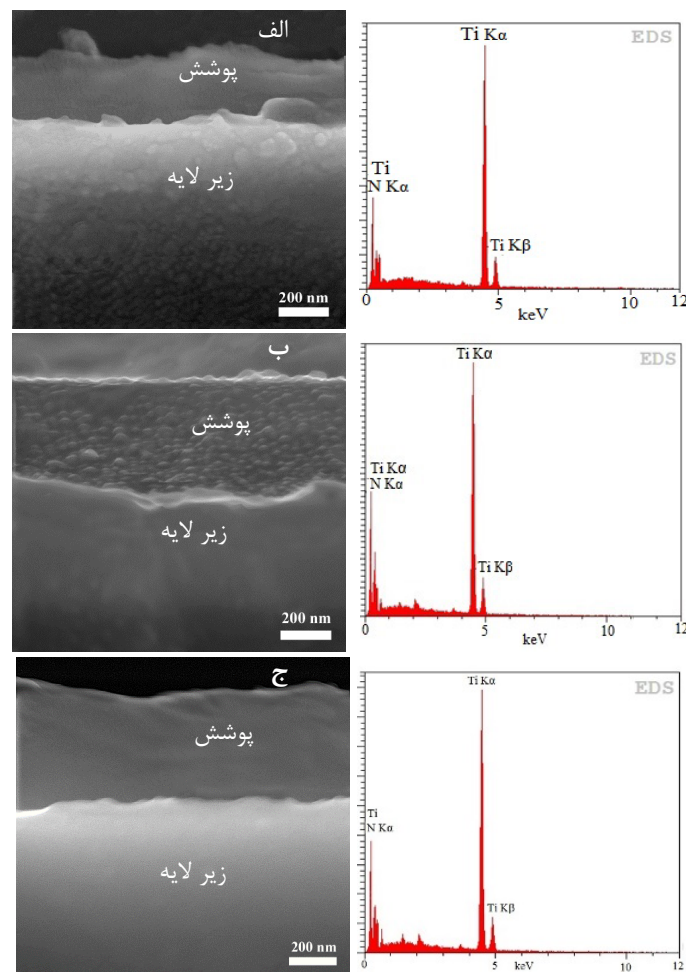
شکل ۱- شمایی از دستگاه طراحی شده برای اندازه‌گیری مقاومت تماسی.

۲-۲- بررسی مقاومت خوردگی

خواص خوردگی نمونه‌ها توسط آزمون پلاریزاسیون Tafel و در محلول 0.5 M H₂SO₄+2ppm HF مورد بررسی قرار گرفت. آزمون توسط دستگاه پتانسیو استات مدل PGS 2065 با به کارگیری الکتروود مرجع کالومل (RE)، الکتروود کمکی گرافیت (AE) و سرعت روبش معادل ۱ میلی ولت بر ثانیه و در بازه ۵۰۰mV- تا ۱۰۰۰mV انجام گردید. به منظور شبیه سازی محیط پیل سوختی دمای محلول دمای محلول حین تست خوردگی ۷۰°C تعیین گردید. برای کنترل بهتر و جلوگیری از تغییرات دما، ظرف محلول خوردگی در درون یک بشر بزرگتر حاوی آب قرار گرفت و از وارد شدن مستقیم حرارت به محلول خوردگی و تغییرات دمایی که می‌تواند باعث پلاریزاسیون غلظتی شود جلوگیری به عمل آمد.



شکل ۲- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس از پوشش‌های TiN با ضخامت‌های (الف) -۲۰۰، (ب) -۳۵۰ و (ج) -۶۰۰ نانومتر.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش TiN در ضخامت‌های (الف) -۲۰۰، (ب) -۳۵۰ و (ج) -۶۰۰ نانومتر.



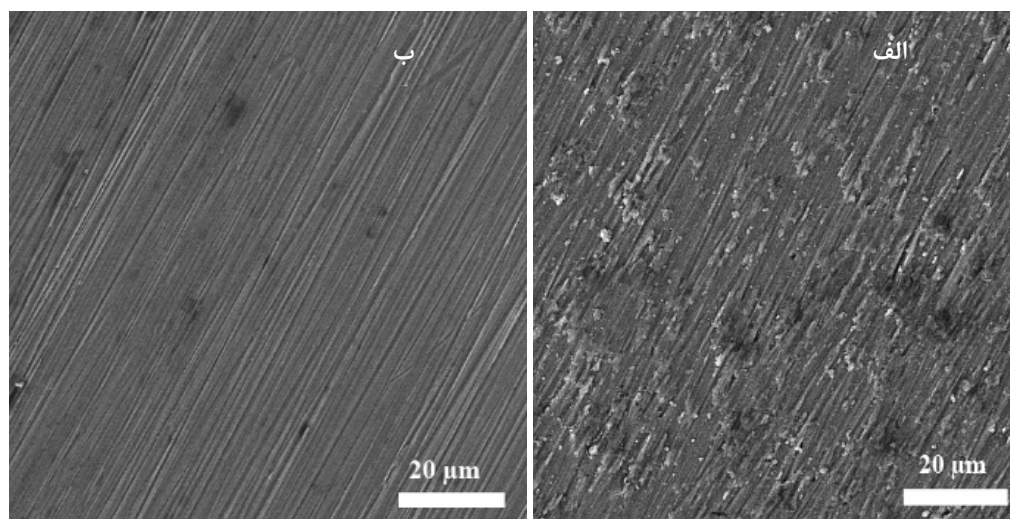
تخلخل و میکرو ذره در پوشش با ضخامت ۲۰۰ نانومتر می‌باشد. در پوشش ۶۰۰ نانومتری (شکل ۴-ب) مقدار زبری سطح و تخلخل‌ها کاهش یافته است. رشد اتم به اتم در فرایند پوشش‌دهی کندو پاش منجر به ایجاد سطحی با زبری پایین و مقادیر کم تخلخل شده که این خصوصیات تاثیر زیادی روی خواص الکتریکی و خوردگی پوشش‌ها خواهد داشت.

۳-۲- بررسی مقاومت تماسی پوشش‌ها

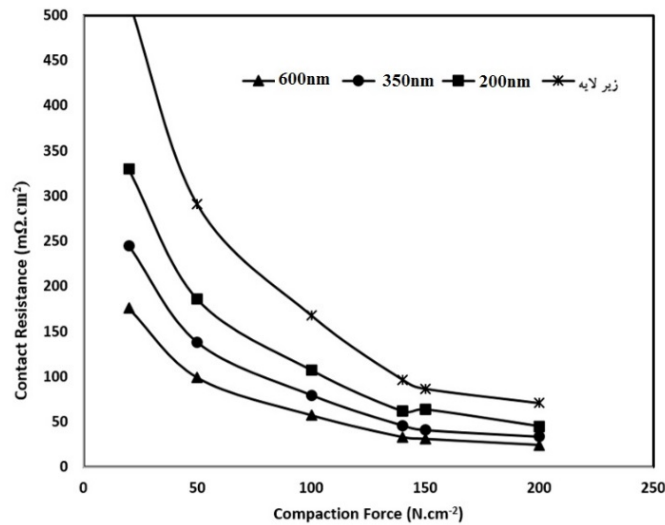
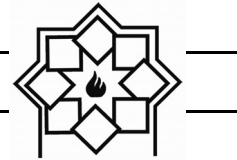
مقاومت تماسی در صفحات دو قطبی از مقاومت الکتریکی فصل مشترک بین صفحه فلزی و لایه نفوذ گاز کربنی نشأت می‌گیرد. مشخصه‌های سطح، تأثیر مهمی روی این نوع از مقاومت دارد. با افزایش فشار در آزمون مقاومت تماسی، سطح تماس نمونه‌ها با دستگاه افزایش یافته و منجر به افت ولتاژ می‌شود. شکل ۵ نتایج مقاومت تماسی نمونه‌های مورد تست قرار گرفته را نشان می‌دهد.

ملاحظه می‌شود که در هر سه مورد، پوشش فشرده، یکنواخت، و با چسبندگی مناسب روی زیر لایه تیتانیومی تشکیل شده است. مکانیزم نفوذی تشکیل این نوع پوشش با توجه به بالا بودن دمای زیر لایه در حین فرایند پوشش‌دهی، منجر به عدم تشکیل خط جدایش مشخص بین پوشش و زیر لایه شده است. با توجه به یکسان بودن شرایط پوشش‌دهی مکانیزم شکل‌گیری پوشش در هر سه مورد یکسان می‌باشد و ریز ساختار نسبتاً یکسان حاصل گردیده است. نتایج آنالیز EDS پوشش‌ها نشان می‌دهد در هر سه زمان پوشش‌دهی، ترکیب بین تیتانیوم و نیتروژن تشکیل شده است و با افزایش مدت زمان پوشش‌دهی، مقدار عناصر تیتانیوم و نیتروژن افزایش پیدا می‌کنند که این موضوع تاییدی بر نتایج بدست آمده در آنالیز XRD نمونه‌های پوشش دار می‌باشد.

بررسی مورفولوژی سطح پوشش‌های TiN در شکل ۴ بیانگر صافی سطح مناسب به همراه مقادیر کم حفره،



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مورفولوژی پوشش TiN در ضخامت‌های الف) ۲۰۰ و ب) ۶۰۰ نانومتر.



شکل ۵- تغییرات مقاومت تماسی بر حسب تغییرات فشار برای زیر لایه تیتانیوم و پوشش های TiN با ضخامت متفاوت.

با افزایش فشار اعمالی و در فشارهای پایین کاهش مقاومت شدید بوده و سپس در فشارهای بیشتر از 100 N/cm^2 تغییرات به صورت تدریجی می باشد. کاهش مقاومت با افزایش فشار را می توان به افزایش سطح تماس موثر بین پوشش و لایه نفوذی گاز (GDL) نسبت داد. در فشار 140 N/cm^2 که فشار مونتاژ پیل سوختی می باشد، میزان مقاومت تماسی برای نمونه تیتانیومی $97 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ می باشد که تقریباً ۵ برابر بزرگ تر از مقداری است که دپارتمان انرژی آمریکا به عنوان هدف برای مقاومت تماسی صفحات دو قطبی تعیین کرده است. مقاومت تماسی بالای تیتانیوم ناشی از تشکیل لایه اکسیدی تشکیل شده در اتمسفر می باشد [۱۱]. لایه اکسیدی تشکیل شده روی تیتانیوم، باعث بهبود مقاومت به خوردگی صفحات می شود ولی بدلیل هدایت الکتریکی ضعیف، تاثیر نامطلوبی روی هدایت سطح ایجاد می کند. بنابراین مقاومت تماسی این نوع تیتانیوم برای کاربردهای پیل سوختی به تنهایی مناسب نمی باشد.

با افزایش فشار اعمالی و در فشارهای پایین کاهش مقاومت شدید بوده و سپس در فشارهای بیشتر از 100 N/cm^2 تغییرات به صورت تدریجی می باشد. کاهش مقاومت با افزایش فشار را می توان به افزایش سطح تماس موثر بین پوشش و لایه نفوذی گاز (GDL) نسبت داد. در فشار 140 N/cm^2 که فشار مونتاژ پیل سوختی می باشد، میزان مقاومت تماسی برای نمونه تیتانیومی $97 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ می باشد که تقریباً ۵ برابر بزرگ تر از مقداری است که دپارتمان انرژی آمریکا به عنوان هدف برای مقاومت تماسی صفحات دو قطبی تعیین کرده است. مقاومت تماسی بالای تیتانیوم ناشی از تشکیل لایه اکسیدی تشکیل شده در اتمسفر می باشد [۱۱]. لایه اکسیدی تشکیل شده روی تیتانیوم، باعث بهبود مقاومت به خوردگی صفحات می شود ولی بدلیل هدایت الکتریکی ضعیف، تاثیر نامطلوبی روی هدایت سطح ایجاد می کند. بنابراین مقاومت تماسی این نوع تیتانیوم برای کاربردهای پیل سوختی به تنهایی مناسب نمی باشد.

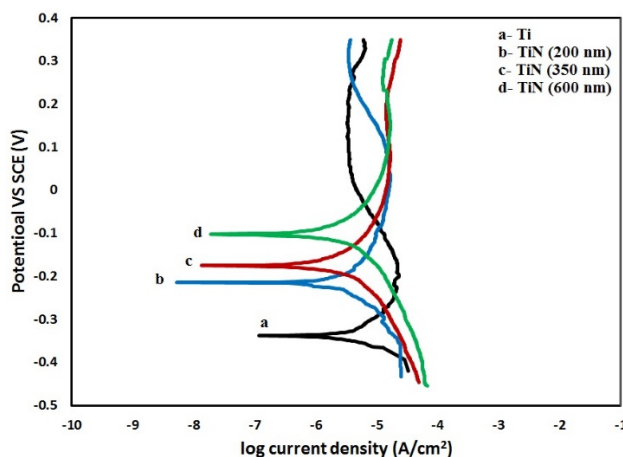


نمونه‌ها، منحنی پلاریزاسیون به سمت راست و بالا یعنی پتانسیل خوردگی نجیب تر و چگالی جریان خوردگی کمتر تغییر مکان می‌دهد. در واقع مقاومت به خوردگی نمونه‌ها افزایش و سرعت خوردگی آنها کاهش می‌یابد. می‌توان گفت رابطه‌ی مستقیمی بین مقاومت به خوردگی و ضخامت پوشش اعمال شده بر روی سطح وجود دارد. با افزایش ضخامت پوشش و افزایش فاز تیتانیوم نیتريد در سطح، به علت مقاومت خوردگی ذاتی بالاتر TiN نسبت به تیتانیوم مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد [۱۶]. پوشش‌های نیتريدی ایجاد شده با استفاده از روش کند و پاش دارای ساختاری ستونی هستند که عیوبی مانند میکرو حفره‌ها درون این ساختار پراکنده شده‌اند. با افزایش ضخامت پوشش احتمال منحرف شدن و بسته شدن ساختار ستونی افزایش یافته و مدت زمان نفوذ محلول از طریق حفره‌ها به سمت فصل مشترک افزایش می‌یابد. این موضوع نقش اساسی در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های ضخیم‌تر ایفا می‌کند [۸ و ۱۸].

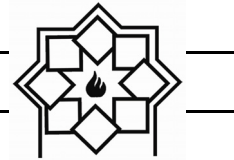
خیلی نازک میانگین فاصله پراکنش الکترونی می‌تواند کمتر از طول پویش آزاد آن گردد، در این حالت، الکترون‌ها دائماً با دیواره لایه نازک برخورد می‌کنند و رسانایی ماده بسیار کاهش می‌یابد [۱۴]. نتایج مشابهی توسط توران و همکاران برای پوشش‌های TiN اعمالی روی فولاد ضد زنگ گزارش شده است [۱۵]. مقایسه خواص الکتریکی لایه‌های TiN با ضخامت ۱۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ نانومتر در این تحقیق نشان داد بهترین نمونه از نظر خواص الکتریکی نمونه ۱۰۰۰ نانومتری است و با افزایش ضخامت لایه تیتانیوم نیتريد بر روی نمونه‌های فولادی مقاومت تماسی این نمونه‌ها کاهش یافته و از حدود $52 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ در لایه ۱۰۰ نانومتری به $17 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ در لایه ۱۰۰۰ نانومتری کاهش می‌یابد.

۳-۳- بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها

نتایج آزمون پتانسیل متغیر برای زیر لایه تیتانیوم و پوشش‌های TiN با ضخامت متفاوت، در نمودار شکل ۶ ارائه شده است. مطابق شکل، برای همه نمونه‌ها لایه غیر فعال ایجاد شده و با افزایش ضخامت پوشش بر روی سطح



شکل ۶- نمودار نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای زیر لایه تیتانیومی، پوشش TiN با ضخامت ۲۰۰، ۳۵۰ و ۶۰۰ نانومتر.



چرخه کار در محدوده $3/5-82/61 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ حاصل گردید. مقایسه نتایج بدست آمده برای جریان خوردگی در این تحقیق با نتایج سایر محققین تا حدودی نقش حفاظتی پوشش TiN در صفحات دوقطبی را روشن می سازد.

جدول ۲- نتایج آزمون پلاریزاسیون Tafel برای زیر لایه

تیتانیومی و پوشش های TiN با ضخامت مختلف

ضخامت پوشش (nm)	زیر لایه پارامتر خوردگی			
	۲۰۰	۳۵۰	۶۰۰	
$I_{\text{corr.}} (\mu\text{A})$	۶/۲۹	۳/۷۵	۲/۳۶	۱/۸۳
$E_{\text{corr.}} (\text{V})$	-۰/۳۳۷	-۰/۲۱۴	-۰/۱۷۵	-۰/۱۰۲

خوردگی حفره ای اغلب در فلزاتی که رفتار فعال/غیر فعال از خود نشان می دهند، نظیر فولاد زنگ نرن، آلومینیوم و تیتانیوم رخ می دهد. به بیان دیگر فلزاتی که مقاومت به خوردگی خود را با داشتن لایه سطحی محافظ دارا می باشند، بیشتر به این نوع از خوردگی حساس هستند، زیرا تخریب لایه محافظ به طور موضعی و عدم بازیابی آن خوردگی حفره ای را به دنبال خواهد داشت همچنین در پتانسیل های محدود هنگامی که قسمت اعظم یا تمامی سطح فلز با لایه غیر فعال پوشیده شده است، علاوه بر افزایش مقاومت تماسی صفحات دو قطبی؛ پتانسیل بالایی نیز برای ایجاد خوردگی حفره ای در صفحات ایجاد می گردد. تحت چنین شرایطی دو پدیده کاهش بازدهی پیل و تخریب اجزای پیل به طور همزمان اتفاق می افتد. در تحقیقات باجیو و همکاران [۱۹]، گزارش شده است که در صورت وجود یک منطقه غیر فعال در نمودار پلاریزاسیون یک نمونه، چگالی جریان آن نمونه در محدوده ی پتانسیل مربوط به لایه غیر فعال کم خواهد شد. اما به محض خارج شدن از این محدوده، بدلیل

به علت ساختار ستونی TiN، و وجود حفره در ساختار پوشش، محلول به راحتی می تواند از طریق حفره ها به سمت زیر لایه نفوذ کند و در فصل مشترک زیر لایه/پوشش میکروپیل هایی ایجاد گردد. در چنین حالتی مکانیزم خوردگی از حالت یکنواخت به حالت موضعی تبدیل می شود و افزایش سرعت خوردگی در این نواحی منجر به شکل گیری لایه غیر فعال TiO_2 شده و سرعت خوردگی را به شدت کاهش می دهد [۸].

نتایج مربوط به چگالی جریان و پتانسیل خوردگی بر اساس روش برون یابی Tafel و در نظر گرفتن قسمت خطی منحنی پتانسیل خوردگی - لگاریتم دانسیته جریان در جدول شماره ۲ ارائه شده است. مشاهده می شود با افزایش ضخامت پوشش، مقدار چگالی جریان خوردگی از $6/29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ برای زیر لایه تیتانیومی به $1/83 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ برای ضخامت پوشش ۶۰۰ نانومتر کاهش یافته است، پتانسیل خوردگی نیز با افزایش ضخامت پوشش افزایش پیدا کرده است که این موضوع شاهدهی بر خواص مطلوب خوردگی لایه TiN و تغییر مکانیزم خوردگی به علت شکل گیری لایه محافظ TiO_2 در فصل مشترک پوشش/زیر لایه و در موقعیت میکروپیل ها می باشد. نتایج بدست آمده از آزمون پتانسیو دینامیک برای پوشش های TiN ایجاد شده به روش قوس کاتدی توسط Ward و همکاران [۱۷]، نشان داد که دانسیته جریان خوردگی در پوشش های با ضخامت $2 \mu\text{m}$ در محدوده $3/2-1/82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ می باشد. در تحقیق دیگری که توسط Raoufi و همکاران [۱۸]، روی بررسی خواص پوشش های نانو ساختار TiN اعمال شده با تکنیک PACVD صورت گرفت، دانسیته جریان خوردگی بر حسب



با پوشش ۲۰۰ نانومتر $62 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ می‌باشد. با افزایش ضخامت پوشش، خواص رسانایی نمونه افزایش یافته و به $33 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ در نمونه ۶۰۰ نانومتری رسید.

مراجع

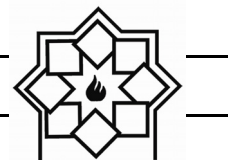
- [1] S. M. Haile, "Fuel cell materials and components," *Acta Materialia*, vol. 51, no. 19, pp. 5981–6000, 2003.
- [2] I. EG&G Technical Services, "Fuel Cell Handbook," *Fuel Cell*, vol. 7 Edition, no. November, pp. 1–6, 2004.
- [3] T. Cheng, "Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance." pp. 24–32, 2010.
- [4] S. J. Lee, C. H. Huang, J. J. Lai, and Y. P. Chen, "Corrosion-resistant component for PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 131, no. 1–2, pp. 162–168, 2004.
- [5] M. C. Li, C. L. Zeng, S. Z. Luo, J. N. Shen, H. C. Lin, and C. N. Cao, "Electrochemical corrosion characteristics of type 316 stainless steel in simulated anode environment for PEMFC," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 12, pp. 1735–1741, 2003.
- [6] S. H. Wang, J. Peng, W. B. Lui, and J. S. Zhang, "Performance of the gold-plated titanium bipolar plates for the light weight PEM fuel cells" *Journal of Power Sources* 162 (2006) 486–491.
- [7] E. Dur, O. N. Cora, M. Koc, "Experimental investigations on the corrosion resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEMFC," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 12, pp. 7162–7173, 2011.
- [8] S. Ghasemia, A. Shanaghia, P. K. Chub, "Corrosion behavior of reactive sputtered Ti/TiN nanostructured coating and effects of intermediate titanium layer on self-healing properties" *Volume 326, Part A*, 15 October 2017, Pages 156-164.
- [9] A. Pozio, F. Zaza, A. Masci, and R. F. Silva, "Bipolar plate materials for

شکسته شدن لایه‌ی غیر فعال و ایجاد خوردگی موضعی، چگالی جریان خوردگی به شدت افزایش می‌یابد. در حضور پوشش TiN با توجه به مقاومت ذاتی این ماده در برابر محیط‌های خورنده و به خصوص در برابر خوردگی حفره‌ای ترکیب همزمان هدایت الکتریکی و مقاومت به خوردگی مناسب را می‌توان در صفحات دوقطبی ایجاد نمود.

۴- نتیجه‌گیری

با اعمال پوشش نیتريد تیتانیوم با ضخامت‌های متفاوت به روش کند و پاش بر روی زیر لایه تیتانیوم و بررسی مقاومت به خوردگی، مقاومت تماسی و ریزساختار نمونه‌ها نتایج زیر حاصل گردید:

- پوشش‌دهی تیتانیوم به روش کند و پاش و با هدف تیتانیوم در اتمسفر گاز نیتروژن و گاز آرگون منجر به تشکیل لایه تیتانیوم نیتريد با چسبندگی مناسب در سطح زیر لایه تیتانیوم گردید.
- پوشش TiN منجر به بهبود خواص خوردگی زیر لایه تیتانیوم گردید. با افزایش ضخامت پوشش از ۲۰۰ نانومتر به ۶۰۰ نانومتر، خواص خوردگی بهبود می‌یابد به طوری که چگالی جریان خوردگی از $6/29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ برای زیر لایه تیتانیومی به $1/83 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ در پوشش ۶۰۰ نانومتری کاهش یافت و در این شرایط پتانسیل خوردگی نیز از $0/214 \text{ V}$ به $0/102 \text{ V}$ افزایش یافته است.
- پوشش تیتانیوم نیتريد منجر به بهبود مقاومت تماسی زیر لایه تیتانیومی گردید. مقدار مقاومت تماسی در فشار مونتاژ پیل سوختی ($140 \text{ N}/\text{cm}^2$) برای زیر لایه تیتانیوم $97 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ می‌باشد که این مقدار در نمونه



- Sh. Ahangarani, M.S. Mahdipoor, Correlation between the surface characteristics and the duty cycle for the PACVD-derived TiN nanostructured films,” *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 4980–4984.
- [19] V. H. Baggio-Scheid, G. de Vasconcelos, M. A. S. Oliveira, and B. C. Ferreira, “Duplex surface treatment of chromium pack diffusion and plasma nitriding of mild steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 163–164, pp. 313–317, 2003.
- PEMFCs: A conductivity and stability study,” *J. Power Sources*, vol. 179, no. 2, pp. 631–639, May 2008.
- [10] D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, and S. J. Rowen, “Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, no. 1, pp. 101–105, 2000.
- [11] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, and E. Mahé, “Structure and composition of passive titanium oxide films,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 47, no. 3. pp. 235–243, 1997.
- [12] J W. Simka, A. Sadkowski, M. Warczak, A. Iwaniak, G. Dercz, J. Michalska, and A. Maclej, “Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation,” *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 24. pp. 8962–8968, 2011.
- [13] Y. Wang and D. O. Northwood, “An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 165, no. 1, pp. 293–298, 2007.
- [14] M. Henini, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, vol. 31, no. 3. 2000.
- [15] C. Turan, Ö. N. Cora, and M. Koç, “Investigation of the effects of process sequence on the contact resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 243, pp. 925–934, 2013.
- [16] S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, and Y. Oda, “Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 8. pp. 829–837, 2005.
- [17] L. Ward, A. Pilkington, and S. Dowey, “Studies on the Effect of Arc Current Mode and Substrate Rotation Configuration on the Structure and Corrosion Behavior of PVD TiN Coatings,” *Coatings* 2017, 7, 50.
- [18] M. Raoufi, Sh. Mirdamadi, F. Mahboubi,

بررسی تاثیر DMOAP با گروه دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل بر خواص ترشوندگی TMOS

حمیدرضا احمدی^{۱*}، حمیرا جمالی^۲، علی نعمتی^۳

^۱ گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه
^۲ گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران
^۳ گروه سرامیک، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

* ahmadi@iau-saveh.ac.ir

چکیده:

در پژوهش حاضر، جهت بررسی تاثیر گروه دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل بر ترشوندگی TMOS، پوشش سیلیکای هیبرید آلی - معدنی با فرآیند سل - ژل به روش غوطه‌وری تهیه شد. محلول‌های سل طی واکنش هیدرولیز و کندانس شدن تترا متوکسی سیلان (TMOS) رقیق شده در متانول در حضور اسید استیک به عنوان کاتالیزور و دی متیل اکتا دسیل (۳-تری متوکسی سیل) پروپیل) آمونیوم کلرید (DMOAP) به عنوان عامل اصلاح کننده، در دمای اتاق تهیه و با روش ساده غوطه‌وری بر روی زیر لایه شیشه سودالایم پوشش داده شدند. در بررسی چگونگی اثر گروه دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل، نسبت مولی DMOAP / TMOS در بازه (۰-۲)، تغییر داده شد. در این شرایط نسبت مولی MeOH:TMOS:CH₃COOH:H₂O به ترتیب در مقادیر ۱:۱۵:۴:۲ ثابت نگه داشته شد. بررسی خواص با تغییر نسبت مولی DMOAP / TMOS انجام گرفت. مورفولوژی لایه‌های تهیه شده و اصلاح شیمیایی سطح TMOS به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Fe-SEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و آنالیز حرارتی همزمان (STA) انجام گرفت. بررسی خواص فیزیکی از طریق اندازه گیری زاویه‌ی تماس قطره آب (CA) و طیف سنجی ماوراء بنفش - مرئی (UV-VIS) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش DMOAP، زاویه ترشوندگی TMOS افزایش یافت که احتمالاً مربوط به در دسترس بودن بهینه مکان‌های فعال در سطح پوشش سیلیسی می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ مهر ۱۳۹۷
 پذیرش: ۲۷ فروردین ۱۳۹۸

کلید واژه:

ترشوندگی، TMOS، DMOAP، هیبریدهای آلی - معدنی

۱- مقدمه

نیلوفر آبی، سطوح آبگریز مصنوعی بر اساس ترکیبات آلی، معدنی و هیبریدهای آلی - معدنی به صورت ساختارهایی در مقیاس میکرونی و یا اصلاح شیمیایی سطح با ساختار

انرژی و زبری سطح، فاکتورهای تعیین کننده در ترشوندگی سطح می‌باشند. به تقلید از سطوح طبیعی مثل برگ گل



۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، تترا متوکسی سیلان (Merk >99%)، دی متیل اکتا دسیل (۳- (تری متوکسی سیل) پروپیل) آمونیوم کلراید (Sigma Aldrich 42%) متانول (Merk >99%)، اسید استیک (Merk 99%) و آب مقطر به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند.

پوشش سیلیسی اصلاح شده به روش سل - ژل و با یک مرحله کاتالیست آماده شد. ساخت پوشش سیلیکا دارای چهار مرحله‌ی، آماده سازی زیرلایه، تهیه ی سل، غوطه‌وری و عملیات حرارتی می‌باشد. در مرحله اول به منظور داشتن پوشش با کیفیت، اسلایدهای شیشه‌ای در ابعاد $15 \times 15 \times 30$ mm برای مدت ۱۰ دقیقه در هر یک از محلول‌های متانول و استون به طور جداگانه در دستگاه ماوراء صوت مدل URL قرار گرفتند و بعد از آن در 110°C خشک شدند. سپس هیدرولیز و کندانس تترا متوکسی سیلان رقیق شده در متانول در حضور اسید استیک به عنوان کاتالیست و دی متیل اکتا دسیل (۳- (تری متوکسی سیل) پروپیل) آمونیوم کلراید به عنوان عامل اصلاح کننده در دمای اتاق انجام شد. در این پژوهش نسبت مولی DMOAP/ TMOS: MeOH: H₂O: CH₃COOH به ترتیب در مقادیرهای ۱: ۱۵: ۴: ۲ ثابت و نسبت مولی DMOAP/ TMOS در بازه (۲-۰)، تغییر داده شد. ترکیب نمونه‌ها برای بررسی در این پژوهش در جدول ۱ آمده است. برای تکمیل هیدرولیز، محلول مورد نظر به مدت ۴ ساعت هم زده شد. در مرحله سوم زیر لایه به روش غوطه‌وری و با سرعت ۵ mm/s پوشش و بعد از پوشش، نمونه‌ها برای تشکیل ژل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق (27°C) و

میکرون یا نانو با استفاده از مواد با انرژی آزاد سطح کم ساخته می‌شوند [۱،۲]. تکنیک‌های مختلفی برای بررسی ترشوندگی وجود دارد. یکی از روش‌های مطلوب سنتز فرآیند سل - ژل می‌باشد؛ زیرا خواص مطلوب این پوشش‌ها را (سختی، زبری، شفافیت و انرژی سطحی و غیره) می‌توان با استفاده از فرموله کردن تعدیل کرد [۳]. S. S. Lathe و همکارانش [۴] گزارش کردند که با افزایش نسبت مولی TMES/ TMOS (از صفر تا ۳/۸) زبری و آبگریزی افزایش داشته ولی شفافیت پوشش از ۹۳٪ به ۵۷٪ کاهش یافته است. در پژوهشی مشابه، D.Y. Nadargi و همکارانش [۵] از تری متیل کلروسیلان (TMCS) به عنوان اصلاح کننده سطح در کنار تترا متوکسی سیلان (TMOS) به عنوان پیش ماده استفاده کردند. آنها بیان کردند که زاویه ترشوندگی در نسبت مولی بین ۱/۴ و ۰/۶ برای TMES/ TMCS حدود ۱۲۰ درجه بوده است. در تحقیقی که از ایزو- اکتیل تری متوکسی سیلان (ISO- OTMS) به عنوان اصلاح کننده سطح، در کنار اتیل تری اتوکسی سیلان (ETES) بیان شد که در نسبت مولی ۰/۶ برای ISO- OTMS/ ETES بهترین نتیجه را در بر داشته است و توانسته به زاویه ترشوندگی ۱۰۰ درجه برسد [۶].

در این پژوهش از ان، ان-دی متیل-ان-اکتا دسیل-۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیل کلراید^۱ (DMOAP) به عنوان اصلاح کننده سطح پیش ماده ی تترا متوکسی سیلان (TMOS) استفاده شد. مطالعات نشان داد که تاثیر آن بر ترشوندگی آلکوکسیدهای سیلیسی، به ندرت مورد تحقیق قرار گرفته است.

¹ N-N-Dimethyl-N-octadecyl-3-amino propyl tri methoxy silyl chloride



instruments بکار گرفته شدند. در این تحقیق، بررسی پایداری حرارتی پوشش سیلیکا و حصول دمای بهینه عملیات حرارتی با استفاده از آنالیز حرارتی همزمان STA توسط دستگاه STA مدل ۱۶۴۰-PL-STA ساخت کشور انگلستان بر روی پودر حاصله از فرآیند سل - ژل که در دمای محیط خشک شد، انجام گرفت. نمونه پودر مورد نظر از دمای اتاق تا دمای 1200°C با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در محیط هوا حرارت داده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساز و کار واکنش

فرآیند سل - ژل شامل دو واکنش هیدرولیز و کندانس می‌باشد؛ که با تکمیل این دو واکنش و توجه به پارامترهای تاثیرگذار بر این واکنش‌ها ساختارهای شبکه‌ای متفاوتی می‌تواند به وجود آید. پایه و اساس هر فرآیند سل - ژل انتخاب مواد اولیه و حلال می‌باشد.

یکی از پر کاربردترین ژل‌های معدنی، شبکه ژل SiO_2 می‌باشد که در سنتز آن بیشتر از تترا آلوکوسی سیلان‌ها $(\text{Si}(\text{OR})_4)$ به عنوان شبکه ساز سیلیس استفاده می‌شود؛ از معمولترین و پر کاربردترین آلوکوسی سیلان‌ها می‌توان به TMOS اشاره کرد که دارای چهار شاخه متوکسی OCH_3 می‌باشد که طی واکنش هیدرولیز در حضور آب، سیلانول $\text{Si}(\text{OH})_4$ تشکیل خواهد شد و در ادامه واکنش کندانس شبکه ژل سیلیکا SiO_2 را خواهیم داشت.

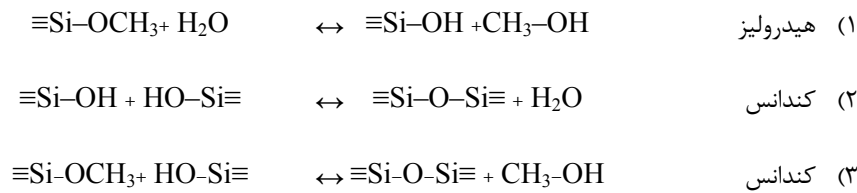
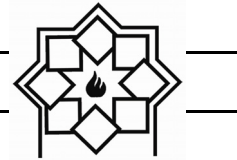
واکنش‌های شیمیایی طی فرآیند سل - ژل در حضور تترا متوکسی سیلان برای تشکیل شبکه ژل معدنی SiO_2 را می‌توان در واکنش‌های ۱ تا ۳ به طور خلاصه بیان کرد:

محیط بسته قرار گرفتند. در پایان برای تشکیل پیوندها خروج حلال باقی مانده، عملیات حرارتی در دمای 140°C با سرعت $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در خشک کن memmert مدل ۵۰۰ UFB انجام شد. با سرد شدن نمونه‌ها تا دمای محیط، آنالیزهای مختلف برای بررسی خواص آنها انجام گرفت.

جدول ۱- ترکیب نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش

کد نمونه	TMOS	DMOAP	MeOH	H_2O	CH_3COOH
M0	۱	۰	۱۵	۴	۲
M1	۱	۰/۱	۱۵	۴	۲
M2	۱	۰/۲	۱۵	۴	۲
M3	۱	۰/۳	۱۵	۴	۲
M4	۱	۰/۴	۱۵	۴	۲

برای اندازه گیری زاویه تماس (CA) از دستگاه Contact Angel system OCA مدل detapHysics استفاده شد. برای بررسی تغییر شیمی سطح پوشش سیلیکا از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) در محدوده $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ با استفاده از دستگاه مدل Spectrum RXI ساخت Pekin Elmer استفاده شد، طیف سنجی ماوراء بنفش - مرئی (UV-VIS) توسط دستگاه Spectrometer ۲۵ Lambda ساخت Pekin Elmer انجام شد، برای بررسی مورفولوژی سطح، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Fe-SEM) مدل MIRA\ Tescan و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل CP مد تماسی ساخت Park Scientific



۲-۳- اثر نسبت مولی DMOAP / TMOS بر زاویه ترشوندگی

زبری و انرژی سطح، دو عامل مهم تر شونده‌گی هستند. زاویه ترشوندگی در یک سطح صاف جامد بوسیله معادله یانگ ۴ بیان می‌شود [۹ و ۱]:

$$\cos\theta_{\text{flat}} = \frac{[\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}]}{\gamma_{\text{LV}}} \quad (۴)$$

θ_{flat} : زاویه ترشوندگی

γ_{SV} : انرژی آزاد فصل مشترک فاز جامد- بخار
 γ_{SL} : انرژی آزاد فصل مشترک فاز جامد- مایع
 γ_{LV} : انرژی آزاد فصل مشترک فاز مایع- بخار
 Wenzel توانست معادله یانگ را برای سطوح زبر بهبود بخشد و معادله ۵ را ارائه کرد:

$$\cos\theta_{\text{rough}} = r \frac{[\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}]}{\gamma_{\text{LV}}} = r \cos\theta_{\text{flat}} \quad (۵)$$

θ_{rough} : زاویه ترشوندگی سطح زبر

r : فاکتور زبری (برای سطح صاف $r=1$ است و برای سطح زبر مقدار آن بیش از یک است).
 هنگامی که قطره مایعی بر روی سطح جامد و هوا قرار می‌گیرد، خواص ترشوندگی توسط حالت Cassie-Baxter بیان می‌شود. در این مورد زاویه تماس سطح توسط رابطه ۶ بدست می‌آید. در اینجا فرض می‌شود زاویه تماس آب در هوا ۱۸۰ درجه است [۹ و ۱]:

در فرآیند سل-ژل واکنش‌های هیدرولیز و کندانس به طور موازی با یکدیگر پیش می‌روند به طوری که در فضاهای میانی گروه‌های Si-OH و Si-OCH_3 به طور همزمان وجود دارند.

برای ایجاد خواص جدید، بدون تاثیر بر خواص مثبت اولیه‌ی شبکه ژل معدنی از جمله ایجاد آبگریزی (گروه‌های آلوکوسی موجود در شبکه ژل دارای خاصیت آب دوستی هستند که در نتیجه‌ی آن شبکه ژل SiO_2 حاصل نمی‌تواند آبگریز باشد). در شبکه ژل می‌توان گروه‌های آلی را در زمینه ژل معدنی SiO_2 وارد کرد و بدین ترتیب به ژل‌های هیبرید آلی-معدنی با خواص جدید دست پیدا کرد. در سیستم‌های سیلیکات، معمولاً ترکیباتی از نوع $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ به کار می‌روند که R' گروه آلی اصلاح کننده ژل معدنی، مستعد تشکیل پیوند کووالانس با سطح گروه‌های سیلانول در زمینه معدنی می‌باشد. چنانچه R' در مخلوط $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3/\text{Si}(\text{OR})_4$ خاصیت بازی داشته باشد مانند ترکیبات $(\text{OR})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NR}'_2$ هر دو سیلان در ساخت شبکه ژل شرکت کرده و واکنش با حفظ خواص شبکه ژل، سریع‌تر انجام شده و انجام فرآیند با دو مرحله کاتالیست، نیاز نخواهد بود [۷، ۸].

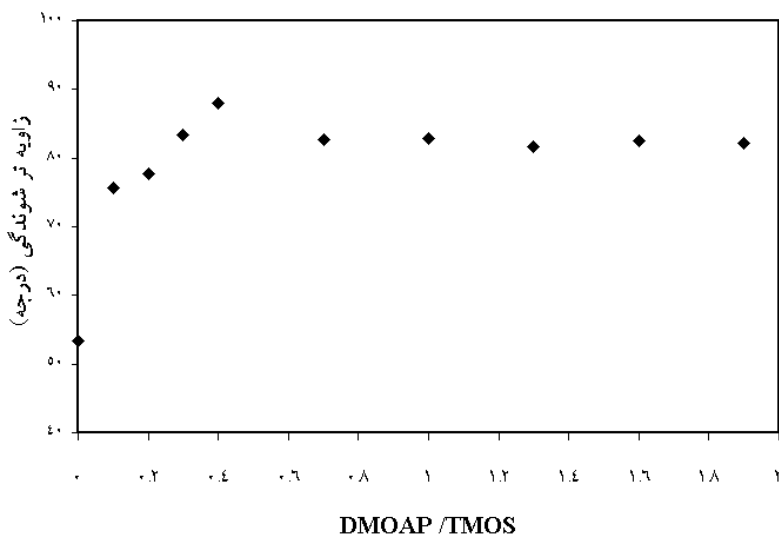


DMOAP/TMOS در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت DMOAP زاویه ترشوندگی تا نسبت ۰/۴ افزایش می‌یابد ولی بعد از آن روند کاهشی را بدنبال خواهد داشت.

$$\text{Cos}\theta_{\text{rough}} = F \text{Cos}\theta_{\text{flat}} + (1-F) \text{Cos}180^\circ = F \text{Cos}\theta_{\text{flat}} + F - 1 \quad (6)$$

F: کسری از سطح جامد که توسط مایع تر می‌شود.

تغییرات زاویه ترشوندگی آب با تغییر نسبت مولی

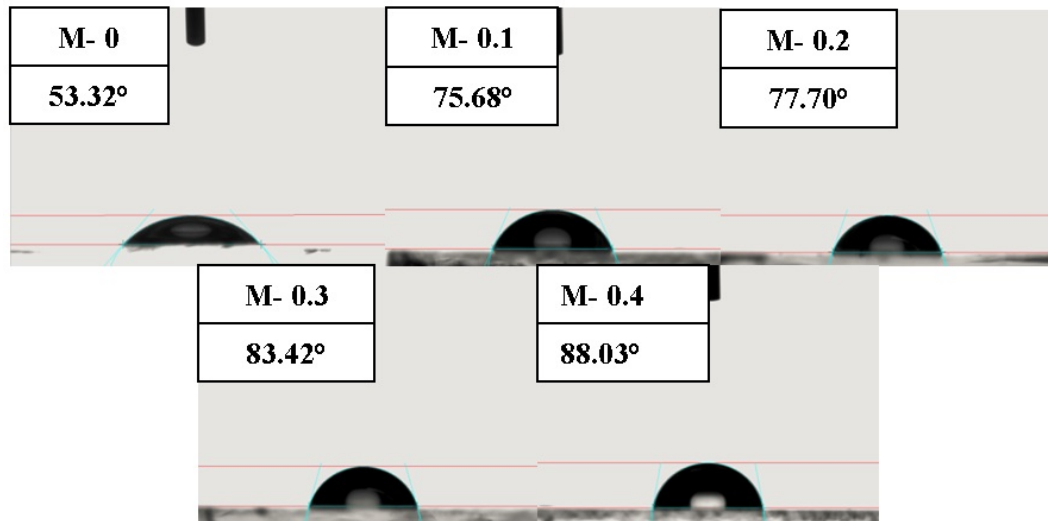
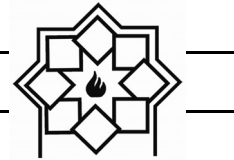


شکل ۱- تغییرات زاویه ترشوندگی با تغییر نسبت مولی DMOAP /TMOS

تصاویر قطره آب نمونه‌ها با تغییر نسبت مولی DMOAP /TMOS در شکل ۲ و تغییرات زمان ماندگاری و زاویه ترشوندگی پوشش سیلیکا در جدول ۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در حالت خالص TMOS زاویه ترشوندگی برابر $53/32^\circ$ درجه است. این ویژگی به حضور زیاد گروه‌های هیدروکسیل (OH) نسبت داده می‌شود که موجب آبدوستی سطح می‌شوند [۵ و ۱۱]. با استفاده از DMOAP به عنوان عامل اصلاح سطح در فرآیند سل-ژل تحت شرایط اسیدی، گروه‌های دی‌متیل اکتا دسیل آمین پروپیل جایگزین هیدروژن گروه‌های هیدروکسیل (OH) سطح می‌شوند و در سطح ذرات سیلیس پیوندهای پایدار

O-Si-(CH₂)₃N(CH₃)₂(CH₂)₁₇CH₃ تشکیل خواهد شد که باعث افزایش زاویه تماس می‌گردد. شماتیک این فرآیند در شکل ۳ قابل مشاهده می‌باشد. در نسبت‌های کم DMOAP /TMOS، سطح لایه با گروه‌های دی‌متیل اکتا دسیل آمین پروپیل کمتری جایگزین می‌شود که زاویه‌ی تماس کمتری را موجب می‌شوند. با افزایش غلظت DMOAP و جایگزینی بیشتر گروه‌های مذکور، زاویه ترشوندگی افزایش پیدا می‌کند و خواص سطح از قطبی (آب دوست) به غیر قطبی (آبگریز) متمایل می‌شود؛ بطوری که بیشترین مقدار آنرا در نسبت ۰/۳، با در نظر گرفتن زمان پایداری سل با زاویه ترشوندگی ۸۳/۴۲ درجه را شاهد هستیم.

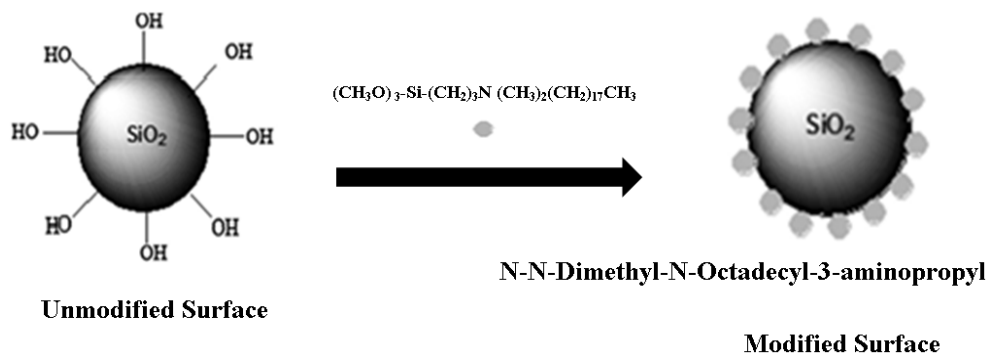
تصاویر قطره آب نمونه‌ها با تغییر نسبت مولی DMOAP /TMOS در شکل ۲ و تغییرات زمان ماندگاری و زاویه ترشوندگی پوشش سیلیکا در جدول ۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در حالت خالص TMOS زاویه ترشوندگی برابر $53/32^\circ$ درجه است. این ویژگی به حضور زیاد گروه‌های هیدروکسیل (OH) نسبت داده می‌شود که موجب آبدوستی سطح می‌شوند [۵ و ۱۱]. با استفاده از DMOAP به عنوان عامل اصلاح سطح در فرآیند سل-ژل تحت شرایط اسیدی، گروه‌های دی‌متیل اکتا دسیل آمین پروپیل جایگزین هیدروژن گروه‌های هیدروکسیل (OH) سطح می‌شوند و در سطح ذرات سیلیس پیوندهای پایدار



شکل ۲- تصاویر قطره‌های آب و زاویه ترشوندگی پوشش سیلیکا با تغییر نسبت مولی DMOAP /TMOS

جدول ۲- تغییرات زمان ماندگاری و زاویه ترشوندگی پوشش سیلیکا با تغییر نسبت مولی DMOAP /TMOS

کد نمونه	نسبت مولی DMOAP /TMOS	زاویه ترشوندگی (درجه)	زمان ماندگاری در محیط (روز)
M0	۰	۵۳/۳۲	۳۶۵
M1	۰/۱	۷۵/۶۸	۳۶۵
M2	۰/۲	۷۷/۷۰	۳۶۵
M3	۰/۳	۸۳/۴۲	۱۵
M4	۰/۴	۸۸/۰۳	رسوب کرد



شکل ۳- شماتیک جایگزینی هیدروژن گروه هیدروکسیل با گروه دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل پروپیل

گروه‌های هیدروکسیل در سطح ذرات سیلیس توسط گروه‌های دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل جایگزین می‌شوند که در نتیجه آن سطح ذرات سیلیس نقاط فعال (OH) کمتری را

با توجه به نتایج می‌توان گفت که حد بهینه‌ای برای تغییر نسبت مولی DMOAP /TMOS وجود دارد؛ با افزایش این نسبت در مقادیر بالای ۰/۴، هیدروژن‌های بیشتری از

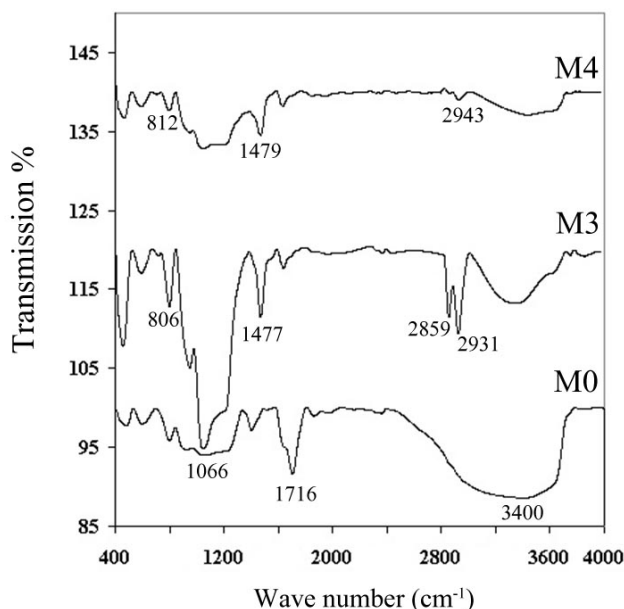


مربوط به پیوند OH- گروه OH-Si می‌باشند. با ورود DMOAP و وارد شدن گروه‌های دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل (نمونه‌های M3 و M4)، پیک‌هایی در 2859cm^{-1} ، 2931cm^{-1} و 2943cm^{-1} (به ترتیب برای نمونه‌های M3 و M4) و پیک‌هایی در 1477cm^{-1} و 1479cm^{-1} (به ترتیب برای نمونه‌های M3 و M4) ظاهر شده‌اند که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H و N-CH₂ می‌باشند. پیک‌های ظاهر شده در 1066cm^{-1} و 812cm^{-1} (در نمونه‌های M3 و M4) که با ورود گروه‌های دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل بوجود آمده‌اند، بیانگر ارتعاشات پیوند Si-C است. همچنین پیک مشاهده شده در 1066cm^{-1} (در نمونه‌های M3 و M4) نشان‌دهنده ارتعاشات خمشی نامتقارن Si-O-Si است [۴، ۵، ۶، ۱۱ و ۱۳]. تفکیک پیک در 1066cm^{-1} (Si-O-Si) به دو باند مجزا نشانه‌ی تشکیل ساختار پوشش هیبریدی می‌باشد. [۱۴]

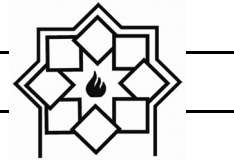
برای اتصال به سطح زیرلایه خواهند داشت که باعث کاهش زاویه تماس در مقادیر بالای ۰/۴ می‌شود. همچنین در نسبت‌های بیش از ۰/۴، سل‌ها در محیط پایدار نبوده و رسوب کردند که شاید ناشی از هیدرولیز اسید باشد [۵]. افزایش تقریبی 30° زاویه تماس نمونه M3 ($83/42^\circ$) در مقایسه نمونه اصلاح نشده ($53/32^\circ$) نشان دهنده تاثیر شاخه دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل بر TMOS می‌باشد که نتایج FTIR و AFM که در ادامه مباحث خواهند آمد نیز تاییدی بر آن است؛ اگر چه نمی‌توان سطح را آنگریز نامید.

۳-۳- بررسی طیف‌های FTIR

ترکیب شیمیایی پوشش سیلیکای بر روی زیر لایه‌ی شیشه سودالایم، توسط اسپکتروسکوپی FT-IR با استفاده از روش KBr، مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴ طیف FTIR نمونه‌های M0، M3 و M4 است. در طیف نمونه M0، پیک پهن مشاهده شده در محدوده 3400cm^{-1} و پیک 1716cm^{-1}



شکل ۴- طیف FTIR با تغییر نسبت مولی DMOAP/TMOS



و نتایج جدول ملاحظه می‌شود که میانگین زبری سطح (Ra) نمونه اصلاح نشده (M0) برابر 0.2793 nm می‌باشد که با معرفی DMOAP و اصلاح سطح، مقدار آن افزایش و به 2.7523 nm و 5.1073 nm به ترتیب برای نمونه‌های M3 و M4 می‌رسد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت مولی DMOAP/TMOS، میانگین زبری سطح (Ra) افزایش می‌یابد. به نظر می‌آید که همین امر باعث افزایش زاویه ترشوندگی در نمونه‌های اصلاح شده شده است. با اینکه بیشترین میانگین زبری سطح (Ra) و بیشترین زاویه ترشوندگی مربوط به نمونه M4 است ولی با توجه به رسوب آن و پایداری بسیار اندک آن، نمونه M3 به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد.

در تصاویر Fe-SEM نمونه‌های اصلاح نشده (M0) و اصلاح شده (M3 و M4) به نظر می‌آید که پس از اصلاح سطح، ذرات سیلیس بزرگتر شده‌اند. با حضور عامل اصلاح کننده DMOAP گروه‌های دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل در سطح ذرات سیلیس قرار گرفته و یک پوشش خارجی روی آن تشکیل می‌دهند. به عبارت دیگر با اصلاح سطح توسط DMOAP اندازه ذرات سیلیس افزایش یافته است [۱۲].

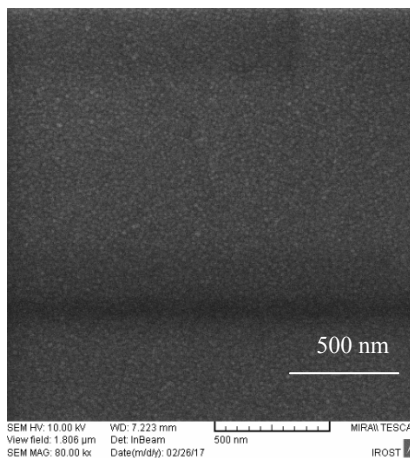
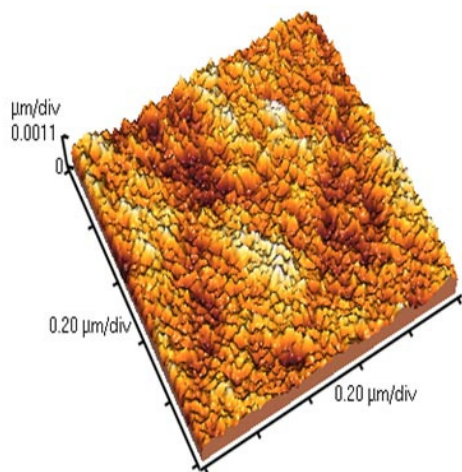
گروه‌های Si-OH منبع و عامل اصلی ترشوندگی هستند؛ پیک‌های OH- پوشش سیلیکا در طیف نمونه M0 کاملاً مشهود است اما شدت آنها با ورود DMOAP و وارد شدن گروه‌های دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل (نمونه‌های M3 و M4) کاهش می‌یابند. بطوری‌که شدت پیک در محدوده 3400 cm^{-1} و شدت پیک 1716 cm^{-1} کاهش یافته است. این کاهش با افزایش نسبت DMOAP/TMOS بیشتر می‌شود. این در حالی است که شدت پیک‌های C-H در 2859 cm^{-1} ، 2931 cm^{-1} و شدت پیک‌های Si-C در 806 cm^{-1} و 1477 cm^{-1} افزایش می‌یابد. این امر احتمالاً می‌تواند موید جایگزینی H گروه‌های Si-OH سطح توسط گروه‌های غیر قابل هیدرولیز دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل و افزایش زاویه ترشوندگی باشد.

۳-۴- بررسی مورفولوژی سطح

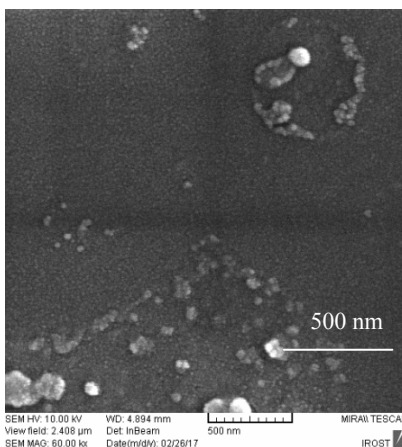
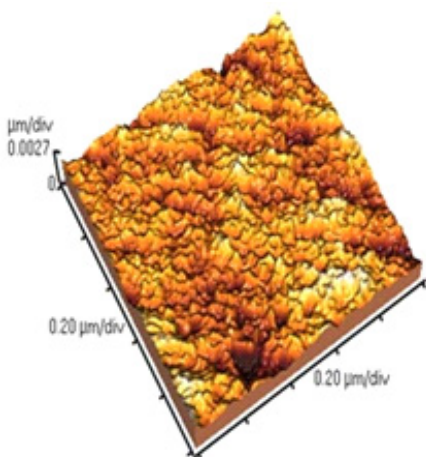
در بررسی مورفولوژی سطح پوشش سیلیکای رسوب داده شده بر زیر لایه‌ی شیشه سودالایم و خواص ترشوندگی آن با تغییر نسبت مولی DMOAP/TMOS، تصاویر سه بعدی AFM و تصاویر Fe-SEM در شکل ۵ و مقادیر آن در جدول ۳، برای نمونه‌های اصلاح نشده (M0) و اصلاح شده (M3 و M4) نشان داده شده‌اند. با توجه به تصاویر AFM

جدول ۳- نتایج AFM و زاویه ترشوندگی نمونه‌های M0، M3 و M4

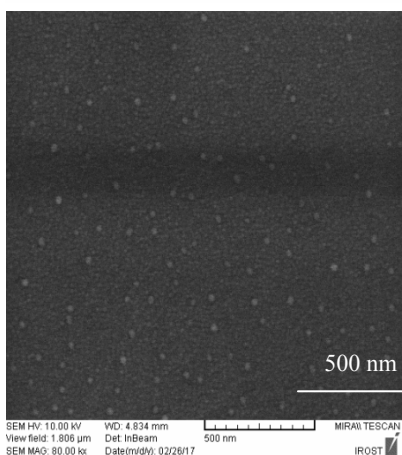
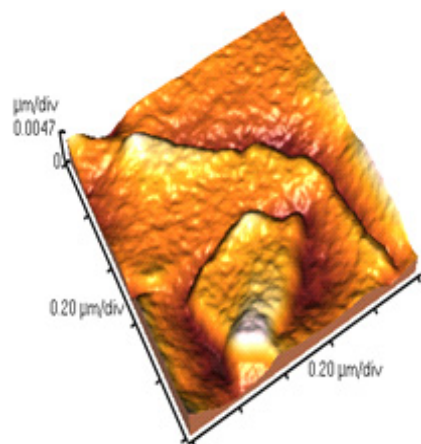
نمونه	میانگین زبری سطح (Ra-nm)	زاویه ترشوندگی
M0	0.2793	53/32
M3	2.7523	83/42
M4	5.1073	88/03



M0



M3



M4

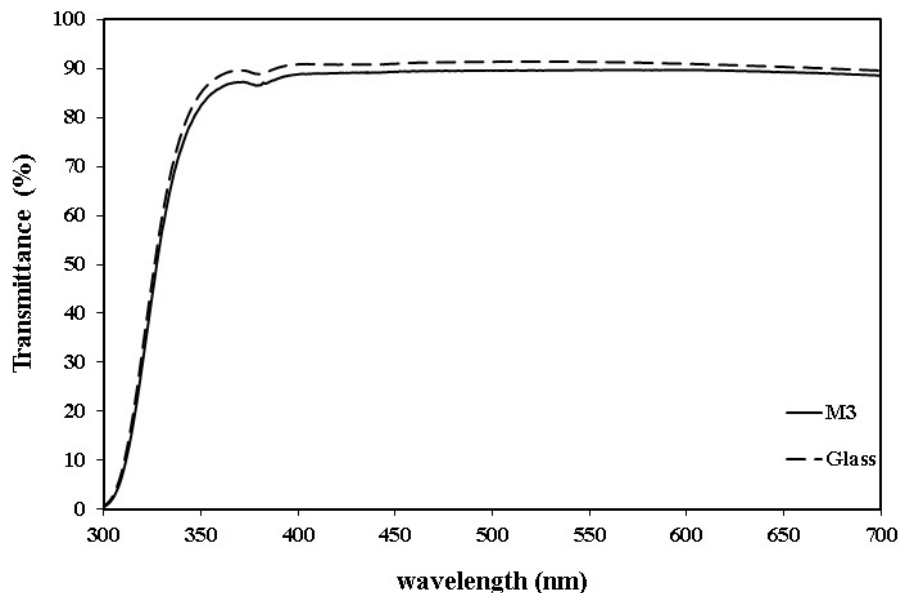
شکل ۵- تصاویر سه بعدی AFM و تصاویر Fe-SEM نمونه‌های M0، M3 و M4



۳-۵- بررسی عبور نور

برای رسیدن به شفافیت بالا در محدوده نور مرئی اندازه زبری سطح باید کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد [۱۵]. شکل ۶ نشان دهنده میزان عبور نور نمونه بهینه M3 در مقایسه با شیشه بدون پوشش در محدوده ۷۰۰-۳۰۰ نانومتر است. ملاحظه می شود که میزان عبور نور در محدوده ی نور مرئی از ۹۱/۵٪ در شیشه سودالایم بدون پوشش به ۸۹/۷٪ در M3 کاهش یافته است که علت آن، افزایش زبری در نمونه M3 است. البته تغییرات بسیار ناچیز می باشد چرا که زبری به دست آمده کمتر از ۱۰۰ nm می باشد.

شفافیت پوشش و زبری در ارتباط با یکدیگر می باشند؛ چرا که از عوامل پراکندگی نور و کاهش شدت عبور نور، زبری سطح می باشد. هنگامیکه زبری سطح افزایش می یابد، آبریزی نیز زیاد می شود اما شفافیت، اغلب کاهش می یابد. در شرایطی که ابعاد زبری بسیار کمتر از طول موج نور مرئی باشد، به علت تغییر ضریب شکست بین هوا و زمینه پوشش شفاف می شود که کاهش شدت شکست در فصل مشترک هوا (یا آب) و پوشش و افزایش شفافیت را به دنبال دارد.



شکل ۶- طیف درصد عبور در محدوده ی طول موج نور مرئی (۳۰۰-۷۰۰ nm) نمونه M3 و شیشه

کاربرد را نشان می دهد. پیک گرمازا نزدیک دمای 420°C در منحنی DTA و مطابق با آن، کاهش وزن قابل توجه حدود ۳۰٪ در محدوده ی دمای $(200-600)^{\circ}\text{C}$ در منحنی TGA، به علت تجزیه گروه های دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل موجود در DMOAP می باشد. پایداری حرارتی پوشش سیلیکا به علت ذرات سیلیکای اصلاح شده با

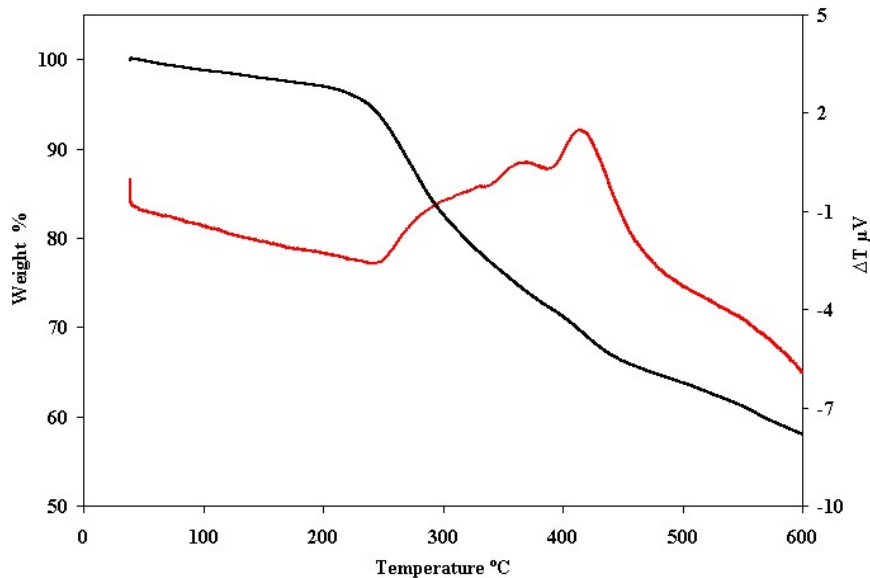
۳-۶- پایداری حرارتی پوشش سیلیسی

به منظور بررسی پایداری حرارتی پوشش سیلیس نمونه بهینه از آن آنالیز حرارتی همزمان (STA) گرفته شد که در شکل ۷ مشاهده می شود. مشاهده می شود که، تجزیه حرارتی ترکیب از دمای 200°C شروع می شود و همزمان با آن شروع پیک گرمازا در منحنی DTA ماکزیمم دمای



می یابد و در 220°C سطح به آب دوستی متمایل می شود. با توجه به نتایج، ماکزیمم دمای پایداری حرارتی پوشش سیلیسی 200°C می باشد.

گروه های دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل موجود در DMOAP می باشد؛ که بالاتر از 200°C با شروع اکسیداسیون گروه های آلی، خواص ترشوندگی کاهش



شکل ۷- منحنی TGA و DTA نمونه M3 (DMOAP/TMOS=0/3)

هیدرولیز دی متیل اکتا دسیل آمین پروپیل و افزایش

زاویه ترشوندگی باشد.

- با افزایش نسبت مولی DMOAP / TMOS، میانگین

زبری سطح (Ra) افزایش یافته و در نتیجه زاویه تر

شوندگی در نمونه های اصلاح شده نیز زیاد می شود.

- میزان عبور نور در محدوده ی نور مرئی از $91/5\%$ در

شیشه سودالایم بدون پوشش به $89/7\%$ در نسبت $0/3$ ،

کاهش یافته است که علت آن، افزایش زبری در نمونه

M3 است. البته تغییرات بسیار ناچیز می باشد چرا که

زبری به دست آمده کمتر از 100 nm می باشد.

- با توجه به نتایج آنالیز حرارتی همزمان (STA)، ماکزیمم

دمای پایداری حرارتی پوشش سیلیسی بهینه 200°C

می باشد.

۴- نتیجه گیری

- نتایج نشان داد که با افزایش DMOAP، زاویه تر

شوندگی TMOS افزایش یافته است.

- با در نظر گرفتن زمان ماندگاری سل، در نسبت $0/3$

زاویه ترشوندگی از $53/32$ به $83/42$ درجه افزایش

یافت؛ که احتمالاً به علت در دسترس بودن بهینه

مکان های فعال در سطح پوشش سیلیسی می باشد.

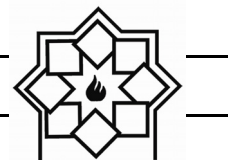
- نتایج FTIR نشان داد که شدت پیک های C-H در

2859 cm^{-1} ، 2931 cm^{-1} و 1477 cm^{-1} و شدت

پیک های Si-C در 806 cm^{-1} و 812 cm^{-1} افزایش

می یابد. این امر احتمالاً می تواند موید جایگزینی H

گروه های Si-OH سطح توسط گروه های غیر قابل



مراجع

- Studies on Super-Hydrophobic Films”, J.Monatshefte fur Chemie, 132 (2001) 31-41
- [10] A.I.Ranka, P.V.Mehta, “Organosilicon Compounds”, Patent Application Publication, US2008/0009644A1, pp.1-8.
- [11] Satish A. Mahadik, Vinayakparale, Rajiv S. Vhatkara, Dinesh B. Mahadik, Mahendra S. Kavale, Pratap B. Wagh, Satish Gupta, JyotiGurav” Superhydrophobic silica coating by dip coating method” Applied Surface Science 277 (2013) 67– 72.
- [12] MaedehRamezania, Mohammad Reza Vaezi, AsgharKazemzadeh” Preparation of silane-functionalized silica films via two-step dipcoating sol–gel and evaluation of their superhydrophobic properties” Applied Surface Science 317 (2014) 147–153.
- [13] Guojian Wang, Jiayun Yang, Quan Shi” Preparation of transparent ultrahydrophobic silica film by sol–gel process” J. Coat. Technol. Res., 8 (2011)53–60
- [14] X.Zhang, W.Wu, J.Wang, X.Tian, “Direct synthesis and characterization of highly ordered functional mesoporous silica thin films with high amino-groups content”, J.Applied Surface Science, 254 (2008) 2893–2899
- [15] L. Xu, R.G. Karunakaran, J. Guo, S. Yang, Transparent, superhydrophobic surfaces from one step spin coating of hydrophobic nanoparticles, Appl. Mater. Interfaces 4 (2012) 1118–1125.
- [1] Akira Nakajima, Kazuhito Hashimoto, and Toshiya Watanabe, Invited Review Recent Studies on Super-Hydrophobic Films,J. Monatshefte fuE r Chemie 132, (2001), 31-41.
- [2] Minglin Ma, Randal M. Hill, Superhydrophobic surfaces, J. Current Opinion in Colloid & Interface Science 11 (2006) 193–202.
- [3] Divya Kumar a, XinghuaWua,b, QitaoFua, Jeffrey WengChye Ho a,b, Pushkar D. Kanhere b, Lin Li c, Zhong Chen” Hydrophobic sol–gel coatings based on polydimethylsiloxane for self-cleaning applications” Materials and Design 86 (2015) 855–862.
- [4] Sanjay S. Lathe, Digambar Y. Nadargi, A. Venkateswara Rao” TMOS based water repellent silica thin films by co-precursor method using TMES as a hydrophobic agent” Applied Surface Science 255 (2009) 3600–3604.
- [5] D. Y. Nadargi, J.L. Gurav, N. El Hawi, A.V. Rao, M. Koebel” Synthesis and characterization of transparent hydrophobic silica thin films by single step sol–gel process and dip coating” Journal of Alloys and Compounds 496 (2010) 436–441.
- [6] MaedehRamezani, Mohammad Reza Vaezi, AsgharKazemzadeh”The influence of the hydrophobic agent, catalyst, solvent and water content on the wetting properties of the silica films prepared by one-step sol–gel method” Applied Surface Science 326 (2015) 99–106.
- [7] N.H.using, U.Schubert, “Aerogels”, Wiley, pp.1-27, (2005).
- [8] I.M.El-Nahhal, N.M.El-Ashg, “A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications”, J.Organometallic Chemistry, 692 (2007) 2861–2886
- [9] A.Nakajima, K.Hashimoto, and T.Watanabe, “Invited Review Recent

افزایش ولتاژ باتری‌های لیتیم یون آبی با استفاده از شیشه سرامیک هادی یون

لیتیم $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ محمد ایل‌بیگی^۱، مهدی کزازی^{۲*}، علیرضا فضلعلی^۱^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران^۲ گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

* m_kazazi@malayeru.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش، شیشه سرامیک هادی یون لیتیم، لیتیم آلومینیم ژرمانیوم فسفات (LAGP) با فرمول $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ به روش کوئچ مذاب و سپس کریستالیزاسیون در دمای 1000°C به مدت ۸ ساعت سنتز شد. شیشه سرامیک تهیه شده با استفاده از آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مشخصه‌یابی شد. آنالیز XRD نشان‌دهنده وجود فاز غالب $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ و فاز ناخالصی اندک GeO_2 است. تصاویر FESEM نشان‌دهنده دانه‌های مکعبی درشت و هم‌اندازه LAGP هستند. همچنین، شیشه سرامیک تهیه شده به عنوان غشاء محافظ در باتری‌های لیتیم یون آبی به منظور افزایش ولتاژ مورد استفاده قرار گرفت. باتری ساخته شده با آند گرافیت و کاتد LiMn_2O_4 و الکترولیت آبی نیترات لیتیم اشباع به کمک غشاء محافظ ولتاژ تخلیه $3/647$ و ظرفیت تخلیه 117mAh/gr ارائه کرد که قابل مقایسه با باتری‌های لیتیم یون پایه آلی می‌باشند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ آبان ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۳ اردیبهشت ۱۳۹۸

کلید واژه:

شیشه سرامیک لیتیم آلومینیم ژرمانیوم فسفات، باتری لیتیم یون آبی، گرافیت، الکترولیت نیترات لیتیم

۱- مقدمه

با رشد سریع دستگاه‌های قابل حمل الکترونیکی شامل خودروهای الکتریکی و هیبریدی، تلفن‌های همراه، لپ‌تاپ‌ها و ...، توسعه باتری‌های ثانویه با خواص بهینه از جمله چگالی انرژی بالا، توان بالا، قیمت مناسب، قابلیت اطمینان و ایمنی بسیار ضروری به نظر می‌رسد [۱ و ۲]. موارد آخر یعنی قیمت تمام شده مناسب باتری و ایمنی جهت توسعه خودروهای

الکتریکی بسیار حائز اهمیت می‌باشند. در بین انواع باتری‌های قابل شارژ مختلف، باتری‌های لیتیم یون به دلیل توان بالا، چگالی انرژی بالا و سیکل‌پذیری بسیار خوبشان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. به هر حال باتری‌های لیتیم یون دارای مشکلات جدی نیز می‌باشند که از مهمترین آن‌ها می‌توان به قیمت بالا، سمیت و مخاطرات ایمنی اشاره کرد [۳ و ۴]. بنابراین، برطرف کردن مشکلات موجود جهت تداوم استفاده از این نوع باتری‌های ثانویه حیاتی می‌باشد.



الکترولیت آلی کاهش قابل توجهی خواهد داشت. تحقیقات بسیاری در زمینه استفاده از الکترولیت‌های آبی در باتری‌های لیتیوم یون صورت گرفته است که تقریباً همگی آن‌ها از مواد کاتدی و آنودی در محدوده پایداری الکترولیت‌های آبی استفاده کرده‌اند که می‌توان به کاتد اسپینل $(\text{LMO}) \text{LiMn}_2\text{O}_4$ و آندهای اکسید وانادیوم اشاره کرد که هر دو ماده دارای این ویژگی می‌باشند و در نتیجه ولتاژ خروجی پایینی را ارائه می‌کنند [۷]. راهکار پیشنهادی برای افزایش ولتاژ در این باتری‌ها استفاده از آندهایی با ولتاژ پایین‌تر از اکسیدهای وانادیوم مانند گرافیت است که با غشائی از یک ماده هادی یون لیتیوم پوشیده شده باشد. این ایده پیش از این در باتری‌های لیتیوم-هوای آبی مورد استفاده قرار گرفته است که در آن‌ها لیتیوم فلزی با لایه محافظی از شیشه سرامیک‌های هادی یون لیتیوم پوشیده می‌شود [۹ و ۸]. در مطالعه حاضر، ابتدا شیشه سرامیک هادی یون لیتیوم $(\text{LAGP}) \text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ با شرایط بهینه سنتز شد [۵] و در ادامه به عنوان غشاء محافظ در باتری لیتیوم یون با الکترولیت آبی شامل کاتد LMO و آنود گرافیت مورد استفاده قرار گرفت. در مطالعه اخیر نشان داده شد که شیشه سرامیک LAGP دارای هدایت یونی بالا و پایداری بسیار مناسب در الکترولیت آبی نترات لیتیوم است [۱۰] که همین موضوع استفاده از این شیشه سرامیک را به عنوان غشاء و لایه محافظ آند گرافیتی در باتری‌های لیتیوم یون آبی میسر می‌سازد. هدف کار حاضر افزایش ولتاژ باتری‌های لیتیوم یون آبی در خارج از محدوده پایداری الکترولیت آبی می‌باشد. باتری تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی مختلف نظیر ولتامتری چرخه‌ای،

عمده مشکلات عنوان شده برای باتری‌های لیتیوم یون در نتیجه استفاده از الکترولیت‌های آبی به وجود می‌آید، چرا که این الکترولیت‌ها علاوه بر قیمت نسبتاً بالا، فرار و قابل اشتعال می‌باشند که پیامدهای ایمنی را منجر می‌شوند. از اینرو، استفاده از الکترولیت‌های آلی برای کاربردهای خودروهای الکتریکی و هیبریدی مناسب نیستند که آن به دلیل احتمال انفجار باتری‌هایی با الکترولیت آلی در سیکل‌های شارژ و تخلیه سریع می‌باشد. چنین مشکلاتی کاربرد باتری‌های لیتیوم یون با الکترولیت آلی را در خودروهای الکتریکی دچار محدودیت‌های جدی ساخته است. جایگزین کردن الکترولیت‌های آلی با الکترولیت آبی یکی از راهکارها برای حل این مشکلات می‌باشد. از این نقطه نظر، الکترولیت‌های آبی پاک همیشه به نوع آلی‌شان ترجیح داده می‌شوند [۶ و ۵]. همچنین، الکترولیت‌های آبی دارای هدایت یونی حدود دو برابر الکترولیت‌های آلی دارند که این موضوع به بهبود نرخ جریان‌دهی باتری‌ها کمک شایانی می‌کند.

اگرچه الکترولیت‌های آبی مشکلاتی نظیر سمیت، ایمنی و نرخ جریان‌دهی باتری را تا حد زیادی مرتفع می‌کنند، اما استفاده از این الکترولیت‌ها خود مشکلاتی را به سیستم افزوده خواهد کرد. از مهمترین مشکلات باتری‌های الکترولیت آبی می‌توان به محدودیت پنجره پتانسیل پایداری محلول‌های آبی اشاره کرد، به طوری‌که صرفاً مواد آنی و کاتدی قابل استفاده در این باتری‌ها هستند که اکسایش کاهش یون لیتیوم در آن‌ها مابین پتانسیل‌های اکسایش کاهش آب یعنی آزادسازی اکسیژن و هیدروژن باشد. در نتیجه، پتانسیل خروجی این باتری‌ها نسبت به باتری‌هایی با



ساختار کریستالی شیشه سرامیک تهیه شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD، Xmd300 Unisantis، آلمان) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، ریزساختار نمونه به دست آمده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM، Zeiss، Sigma-vp، آلمان) از سطح مقطع نمونه‌های شکسته شده ارزیابی شد.

۲-۲- ساخت باتری لیتیم یون به کمک غشای تهیه شده

باتری‌های مورد استفاده در این تحقیق از آند گرافیت، کاتد LMO و محلول آبی نیترات لیتیم اشباع ساخته شدند. نکته مهم در این باتری‌ها این است که لایه محافظی از شیشه سرامیک تهیه شده بر روی آند گرافیتی قرار داده شد تا ارتباط فیزیکی آند با الکترولیت آبی قطع شود و در نتیجه از احیای یون‌های هیدروژن و در نتیجه آزادسازی گاز هیدروژن جلوگیری به عمل آید. شکل ۱ به صورت شماتیک نحوه ساخت باتری‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. غشای مورد استفاده در باتری‌ها از شیشه سرامیک تهیه شده، ساخته شدند. برای این منظور، پولک‌های شیشه سرامیک برای رسیدن به ضخامت پایین حدود ۱۰۰ میکرومتر پولیش شدند تا به این ضخامت حداقلی برسند. جهت تهیه الکترودهای مثبت و منفی، ۷۵ درصد وزنی از پودرهای گرافیت (۹۹/۹٪، مرک) جهت آند و LMO (۹۹/۵٪، آمریکا)، جهت کاتد، ۱۵ درصد کربن استیلنی به عنوان ماده هادی و ۱۰ درصد PVDF (Polyvinylidene difluoride) به عنوان بایندر مخلوط و در حلال (N-methyl-2-Pyrrolidone) NMP پراکنده شدند. دوغاب کاتدی به روش فرچه‌زنی بر روی الکترودهای

شارژ و تخلیه جریان ثابت و سیکل‌پذیری مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- سننر و مشخصه‌یابی شیشه سرامیک LAGP

شیشه سرامیک هادی یون لیتیم LAGP مورد استفاده در این تحقیق با استفاده از روش کوئنچ شیشه مذاب و سپس عملیات حرارتی برای ایجاد کریستالیزاسیون بهینه تهیه شد [۱۰]. به طور خلاصه، مقادیر استوکیومتری از دی‌اکسید ژرمانیوم (GeO_2 ، ۹۹/۸٪، مرک)، کربنات لیتیم (Li_2CO_3 ، ۹۹/۹٪، مرک)، اکسید آلومینیم (Al_2O_3 ، ۹۹/۵٪، سیگما-آلدریج) و آمونیوم دی‌هیدروژن فسفات ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ، ۹۹/۵٪، مرک) با دقت ۰/۱ میلی‌گرم توزین شده و به مدت ۲۰ دقیقه در هاون عقیق کاملاً با یکدیگر مخلوط شدند. سپس مخلوط به دست آمده برای ۲ ساعت در 700°C حرارت داده شدند تا مواد تجزیه شده و بخارات دی‌اکسید کربن، آمونیاک و آب خارج شوند. در ادامه، مخلوط پفکی به دست آمده پس از خردایش در هاون عقیق به بوته پلاتینی منتقل شده و برای یک ساعت در دمای 1450°C حرارت داده شدند. سپس مذاب همگن به دست آمده از کوره خارج و بین دو ورق فولاد زنگ نزن پیش گرم شده تا دمای 300°C پرس شد تا ورق‌های شیشه‌ای به دست آیند. مجدداً، پولک‌های شیشه‌ای تهیه شده به سرعت در دمای 500°C برای ۲ ساعت تنش‌گیری شدند و در نهایت پولک‌های شیشه‌ای تنش‌گیری شده برای ۸ ساعت در دمای 800°C کریستاله شدند.



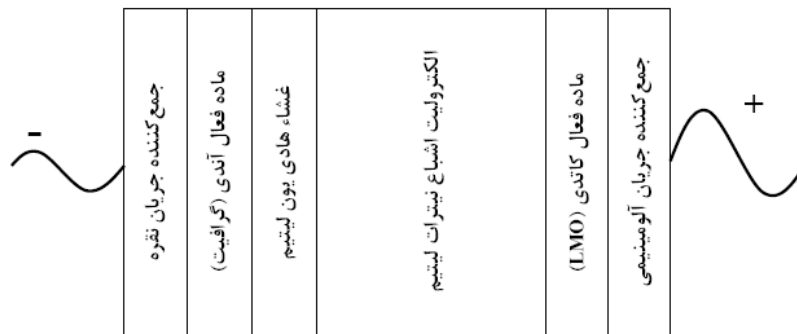
گرفت و همزمان سطوح آند و کاتد به منظور بررسی احتمالی آزادسازی گازهای اکسیژن و هیدروژن مورد بررسی چشمی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

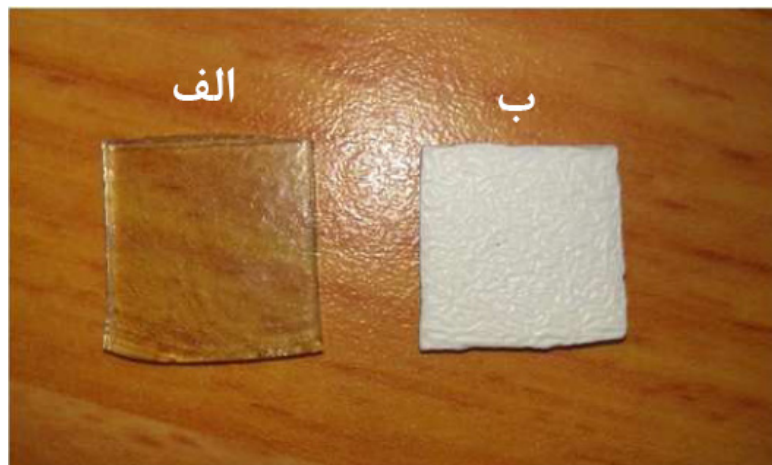
۳-۱- مشخصه‌یابی شیشه سرامیک LAGP

شکل ۲ تصاویر نمونه‌های LAGP تهیه شده قبل و پس از عملیات کریستالیزاسیون در دمای 800°C برای ۸ ساعت را نشان می‌دهد.

فویل آلومینیم پوشش داده شد. پس از تبخیر حلال آلی، الکترودهای حاصل در آن خلأ در دمای 60°C برای ۱۲ ساعت خشک شدند. همچنین، دوغاب آندی بر روی غشای شیشه سرامیک تهیه شده پوشش داده شد و از طرف دیگر جمع‌کننده جریان نقره بر روی گرافیت پوشش داده شد. به منظور تعیین میزان ماده فعال در هر الکتروود، وزن هر الکتروود قبل و پس از فرآیند پوشش‌دهی با دقت 0.1 میلی‌گرم اندازه‌گیری شدند. پس از تهیه سل، محلول اشباع نیترات لیتیوم (۹۸٪، مرک) در آب دوبار تقطیر تهیه و درون سل ریخته شد. آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای و شارژ-تخلیه جریان ثابت بر روی سل کامل تهیه شده صورت



شکل ۱- تصویر شماتیک نحوه ساخت باتری‌های مورد استفاده.



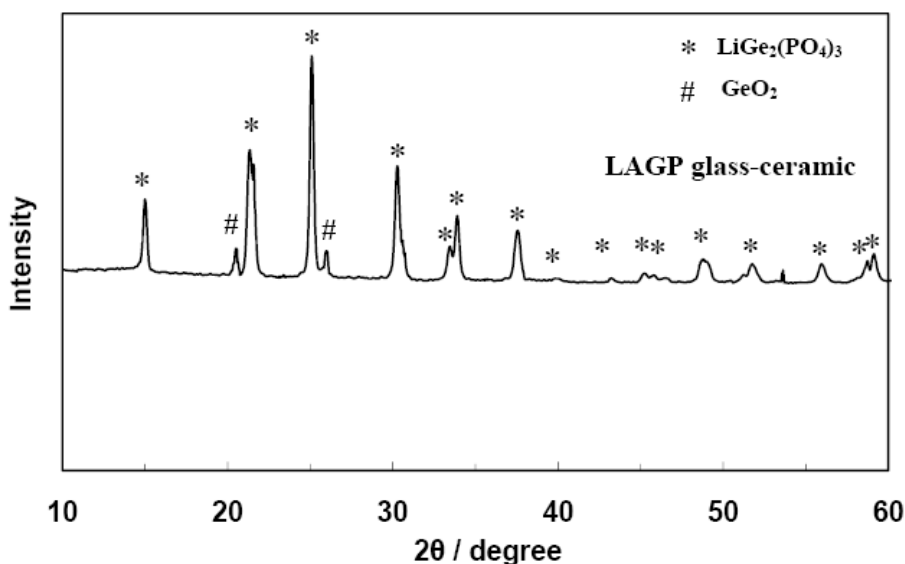
شکل ۲- تصاویر نمونه (الف) آمورف و (ب) کریستال شده LAGP در دمای 800°C برای ۸ ساعت.



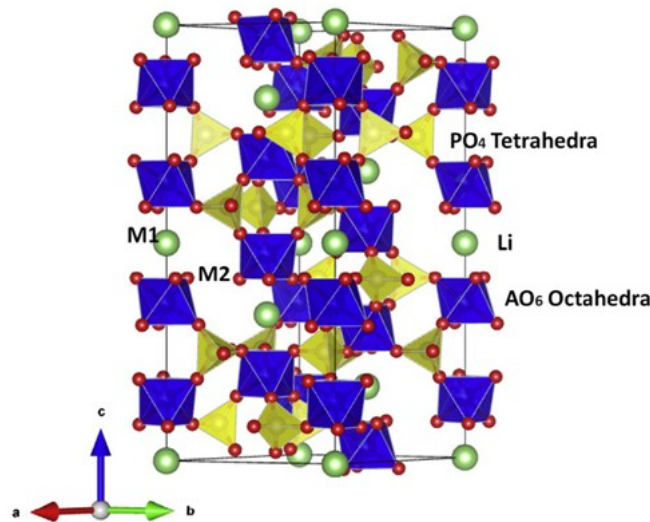
فازی عایق و مضر است، در ساختار شیشه سرامیک تهیه شده وجود ندارد [۱۲].

فرآیند تبلور به منظور ایجاد کانال‌هایی برای حرکت و نفوذ یون Li^+ صورت می‌پذیرد. نمونه‌های شیشه‌ای تقریباً هدایت یونی در حد صفر از خود نشان می‌دهند. کریستال رومبوهدرال LGP متشکل از یک اسکلت کوالانسی $[\text{Ge}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^-$ می‌باشد که از دو نوع ساختار اکتاهدرال GeO_6 و تتراهدرال PO_4 تشکیل شده است. در این ساختار کریستالی تمام شش گوشه مربوط به هشت وجهی‌ها با تمام چهار گوشه مربوط به چهار وجهی‌ها با هم به اشتراک گذاشته شده‌اند از تلاقی این دو ساختار کانال‌هایی ایجاد می‌گردد که مسیر حرکت یون Li^+ را فراهم می‌کند [۱۳ و ۱۴]. شکل ۴ مکعب واحد مربوط به کریستال LGP را به همراه چند وجهی‌های تشکیل دهنده و نحوه اتصال آن‌ها به یکدیگر را نشان می‌دهد.

الگوهای XRD نمونه شیشه سرامیک تهیه شده پس از ۸ ساعت عملیات کریستالیزاسیون در دمای 800°C در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های تفرق اصلی به فاز نوع ناسییکون $(\text{LGP}) \text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (۱۹۲۴-۸۰ JCPDS) مربوط می‌شوند. علی‌رغم جایگزین کردن مقادیر زیادی از آلومینیم سه ظرفیتی در محل‌های ژرمانیوم چهار ظرفیتی، الگوی XRD همخوانی بسیار خوبی با ساختار LGP دارد و هیچ پیک تفرقی مربوط به اکسید آلومینیوم مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده دوپ شدن کاملاً موفق یون‌های آلومینیم در ساختار LGP است. جایگزین شدن Al^{3+} به جای Ge^{4+} به شعاع یونی مشابه Al^{3+} (0.54 \AA) و Ge^{4+} (0.53 \AA) مربوط می‌شود [۱۱ و ۱۲]. مطابق الگوی XRD، فاز LAGP فاز قالب می‌باشد و پیک‌هایی نیز مربوط به فاز GeO_2 مشاهده می‌شود. مهمتر از همه اینکه فاز ناخالصی AlPO_4 که



شکل ۳- الگوی XRD شیشه سرامیک LAGP تهیه شده پس از عملیات حرارتی کریستالیزاسیون در دمای 800°C برای ۸ ساعت.

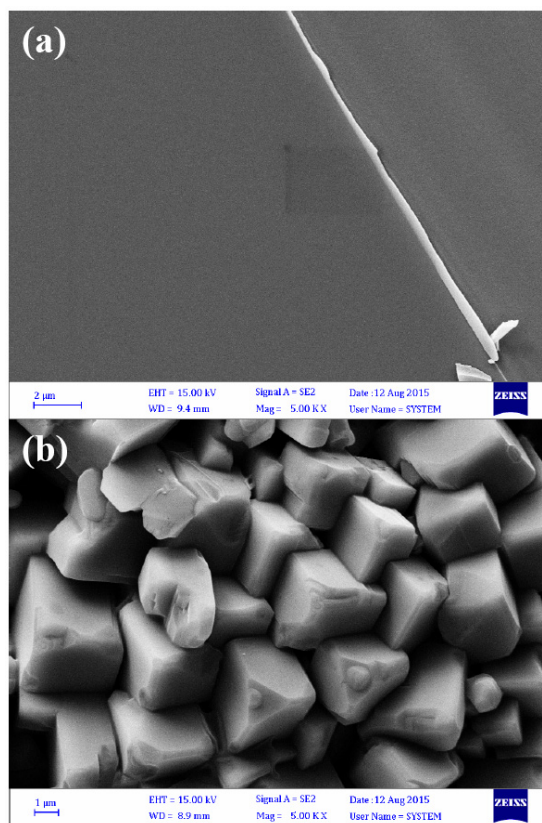


شکل ۴- مکعب واحد مربوط به کریستال LAGP و چند وجهی‌های تشکیل دهنده [۱۵]. مکعب واحد مربوط به کریستال LAGP و چند وجهی‌های تشکیل دهنده [۱۵].

هدایت یونی شیشه سرامیک را تا حد زیادی کاهش خواهد داد. ریزساختار شیشه سرامیک LAGP تهیه شده در شکل ۵ (ب) نشان دهنده کریستال‌های درشت و تقریباً هم اندازه است که دانه و مرز دانه در آن به خوبی مشخص می‌باشد. دانه‌ها تقریباً مکعبی بوده و توزیع اندازه دانه‌ها حدوداً یکنواخت است.

در واقع طی فرآیند انتقال، یون لیتیوم از کریستال‌ها یا دانه‌ها نفوذ کرده و پس از عبور از کریستال وارد قسمت مرزدانه می‌گردد و سپس مجدداً وارد کریستال بعدی می‌گردد و به این طریق یون لیتیوم از غشا عبور می‌کند. هر مقدار اندازه‌ی دانه‌های کریستالی بزرگ‌تر گردد فضای مرزدانه کاهش یافته و هدایت یون Li^+ بهتر صورت می‌پذیرد. این فرآیند با انجام عملیات تبلور در دمای بالاتر و زمان طولانی‌تر صورت می‌پذیرد ولی در عمل اگر دما از یک حد معین بیشتر گردد فازهای غیرهادی در مرزدانه‌ها تشکیل می‌گردد و این منجر به کاهش هدایت می‌شود.

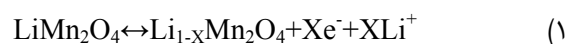
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی سطوح شکست شیشه سرامیک تهیه شده قبل و بعد از عملیات حرارتی کریستالیزاسیون در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ (الف) نشان داده شده است، هیچ کریستال یا دانه‌ای در تصویر وجود ندارد که آن به علت سریع سرد شدن مذاب شیشه است و نشان می‌دهد که با استفاده از روش ریخته‌گری استفاده شده در بین صفحات فولادی، ساختار کاملاً آمورفی به دست آمده است. همچنین، شیشه به دست آمده کاملاً متراکم و عاری از هر گونه حفره و تخلخلی است. این مورد جهت ساخت غشاء ضروری می‌باشد، به خاطر اینکه در صورت تخلخل‌های راه به در امکان عبور الکترولیت به آن سوی غشاء وجود دارد. در صورت چنین عملی، آد گرافیتی در تماس با الکترولیت آبی قرار خواهد گرفت و در نتیجه آزاد سازی گاز هیدروژن در پتانسیل‌های اکسایش- کاهش لیتیوم در آند گرافیتی حتمی خواهد بود. همچنین، وجود حفرات و تخلخل‌ها



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی شیشه سرامیک LAGP قبل و بعد از عملیات حرارتی کریستالیزاسیون در دمای 800°C برای ۸ ساعت.

در منحنی شارژ (رویش آندی) نخستین پیک که در پتانسیل $0.95 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ظاهر می‌شود، خروج یون لیتیوم از نصف مکان‌های تتراهدرال کریستال LMO با برهم‌کنش لیتیم-لیتیم را نشان می‌دهد. و پیک دوم در $1.08 \text{ V}_{\text{SCE}}$ خروج یون لیتیوم از نصف باقیمانده مکان‌های تتراهدرال بدون برهم‌کنش لیتیم-لیتیم را نشان می‌دهد. افت پتانسیل بین دو مرحله خروج ناشی از دافعه بین یون‌های لیتیم است [۱۶]. در منحنی تخلیه (رویش برگشت) ورود لیتیم نیز به صورت دو مرحله ای صورت می‌گیرد و به ازای هر مرحله دو پیک مجزا به ترتیب در پتانسیل $0.94 \text{ V}_{\text{SCE}}$ و $0.84 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ظاهر می‌شود. مطابق منحنی به دست آمده دیواره

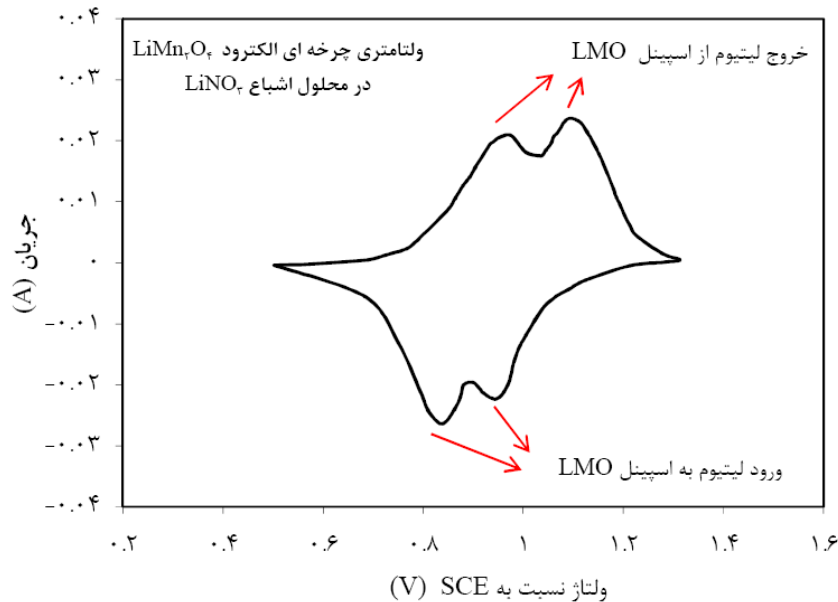
تصویر ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به کاتد LiMn_2O_4 در محلول اشباع نیترات لیتیوم در شکل ۶ نشان داده شده است. این آزمون در محدوده ولتاژی $0.5-1.3 \text{ V}$ و با نرخ روبش 1 mV/s در یک سیستم سه الکترودی انجام شده است، که در آن LMO به عنوان الکتروود کار، الکتروود کالومل به عنوان الکتروود مرجع و مش نیکل به عنوان الکتروود کمکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همان گونه که مشاهده می‌شود دو پیک کاملاً مشخص در هر کدام از روبش‌های آندی و کاتدی دیده می‌شود. ورود و خروج یون لیتیوم می‌تواند مطابق واکنش زیر نشان داده شود:





می‌دهد و به همین دلیل نیازی به استفاده از غشاء محافظ لیتیوم در کاتد LMO در بازه پایداری الکترولیت آبی رخ بر روی کاتد LMO نمی‌باشد.

حلال مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد اکسایش- کاهش لیتیوم در کاتد LMO در بازه پایداری الکترولیت آبی رخ



شکل ۶- تصویر ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به کاتد LiMn_2O_4 در محلول اشباع نیترات لیتیوم با نرخ روبش 1 mV/s

وقوع پیوسته است و در نتیجه این باتری ولتاژی در حد ولتاژهای خروجی باتری‌های لیتیومی با الکترولیت آلی ایجاد کرده است. دلیل چنین اتفاقی این است که لایه محافظ از عبور مولکول‌های آب و یون‌های هیدروژن جلوگیری کرده و صرفاً یون‌های لیتیوم قابلیت عبور دارند و در نتیجه صرفاً یون‌های لیتیوم می‌توانند خود را به اند گرافیتی برسانند. در نتیجه چنین اتفاقی، هیچ گونه حباب اکسیژن یا هیدروژن در نتیجه احیای این یون‌ها در سطح آند و کاتد مشاهده نشد. ظرفیت این باتری در مرحله تخلیه 117 mAh/gr و در مرحله شارژ این ظرفیت حدود 128 mAh/gr می‌باشد که نشان‌دهنده بازده کولنی $91/5\%$ است.

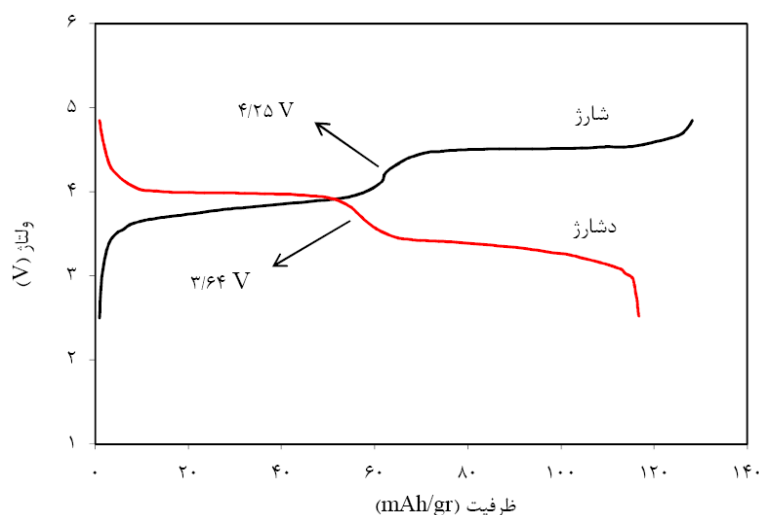
با توجه به نتایج به دست آمده، تکنیک استفاده از لایه محافظ هادی یون لیتیوم به خوبی توانست مشکلات کوچک بودن پنجره پایداری الکترولیت‌های آبی را با جلوگیری از

آزمون شارژ و تخلیه برای باتری کامل متشکل از کاتد LMO و آند گرافیت در الکترولیت محلول اشباع نیترات لیتیوم درحالی انجام گرفت که آند گرافیتی توسط غشاء محافظی از جنس شیشه سرامیک LAGP تهیه شده به ضخامت حدود $100 \mu\text{m}$ میکرومتر محافظت می‌شد. شکل ۷ منحنی‌های شارژ و تخلیه این باتری کامل را در جریان ثابت $C/5$ (0.5 mAh/gr) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، منحنی‌های شارژ و تخلیه دارای دو ناحیه پایا هستند که کاملاً مطابق با منحنی ولتامتری چرخه‌ای به دست آمده در شکل ۶ و در نتیجه خروج و ورود دو مرحله‌ای لیتیوم از ساختار LMO ایجاد می‌شود. مطابق منحنی تخلیه، این باتری ولتاژ متوسط تخلیه در حدود $3/64 \text{ V}$ ارائه می‌کند که به صورت واضح نشان می‌دهد که با استفاده از تکنیک لایه محافظ به صورت کاملاً موافق خروج از ناحیه پایداری الکترولیت آبی به



خروجی بالا و در عین حال ارزان، ایمن و دوست‌دار محیط‌زیست تولید کرد.

عبور مولکول‌های آب و یون‌های هیدروژن و اکسیژن را حل کند و بنابراین با این روش می‌توان باتری‌هایی با پتانسیل



شکل ۷- منحنی‌های شارژ و تخلیه باتری کامل با کاتد LMO و آند گرافیت با لایه محافظ LAGP در نرخ جریان C/5.

کاتدی LMO را نشان داد که این ولتاژ بسیار فراتر از پنجره پایداری الکترولیت آبی است. بدین روش با استفاده از الکترولیت پایه آب ارزان، ایمن و دوست‌دار محیط‌زیست یک باتری با ولتاژ و ظرفیت بالا تولید شد.

سپاسگزاری

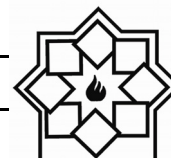
کار تحقیقاتی حاضر به لحاظ مالی توسط دانشگاه ملایر حمایت شده است. نویسندگان مقاله از دکتر علیرضا فضلعلی و امیر حسین محمدی کمال تشکر و قدردانی را دارد.

مراجع

- [1] Xu X., Wen Z., Gu Z., Xu X., Lin Z., Preparation and characterization of lithium ion-conducting glass-ceramics in the $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ system, *Electrochemistry Communications*, 2004, 6 (12), 1233–1237.
- [2] Xu X.X., Wen Z.Y., Gu Z.H., Lin Z.X.,

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، شیشه سرامیک هادی یون لیتیم $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ به روش ذوب و ریخته‌گری بین صفحات فولادی و سپس کریستالیزاسیون در دمای 800°C برای ۸ ساعت تولید شدند. آنالیز XRD نشان‌دهنده سنتز موفق این شیشه سرامیک و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان‌دهنده دانه‌های مکعبی هم‌اندازه و درشت برای هدایت مناسب یون‌های لیتیم می‌باشند. شیشه سرامیک تهیه شده با هدایت مناسب به عنوان غشاء محافظ آند گرافیت در باتری‌های لیتیم یون پایه آبی مورد استفاده قرار گرفت تا با جلوگیری از عبور مولکول‌های آب و یون‌های هیدروژن امکان افزایش ولتاژ این نوع باتری‌ها را به خارج از محدوده پایداری الکترولیت آبی ممکن سازد. باتری تهیه شده با این روش ولتاژ متوسط تخلیه حدود 3.64 V و ظرفیت معادل 117 mAh/gr نسبت به وزن ماده فعال



- Mohammadi A.M., Preparation, characterization and stability of Li-ion conducting $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramic with NASICON-type structure, *Advanced Ceramics Progress*, 2016, 2 (1), 38-43.
- [11] Thokchom J.S., Kumar B., The effects of crystallization parameters on the ionic conductivity of a lithium aluminum germanium phosphate glass-ceramic, *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (9), 2870-2876.
- [12] Kumar B., Thomas D., Kumar J., Space-charge-mediated superionic transport in lithium ion conducting glass-ceramics, *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156 (7), A506-A513.
13. Goodenough J.B., Hong H.Y.P., Kafalas J.A., Fast Na-ion transport in skeleton structures, *Materials Research Bulletin*, 1976, 11 (2), 203-220.
- [13] Xia H., Thin film Li electrolytes for all-solid-state micro-batteries, *International Journal of Surface Science and Engineering*, 2009, 3 (1), 23-43.
- [14] Zhu Y., Zhang Y., Lu L., Influence of crystallization temperature on ionic conductivity of lithium aluminum germanium phosphate glass-ceramic, *Journal of Power Sources*, 2015, 290 (18), 123-129.
- [15] Hosono E., Kudo T, Honma I., Matsuda H., Zhou H., Synthesis of single crystalline spinel LiMn_2O_4 nanowires for a lithium ion battery with high power density, *Nano Letters*, 2009, 9 (3), 1045-1051.
- High lithium conductivity in $\text{Li}_{1.3}\text{Cr}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics, *Materials Letters*, 2004, 58 (27), 3428-3431.
- [3] Kazazi M., Abdollahi P., Mirzaei-Moghadam M., High surface area TiO_2 nanospheres as a high-rate anode material for aqueous aluminium-ion batteries, *Solid State Ionics*, 2017, 300 (2) 32-37.
- [4] Slater M.D., Kim D., Lee E., Johnson C.S., Sodium-ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 2013, 23 (8), 947-958.
- [5] Illbeigi M., Fazlali A., Kazazi M., Mohammadi A.M., Effect of simultaneous addition of aluminum and chromium on the lithium ionic conductivity of $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ NASICON-type glass-ceramics, *Solid State Ionics*, 2016, 289 (6) 180-187.
- [6] He Y.J., Peng J.F., Chu W., Li Y.Z., Tong D.G., Black mesoporous anatase TiO_2 nanoleaves: a high capacity and high rate anode for aqueous Al-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (6), 1721-1731.
- [7] Zhao M., Zheng Q., Wang F., Dai W., Song X., "Electrochemical performance of high specific capacity of lithium-ion cell $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with LiNO_3 aqueous solution electrolyte", *Journal of Electrochimica Acta*, 2011, 56 (11), pp. 3781-3784.
- [8] Zhang M., Takahashi K., Uechi I., Takeda Y., Yamamoto O., Im D., Lee D.J., Chi B., Pu J., Li J., Imanishi N., Water-stable lithium anode with $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3\text{-TiO}_2$ sheet prepared by tape casting method for lithium-air batteries, *Journal of Power Sources*, 2013, 235 (15), 117-121.
- [9] He K., Zu C., Wang Y., Han B., Yin X., Zhao H., Liu Y., Chen J., Stability of lithium ion conductor NASICON structure glass ceramic in acid and alkaline aqueous solution, *Solid State Ionics*, 2014, 254 (1), 78-81.
- [10] Kazazi M., Illbeigi M., Fazlali A.,

بررسی مکانیزم‌های استحکام‌دهی و نوع شکست کامپوزیت‌های فوق

ریزدانه‌ی سه جزئی $Al5083-5\%B_4C-Al2024$ و $Al5083-5\%B_4C-Al5083$ متین سائسی^۱، علی علیزاده^{۲*}، علیرضا عبداللهی^۱، ناصر احسانی^۳

^۱ پژوهشکده‌ی کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، لویزان، تهران، ایران
^۲ دانشیار مهندسی مواد، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه مالک اشتر تهران
^۳ استاد سرامیک - مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

* A_Alizadeh@mut.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش، به بررسی اثر افزودن پودرهای آلومینیوم ۲۰۲۴ و ۵۰۸۳ درشت دانه بر خواص مکانیکی و مکانیزم شکست کامپوزیت سه جزئی $Al5083-5\%B_4C$ پرداخته شده است. به این منظور ابتدا پودر آلومینیوم ۵۰۸۳ همراه با ۵٪ وزنی کاربید بور تحت آسیاب مکانیکی به مدت ۳۶ ساعت تحت اتمسفر آرگون قرار گرفت تا پودر کامپوزیتی $Al5083-5\%B_4C$ به دست آید. سپس این پودر آسیاب شده با ۲۵ و ۵۰٪ وزنی پودر آلومینیوم ۲۰۲۴ و ۵۰۸۳ درشت دانه مخلوط گردید و سپس تحت پرس داغ و اکستروژن داغ قرار گرفت و ریزساختار، خواص مکانیکی و مکانیزم شکست نمونه‌های به دست آمده با یکدیگر مقایسه شد. نتایج نشان داد که افزودن پودر آلیاژ ۲۰۲۴ درشت دانه به عنوان فاز سوم، باعث کاهش استحکام قطعات تا ۳۰٪ در قیاس با نمونه‌های فاقد فاز درشت دانه می‌گردد اما انعطاف پذیری را افزایش می‌دهد به طوری که در اثر افزودن ۲۵٪ وزنی پودر آلیاژ ۲۰۲۴، استحکام از ۵۰۸ MPa به ۳۷۹ MPa کاهش یافت اما درصد ازدیاد طول از حدود ۰/۶٪ به حدود ۰/۴٪ افزایش یافت. همچنین مشخص شد در نمونه‌های سه جزئی دارای آلومینیوم ۲۰۲۴ درشت دانه، افت استحکام نسبت به نمونه‌های دارای آلومینیوم ۵۰۸۳ درشت دانه، کمتر است. بررسی سطوح شکست نمونه‌های دو و سه جزئی نشان داد افزودن آلومینیوم ۲۰۲۴ درشت دانه باعث تغییر مکانیزم شکست شده و جدایش مرز دانه‌ای رخ می‌دهد. به نظر می‌رسد فصل مشترک دو فاز درشت دانه و فوق ریز دانه در کامپوزیت‌های سه جزئی، نقش اساسی در تعیین مکانیزم شکست داشته است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۰ آبان ۱۳۹۷

پذیرش: ۸ بهمن ۱۳۹۷

کلید واژه:

کامپوزیت سه جزئی، آسیاب مکانیکی، اکستروژن داغ، کاربید بور، آلومینیوم

۱- مقدمه

سازی و جایگزینی با قطعات سنگین فولادی، کاهش مصرف سوخت و انرژی، افزایش نسبت استحکام به وزن، بهبود مقاومت به تنش‌ها و ضربه‌های احتمالی و نیز بهبود مقاومت

استفاده از آلیاژهای آلومینیوم $Al2024$ و $Al5083$ و کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی با هدف سبک‌سازی، مقاوم



کننده‌ی تغییر شکل پلاستیکی موضعی در این کامپوزیت‌ها بود. آنان بر این باور بودند که با تغییر نوع و درصد فاز سوم می‌توان خواص مکانیکی را تغییر داد و به سمت مقادیر بهینه و خواص مطلوب تر شامل استحکام بالا و انعطاف پذیری مناسب و به صورت توامان پیش رفت [۵، ۱۰ و ۱۱]. به این منظور آنان پودرهای درشت دانه از جنس فلز زمینه را وارد روند ساخت قطعه کامپوزیتی نمودند اما این کار باعث افت شدید استحکام آن‌ها شد [۷ و ۱۰]. از آن جایی که نوع و مقدار فاز سوم اثرات مهمی بر خواص مکانیکی و مکانیزم‌های شکست قطعات کامپوزیتی دارد، لذا در این پژوهش پودرهای آلیاژسازی شده کامپوزیت $Al5083-5\%B_4C$ به همراه پودر درشت دانه‌ی آلیاژ 2024 و 5083 تا 50% وزنی به عنوان فاز سوم مخلوط شدند و تحت فرآیندهای شکل دهی پرس داغ و اکستروژن داغ قرار گرفتند و خواص مکانیکی قطعات به دست آمده مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت تا اثر آلیاژهای $Al2024$ و $Al5083$ به عنوان فاز سوم بر خواص مکانیکی و نوع شکست کامپوزیت‌های سه جزئی $Al5083-5\%B_4C$ مورد بررسی قرار گیرد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش از پودر آلیاژهای آلومینیوم 5083 و 2024 با میانگین اندازه ذرات پودر کمتر از 100 میکرون با خلوص $99/9\%$ با مورفولوژی اولیه‌ی نسبتاً کروی شکل و به ترتیب با چگالی $2/42$ و $2/77$ گرم بر سانتی متر مکعب متمیزه شده در شرکت آلومینیوم پارس و از 5% وزنی پودر کاربیدبور با خلوص $99/98\%$ با میانگین اندازه ذرات کمتر از 50 میکرون و چگالی $2/41$ گرم بر سانتی متر مکعب ساخت شرکت تیانجین چین

به خوردگی در قطعات مورد استفاده در صنایع مختلفی چون صنایع هوایی، دریایی و اتومبیل در سالیان اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱-۴]. یکی از مهمترین روش‌های تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی، به خصوص زمینه آلومینیومی، استفاده از یک آسیاب گلوله‌ای پر انرژی و آسیاب مکانیکی پودرها در حضور گاز خنثی یا نیتروژن مایع (کرایومیلینگ) است. با استفاده از این روش می‌توان به توزیع یکنواخت ذرات تقویت کننده در زمینه، عدم خوشه‌ای شدن و ایجاد فصل مشترک تمیز و بی‌نقص در کنار ریزدانه شدن پودر رسید که این موارد در ادامه‌ی کار و در روند ساخت قطعات توسط روش‌های شکل پذیری بسیار تعیین کننده هستند و منجر به بهبود خواص نهایی قطعات می‌گردند [۵-۸]. از سوی دیگر اما استحکام کمتر آلیاژهای آلومینیوم در قیاس با فولاد و نیز محدودیت انعطاف پذیری کامپوزیت‌های زمینه فلزی به خصوص زمینه آلومینیومی به همراه مشکلات فنی و محدودیت‌های تولید، کاربرد آن‌ها را محدود می‌سازد. در سالیان اخیر تلاش‌ها و پژوهش‌های بسیاری در زمینه‌ی ساخت و بهبود استحکام و چقرمگی کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی انجام شده است و محققان تلاش کرده‌اند کامپوزیت‌هایی بسازند که در کنار دارا بودن خواص مکانیکی مناسب مانند نسبت استحکام به وزن بالا، دارای چقرمگی مطلوب نیز باشند. با این همه، مشکل تردی در کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی و عدم انعطاف پذیری مناسب آن‌ها همچنان از معضلات جدی بوده و هست [۹-۱۱]. به این منظور محققان استفاده از کامپوزیت‌های سه جزئی را پیشنهاد دادند که در آن‌ها نقش فاز سوم، بهبود دهنده‌ی انعطاف پذیری و چقرمگی کامپوزیت و تامین



جزء سوم به مدت ۱ ساعت مخلوط شدند و سپس تحت عملیات شکل دهی داغ قرار گرفتند. به منظور متراکم سازی و شکل دهی اولیه پودرهای کامپوزیتی از روش پرس داغ در یک قالب فولادی گرم کار H13 در دمای 410°C و فشار ۳۷۰ مگاپاسکال و به منظور شکل دهی نهایی از عملیات اکستروژن در دمای 450°C و نرخ کرنش ۱ میلی متر بر ثانیه استفاده شد تا در نهایت نمونه‌های استوانه‌ای شکل با قطر ۲ سانتی متر و ارتفاع ۷ سانتی متر به دست آید.

به منظور بررسی ریزساختار و سطوح شکست نمونه‌ها از میکروسکوپ‌های نوری (OLYMPUS-BX43) الکترونی روبشی (SEM-TESCAN-VEGA III) و عبوری (TEM-Philips-FEGC200) مجهز به سیستم آنالیز عنصری EDS و از آزمون‌های سختی سنجی ویکرز و آزمون کشش برای بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های اکستروژن شده استفاده شد. لازم به ذکر است به منظور بالا رفتن دقت نتایج، میانگین اعداد به دست آمده از حداقل ۳ بار آزمایش برای استحکام کششی و میانگین اعداد به دست آمده از ۵ نقطه سختی سنجی برای نمونه‌ها گزارش شده‌اند. برای انجام آزمون کشش، نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM-E8 ماشینکاری شدند و به صورت استوانه‌ای شکل با طول گیج ۱۲/۵ میلی متر و قطر ۵ میلی‌متر در آمدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی و ریزساختار کامپوزیت‌های دو و سه جزئی

شکل ۱، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر آلیاژ ۵۰۸۳ و پودر کاربید بور اولیه را نشان می‌دهد. همان گونه

به عنوان مواد اولیه ساخت نمونه‌های کامپوزیتی دو و سه جزئی استفاده گردید. از یک آسیاب گلوله‌ای سایشی دارای سیستم آبرگرد با حجم ۱ لیتر از جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ به عنوان مخزن آسیاب و از گلوله‌های فولادی زنگ نزن ۳۰۴ با قطر ۵ میلی متر به عنوان گلوله‌های سایشی استفاده گردید و آسیاب مکانیکی پودرها تحت اتمسفر آرگون انجام شد. ترکیب آلیاژهای آلومینیوم ۵۰۸۳ و ۲۰۲۴ استفاده شده در این پژوهش، در جداول ۱ و ۲ آمده است.

جدول ۱- آنالیز عنصری پودر آلومینیوم ۵۰۸۳ استفاده شده در این پژوهش.

عنصر	Al	Mg	Si	Fe	Mn	Zn	Cr	سایر
درصد	۹۴	۴/۴	۰/۵	۰/۴	۰/۲	۰/۲	۰/۲	۰/۱

جدول ۲- آنالیز عنصری پودر آلومینیوم ۲۰۲۴ استفاده شده در این پژوهش.

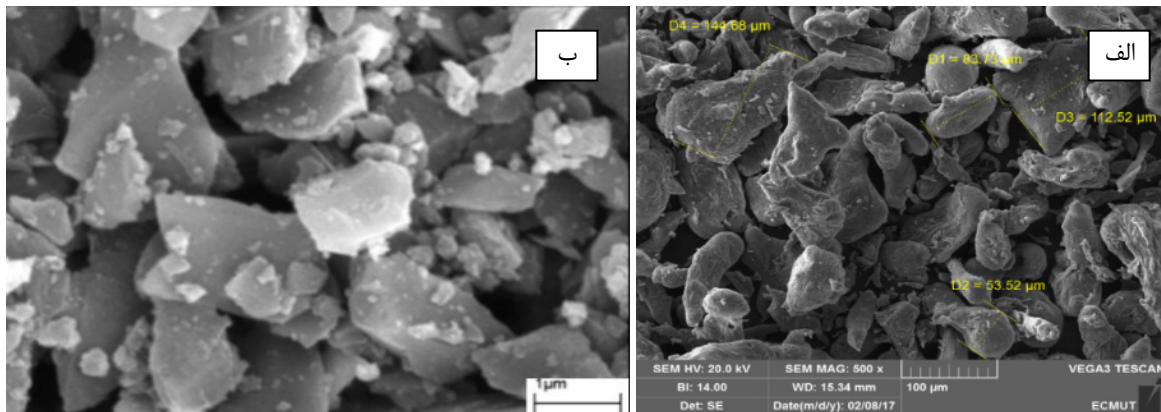
عنصر	Al	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Zn	Cr	سایر
درصد	۹۳	۴/۳	۱/۱	۰/۴	۰/۴	۰/۴	۰/۲	۰/۱	۰/۱

در هر مرحله، مقدار ۱۱۴ گرم پودر آلومینیوم ۵۰۸۳ به همراه ۶ گرم پودر کاربید بور و ۱۸۰۰ گرم گلوله فولادی، (نسبت جرم گلوله به پودر ۱:۱۵)، در مخزن آسیاب ریخته شد و بازوی آسیاب با سرعت ۳۶۰ دور در دقیقه و به مدت ۳۶ ساعت در گردش بود تا فرآیند آسیاب مکانیکی انجام شود. عامل کنترل کننده‌ی فرآیند آسیاب، استتاریک اسید، $(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)$ به میزان ۱٪ وزنی انتخاب شد. پس از اتمام فرآیند آسیاب، پودرهای کامپوزیتی آلیاژی‌سازی شده در دمای 400°C گاززدایی شدند تا اثر استتاریک اسید و هیدروژن در آن‌ها حذف شود. پس از گاززدایی، پودرهای کامپوزیتی آلیاژی‌سازی شده به همراه ۲۵ و ۵۰٪ پودر درشت دانه آلومینیوم ۵۰۸۳ و ۲۰۲۴ به عنوان فاز و



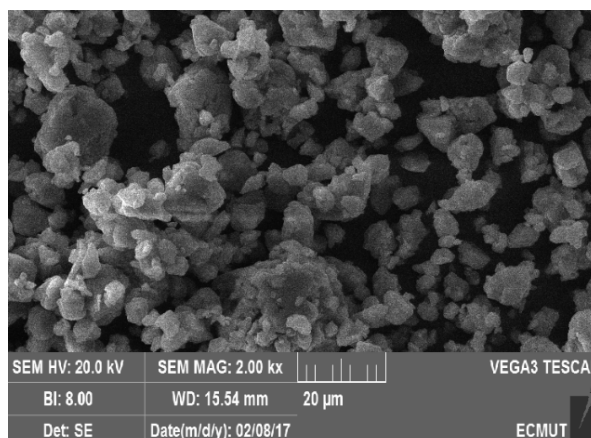
مکانیزم فرآیند آسیاب مکانیکی را به صورت شماتیکی نشان می‌دهد. در مراحل اولیه آسیاب، ذرات پودری در اثر ضربات اعمالی از برخورد گلوله‌ها تغییر شکل داده و تخت می‌شوند و با یکدیگر جوش می‌خورند و اگلومره‌هایی از ذرات پودری تشکیل می‌شود. در ادامه، این اگلومره‌ها شکسته شده و ذرات ریزتری تشکیل می‌شود. با ادامه‌ی فرآیند آسیاب، ذرات پودری مرتباً شکسته شده و جوش می‌خورند تا تعادلی میان جوش سرد و شکست برقرار می‌شود و در نهایت ذرات پودری هم محور تشکیل می‌شوند [۱۱].

که مشاهده می‌شود، ذرات به صورت نسبتاً گرد و هم محور بوده اما توزیعی گسترده از ذرات درشت دانه و ریزدانه در نمونه مشهود است. شکل ۲، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی $Al_5083-5\%B_4C$ را پس از ۳۶ ساعت آسیاب مکانیکی نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، مورفولوژی ذرات پس از آسیاب به مدت ۳۶ ساعت، به سمت کروی و هم محور پیش رفته است و به نظر می‌رسد فرآیندهای جوش سرد و شکست به تعادل رسیده‌اند. شکل ۳، روند و



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودرهای اولیه.

(الف) پودر آلومینیوم ۵۰۸۳ (ب) پودر کاربید بور اولیه.

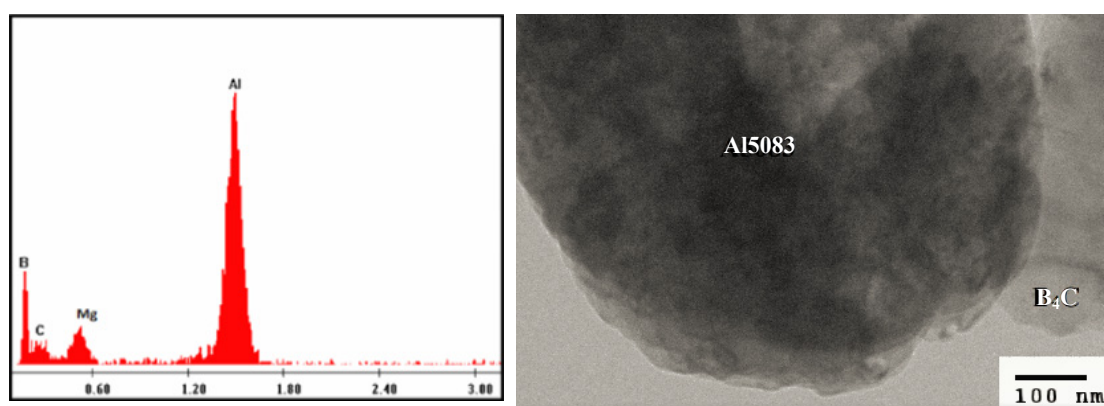


شکل ۲- مورفولوژی نمونه‌ی $Al_5083-5\%B_4C$ پس از ۳۶ ساعت آسیاب مکانیکی.



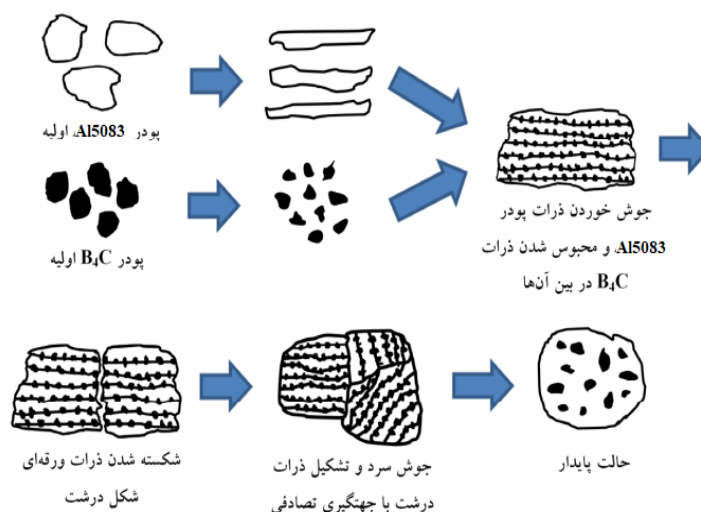
ابتدا ذرات آلومینیومی به صورت مسطح و ورقه‌ای در می‌آیند. در همان زمان ذرات سرامیکی در اثر ضربه‌های شدید شکسته می‌شوند. در ادامه، ذرات سرامیکی در بین ذرات فلزی تخت آلومینیومی قرار می‌گیرند و جوش سرد میان آن‌ها اتفاق می‌افتد تا یک ذره کامپوزیتی تشکیل شود [۱۲]. شکل ۴، شمایی از این فرآیند را نشان می‌دهد.

شکل ۳، تصویر TEM گرفته شده از پودر Al5083-5%B₄C پس از ۳۶ ساعت آسیاب مکانیکی را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود ذرات B₄C در اثر آسیاب مکانیکی کاملاً با ذرات Al5083 جوش خورده‌اند و پیوند و اتصالی بدون نقص در فصل مشترک این دو مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر در مراحل اولیه آسیاب ذرات Al5083 در حضور ذرات سرامیکی B₄C،



شکل ۳- تصویر BF-TEM از پودر نانوکامپوزیت Al5083-5%B₄C پس از ۳۶ ساعت آسیاب مکانیکی به همراه نتیجه آنالیز

عنصری این نمونه.

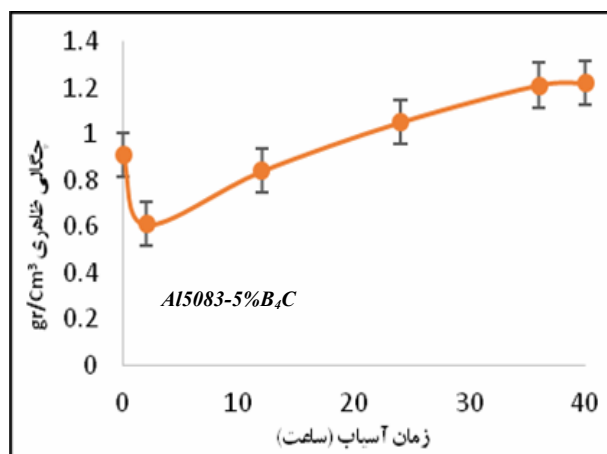


شکل ۴- مراحل تشکیل پودرهای هم محور فوق ریزدانه‌ی کامپوزیتی Al5083-5%B₄C در فرآیند آسیاب مکانیکی [۱۱].

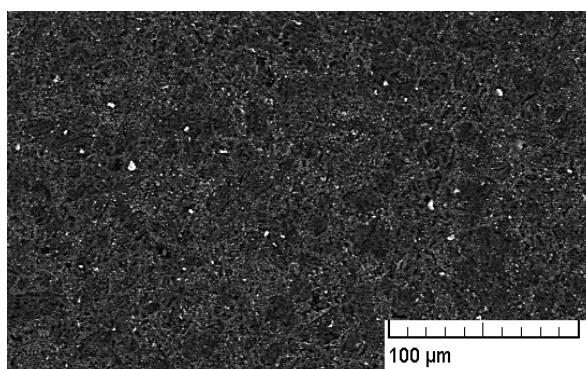
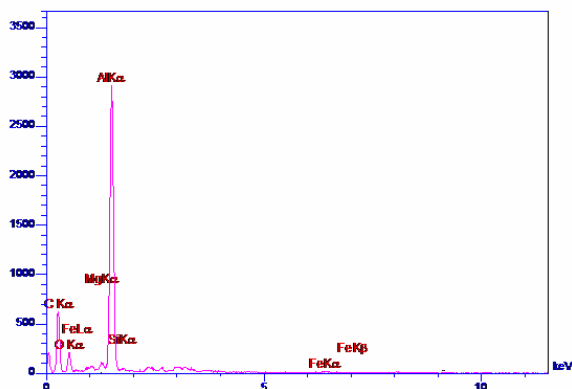


ساختار شده‌اند [۱۱]. آنالیز EDS، وجود عنصر آهن را تایید می‌نماید. همچنین وجود عناصر بور و کربن در این آنالیز، معرف وجود کاربرد بور است. از سوی دیگر باید به وجود اکسیژن در سیستم اشاره نمود و نقش آن را نیز در نظر گرفت. وجود عنصر اکسیژن در این آنالیز نشان می‌دهد که با وجود استفاده از محیط آرگون در آسیاب، همچنان مقداری اکسید در ساختار وجود دارد. دلیل این موضوع، این است که می‌دانیم پیش از آسیاب، در پودر اولیه، مقداری اکسید وجود دارد که در سطح پودرهای آلومینیوم اولیه، تشکیل شده است. در زمان آسیاب و در اثر ضربه‌های شدید، اصطکاک و سایش، این پوسته‌های اکسیدی شکسته شده و از بین می‌روند اما در کل فرآیند آسیاب، به صورت ذرات جدا باقی می‌مانند. این ذرات به دلیل سختی بالا تا حدی به فرآیند آسیاب کمک می‌کنند و مانند گلوله‌های فولادی باعث سایش بیشتر و بهبود روند آسیاب می‌شوند اما در نهایت در سیستم باقی می‌مانند و جلوگیری از ورود آن‌ها اجتناب ناپذیر است [۳].

شکل ۵، نمودار چگالی ظاهری پودر پس از آسیاب به مدت ۳۶ ساعت را نشان می‌دهد. همانگونه که گفته شد در مراحل ابتدایی آسیاب، مسطح شدن ذرات آلومینیومی اتفاق می‌افتد. این موضوع باعث می‌شود چگالی ظاهری پودر پس از ۲ ساعت کاهش یابد. با ادامه‌ی فرآیند آسیاب و به تعادل رسیدن شکست و جوش سرد و تشکیل ذرات هم‌محور، چگالی ظاهری افزایش می‌یابد چرا که فضاهای خالی میان پودرها بهتر توسط ذرات هم‌محور و ریزدانه پر می‌شود. شکل ۶، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی $Al_{50}B_{4}C_{83}$ پس از پرس داغ را نشان می‌دهد. همانگونه که مشخص است، توزیع ذرات تقویت کننده در زمینه یکنواخت بوده و به دلیل عدم مشاهده‌ی مرز دانه‌ها به نظر می‌رسد ساختار به صورت فوق ریزدانه درآمده است. از سوی دیگر، ذرات ریز سفید رنگی که به صورت منظم و همگن در سراسر ریزساختار توزیع شده‌اند، به نظر می‌رسد ذرات آهن بوده که از برخورد گلوله‌ها با ذرات پودر و سایش و اصطکاک و ضربه‌های شدید ناشی از روند آسیاب، وارد



شکل ۵- نمودار وضعیت چگالی ظاهری پودر کامپوزیتی $Al_{50}B_{4}C_{83}$ پس از ۳۶ ساعت آسیاب مکانیکی



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی $\text{Al5083-5\%B}_4\text{C}$ پس از آسیاب و پرس داغ و نتیجه‌ی آنالیز EDS این نمونه.

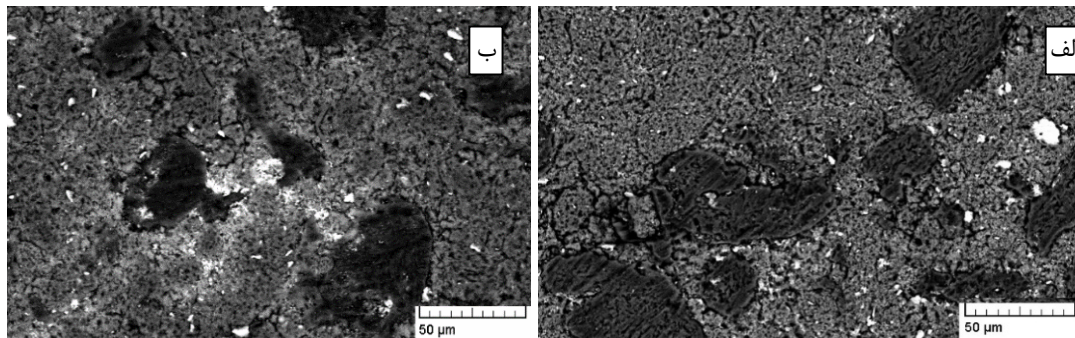
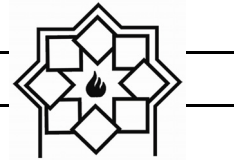
شکل ۹، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی $\text{Al5083-5\%B}_4\text{C-50\%Al2024}$ به همراه نقشه‌ی عنصری این نمونه را نشان می‌دهد که وجود رسوبات غنی از مس در این نمونه مشخص است. وجود این رسوبات در ساختارهای کامپوزیتی دو و سه جزئی پایه آلومینیومی با زمینه آلیاژ 2024Al توسط برخی از محققان نیز گزارش شده است [۵ و ۱۱]. دلیل وجود این ترکیبات غنی از مس، دمای ناشی از فرآیندهای پرس داغ و اکستروژن داغ و سرد شدن آرام قطعات می‌باشد چرا که در این حالت قطعات تا حدود 450°C حرارت داده شده و در آن دما ننگه داشته می‌شوند و پس از شکل دهی و اعمال تغییر فرم پلاستیک شدید، به آرامی تا دمای محیط سرد می‌شوند. این موضوع باعث می‌شود آلومینیوم 2024Al تحت پیر سختی و رسوب سختی قرار گیرد و فازهای θ و θ' غنی از مس تشکیل شوند. این رسوبات از آن جایی که هم سیما^۳ هستند، با برهم کنش شدید با نایجابی‌ها و ممانعت از حرکت آن‌ها در افزایش استحکام کامپوزیت بسیار موثر هستند [۱۱ و ۱۳].

شکل ۷، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های سه جزئی دارای 25% وزنی آلیاژ 2024Al و 50.83% درشت دانه را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، یک ساختار دو فاز $\text{Al5083-5\%B}_4\text{C}$ (UFG)^۱ و ذرات درشت دانه^۲ (CG) و میکرونی آلیاژهای 2024Al و 50.83% به دست آمده است که ذرات درشت به صورت یکنواخت در کل ساختار پراکنده و توزیع شده‌اند. یک نکته‌ی مهم، این است که خود این ذرات درشت دانه در پاره‌ای از موارد با یکدیگر جوش خورده‌اند و شبکه‌ای از فاز درشت دانه را پدید آورده‌اند (شکل ۷ - الف). این مورد در تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ نوری برای نمونه‌های دارای 50% وزنی آلومینیوم درشت دانه نیز مشاهده می‌شود (شکل‌های ۸ - الف) و (ب). از سوی دیگر، در مورد نمونه‌های ساخته شده با 50% فاز 2024Al درشت دانه (شکل ۸ - الف)، در داخل ذرات، شبکه‌ای از ذرات تیره رنگ مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد این ذرات، احتمالاً رسوبات غنی از مس هستند.

¹ Ultra-fine grain

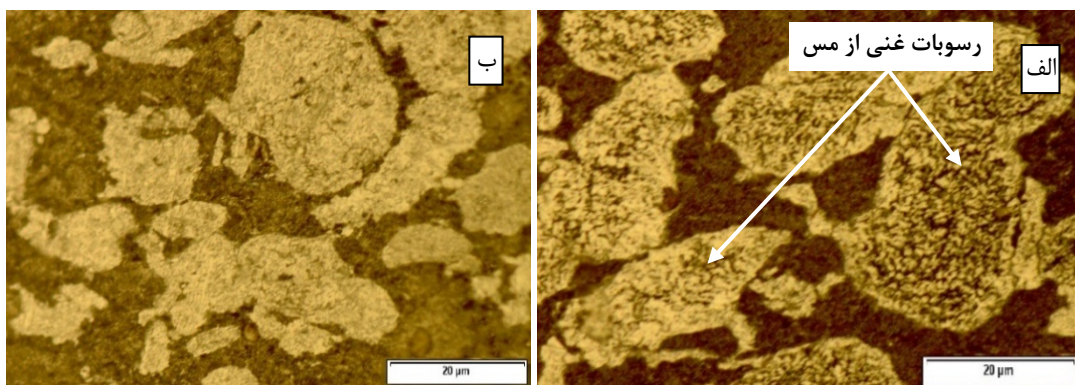
² Coarse grain

³ Coherent



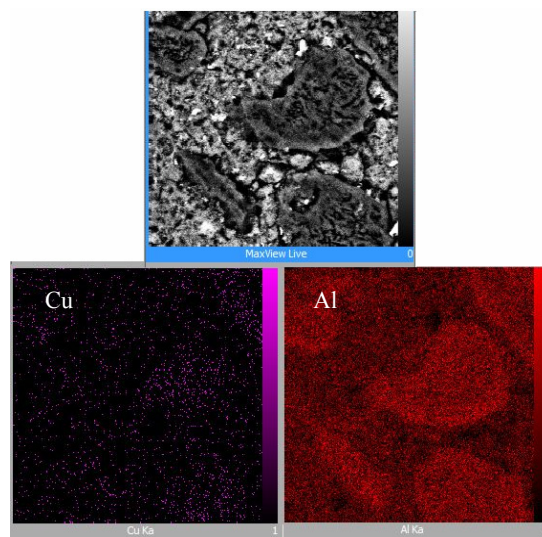
شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های کامپوزیتی سه جزئی پس از پرس داغ.

(الف) - $Al_{15083}-5\%B_4C-25\%Al_{2024}$ و $Al_{15083}-5\%B_4C-25\%Al_{5083}$



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ نوری از نمونه‌های کامپوزیتی سه جزئی پس از پرس داغ.

(الف) - $Al_{15083}-5\%B_4C-50\%Al_{2024}$ و $Al_{15083}-5\%B_4C-50\%Al_{5083}$



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی $Al_{15083}-5\%B_4C-50\%Al_{2024}$ و نقشه عنصری این نمونه و حضور

ذرات غنی از مس در فاز درشت دانه.

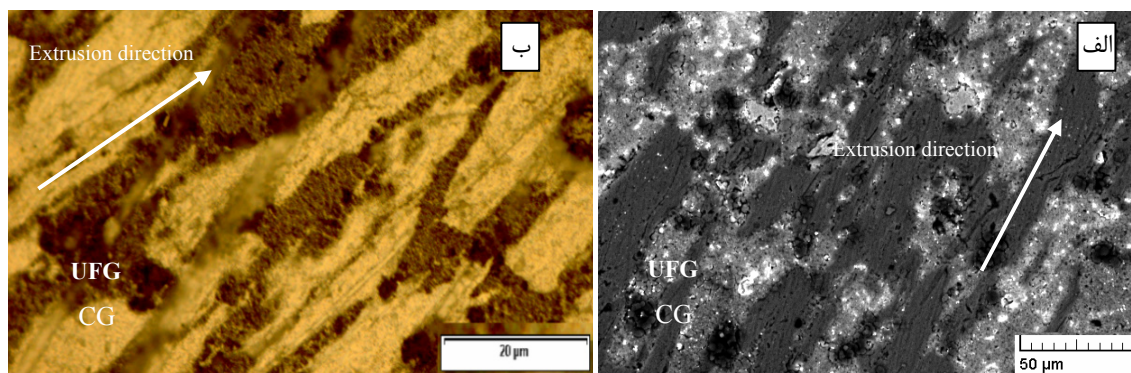


فاز زمینه بهبود یافته و تخلخل‌ها نیز تا حد امکان حذف شوند و نیز فازهای درشت دانه در جهت اکستروژن کشیده شوند نسبت L/D برای فاز درشت دانه افزایش یابد [۱۱].

۳-۲- بررسی خواص مکانیکی و مکانیزم‌های استحکام دهی

جدول ۳، نتایج بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های این پژوهش، شامل آزمون سختی سنجی و یکرز پس از پرس داغ و آزمون استحکام کششی پس از عملیات اکستروژن داغ را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، بیشترین سختی و استحکام مربوط به نمونه‌ی Al5083-5%B₄C می‌باشد و کمترین سختی و استحکام کششی مربوط به نمونه‌ی Al5083 اولیه می‌باشد که به نظر می‌رسد دلیل آن انجام عملیات آسیاب مکانیکی و نیز وجود فاز بسیار سخت کاربید بور باشد.

شکل ۱۰، تصاویر نمونه‌های سه جزئی را پس از انجام عملیات اکستروژن داغ نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، در اثر اکستروژن، ذرات در جهت اکستروژن کشیده شده‌اند. همانگونه که پیش‌تر نیز اشاره شد، در پاره‌ای از موارد، خود ذرات درشت دانه با یکدیگر جوش خورده‌اند و شبکه‌ای از ذرات درشت دانه در یک زمینه‌ی ریزدانه را ساخته‌اند و در این حالت نسبت طول به قطر (L/D) برای ذرات درشت دانه بیشتر شده است [۱۱ و ۱۴]. تنش اعمال شده در حین فرآیند اکستروژن از نوع برشی بوده و باعث می‌شود رسوبات و فاز تقویت‌کننده‌ی کاربید بور، به صورت یکنواخت در زمینه توزیع شوند [۱۴-۱۶]. در اثر اکستروژن، تغییراتی همچون جهت‌گیری ذرات تقویت‌کننده و فاز درشت دانه، تبلور مجدد دانه‌ها و بسته شدن و حذف تخلخل‌ها نیز رخ می‌دهد. در نهایت می‌توان گفت تنش برشی اعمال شده در اثر اکستروژن، باعث می‌شود اتصال ذرات تقویت‌کننده و



شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی از نمونه‌ی سه جزئی Al5083-5%B₄C-50%5083 پس از اکستروژن داغ.



جدول ۳- نتایج آزمون سختی و استحکام کششی نمونه‌ها پس از پرس و اکستروژن داغ.

نمونه	سختی (پس از پرس داغ) (HV)	استحکام نهایی کششی (پس از اکستروژن) (MPa)	%EI
Al5083	۸۹	۲۰۲/۴	۱۲
Al5083-5%B ₄ C	۳۵۰	۵۰۸/۰۲	۰/۶
Al5083-5%B ₄ C-25%2024	۲۱۱	۳۷۹/۰۷	۳/۸
Al5083-5%B ₄ C-50%2024	۲۰۲	۳۲۷/۱۵	۵/۲
Al5083-5%B ₄ C-25%5083	۲۰۴	۳۰۷/۰۱	۵/۶
Al5083-5%B ₄ C-50%5083	۱۸۶	۲۷۷/۳۱	۷/۱

با یکدیگر و نیز با مرزهای دانه‌ها برخورد کرده و به شدت قفل می‌شوند و برای آزاد شدن، نیازمند دما یا نیروی بسیار زیادی خواهند بود این موضوع باعث افزایش سختی و استحکام می‌گردد [۱۲ - ۴]. از سوی دیگر، طبق تئوری اورووان^۲، وجود ذرات تقویت کننده به عنوان مانعی در مسیر حرکت نابجایی‌ها عمل می‌کند که این موضوع باعث افزایش استحکام و سختی می‌گردد [۸ و ۱۱]. طبق این تئوری، برای عبور نابجایی‌ها از میان ذرات تقویت کننده، دو راه وجود دارد:

اول؛ نابجایی‌ها می‌توانند این ذرات را دور بزنند و به حرکت خود ادامه دهند و دوم؛ نابجایی‌ها می‌توانند از بین رسوبات و ذرات فاز تقویت کننده عبور کرده و آن‌ها را برش دهند. حالت اول، محتمل تر است چرا که از نظر ترمودینامیکی به انرژی کمتری نیاز دارد همچنین ذرات تقویت کننده کاربرد بزرگی ندارند و برش آن‌ها تقریباً ناممکن است [۴-۷]. همچنین در صورت اعمال تنش شدید و عبور نابجایی‌ها از میان موانع، دور ذرات یک حلقه‌ی نابجایی جدید

از سوی دیگر باید به نقش کاهش اندازه‌ی ذرات و اندازه دانه‌ی زمینه و همچنین وجود رسوبات در ساختار کامپوزیت اشاره کرد. همانگونه که اشاره شد، در اثر آسیاب مکانیکی، اندازه ذرات ماده آسیاب شده و همچنین اندازه دانه‌های زمینه به سمت محدوده‌ی نانومتری و فوق ریزدانه پیش می‌رود [۱۰ و ۱۱]. این مسئله طبق تئوری هال - پچ^۱ منجر به افزایش استحکام می‌شود. در حقیقت ریزدانه شدن باعث افزایش چگالی مرزدانه‌ها در ساختار می‌گردد. این مرز دانه‌ها به عنوان موانعی در برابر حرکت نابجایی‌ها عمل کرده و سختی و استحکام را افزایش می‌دهند [۴]. طبق تئوری هال-پچ، سختی و استحکام نهایی با معکوس اندازه دانه رابطه مستقیم دارد و این بدان معناست که هرچه اندازه دانه کاهش یابد، سختی ماده افزایش می‌یابد. زمانی که ماده به شدت ریزدانه می‌شود، (در محدوده‌ی زیر یک میکرون یا نانومتری)، در کنار ایجاد تعداد بسیار زیادی مرز دانه تعداد بسیار زیادی نابجایی نیز تولید می‌شود تا تعادل در ساختار برقرار شود. این نابجایی‌ها در مسیر حرکت خود

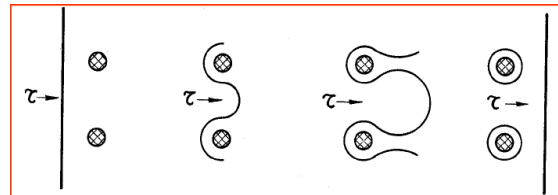
² Orowan theory

¹ Hall-Petch theory



افزایش سختی و استحکام می‌گردد [۴ و ۱۱]. شکل ۱۱، شمایی از این روند را نشان می‌دهد.

ایجاد می‌شود که این حلقه خود در ادامه، مسیر حرکت نابجایی‌های بعدی را مختل می‌کند که این موضوع باعث



شکل ۱۱ - شمایی از عبور نابجایی‌ها از میان ذرات ریز تقویت کننده (مکانیزم اورووان) و ایجاد یک حلقه‌ی جدید نابجایی پس از عبور نابجایی‌ها [۱۶]

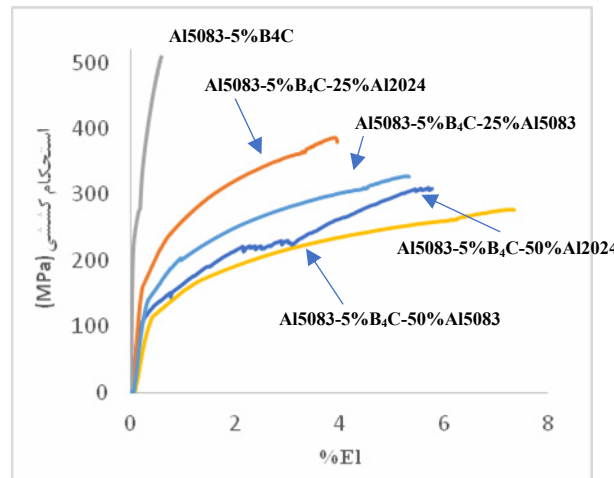
افزودن فاز درشت دانه‌ی Al5083 باعث بهبود انعطاف پذیری شده است.

با مقایسه‌ی سختی و استحکام نمونه‌های حاوی فاز درشت دانه ۲۰۲۴ و ۵۰۸۳ با یکدیگر، می‌توان دریافت نمونه‌های دارای فاز آلومینیوم ۲۰۲۴ نسبت به ۵۰۸۳ سختی و استحکام بالاتری دارند. در توجیه این موضوع باید گفت از آن جایی که آلیاژ استاندارد ۵۰۸۳ نسبت به ۲۰۲۴ سختی پایین تری دارد، بنابراین طبیعی به نظر می‌رسد سختی و استحکام نمونه‌های دارای آلومینیوم ۵۰۸۳ درشت دانه سختی و استحکام کمتر اما درصد ازدیاد طول بیشتر داشته باشند. وجود رسوبات هم سیمای غنی از مس در آلومینیوم ۲۰۲۴ باعث می‌شود طبق تئوری اورووان، برهم کنش رسوبات در مورد آلومینیوم ۲۰۲۴ با نابجایی‌ها و ممانعت از حرکت آن‌ها برای اعمال تغییر شکل افزایش یابد لذا می‌توان نتیجه گرفت کامپوزیت‌های سه جزئی حاوی فاز درشت دانه آلومینیوم ۲۰۲۴ در قیاس با کامپوزیت‌های سه جزئی حاوی فاز درشت دانه آلیاژ ۵۰۸۳ سختی و استحکام بیشتر و انعطاف پذیری کمتری داشته باشند [۱۱]. استحکام کششی یک کامپوزیت ذره‌ای، را می‌توان با رابط (۱) تخمین زد:

$$\sigma_{com} = \sigma_{mat} + \sigma_L - T \quad (1)$$

با مقایسه‌ی سختی و استحکام نمونه‌های سه جزئی حاوی دو فاز درشت دانه آلومینیوم ۲۰۲۴ و ۵۰۸۳ با نمونه‌ی Al5083-5%B₄C، می‌توان مشاهده نمود که افزودن فاز درشت دانه باعث کاهش سختی و استحکام اما افزایش انعطاف پذیری شده است. این موضوع به اندازه ذرات فاز درشت دانه و نرم تر بودن (داکتیلیته بالاتر) ذاتی آن‌ها وابسته است. با افزودن ۵۰٪ وزنی فاز درشت دانه آلومینیوم ۲۰۲۴ و ۵۰۸۳، طبیعی به نظر می‌رسد سختی و استحکام افت کند چرا که وجود فاز درشت دانه، تغییر شکل پلاستیک موضعی در نمونه‌ها را افزایش داده و لذا انعطاف پذیری افزایش می‌یابد اما از سوی دیگر به دلیل استحکام و سختی پایین تر فاز درشت دانه، طبق قانون مخلوط‌ها^۱، سختی و استحکام کاهش می‌یابد [۱۰]. شکل ۱۲، نمودار تنش- کرنش نمونه‌های کامپوزیتی را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، سطح زیر نمودار تنش-کرنش که معرف چقرمگی (تافنس) است، برای نمونه‌ی سه جزئی Al5083-5%B₄C-50%Al5083 بیشتر و برای نمونه‌ی Al5083-5%B₄C کمترین مقدار است. این موضوع تایید می‌کند که

¹ Rule of mixtures



شکل ۱۲- نمودار تنش- کرنش نمونه‌های کامپوزیتی.

نقش اختلاف ضریب و مدول الاستیک زمینه و تقویت کننده (ناجایی‌های لازم هندسی) است و از رابطه‌ی (۴) به دست می‌آید.

$$\Delta\sigma_{dis}=[\Delta\sigma^2(or)+\Delta\sigma^2(emm)]^{0.5} \quad (4)$$

که در آن عبارت اول بیانگر نقش مکانیزم اورووان و عبارت دوم بیانگر نقش اختلاف ضریب الاستیک زمینه و تقویت کننده است. رابطه‌ی اورووان به صورت زیر است:

$$\Delta\sigma_{or} = \frac{0.4MGB \ln\left(\frac{dp}{b}\right)}{2\pi(\lambda - dp)\sqrt{1 - \nu}} \quad (5)$$

که در آن M برابر ضریب تیلور^۱ یا فاکتور میانگین جهت‌گیری (برای آلومینیوم برابر ۳/۰۶)، G برابر مدول برشی (برای آلومینیوم برابر ۲۵/۴ گیگاپاسکال)، b برابر بردار برگرز^۲ (برای آلومینیوم برابر ۰/۲۸۶ نانومتر)، dp برابر متوسط قطر ذرات تقویت کننده، ν برابر ضریب پواسون^۳

که در آن σ_{mat} معرف استحکام کششی زمینه‌ی کامپوزیت و σ_{L-T} در حقیقت نقش و سهم انتقال بار زمینه به ذرات تقویت کننده را بیان می‌کند و از رابطه‌ی (۲) محاسبه می‌شود [۲۴].

$$\Delta\sigma_{L-T} = 0.5\sigma_m V_p \quad (2)$$

که در آن σ_m برابر استحکام کششی زمینه و V_p برابر کسر حجمی ذرات تقویت کننده است. از طرفی، σ_{mat} خود از رابطه‌ی (۳) به دست می‌آید:

$$\sigma_{mat} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{H-P} + \Delta\sigma_{dis} + \Delta\sigma_{CTE} \quad (3)$$

که در آن، σ_0 برابر استحکام کششی اولیه‌ی زمینه، σ_{H-P} معرف استحکام ناشی از کاهش اندازه ذرات (معادله‌ی هال-پچ)، σ_{dis} معرف استحکام ناشی از نقش ناجایی‌ها و $\Delta\sigma_{CTE}$ معرف نقش اختلاف ضریب انبساط حرارتی تقویت کننده و زمینه بر خواص مکانیکی ماده می‌باشد. همچنین $\Delta\sigma_{dis}$ خود تحت تاثیر وجود ذرات ریز رسوبی و ذرات کاربرد بور و قفل شدن ناجایی‌ها توسط این ذرات در مسیر حرکت خود در اثر اعمال نیرو (مکانیزم اورووان) و نیز

¹ Taylor factor

² Burgers vector

³ Poisson's ratio



۳-۳- بررسی نوع و مکانیزم شکست کامپوزیت‌های دو و سه جزئی؛ اثر فاز درشت دانه بر نوع شکست

شکل ۱۳، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در دو بزرگنمایی مختلف از سطح شکست نمونه‌ی آلومینیوم ۵۰۸۳ اولیه را نشان می‌دهد که در آن حفره‌های کله قندی^۱ که نشانه‌ی تغییر شکل پلاستیک پیش از شکست و مشخصه‌ی شکست نرم هستند مشاهده می‌شود. شکل ۱۴، تصویر مقطع شکست از نمونه‌ی کامپوزیت Al5083-5%B₄C پس از آزمون کشش را نشان می‌دهد. با بررسی و مقایسه‌ی این دو تصویر می‌توان دریافت در مورد این کامپوزیت شکست به صورت ترد رخ داده است چرا که حفره‌های کله قندی در این تصویر مشاهده نمی‌شود.

علت شکست ترد در کامپوزیت فاقد فاز درشت دانه را می‌توان اینطور تفسیر نمود که در ساختارهای ریزدانه، نابیجایی‌ها به دلیل وجود مرزهای بسیار زیاد و نیز وجود رسوبات و ذرات تقویت کننده به شدت قفل می‌شوند و حرکت آن‌ها بسیار محدود است. رابطه (۷)، ارتباط کرنش با چگالی نابیجایی‌ها و متوسط مسیر حرکت نابیجایی‌ها در یک ماده را نشان می‌دهد.

$$\varepsilon = \rho m X b \quad (7)$$

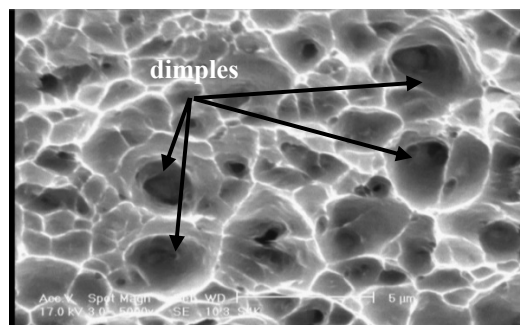
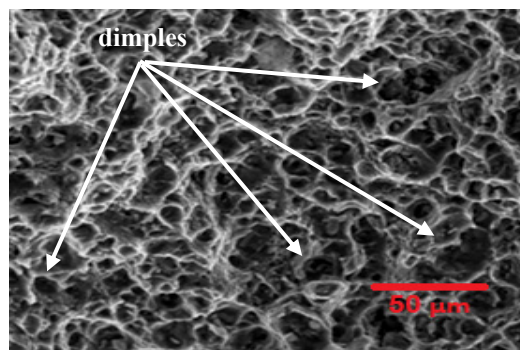
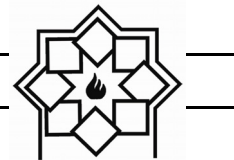
در این معادله، ε معرف کرنش ایجاد شده در قطعه، b معرف بردار برگرز، ρm برابر چگالی نابیجایی‌ها و X متوسط مسیر حرکت نابیجایی‌هاست [۱۱-۱۳].

(۰/۳۳) و f برابر جزء حجمی تقویت کننده و λ برابر فاصله‌ی رسوبات از یکدیگر است. همچنین $\Delta\sigma_{CTE}$ نیز از رابطه‌ی (۶) به دست می‌آید.

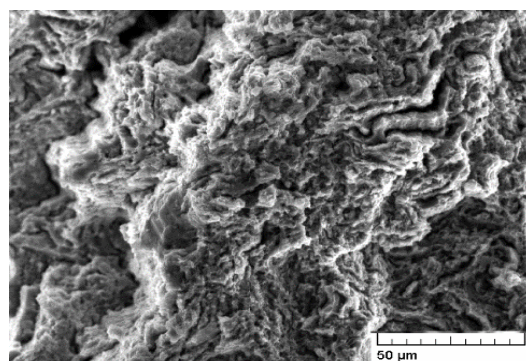
$$\Delta\sigma_{CTE} = G\rho^{0.5} \quad (6)$$

که در آن G معرف مدول الاستیک و ρ برابر چگالی نابیجایی‌ها می‌باشد. با توجه به این روابط در مورد کامپوزیت‌های سه جزئی، به دلیل ثابت بودن نوع زمینه و مقدار جزء تقویت کننده (۵٪ وزنی)، سهم انتقال بار تقریباً یکسان است بنابراین اختلاف مقادیر استحکام کششی در نمونه‌های سه جزئی به دلیل اختلاف در استحکام کششی نهایی زمینه (σ_{mat}) است. با توجه به رابطه‌ی (۳) می‌توان مشاهده کرد با تغییر جزء سوم کامپوزیت، تنها $\Delta\sigma_{dis}$ تغییر می‌کند که این تغییر به دلیل وجود ذرات غنی از مس در نمونه‌های دارای آلومینیوم ۲۰۲۴ و در پی آن فاصله‌ی رسوبات کمتر (λ) می‌باشد که باعث می‌شود طبق تئوری اورووان و رابطه‌ی (۵)، برهم کنش نابیجایی‌ها با ذرات رسوبی بیشتر شده و استحکام این نمونه‌های کامپوزیتی افزایش یابد. همچنین نقش نابیجایی‌های لازم هندسی در مرز میان زمینه و ذرات فاز سوم آلومینیوم ۲۰۲۴ باعث می‌شود استحکام نمونه‌های سه جزئی با آلومینیوم ۲۰۲۴ افزایش یابد.

¹ dimples



شکل ۱۳- تصاویر سطح شکست از نمونه‌ی Al5083 اولیه در دو بزرگنمایی مختلف.



شکل ۱۴- تصویر سطح شکست از نمونه‌ی Al5083-5%B₄C.

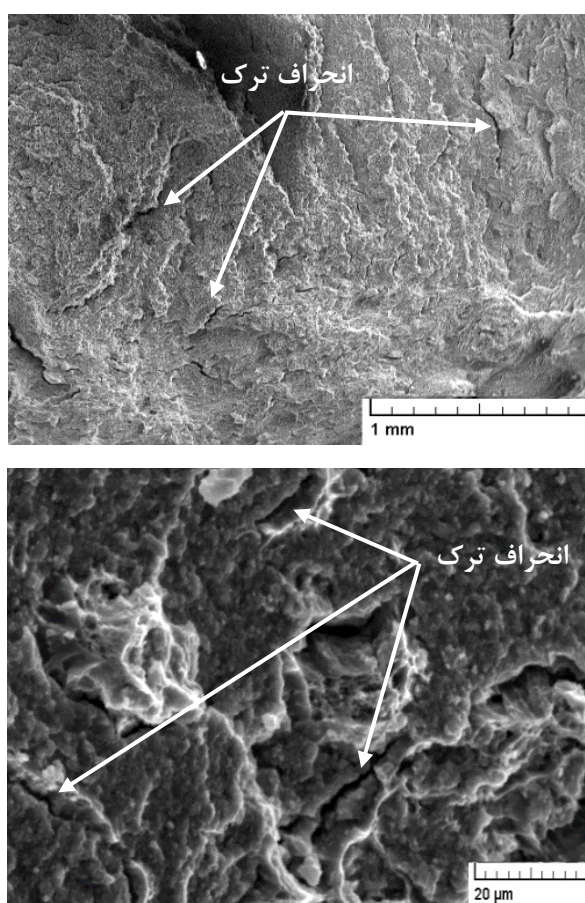
[۱۲]. همچنین در اثر قفل شدن شدید نابجایی‌ها، نیروی بسیار زیادی لازم خواهد بود تا نابجایی‌ها بتوانند از این موانع عبور کنند که گاهی این نیرو از استحکام ماده بیشتر بوده و پیش از آن که نابجایی‌ها از موانع عبور کنند، نمونه دچار شکست می‌شود. به علاوه، وجود ذرات ترد و مستحکم سرامیکی در داخل زمینه‌ی نرم آلومینیومی، باعث ایجاد تمرکز تنش و ایجاد حالت تنش سه بعدی در اطراف ذرات

طبق معادله شماره ۷ می‌توان گفت در اثر ریزدانه تر شدن ماده و افزایش چگالی نابجایی‌ها و ایجاد مرزدانه‌ی بسیار زیاد، متوسط مسیر حرکت نابجایی‌ها به شدت کاهش پیدا می‌کند چرا که موانع بیشتری در مسیر حرکت نابجایی‌ها وجود خواهد داشت و لذا کرنش ایجاد شده نیز به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد که این موضوع بیانگر عدم تغییر شکل پلاستیک در کامپوزیت Al5083-5%B₄C است



شکل پلاستیک می‌شود و گلولی شدن رخ نمی‌دهد [۱۱]-
[۱۳]. شکل ۱۵، تصویر سطح شکست کامپوزیت سه جزئی
حاوی ۵۰٪ فاز درشت دانه آلومینیوم ۵۰۸۳ را در دو
بزرگنمایی مختلف نشان می‌دهد.

تقویت کننده می‌شود چرا که تنش‌های سه بعدی تغییر
شکل زمینه را در فضای بین ذرات تقویت کننده‌ی نزدیک
به هم محدود می‌کنند. این موضوع باعث تمرکز تنش شده
و تنش‌های موضعی بیش از تنش تسلیم زمینه را به وجود
می‌آورد که در نهایت باعث شکست کامپوزیت بدون تغییر



شکل ۱۵- تصویر سطح شکست نمونه‌ی $Al5083-5\%B_4C-50\%5083$ در دو بزرگنمایی مختلف.

نقش فاز سوم درشت دانه مرتبط دانست [۱۶]. در این رابطه
سه توجیه مطرح است:
اول؛ از آن جایی که ذرات درشت دانه توانایی تغییر شکل
پلاستیک دارند، نوک ترک پس از برخورد به فاز درشت دانه

همانگونه که مشاهده می‌شود، ترک‌های ریز بسیاری در این
تصویر مشخص هستند که به صورت محدود رشد کرده‌اند.
با بررسی این تصاویر می‌توان مشاهده کرد که با وارد شدن
فاز ۵۰۸۳ درشت دانه، رشد ترک‌ها محدود شده است. وجود
تغییر شکل پلاستیک در نمونه‌های سه جزئی را می‌توان به



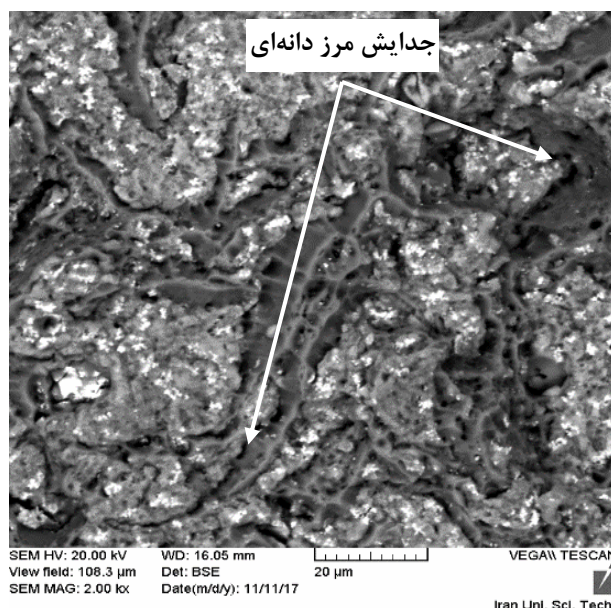
از حالت تیز^۱ به حالت گرد^۲ در می‌آید و رشد ترک متوقف شود. دوم؛ از آن جایی که این ذرات درشت دانه هستند، ترک مجبور است مسیر بیشتری را طی کند تا ذره‌ی درشت را دور بزند و به رشد و به مسیر خود ادامه دهد. در حقیقت وجود ذرات درشت دانه در مسیر حرکت ترک‌ها، باعث می‌شود ترک به اجبار و به طور پیوسته مسیر حرکت خود را تغییر دهد که این موضوع باعث انحراف ترک شده و انرژی ترک را به تدریج کاهش می‌دهد [۱۰]. سوم؛ پیش از آن که ترک‌های موجود در ساختار شروع به رشد کنند و باعث شکست نمونه شوند، مکانیزم انتقال بار (رابطه‌ی ۲) فعال شده و بخشی از بار از نواحی نانو ساختار به نواحی درشت دانه منتقل می‌شود [۱۱-۱۳].

در اثر اعمال تنش به یک نمونه کامپوزیت سه جزئی از آن جایی که یک قطعه‌ی کامپوزیتی یکپارچه است، لازم است تغییر شکل و کرنش بین نواحی فوق ریزدانه (UFG) و درشت دانه (CG) برابر باشد تا کرنش پلاستیک در دو ناحیه‌ی UFG و CG برابر و متعادل شود لذا در نواحی درشت دانه کرنش پلاستیک و تغییر شکل پلاستیک اتفاق می‌افتد و در نواحی فوق ریزدانه ترک تشکیل می‌شود که این ترک‌ها باعث شکست نمونه می‌شوند. شکل ۱۶، تصویر سطح مقطع شکست در نمونه‌ی کامپوزیت سه جزئی دارای ۵۰٪ فاز درشت دانه آلومینیوم ۲۰۲۴ را نشان می‌دهد.

همانگونه که در تصویر مشاهده می‌شود، ترک‌ها در نمونه‌های حاوی فاز درشت دانه ۲۰۲۴، در برخورد با فاز درشت دانه از مرز میان فاز درشت دانه و ریز دانه رشد کرده‌اند و به نظر می‌رسد مکانیزم شکست در این نمونه‌ها، شکست و جدایش مرز دانه‌ای (جدایش فازی یا فصل مشترکی) باشد. همچنین اتصال ۲۰۲۴ با زمینه ۵۰۸۳ باعث می‌شود فصل مشترک این دو فاز کاملاً بر هم منطبق نشود بنابراین ترک از طریق نقص‌های فصل مشترک به رشد خود ادامه می‌دهد و نمونه را دچار انهدام می‌کند [۱۱]. به بیان دیگر، وجود اختلاف در ترکیب شیمیایی و چگالی در فصل مشترک دو فاز درشت دانه و فوق ریزدانه باعث می‌شود اتصال تمیز و قوی بین زمینه و آلومینیوم ۲۰۲۴ درشت دانه ایجاد نشود لذا در فصل مشترک دو فاز فوق ریزدانه و درشت دانه، نقص‌هایی وجود خواهد داشت که این نقص‌ها به رشد ترک کمک می‌کنند که در این حالت، مکانیزم رشد ترک از حالت انحراف ترک به صورت جدایش فصل مشترک تغییر می‌کند. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت فصل مشترک فاز درشت دانه و فوق ریزدانه نقش اساسی در تعیین مکانیزم شکست نمونه‌های کامپوزیتی سه جزئی دارد.

¹ Sharp

² Blunt



شکل ۱۶- تصویر سطح مقطع شکست از نمونه‌ی $Al_5083-5\%B_4C-50\%2024$ و رشد ترک از طریق فصل مشترک دو فاز درشت دانه و ریزدانه.

- در اثر افزودن فاز درشت دانه آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳، انحراف ترک رخ می‌دهد اما در اثر افزودن آلومینیوم ۲۰۲۴ درشت دانه، رشد ترک از طریق فصل مشترک دو فاز ریزدانه و درشت دانه اتفاق می‌افتد و مکانیزم شکست از نوع جدایش مرزدانه‌ای، فصل مشترکی یا فازی خواهد بود.

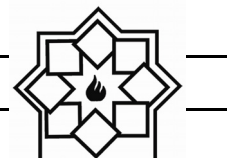
مراجع

- [1] Peter, W. Lee, and Asm International Handbook Committee. "ASM Handbook: Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications." (1998).
- [2] Youssef, K. M., R. O. Scattergood, K. L. Murty, and C. C. Koch. "Nanocrystalline

۴- نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده از این پژوهش را می‌توان به صورت زیر بیان نمود:

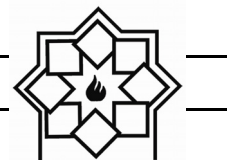
- کامپوزیت $Al_5083-5\%B_4C$ تهیه شده به روش آسیاب مکانیکی نسبت به آلومینیوم ۵۰۸۳ درشت دانه و آسیاب نشده بیش از ۲ برابر استحکام و سختی دارد به طوری که استحکام کششی نهایی آن از ۲۰۲ به ۵۰۸ MPa و سختی آن از ۸۹ به ۳۵۰ HV می‌رسد اما انعطاف پذیری آن به شدت افت می‌نماید و درصد ازدیاد طول آن از ۱۲ به ۳/۸٪ می‌رسد.
- در اثر افزودن جزء سوم درشت دانه به کامپوزیت $Al_5083-5\%B_4C$ ، استحکام کامپوزیت کاهش ولی انعطاف پذیری افزایش می‌یابد.



- properties of nanostructured materials." *Rev. Adv. Mater. Sci* 9, no. 1 (2005): 1-16.
- [7] Yang, Hanry, Troy D. Topping, Kristopher Wehage, Lin Jiang, Enrique J. Lavernia, and Julie M. Schoenung. "Tensile behavior and strengthening mechanisms in a submicron B₄C-reinforced Al trimodal composite." *Materials Science and Engineering: A* 616 (2014): 35-43.
- [8] Ahn, Byungmin. Deformation behavior and microstructural evolution of nanocrystalline aluminum alloys and composites. University of Southern California, 2008.
- [9] Topping, Troy D., Byungmin Ahn, Ying Li, Steven R. Nutt, and Enrique J. Lavernia. "Influence of process parameters on the mechanical behavior of an ultrafine-grained Al alloy." *Metallurgical and Materials Transactions A* 43, no. 2 (2012): 505-519.
- [۱۰] م. اسلامی، "بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت Al5083-5%SiC تهیه شده به روش آسیاب مکانیکی و اکستروژن داغ"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۵.
- Al-Mg alloy with ultrahigh strength and good ductility." *Scripta materialia* 54, no. 2 (2006): 251-256.
- [3] Alizadeh, Ali, Alireza Abdollahi, and Mohammad Javd Radfar. "Processing, characterization, room temperature mechanical properties and fracture behavior of hot extruded multi-scale B₄C reinforced 5083 aluminum alloy based composites." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27, no. 6 (2017): 1233-1247.
- [4] Witkin, David, Bing Q. Han, and Enrique J. Lavernia. "Room-temperature mechanical behavior of cryomilled Al alloys." *Metallurgical and Materials Transactions A* 37, no. 1 (2006): 185-194.
- [5] Abdollahi, Alireza, Ali Alizadeh, and Hamid Reza Baharvandi. "Comparative studies on the microstructure and mechanical properties of bimodal and trimodal Al₂O₃ based composites." *Materials Science and Engineering: A* 608 (2014): 139-148.
- [6] Han, Bing Q., Enrique J. Lavernia, and Farghalli A. Mohamed. "Mechanical



- composites." *Engineering Fracture Mechanics* 149 (2015): 170-190.
- [17] Zhang, Zhihui, Troy Topping, Ying Li, Rustin Vogt, Yizhang Zhou, Chris Haines, Joseph Paras, Deepak Kapoor, Julie M. Schoenung, and Enrique J. Lavernia. "Mechanical behavior of ultrafine-grained Al composites reinforced with B₄C nanoparticles." *Scripta Materialia* 65, no. 8 (2011): 652-655.
- [18] Fogagnolo, J. B., F. Velasco, M. H. Robert, and J. M. Torralba. "Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders." *Materials Science and Engineering: A* 342, no. 1-2 (2003): 131-143.
- [19] Fecht, H-J. "Nanostructure formation by mechanical attrition." *Nanostructured Materials* 6, no. 1-4 (1995): 33-42.
- [20] Poirier, Dominique, Robin AL Drew, Michel L. Trudeau, and Raynald Gauvin. "Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminum nanocomposites." *Materials Science and*
- [۱۱] ع. عبداللهی، ع. علیزاده، ح.ر. بهاروندی، "بررسی تاثیر ذرات کاربید بور و زمان آسیا کاری مکانیکی بر ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت Al₂O₃-5%B₄C"، مجله‌ی علم و مهندسی سرامیک، بهار ۱۳۹۲.
- [۱۲] ع. علیزاده، "ساخت و بررسی خواص مکانیکی و سایشی نانوکامپوزیت Al-B₄C"، پایان نامه دکتری، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۱.
- [۱۳] م. باغچه سرا، ح. عبدی زاده، ح.ر. بهاروندی، "تولید کامپوزیت زمینه آلومینیومی با فاز دوم ZrO₂ به روش اختلاط مستقیم و بررسی ریزساختار آن"، فصلنامه‌ی ریخته‌گری شماره ۸۹، صص ۳۸-۳۰، بهار ۱۳۸۷.
- [14] Sajjadi, Seyed Abdolkarim, H. R. Ezatpour, and H. Beygi. "Microstructure and mechanical properties of Al-Al₂O₃ micro and nano composites fabricated by stir casting." *Materials Science and Engineering: A* 528, no. 29-30 (2011): 8765-8771.
- [۱۵] ز. رضوی حسابی، "اثر نانوذرات آلومینا بر فرآوری و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت آلومینیوم-آلومینا"، پایان نامه‌ی دکتری، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۷.
- [16] Ponnusami, Sathiskumar A., Sergio Turteltaub, and Sybrand van der Zwaag. "Cohesive-zone modelling of crack nucleation and propagation in particulate



- [26] Khan, Akhtar S., Babak Farrokh, and Laszlo Takacs. "Effect of grain refinement on mechanical properties of ball-milled bulk aluminum." *Materials Science and Engineering: A* 489, no. 1-2 (2008): 77-84.
- [21] Tang, Feng, Masuo Hagiwara, and Julie M. Schoenung. "Microstructure and tensile properties of bulk nanostructured Al-5083/SiCp composites prepared by cryomilling." *Materials Science and Engineering: A* 407, no. 1-2 (2005): 306-314.
- [22] Dieter, George Ellwood, and David J. Bacon. *Mechanical metallurgy*. Vol. 3. New York: McGraw-hill, 1986.
- [23] Prasad, VV Bhanu, B. V. R. Bhat, Y. R. Mahajan, and P. Ramakrishnan. "Effect of extrusion parameters on structure and properties of 2124 aluminum alloy matrix composites." (2001): 841-853.
- [24] Onoro, J., M. D. Salvador, and L. E. G. Cambronero. "High-temperature mechanical properties of aluminium alloys reinforced with boron carbide particles." *Materials Science and Engineering: A* 499, no. 1-2 (2009): 421-426.
- [25] Ramakrishnan, N. "An analytical study on strengthening of particulate reinforced metal matrix composites." *Acta Materialia* 44, no. 1 (1996): 69-77.
- Engineering: A 527, no. 29-30 (2010): 7605-7614.

به کارگیری موثر ارزش ویژه برند از طریق مزیت رقابتی پایدار، استراتژی بازاریابی و تصویر ذهنی شرکت (مطالعه موردی: کارخانجات کاشی و سرامیک ایران)

ارحام پولادیان^۱، فضل‌الله کاظمی^{۳*}

^۱ گروه مدیریت اجرایی، واحد علوم و تحقیقات فارس، دانشگاه آزاد اسلامی، فارس، ایران
^۲ گروه مدیریت اجرایی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران
^۳ گروه مدیریت کسب و کار، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

* kazemi@jaushiraz.ac.ir

چکیده:

این پژوهش با هدف "به کارگیری موثر ارزش ویژه برند از طریق مزیت رقابتی پایدار، استراتژی بازاریابی و تصویر ذهنی شرکت در کارخانجات کاشی و سرامیک ایران" انجام پذیرفته است. در این پژوهش برای سنجش مزیت رقابتی پایدار از پرسشنامه سالونک و همکاران (۲۰۱۴)، استراتژی بازاریابی شرکت از پرسشنامه کیم و همکاران (۲۰۱۲)، تصویر ذهنی شرکت از پرسشنامه سالیانز و پرز (۲۰۰۹)، ارزش ویژه برند از پرسشنامه آکر (۱۹۹۰) و فروش و سودآوری شرکت از پرسشنامه قرانقله و همکاران (۲۰۱۴) استفاده گردید و پرسشنامه پژوهش بین ۱۹۰ نفر نمونه از جامعه آماری که کلیه مدیران و کارشناسان فروش کارخانجات کاشی و سرامیک ایران می‌باشد، توزیع شد. روش تحقیق توصیفی از نوع همبستگی بود. جهت پاسخ به سوالات و بررسی فرضیات تحقیق با نرم افزار Smart-PLS، از روش بررسی معادلات ساختاری و تحلیل مسیر به روش حداقل مربعات جزئی (PLS) استفاده گردید. نتایج نشان می‌دهد که مزیت رقابتی پایدار شرکت بر استراتژی بازاریابی شرکت تاثیر مثبت و معنی داری دارد. نتایج همچنین تاثیر مثبت و معنی دار استراتژی بازاریابی شرکت بر تصویر ذهنی شرکت و بکارگیری ارزش ویژه برند را تایید می‌کند. نتایج تاثیر مثبت و معنی دار تصویر ذهنی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند را تایید ولی تاثیر معنی دار تصویر ذهنی شرکت بر فروش و سودآوری شرکت را تایید نمی‌کند. نتایج نشان می‌دهد که بکارگیری ارزش ویژه برند بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر مثبت و معنی داری دارد ولی مزیت رقابتی پایدار شرکت بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری ندارد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۵ مهر ۱۳۹۷
پذیرش: ۱۶ اردیبهشت ۱۳۹۸

کلید واژه:

مزیت رقابتی پایدار، استراتژی بازاریابی، تصویر ذهنی شرکت، ارزش ویژه برند

۱- مقدمه

باهوش می‌شوند تا از این طریق تجارت موفق شکل گیرد.

منابع انسانی توانا در توسعه پایدار هر موسسه‌ای نقش

مدیران موجب بروز انگیزه‌های قوی در استخدام افراد



کالاهایی را تولید کند که مشتریان آنها را با ارزشتر از کالاها و خدمات تولید شده توسط رقبا تلقی کنند [۶]. موضوع مدیریت بازاریابی موفق در صنعت کاشی و سرامیک ایران که با ذینفعان متعددی نظیر مالکان صنایع و کارخانجات، مدیران ارشد، متخصصان و کارشناسان بخش‌های بازاریابی و فروش، نمایندگی‌های فروش و نصابان کاشی و سرامیک و مصرف‌کنندگان نهایی در حال فعالیت است و شاید حلقه مفقوده موفقیت در بازارهای داخلی و بین‌المللی عدم هماهنگی و همگرایی درست سه اهرم مزیت رقابتی پایدار، استراتژی‌های بازاریابی و تصویر شرکت در ایران است. متأسفانه فضاهای ذهنی مناسبی از این اصطلاحات در این صنعت جاری نیست. بنابراین در این پژوهش به بررسی نقش بکارگیری موثر ارزش ویژه برند از طریق مزیت رقابتی پایدار، استراتژی بازاریابی و تصویر ذهنی شرکت در کارخانجات کاشی و سرامیک ایران پرداخته خواهد شد تا گام کوچکی در جهت رفع مسأله شرکت‌ها و بهبود فروش و سودآوری شرکت برداشته شود.

۲- پیش زمینه نظری

فروش، فرایند فروش از دیدگاه مشتری و از دیدگاه فروشنده قابل بررسی است. در اوایل قرن بیستم، شرکت‌ها در پی درآمد سازی بودند و به همین لحاظ هدف از فروش و تربیت فروشنده صرفاً درآمدزایی بود. با رشد بازارها و افزایش رقابت ادبیات جدیدی در مورد فروش پدید آمد. در ادبیات بازاریابی امروزی فرایند فروش از دیدگاه مشتری مورد نظر قرار می‌گیرد، لذا بایستی دیدگاه‌های مشتری را درک کرده و در جهت بهینه سازی منافع مشتری حرکت

مهمی دارند. سونیا و کالینز^۱ (۲۰۰۳) مفهومی به نام بکارگیری ارزش نشان تجاری را معرفی کردند که نشان می‌دهد چگونه اصول بازاریابی در روش‌های استخدامی مدیریت منابع انسانی بکارگرفته می‌شوند. مزیت رقابت پایدار، استراتژی بازاریابی، و تصویر شرکت از ساختارهای اصلی بازاریابی‌اند که به استفاده از ارزش نشان تجاری مربوط می‌شوند و به این طریق موجب بهبود در فروش و سودآوری شرکت می‌گردد. برند^۲ یک نماد منحصر به فرد از منابعی است که نمایانگر محصول هستند؛ مثل کیفیت، اعتبار و دیگر ویژگی‌های خاص محصول. مارک تجاری همان علامت تجاری یا قسمتی از آن است که دارای حقوق قانونی است و از حقوق انحصاری فروشنده برای استفاده از نام یا نشان تجاری حفاظت می‌کند [۱]. ارزش ویژه برند یک دارایی نامشهود^۳ است که ارزش مالی و روانی برای شرکت داشته و ارزش افزوده‌ای است که با اضافه شدن به محصولات و خدمات، در نحوه تفکر، احساس و احترام مشتری به برند، قیمت، سهم بازار و سودی که یک برند نصیب سازمان می‌کند، خود را نشان می‌دهد [۲]. از آنجا که برندها اکنون به عنوان بخشی از دارایی شرکت شناخته می‌شوند، باید بیشترین بهره برداری را از آن به عمل آورند [۳]. مزیت رقابتی پایدار^۴، استراتژی بازاریابی و تصویر شرکت از ساختارهای بازاریابی هستند که به استفاده از ارزش نشان تجاری مربوط می‌شوند [۴]. مزیت رقابتی را حفظ درآمد بالاتر از حد طبیعی تعریف می‌کنند [۵]. مزیت رقابتی عمدتاً به این معناست که بنگاه می‌تواند خدمات یا

¹ Sovina and Collins

² Brand

³ Intangible asset

⁴ Sustainable competitive advantage (SCA)



کرد. فروش فرایندی است که دارای چهار مرحله است:

- ۱- درک نیازهای مشتری.
- ۲- درک آن چیزی که مشتری "ارزش" تلقی می‌کند.
- ۳- ارائه راه حلی برای رفع این نیاز در چارچوب تعریف مشتری از "ارزش".
- ۴- جلب رضایت مشتری.

پیشبرد فروش، هرگونه فعالیت کوتاه مدت روی مصرف‌کنندگان نهایی است که باعث افزایش ارزش محسوسی برای محصول یا نام محصول شود. ارزش محسوسی که به وسیله پیشبرد فروش ایجاد می‌شود، ممکن است به صورت‌های مختلف مانند پرداخت مجانی بابت پست کردن، نمونه‌های مجانی، کم کردن قیمت و یا به ازای یک عدد خرید، یک عدد مجانی دادن، باشد. در آمریکا استفاده از کوپن‌ها، مرسوم است. منظور از پیشبرد تجاری، تحریک و تشویق مشتری، برای افزایش تقاضا است. پیشبرد فروش برای افزایش موجودی کالا در کانال‌های توزیع جهت جلب واسطه‌ها و بهبود تلاش‌های ایشان برای فروش طراحی می‌شود. پیشبرد فروش به عنوان یک ابزار ارتباطی بازاریابی، مزایای مختلفی دارد. علاوه بر ایجاد مزایای محسوس برای خریدار، ریسک خریدار را در رابطه با محصول کاهش می‌دهد. از دیدگاه شرکت، پیشبرد فروش فراهم کننده پاسخگویی بهتر به مشتری است [۷].

ارزش ویژه برند، از نظر شرکت‌ها برندها ابزاری قدرتمند و با ارزش برای حفظ حقوق و دارایی‌ها، تأثیر گذاری بر رفتار مشتریان و حجم خرید و فروش سازمان ارائه می‌کنند و در مورد درآمدهای پایدار سازمان در آینده، موجبات امنیت خاطر آنها را فراهم می‌آورند. به همین دلیل برخی شرکت‌ها،

بخش اصلی درآمدهای برند را (که اغلب اعداد و ارقام سرسام‌آوری می‌شوند) صرف ادغام یا خرید برندها می‌کنند این موضوع در اواسط دهه ۱۹۸۰ به اوج خود رسید. در آن زمان جنون ادغام و خرید برندها، سرمایه‌گذاران وال استریت (بورس آمریکا) را به شناسایی و خریداری شرکت‌های کم ارزش تر بورس سوق داد تا به این ترتیب بتوانند روی آن‌ها سرمایه گذاری نموده و یک شبه به سودهای کلان دست یابند. برندها اغلب با این ادعا که در ترازنامه ثبت نمی‌شوند و ارزش مالی ندارند در این خرید و فروش‌ها، بی ارزش و زیر قیمت خود ارزیابی می‌شدند. در اصل آنچه منجر به سودآوری کلان معاملات می‌شد، این باور پنهان در ذهن سرمایه‌گذاران بود که برندهای قدرتمند موجب دستیابی سازمان به سودآوری بیشتر و عملکرد بهتر می‌شوند و به نوبه خود ارزش بیشتری را برای سرمایه‌داران بوجود می‌آورند. امروزه دیگر با اعداد و ارقام مشخص شده است که بیشتر ارزش دارایی‌های شرکت‌ها در دارایی‌های نامشهود آنها می‌باشد که گاهی تا حدود ۷۰ درصد آن را ارزش ویژه برندها تشکیل می‌دهد [۹]. آکر ارزش ویژه برند را اینگونه تعریف می‌کند: مجموعه‌ای از دارایی‌ها و مسئولیت‌های مرتبط با برند، نام و نمادهای آن که ارزشی که بوسیله کالا یا خدمت یک سازمان به مشتریان داده می‌شود را کم یا زیاد می‌کند [۱۰]. در حالی که فارکوآر^۱ ۱۹۸۹ ارزش ویژه برند را ارزش پولی افزوده شده به محصول از طریق برند می‌داند [۱۱]. کلر (۱۹۹۸) یکی از مشخصات داشتن ارزش ویژه برند قدرتمند را وفاداری شدید به آن برند بیان می‌کند [۱۲]. ارزش ویژه برند اشاره به ارزش فوق

¹ Farquahr



افزایش سود است. همچنین به شرکت در افزایش قیمت کمک می‌کند و ممکن است روی ارتباطات بازاریابی نیز مؤثر باشد و احتمالاً تأثیر مثبتی بر روی توسعهٔ برند به سایر طبقات محصول دارا می‌باشد و هزینهٔ تبلیغات و فروش را کاهش می‌دهد. به بیان دیگر ارزش ویژهٔ بالا تمایز بیشتر، دانش برند بالاتر و واکنش بهتر مصرف‌کننده را ایجاد می‌نماید [۱۴]. راجیو و لئون^۴ نیز باور و خواسته‌های مشتری از برند در تعهد به ارزش را ارزش ویژهٔ برند معرفی کرده‌اند [۱۵]. با توجه به تمامی تعاریف مطرح شده، ارزش ویژهٔ برند نمایانگر جایگاه محصول در ذهن مشتری در بازار است. مجموعه‌ای از نظرات، تفکرات، احساسات، عواطف و تداعی‌هایی است که در ذهن مشتری تجسم می‌گردد [۱۶]. بنابراین یک برند، موقعی دارای ارزش است که بتواند رفتار مشتریانی که به آن می‌نگرند را تحت تأثیر قرار دهد، و به طور عادی، ترجیحات، گرایش‌ها و رفتار خرید برای آن برند را تکراری و روزمره نماید. به طور خلاصه، ارزش ویژهٔ برند یک مفهوم چند بعدی و پدیده‌ای پیچیده است [۸]. آکر منابع چهارگانه‌ای برای ایجاد ارزش ویژهٔ برند را اینگونه نام برده است: وفاداری به برند، آگاهی از برند، کیفیت درک شدهٔ برند و تداعی برند^۵. در ادبیات بازاریابی، معمولاً عملیاتی کردن ارزش ویژهٔ برند به دو روش صورت می‌گیرد: نخست آنهایی که ادراک^۶ مصرف‌کننده را بررسی می‌کنند، نظیر آگاهی، تداعی برند و کیفیت درک شده. دیگری آنهایی که به بررسی رفتار مصرف‌کننده مانند وفاداری به برند، تمایل به پرداخت اضافه قیمت و ... می‌پردازند [۱۱].

العاده و ذاتی یک برند دارد. ارزش ویژهٔ برند زمانی ایجاد می‌گردد که مشتریان تمایل دارند برای سطح یکسانی از کیفیت به واسطهٔ جالب بودن نام آن برند و تعلق شدید به آن، پول بیشتری پرداخت نمایند (بورت^۱، ۲۰۰۰) [۱۳]. فلدویک^۲ نیز طبقه بندی ساده‌ای از معانی گوناگون ارزش ویژهٔ برند ارائه نموده است:

- ۱- ارزش کلی برند به عنوان یک دارایی تفکیک پذیر، زمانی که فروخته می‌شود یا در ترانزنامه ثبت می‌گردد.
- ۲- میزان وابستگی مشتری به یک برند خاص.
- ۳- شرحی از تداعی‌ها و باورهایی که مشتری دربارهٔ برند دارد.

اولین تعریف، ارزیابی برند یا ارزش برند نامیده می‌شود. و معمولاً با تعریف مالی از ارزش ویژهٔ برند منطبق می‌باشد. مفهوم اندازه‌گیری سطح وابستگی مشتری به برند می‌تواند به صورت قدرت برند تعریف شود (در حقیقت با وفاداری به برند مترادف است). سومین تعریف را می‌توان تصویر برند نامید. وقتی که بازاریابان اصطلاح ارزش ویژهٔ برند را بکار می‌برند، به منظور تصویر و یا قدرت برند است [۱۱]. لازار^۳ (۱۹۹۵) ارزش ویژهٔ برند را اولویت مصرف‌کننده از یک برند در مقایسه با دیگر برندهای در یک طبقه از محصول بیان می‌نماید. ارزش ویژهٔ برند، ارزشی است که یک برند به محصول اضافه می‌نماید به طور کلی ارزش ویژهٔ برند ادراک مصرف‌کننده از تمامی مزیت و برتری است که یک برند در مقایسه با دیگر برندهای رقیب به همراه دارد. یکی از فواید ارزش ویژهٔ بالای برند توانایی کاهش هزینه‌های شرکت و

⁴ Raggio & Leon

⁵ Brand Associations

⁶ Cognition

¹ Burt

² Fled wick

³ Lassar



تصویر برند، تصویر برند پدیده ساده ادراک است که تحت تأثیر فعالیت‌های شرکت قرار می‌گیرد. کلر^۱، تصویر برند را ادراک مصرف کننده در مورد برند می‌داند که توسط تداعیات برند موجود در حافظه، بازتاب می‌یابد [۱۷]. تصویر برند ادراک مشتری از کیفیتی است که با نام برند در هم آمیخته است [۱۸]. تصویر برند، تصویر ذهنی مصرف کننده از تمام مجموعه برند است که توسط شرکت ایجاد شده است. مشتری، تصویری را از ترکیب تمام علائم ارسالی توسط برند شامل نام، علائم ظاهری، محصولات، تبلیغات، پیام‌ها و اطلاعیه‌های رسمی و غیره، در ذهن خود شکل می‌دهد (هاگ و همکاران)^۲ [۱۹]. ایشاک^۳ در بررسی‌های خود اثر مثبت تصویر برند بر وفاداری مشتری را تایید نمود [۱۹]. کرتو و برودی^۴ نیز در سال ۲۰۰۷ مدلی را برای وفاداری مشتری ارائه نمودند که در آن مدل یکی از متغیرهای اثرگذار بر وفاداری مشتری را تصویر برند معرفی کردند [۱۹]. بسیاری از تحقیقات دیگر نیز این موضوع را تایید کرده‌اند (زینس)^۵، ۲۰۰۱ [۲۲]؛ پارک و همکاران^۶، ۲۰۰۴ [۲۳]؛ لین و همکاران^۷، ۲۰۱۵ [۲۴]. همچنین نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که تصویر مثبت برند، ریسک ادراک شده مصرف کننده در مورد برند را کاهش داده، سطح رضایت و وفاداری مصرف کننده را افزایش می‌دهد (هاگ و همکاران، ۲۰۰۰) [۱۹]. به‌طور کلی رضایت مشتری را میتوان فرایندی قضاوتی، شناختی و احساس مثبت مشتری

نسبت برند دانست. همچنین، هویت برند نقش به‌سزایی در رضایت مشتریان دارد (هی و همکاران، ۲۰۱۱) [۲۵]. هر قدر برند متمایزتر و معتبرتر باشد، از نظر مشتریان قوی‌تر و جذاب‌تر خواهد بود (بهاتاچاریا و سن)^۸، ۲۰۰۳ [۲۶]. یک برند با هویت قوی، مکان امنی برای مشتریان است؛ زیرا به کاهش عدم اطمینان و ریسک خرید و مصرف یک محصول برای آنها منجر میشود.

استراتژی بازاریابی، عبارت است از تعیین بازارهای هدف خاص برای یک خانواده محصول یا یک محصول خاص، سپس، شرکت‌ها از طریق یک طراحی و اجرای برنامه مناسب عناصر آمیخته بازاریابی (اساساً چهار آمیخته محصول، قیمت، مکان و پیشبرد) طبق نیازها و خواسته‌های مشتریان بالقوه در آن بازار هدف، به دنبال کسب مزیت رقابتی و ایجاد هم‌افزایی می‌باشند [۲۸]. با توجه به اینکه هدف این تحقیق به‌کارگیری موثر ارزش ویژه برند از طریق مزیت رقابتی پایدار، استراتژی بازاریابی و تصویر شرکت در برخی شرکت‌های کاشی و سرامیک ایران می‌باشد، از این‌رو، چارچوب کلی این پژوهش نیز در راستای تبیین موضوع فوق به‌شکلی نظام‌مند و اصولی خواهد بود. برای بررسی فرضیات این پژوهش از مدل مفهومی که در شکل ۱ آمده است، استفاده شده است. تمام مطالعات تحقیقی بر یک چهارچوب مفهومی استوار است، که متغیرهای مورد نظر و روابط میان آن‌ها را مشخص می‌کند (ادواردز و همکاران، ۱۳۷۹) [۲۹]. این چهارچوب مفهومی، الگویی است که پژوهشگر بر اساس آن درباره روابط بین عواملی که در ایجاد مسأله مهم تشخیص داده شده‌اند،

¹ Keller

² Hogg et al

³ Ishaq

⁴ Cretu & Brodie

⁵ Zins

⁶ Park et al

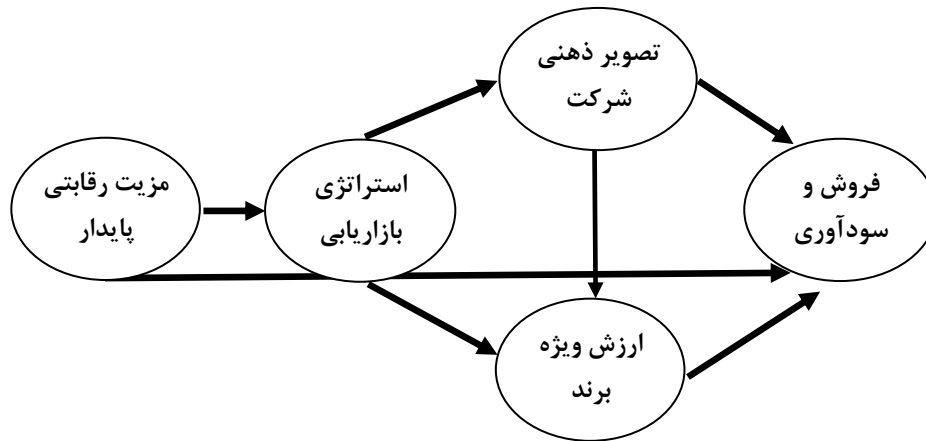
⁷ Lien et al

⁸ Bhattacharya & Sen



پیرامون مسأله نشأت گرفته باشد (خاکی، ۱۳۷۸) [30].

نظریه پردازی می کند. این نظریه می تواند ضرورتاً سخن پژوهشگر نباشد و بطور منطقی از نتایج تحقیقات قبلی



شکل ۱- مدل مفهومی تحقیق (منبع: کیم و همکاران، ۲۰۱۲)

یکی از پرکاربردترین روش ها برای محاسبه حجم نمونه آماری است. این فرمول را در رابطه زیر می بینید:

$$n = \frac{z^2 p q / d^2}{1 + (1/N) * (z^2 p q / (d^2 - 1))}$$

اگر حجم جامعه مشخص باشد خواهیم داشت:

N : حجم جامعه آماری

n : حجم نمونه

Z : مقدار متغیر نرمال واحد استاندارد، که در سطح اطمینان ۹۵ درصد برابر ۱/۹۶ می باشد.

P : مقدار نسبت صفت موجود در جامعه است. اگر در اختیار نباشد می توان آن را ۰/۵ در نظر گرفت. در این حالت مقدار واریانس به حداکثر مقدار خود می رسد.

Q : درصد افرادی که فاقد آن صفت در جامعه هستند
($q=1-p$)

d : مقدار اشتباه مجاز (سطح خطا)، محاسبه در سطح خطای ۵ درصد صورت می گیرد.

۳- روش تحقیق

روش تحقیق به کار گرفته شده در این پژوهش، روش توصیفی از نوع همبستگی است. این تحقیق از این جهت یک تحقیق توصیفی است که به توصیف جزء به جزء یک موقعیت و یا یک رشته از شرایط پرداخته است. همچنین در تحقیق همبستگی متغیرهای مستقل را شناسایی و چگونگی تأثیر آن ها را بر متغیر وابسته مورد تجزیه و تحلیل قرار می دهند.

۴- جامعه و نمونه آماری

در تحقیق حاضر برای انتخاب نمونه ها از روش نمونه گیری تصادفی ساده استفاده شده و پرسشنامه پژوهش به صورت تصادفی بین مدیران و کارشناسان فروش کارخانجات کاشی و سرامیک ایران توزیع خواهد شد. با توجه به اینکه حجم جامعه آماری محدود و برابر با ۳۶۶ نفر می باشد برای انتخاب حجم نمونه از فرمول کوکران استفاده شده است. فرمول کوکران



۵- برای سنجش متغیر فروش و سودآوری شرکت از پرسشنامه استاندارد که توسط قرانقله و همکاران^۲ (۲۰۱۴) [32] طراحی و تدوین شده است، استفاده شده است.

۶- برای اینکه اعتبار ابزار اندازه‌گیری داده‌ها از لحاظ محتوی رعایت شود تلاش شده است تا پرسش‌ها با توجه به مبنای نظری پژوهش مطرح شوند.

۷- پرسشنامه تحقیق حاضر بعد از چند بار تجدید نظر، در بین مدیران و کارشناسان فروش کارخانجات کاشی و سرامیک ایران توزیع شده است.

۷- آزمون پایایی پیش از توزیع پرسشنامه

در این تحقیق برای، سنجش پایایی پرسشنامه، با توجه به اینکه سطح اندازه‌گیری ترتیبی با ۵ رتبه می‌باشد، از ضریب آلفای کرونباخ استفاده شده است.

جدول ۱- نتایج محاسبه پایایی پرسشنامه

متغیر	مقدار آلفای کرونباخ	تعداد سوال
متغیر مستقل مزیت رقابتی پایدار	۰/۷۸	۹
متغیر استراتژی بازاریابی شرکت	۰/۸۴	۵
متغیر میانجی گر تصویر ذهنی شرکت	۰/۸۹	۷
ارزش ویژه برند	۰/۸۵	۱۰
متغیر وابسته فروش و سودآوری شرکت	۰/۸۳	۶
کل پرسشنامه	۰/۹۰	۳۷

بنابراین تعداد نمونه مورد بررسی در این پژوهش برابر با ۱۸۸ نفر می‌باشد. که تعداد ۲۲۰ پرسشنامه توزیع گردید و از میان آنها تعداد ۱۹۰ پرسشنامه مناسب برای تجزیه و تحلیل انتخاب گردید.

۵- متغیرهای پژوهش

الف: متغیر مستقل: متغیر مستقل در این تحقیق مزیت رقابتی پایدار می‌باشد.

ب: متغیرهای میانجی گر: متغیر میانجیگر در این تحقیق استراتژی بازاریابی، تصویر شرکت و ارزش ویژه برند می‌باشد.

ج: متغیر وابسته: متغیر وابسته در این تحقیق فروش و سودآوری می‌باشد.

۶- روش گردآوری اطلاعات

۱- برای سنجش مزیت رقابتی پایدار از پرسشنامه استاندارد که توسط سالونک و همکاران (۲۰۱۴) [6] طراحی و تدوین شده است، استفاده شده است.

۲- برای سنجش استراتژی بازاریابی شرکت از پرسشنامه استاندارد که توسط کیم و همکاران (۲۰۱۲) [4] طراحی و تدوین شده است، استفاده شده است.

۳- برای سنجش تصویر ذهنی شرکت از پرسشنامه استاندارد که توسط سالیناز و پرز^۱ (۲۰۰۹) [31] طراحی و تدوین شده است، استفاده شده است.

۴- برای سنجش ارزش ویژه برند از پرسشنامه استاندارد که توسط آکر (۱۹۹۰) طراحی و تدوین شده است، استفاده شده است.

² Qrunfleh et al

¹ Salinas & Pérez



۷-۱- روش تجزیه و تحلیل داده‌ها

در پژوهش حاضر برای توصیف داده‌های جمع آوری شده از انواع شاخص‌های آماری از جمله فراوانی، درصد فراوانی، انواع جدول‌ها و نمودارها استفاده می‌شود. در بخش آمار استنباطی به جهت پاسخ به سوالات و بررسی فرضیات تحقیق از روش بررسی معادلات ساختاری و تحلیل مسیر به روش حداقل مربعات جزئی (PLS) استفاده خواهد شد. در بخش آمار توصیفی از نرم افزارهای رایج آماری مانند Excel و SPSS در بخش آمار استنباطی از نرم افزار Smart-PLS استفاده شد.

پس از بیان مدل، مرحله بعد بدست آوردن تخمین پارامترهای آزاد از روی مجموعه‌ای از داده‌های مشاهده شده است. روش‌های تکراری^۱ از قبیل بیشینه درست نمایی^۲ یا حداقل مجذورها تعمیم یافته^۳ و یا روش حداقل مربعات جزئی^۴ جهت تخمین مدل مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل ۲، مدل مفهومی پژوهش در نرم افزار PLS را نشان می‌دهد. کلیه متغیرهای تحقیق به دو دسته‌ی پنهان و آشکار تبدیل می‌شوند. متغیرهای آشکار (مستطیل) یا مشاهده شده به گونه‌ای مستقیم به وسیله پژوهش‌گر اندازه‌گیری می‌شود، در حالی که متغیرهای پنهان (بیضی) یا مشاهده نشده به گونه‌ای مستقیم اندازه‌گیری نمی‌شوند، بلکه بر اساس روابط یا همبستگی‌های بین متغیرهای اندازه‌گیری شده استنباط می‌شوند. متغیرهای پنهان بیان‌گر یک‌سری سازه‌های

تئوریک هستند مانند مفاهیم انتزاعی که مستقیماً قابل مشاهده نیستند و از طریق سایر متغیرهای مشاهده شده ساخته و مشاهده می‌شوند. متغیرهای پنهان به نوبه خود به دو نوع متغیرهای درون‌زا^۵ یا جریان گیرنده^۶ و متغیرهای برون‌زا^۷ یا جریان دهنده تقسیم می‌شوند. هر متغیر در سیستم مدل معادلات ساختاری می‌تواند هم به عنوان یک متغیر درون‌زا و هم یک متغیر برون‌زا در نظر گرفته شود. متغیر درون‌زا متغیری است که از جانب سایر متغیرهای موجود در مدل تأثیر می‌پذیرد. در مقابل متغیر برون‌زا متغیری است که هیچ‌گونه تأثیری از سایر متغیرهای موجود در مدل دریافت نمی‌کند بلکه خود تأثیر می‌گذارد. در این پژوهش متغیر مزیت رقابتی پایدار متغیرهای برون‌زا، متغیرهای استراتژی بازاریابی شرکت، تصویر ذهنی شرکت و ارزش ویژه برند، متغیر درون‌زا و متغیر فروش و سودآوری هم برون‌زا و هم درون‌زا می‌باشد.

جدول ۲- تعریف شاخص‌ها در نرم افزار PLS

شاخص	تعریف در مدل
مزیت رقابتی پایدار	Sustainable Competitive Advantage (SCA)
استراتژی بازاریابی شرکت	Marketing Strategy (MS)
تصویر ذهنی شرکت	Corporate Image (CI)
ارزش ویژه برند	Employment Brand Equity (EBE)
فروش و سودآوری	Sales & Profitability (S&P)

⁵ Endogenous

⁶ Downstream

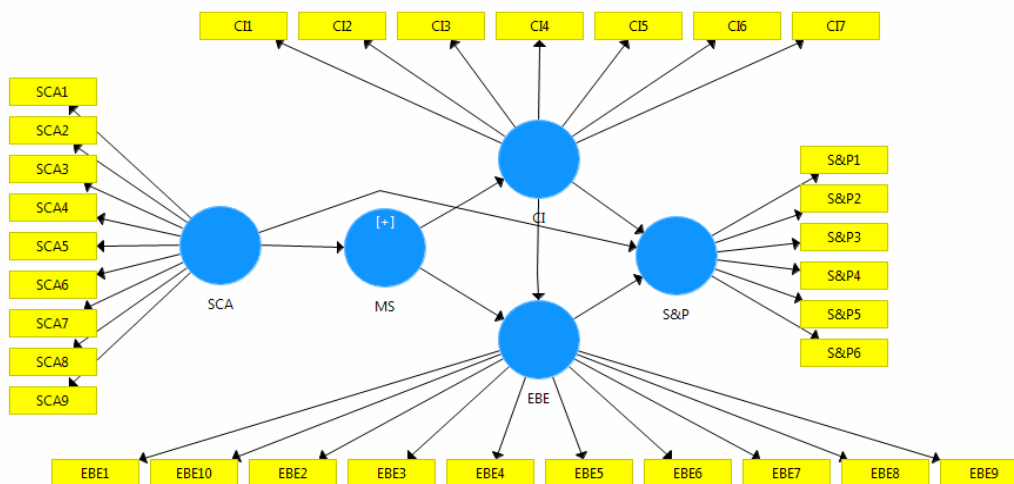
⁷ Upstream

¹ Iterative Method

² Maximum Likelihood (ML)

³ Generalized Least Squares

⁴ Partial Least Squares



شکل ۲- مدل پژوهش در نرم افزار PLS

شرکت بر استراتژی بازاریابی شرکت تاثیر معنی داری دارد (آماره t خارج از بازه منفی $1/96$ تا مثبت $1/96$ قرار گرفته است). با توجه به ضریب مسیر می‌توان گفت تاثیر مزیت رقابتی پایدار شرکت بر استراتژی بازاریابی شرکت مثبت و معنادار می‌باشد، زیرا ضریب مسیر به دست آمده مثبت می‌باشد. بنابراین میتوان انتظار داشت که با بهبود مزیت رقابتی پایدار شرکت، استراتژی بازاریابی شرکت بهبود یافته و و با کاهش مزیت رقابتی، استراتژی بازاریابی شرکت تضعیف می‌یابد.

۴-۵-۱- فرضیه اول: مزیت رقابتی پایدار شرکت بر استراتژی بازاریابی شرکت تاثیر مثبت و معنی داری دارد.

H_0 : مزیت رقابتی پایدار شرکت بر استراتژی بازاریابی شرکت تاثیر معنی داری ندارد.

H_1 : مزیت رقابتی پایدار شرکت بر استراتژی بازاریابی شرکت تاثیر معنی داری دارد.

طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t که در جدول ۳ و همچنین در نمودارهای (مدل پژوهش و ضرایب معناداری فرضیه‌ها در مدل)، مزیت رقابتی پایدار

جدول ۳- اثرات مستقیم، آماره t و نتیجه فرضیه اول پژوهش

فرضیه تحقیق	ضریب مسیر (β)	آماره t	نتیجه فرضیه محقق
مزیت رقابتی پایدار شرکت ← استراتژی بازاریابی شرکت	۰/۹۰۹	۵۱/۱۸۴	تایید می‌شود

معنی داری دارد.

طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t که در جدول ۴ و همچنین در نمودارهای (مدل پژوهش و ضرایب معناداری فرضیه‌ها در مدل)، استراتژی بازاریابی شرکت بر تصویر ذهنی شرکت تاثیر معنی داری دارد (آماره t خارج از بازه منفی $1/96$ تا

۴-۵-۲- فرضیه دوم: استراتژی بازاریابی شرکت بر تصویر ذهنی شرکت تاثیر معنی داری دارد.

H_0 : استراتژی بازاریابی شرکت بر تصویر ذهنی شرکت تاثیر معنی داری ندارد.

H_1 : استراتژی بازاریابی شرکت بر تصویر ذهنی شرکت تاثیر



می‌باشد. بنابراین با می‌توان انتظار داشت که با بهبود استراتژی بازاریابی شرکت، تصویر ذهنی شرکت بهبود یافته و با تضعیف استراتژی بازاریابی، تصویر ذهنی از شرکت کاهش می‌یابد.

مثبت ۱/۹۶ قرار گرفته است). با توجه به ضریب مسیر می‌توان گفت تاثیر استراتژی بازاریابی شرکت بر تصویر ذهنی شرکت مثبت و معنادار می‌باشد، زیرا ضریب مسیر به دست آمده مثبت

جدول ۴- اثرات مستقیم، آماره t و نتیجه فرضیه دوم پژوهش

فرضیه تحقیق	ضریب مسیر (β)	آماره t	نتیجه فرضیه محقق
استراتژی بازاریابی شرکت ← تصویر ذهنی شرکت	۰/۸۵۶	۲۲/۸۰۷	تایید می‌شود

فرضیه‌ها در مدل)، استراتژی بازاریابی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند تاثیر معنی داری دارد (آماره t خارج از بازه منفی ۱/۹۶ تا مثبت ۱/۹۶ قرار گرفته است). با توجه به ضریب مسیر می‌توان گفت تاثیر استراتژی بازاریابی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند مثبت و معنادار می‌باشد، زیرا ضریب مسیر به دست آمده مثبت می‌باشد. بنابراین با بهبود استراتژی بازاریابی شرکت، بکارگیری ارزش ویژه برند افزایش و با افت آن، بکارگیری ارزش ویژه برند کاهش می‌یابد.

۴-۵-۳- فرضیه سوم: استراتژی بازاریابی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند تاثیر معنی داری دارد.
H0: استراتژی بازاریابی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند تاثیر معنی داری ندارد.
H1: استراتژی بازاریابی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند تاثیر معنی داری دارد.
طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t که در جدول ۵ و همچنین در نمودارهای (مدل پژوهش و ضرایب معناداری

جدول ۵- اثرات مستقیم، آماره t و نتیجه فرضیه سوم پژوهش

فرضیه تحقیق	ضریب مسیر (β)	آماره t	نتیجه فرضیه محقق
استراتژی بازاریابی شرکت ← بکارگیری ارزش ویژه برند	۰/۱۹۴	۲/۵۵۴	تایید می‌شود

معناداری فرضیه‌ها در مدل)، تصویر ذهنی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند تاثیر معنی داری دارد (آماره t خارج از بازه منفی ۱/۹۶ تا مثبت ۱/۹۶ قرار گرفته است). با توجه به ضریب مسیر می‌توان گفت تاثیر تصویر ذهنی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند مثبت و معنادار می‌باشد، زیرا ضریب مسیر به دست آمده مثبت می‌باشد. بنابراین با بهبود تصویر ذهنی شرکت، بکارگیری ارزش ویژه برند افزایش و با افت آن، بکارگیری ارزش ویژه برند کاهش می‌یابد.

۴-۵-۴- فرضیه چهارم: تصویر ذهنی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند تاثیر معنی داری دارد.
H0: تصویر ذهنی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند تاثیر معنی داری ندارد.
H1: تصویر ذهنی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند تاثیر معنی داری دارد.
طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t که در جدول ۶ و همچنین در نمودارهای (مدل پژوهش و ضرایب



جدول ۶- اثرات مستقیم، آماره t و نتیجه فرضیه چهارم پژوهش

فرضیه تحقیق	ضریب مسیر (β)	آماره t	نتیجه فرضیه محقق
تصویر ذهنی شرکت ← بکارگیری ارزش ویژه برند	۰/۷۸۳	۱۰/۵۱۷	تایید می‌شود

جدول ۷ و همچنین در نمودارهای (مدل پژوهش و ضرایب معناداری فرضیه‌ها در مدل)، تصویر ذهنی شرکت بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری ندارد (آماره t درون بازه منفی ۱/۹۶ تا مثبت ۱/۹۶ قرار گرفته است). این بدان معناست که بهبود تصویر ذهنی شرکت می‌تواند تاثیر مستقیم و مثبتی روی فروش و سودآوری شرکت نداشته باشد.

۴-۵-۵- فرضیه پنجم: تصویر ذهنی شرکت بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری دارد.
 H0: تصویر ذهنی شرکت بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری ندارد.
 H1: تصویر ذهنی شرکت بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری دارد.
 طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t که در

جدول ۷- اثرات مستقیم، آماره t و نتیجه فرضیه پنجم پژوهش

فرضیه تحقیق	ضریب مسیر (β)	آماره t	نتیجه فرضیه محقق
تصویر ذهنی شرکت ← فروش و سودآوری شرکت	۰/۱۹۵	۱/۳۲۷	تایید نمی‌شود

فرضیه‌ها در مدل)، بکارگیری ارزش ویژه برند بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری دارد (آماره t خارج از بازه منفی ۱/۹۶ تا مثبت ۱/۹۶ قرار گرفته است). با توجه به ضریب مسیر می‌توان گفت تاثیر بکارگیری ارزش ویژه برند بر فروش و سودآوری شرکت مثبت و معنادار می‌باشد، زیرا ضریب مسیر به دست آمده مثبت می‌باشد. بنابراین با افزایش بکارگیری ارزش ویژه برند، فروش و سودآوری شرکت افزایش و با افت آن، فروش و سودآوری شرکت کاهش می‌یابد.

۴-۵-۶- فرضیه ششم: بکارگیری ارزش ویژه برند بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری دارد.
 H0: بکارگیری ارزش ویژه برند بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری ندارد.
 H1: بکارگیری ارزش ویژه برند بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری دارد.
 طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t که در جدول ۸ و همچنین در نمودارهای (مدل پژوهش و ضرایب معناداری

جدول ۸- اثرات مستقیم، آماره t و نتیجه فرضیه پنجم پژوهش

فرضیه تحقیق	ضریب مسیر (β)	آماره t	نتیجه فرضیه محقق
بکارگیری ارزش ویژه برند ← فروش و سودآوری شرکت	۰/۸۶۲	۵/۰۶۲	تایید می‌شود



جدول ۹ و همچنین در نمودارهای (مدل پژوهش و ضرایب معناداری فرضیه‌ها در مدل)، مزیت رقابتی پایدار شرکت بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری ندارد (آماره t درون بازه منفی $1/96$ تا مثبت $1/96$ قرار گرفته است). این بدان معناست که بهبود در مزیت رقابتی شرکت می‌تواند تاثیر مستقیم و مثبتی روی فروش و سودآوری شرکت نداشته باشد.

۴-۵-۷- فرضیه هفتم: مزیت رقابتی پایدار شرکت بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری دارد.
 H_0 : مزیت رقابتی پایدار شرکت بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری ندارد.
 H_1 : مزیت رقابتی پایدار شرکت بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری دارد.
 طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t که در

جدول ۹- اثرات مستقیم، آماره t و نتیجه فرضیه هفتم پژوهش

نتیجه فرضیه محقق	آماره t	ضریب مسیر (β)	فرضیه تحقیق
تایید نمی‌شود	۰/۹۲۲	-۰/۱۱۸	مزیت رقابتی پایدار شرکت ← فروش و سودآوری شرکت

۷-۲- نتایج کلی فرضیات تحقیق

در جدول ۱۰ نیز نتایج کلیه فرضیه‌های پژوهش نشان داده شده است:

جدول ۱۰- نتایج کلی فرضیات تحقیق

قبول یا رد فرضیه	معنی داری	آماره t	ضریب مسیر استاندارد شده β	فرضیه‌ها
قبول	Sig<0.05	۵۱/۱۸۴	۰/۹۰۹	مزیت رقابتی پایدار شرکت ← استراتژی بازاریابی شرکت
قبول	Sig<0.05	۲۲/۸۰۷	۰/۸۵۶	استراتژی بازاریابی شرکت ← تصویر ذهنی شرکت
قبول	Sig>0.05	۲/۵۵۴	۰/۱۹۴	استراتژی بازاریابی شرکت ← بکارگیری ارزش ویژه برند
قبول	Sig<0.05	۱۰/۵۱۷	۰/۷۸۳	تصویر ذهنی شرکت ← بکارگیری ارزش ویژه برند
رد	Sig>0.05	۱/۳۲۷	۰/۱۹۵	تصویر ذهنی شرکت ← فروش و سودآوری شرکت
قبول	Sig<0.05	۵/۰۶۲	۰/۸۶۲	بکارگیری ارزش ویژه برند ← فروش و سودآوری شرکت
رد	Sig>0.05	۰/۹۲۲	-۰/۱۱۸	مزیت رقابتی پایدار شرکت ← فروش و سودآوری شرکت



۸- فرایند تحقیق

به طور کلی موضوع این تحقیق بکارگیری موثر ارزش ویژه برند از طریق مزیت رقابتی پایدار، استراتژی بازاریابی و تصویر ذهنی شرکت در کارخانجات کاشی و سرامیک ایران است. از این رو، چهارچوب کلی فصول این تحقیق نیز در راستای تبیین موضوع فوق به شکلی نظام‌مند و اصولی بوده است. بدین نحو که در فصل اول کلیات مربوط به این تحقیق تشریح گردیده است و ضمن بیان مساله تحقیق، اهمیت و ضرورت انجام آن، اهداف و فرضیه های تحقیق، قلمرو تحقیق، جامعه آماری که کلیه مدیران و کارشناسان فروش کارخانجات کاشی و سرامیک ایران هستند، نوع یا شیوه تحقیق که با استفاده از روش توصیفی (همبستگی) انجام شده است و در نهایت تعاریف مفهومی و عملیاتی واژه‌های تحقیق مورد بررسی و کنکاش قرار گرفت. فصل دوم تحقیق از هفت بخش تشکیل گردیده است؛ ابتدا ادبیات موضوع مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت تحقیقات صورت گرفته راجع به موضوع تحقیق چه در داخل و چه در خارج از ایران، مرور شد. در فصل سوم، روش و شیوه پژوهش مورد استفاده، جامعه آماری تشریح شد. ابزار اندازه‌گیری داده‌ها شرح داده شد و مشخص شد که برای سنجش مزیت رقابتی پایدار از پرسشنامه استاندارد سالونک و همکاران (۲۰۱۴)، برای سنجش استراتژی بازاریابی شرکت از پرسشنامه استاندارد کیم و همکاران (۲۰۱۲)، برای سنجش تصویر ذهنی شرکت از پرسشنامه استاندارد سالیناز و پرز (۲۰۰۹)، برای سنجش ارزش ویژه برند از پرسشنامه استاندارد آکر (۱۹۹۰) و برای سنجش متغیر فروش و سودآوری شرکت از پرسشنامه استاندارد قرانقله و همکاران

(۲۰۱۴)، استفاده شده است. همچنین در این فصل اجزای پرسشنامه‌ها، روایی و پایایی پرسشنامه‌ها و روش‌های آماری مورد استفاده به طور کامل توضیح داده شده است. در این تحقیق از روش‌های موجود در آمار توصیفی (جدول توزیع فراوانی، میانگین، انحراف معیار، واریانس و درصد) و در بخش آمار استنباطی به جهت پاسخ به سوالات و بررسی فرضیات تحقیق از روش بررسی معادلات ساختاری و تحلیل مسیر به روش حداقل مربعات جزئی (PLS) استفاده شد. در بخش آمار توصیفی از نرم‌افزارهای رایج آماری مانند Excel و SPSS و در بخش آمار استنباطی از نرم افزار Smart-PLS استفاده گردید. در فصل چهارم، در وهله نخست، خصوصیات عمومی پاسخ دهندگان مانند جنسیت، تاهل، گروه سنی، و میزان تحصیلات مورد توجه قرار گرفت، سپس با استفاده از آزمون‌های آماری، داده‌های این تحقیق مورد تجزیه تحلیل قرار گرفته و با استفاده از آمار استنباطی، فرضیه‌های تحقیق مورد آزمون قرار گرفتند و در نهایت رد یا تایید فرضیه‌ها ارائه گردید. در این فصل نیز نتایج و دستاوردهای حاصل از آزمون‌های مذکور مورد بحث و بررسی بیشتر قرار می‌گیرد.

۸-۱- نتیجه‌گیری از فرضیات تحقیق

فرضیه اول

طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t ، در جدول و نمودارهای فصل چهارم، مزیت رقابتی پایدار شرکت بر استراتژی بازاریابی شرکت تاثیر مثبت و معنی داری دارد (آماره t خارج از بازه منفی $1/96$ تا مثبت $1/96$ قرار گرفته است). با توجه به ضریب مسیر می‌توان گفت تاثیر مزیت رقابتی پایدار شرکت بر استراتژی بازاریابی شرکت مثبت و



برند کاهش می‌یابد. بنابراین این فرضیه مورد پذیرش قرار می‌گیرد.

فرضیه چهارم

طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t ، در جدول و نمودارهای فصل چهارم، تصویر ذهنی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند تاثیر معنی داری دارد (آماره t خارج از بازه منفی $1/96$ تا مثبت $1/96$ قرار گرفته است). با توجه به ضریب مسیر می‌توان گفت تاثیر تصویر ذهنی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند مثبت و معنادار می‌باشد، زیرا ضریب مسیر به دست آمده مثبت می‌باشد. بنابراین با بهبود تصویر ذهنی شرکت، بکارگیری ارزش ویژه برند افزایش و با افت آن، بکارگیری ارزش ویژه برند کاهش می‌یابد. بنابراین این فرضیه مورد پذیرش قرار می‌گیرد.

فرضیه پنجم

طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t ، در جدول و نمودارهای فصل چهارم، تصویر ذهنی شرکت بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری ندارد (آماره t درون بازه منفی $1/96$ تا مثبت $1/96$ قرار گرفته است). بنابراین این فرضیه مورد پذیرش قرار نمی‌گیرد.

فرضیه ششم

طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t ، در جدول و نمودارهای فصل چهارم، بکارگیری ارزش ویژه برند بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری دارد (آماره t خارج از بازه منفی $1/96$ تا مثبت $1/96$ قرار گرفته است). با توجه به ضریب مسیر می‌توان گفت تاثیر بکارگیری ارزش ویژه برند بر فروش و سودآوری شرکت مثبت و معنادار می‌باشد، زیرا ضریب مسیر به دست آمده مثبت می‌باشد.

معنادار می‌باشد، زیرا ضریب مسیر به دست آمده مثبت می‌باشد. بنابراین با بهبود مزیت رقابتی پایدار شرکت، استراتژی بازاریابی شرکت را بهبود داده و با افت آن، استراتژی بازاریابی شرکت کاهش می‌یابد. بنابراین فرضیه نخست مورد پذیرش قرار می‌گیرد.

فرضیه دوم

طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t ، در جدول و نمودارهای فصل چهارم، استراتژی بازاریابی شرکت بر تصویر ذهنی شرکت تاثیر معنی داری دارد (آماره t خارج از بازه منفی $1/96$ تا مثبت $1/96$ قرار گرفته است). با توجه به ضریب مسیر به دست آمده می‌توان گفت تاثیر استراتژی بازاریابی شرکت بر تصویر ذهنی شرکت مثبت و معنادار می‌باشد، زیرا ضریب مسیر به دست آمده مثبت می‌باشد. بنابراین می‌توان انتظار داشت با بهبود استراتژی بازاریابی شرکت، تصویر ذهنی شرکت بهبود و با افت آن، تصویر ذهنی شرکت کاهش می‌یابد. بنابراین این فرضیه مورد پذیرش قرار می‌گیرد.

فرضیه سوم

طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t ، در جدول و نمودارهای فصل چهارم، استراتژی بازاریابی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند تاثیر معنی داری دارد (آماره t خارج از بازه منفی $1/96$ تا مثبت $1/96$ قرار گرفته است). با توجه به ضریب مسیر می‌توان گفت تاثیر استراتژی بازاریابی شرکت بر بکارگیری ارزش ویژه برند مثبت و معنادار می‌باشد، زیرا ضریب مسیر به دست آمده مثبت می‌باشد. بنابراین با بهبود استراتژی بازاریابی شرکت، بکارگیری ارزش ویژه برند افزایش و با افت آن، بکارگیری ارزش ویژه



استراتژی در بوجود آمدن این تصویر کمک می‌کند. همچنین تصویر ذهنی شرکت نقش موثری در بکارگیری ارزش ویژه برند و کاربرد نشان تجاری دارد.

ارزش نشان تجاری تاثیر قابل ملاحظه و زیادی در فروش و سودآوری کارخانجات کاشی و سرامیک ایران دارند. لازم به ذکر است که مزیت رقابتی پایدار شرکت و تصویر شرکت به طور مستقیم بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری ندارند و این تاثیر با توجه به نقش میانجی بکارگیری ارزش ویژه برند صورت می‌گیرد.

یافته‌های حاصل از این بررسی دلالت‌های گوناگونی در زمینه مدیریت بازاریابی و ارزش نام و نشان تجاری در صنعت کاشی و سرامیک ایران ارائه می‌کند. اول این یافته که مزیت رقابتی پایدار بر استراتژی بازاریابی تاثیرگذار است، نشان می‌دهد که شناخت، تعهد و همبستگی متقابل در ایجاد برداشت مثبت از استراتژی بازاریابی نقش بسیار مهمی دارند. لازم است که بازاریابان بر روی تقویت اجزای مزیت رقابت پایدار بیشتر متمرکز شوند تا به چنین برداشتی دست یابند. همچنین لازم است که آنها استراتژی خود را براساس فرآیندها و افرادی تقویت کنند که کمک می‌کنند تا تصویر مثبتی از شرکت ایجاد شود.

از آنجایی که تصویر موجه کارخانجات کاشی و سرامیک ایران ارزش تجاری نام کارخانجات کاشی و سرامیک ایران را افزایش می‌دهد، لازم است که مدیران، بازاریابان و کارشناسان فروش تلاش کنند تا ابعاد تصویر ملموس و غیرملموس شرکت گسترش یابد. این تلاش‌ها موجب بالاتر رفتن ارزش نام تجاری شرکت خواهد شد. و از آنجایی که ارزش نشان تجاری تاثیر مثبتی در فروش و سودآوری

بنابراین با افزایش بکارگیری ارزش ویژه برند، فروش و سودآوری شرکت افزایش و با افت آن، فروش و سودآوری شرکت کاهش می‌یابد. بنابراین این فرضیه مورد پذیرش قرار می‌گیرد.

فرضیه هفتم

طبق نتایج به دست آمده از ضریب مسیر و آماره t ، در جدول و نمودارهای فصل چهار، مزیت رقابتی پایدار شرکت بر فروش و سودآوری شرکت تاثیر معنی داری ندارد (آماره t درون بازه منفی $1/96$ تا مثبت $1/96$ قرار گرفته است). بنابراین این فرضیه مورد پذیرش قرار نمی‌گیرد.

۹- پیشنهادهای مبتنی بر نتایج تحقیق

در این پژوهش یافته‌های گوناگونی به دست آمد که همگی نشان می‌دهند چگونه مدیریت بازاریابی به ارزش ویژه برند مربوط می‌شود و از این طریق می‌تواند باعث بهبود فروش و سودآوری شرکت گردد. این یافته‌ها عبارتند از مزیت رقابتی پایدار تاثیر بسیار زیادی بر استراتژی بازاریابی دارد. مزیت رقابت پایدار نقش مهمی در ایجاد و اجرای استراتژی بازاریابی دارد. مدیران و کارشناسان فروش باید بخوبی بدانند که در کارخانجات کاشی و سرامیک ایران مزیت رقابتی زیاد، استراتژی بازاریابی بسیار قوی نیز به همراه خواهد داشت. استراتژی بازاریابی تاثیر مهمی در تصویر ذهنی کارخانجات کاشی و سرامیک ایران دارد. لذا مدیران و کارشناسان فروش باید اهمیت دارا بئدن یک استراتژی قوی بازاریابی را بخوبی درک کرده و بدانند که اگر کارخانجات کاشی و سرامیک ایران استراتژی بازاریابی مثبت داشته باشند، تصویر مثبتی در ذهن مشتری نقش خواهد بست که



فروشنده (مطالعه‌ی موردی: لوازم صوتی و تصویری). فصلنامه مدیریت بازرگانی، دانشکده مدیریت دانشگاه تهران، دوره ۲، شماره ۶، ص ۲۱-۴۰.

- [2] Kotler, P & et al., (2007), "Marketing Management", Pearson Education, PP. 256-260, ISBN: 81-317-0200-6.
- [3] Kapferer, J., (2008), "The New Strategic Brand Management", Kong Page, Philadelphia and London, PP. 9-12, ISBN: 9780749450854.
- [4] Kim, H., and et al., (2006), "The Effect of Consumer- Based Brand Equity On Firms' Financial Performance", Journal of Consumer Marketing, Vol. 20, No.4, PP. 335-351, DOI: 10.1108/07363760310483694.
- [5] Peteraf, M. (1993) The Cornerstones of Competitive Advantage: A Resource Based View. Strategic Management Journal, Vol. 14, pp. 179-191.
- [6] Saloner, Garth, Shepard, Andrea and Polodny, Joel (2001) Strategic Management. New York: Wiley.
- [7] Kotler, P., & Armstrong, G. (2010). Principles of marketing. Pearson Education.

شرکت دارد، چنین ابعدی، عملکرد شرکت را بالا می برد و فرصتهایی را برای افزایش فروش و سودآوری شرکت مهیا می‌سازد.

بنابراین به مدیران و کارشناسان فروش پیشنهاد می‌گردد که با دقت زیاد مسیرهای مزیت رقابت پایدار به استراتژی بازاریابی، از استراتژی بازاریابی به تصویر شرکت و از تصویر شرکت به ارزش نشان تجاری در زمینه بهبود فروش و سودآوری شرکت مورد بررسی قرار گیرد و در جهت افزایش فروش و سودآوری شرکت از این مسیرها تلاش نمایند، لذا بدین منظور پیشنهادهای زیر ارائه می‌گردد:

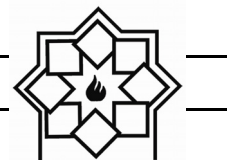
- ۱- اقدامات مستمر برای بهبود محصولات و خدمات موجود
- ۲- عرضه محصولات جدید به مشتریان به طور مستمر با داشتن کارکنان و کارگران بسیار ماهر
- ۳- بالاترین میزان تبلیغات در زمینه فروش محصولات خود
- ۴- اقدام به فروش به مشتریان از مؤثرترین کانال‌های فروش محصولات
- ۵- ارائه محصولاتی با حاشیه سود و قیمت کمتر نسبت به رقبا
- ۶- اختصاص دامنه فروش وسیع در منطقه
- ۷- حفظ یا گسترش سرمایه گذاری و تبیین شعار تجاری اعتماد آفرین و تلاش در جهت حفظ مشتریان فعلی
- ۸- تقویت و تمرکز بر بازارهای صادراتی به عنوان یک استراتژی بازاریابی و به منظور بهبود تصویر ذهنی

مراجع

- [۱] تاج زاده نمین ا. تاج زاده نمین آ. مرتعی قره بلاغ ر. (۱۳۸۹). رابطه تعامل فروشندگان و مشتری با عملکرد



- [۸] رحیم نیا فریرز، سیده زهرا فاطمی، (۱۳۹۰)، بررسی نقش واسط ارزش ویژه برند مبتنی بر مشتری در تاثیر ارتباط موفق با مشتری و تصویر برند در هتل‌های ۵ ستاره مشهد، تحقیقات بازاریابی نوین، ۱(۲)، ۷۳-۹۲.
- [۹] Aaker, D. A. (1996). Measuring brand equity across products and markets. *California Management Review*, 38(3), 103.
- [۱۰] نادری، پیمان (۱۳۹۰) "بررسی رابطه بین درک ویژگی‌های برند و ایجاد وفاداری در مشتریان یا تصمیم به خرید مجدد در صنعت بیمه در ایران"، پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد واحد تهران مرکز.
- [۱۱] علوی، سید مسلم؛ نجفی سیاهرودی، ابوالقاسم ابراهیمی (۱۳۹۲) بررسی اثر مزایای برند بر رضایتمندی و وفاداری رفتاری مشتری به برند (مورد مطالعه: برند پارس خزر. نهمین کنفرانس بین‌المللی مدیریت. تهران.
- [۱۲] Burt, S. (2000), "The strategic role of retail brands in British grocery retailing", *European Journal of Marketing*, Vol.34, No.8, pp. 875-890.
- [۱۳] Gil, R. BravoE. Fraj Andre's and E. Mart'nez Salinas, (2007), "Family as a source of consumer-based brand equity", *Journal of Product & Brand Management*, Vol. 16, No. 3, pp. 188-199.
- [۱۴] محمدرضا کریمی علویچه و همکاران، درگیری ذهنی و تأثیر آن در انتخاب برند توسط مشتری، مجله اقتصادی، شماره‌های ۵ و ۶ مرداد و شهریور ۱۳۹۴، صفحات ۸۲-۶۵ (۱۳۹۴).
- [15] Aaker, David A and Kevin Lane Keller,"Consumer evaluation of brand extension", *Journal of Marketing*, Vol 54, (Jan), 1991, PP 27-40.
- [16] Huang, M. H. (2015). The influence of relationship marketing investments on customer gratitude in retailing. *Journal of Business Research*. Volume 68, Issue 6, June 2015, Pages 1318-1323.
- [17] Ishaq, M. I. (2012), "Perceived value, service quality, corporate image and customer loyalty: empirical assessment from Pakistan", *Serbian Journal of Management*, Vol. 7, PP. 25-36.
- [18] Zins, A. (2001), "Relative attitudes and commitment in customer loyalty models", *International Journal of Service Industry Management*, Vol. 12, PP. 269- 94.
- [19] Park, Y. W. and Shin, H. H. (2004). "Board composition and earnings management in Canada", *Journal of Corporate Finance*, Vol. 10, issue. 3, pp. 431-457.



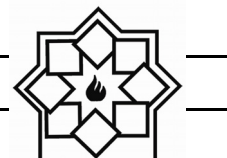
- [20] Lin, R.; Che, R., & Ting, C. (2015). Turning knowledge management into innovation in the high-tech industry. *Industrial Management & Data Systems*, 112(1), pp. 42-63.
- [21] He, D; and Teruya, J; and Shimizu, T. (2010). Sticky Selling, General and administrative Cost Behavior and its changes in Japan, available at www.ssrn.com
- [22] Bharadwaj SG, Varadarajan PR, Fahy J. Sustainable competitive advantage in service industries: a conceptual model and research propositions. *JMark* 1993;57:83–99 (Oct).
- [۲۳] اوریل سی. واکر ... [و دیگران]. استراتژی بازاریابی: با رویکردی تصمیم محور. ترجمه سید محمد اعرابی و داوود ایزدی. تهران: دفتر پژوهش‌های فرهنگی. ۱۳۸۳.
- [24] Edwards, M. et al. (2000). NGOs in a global future: Marrying local delivery to worldwide advantage. NGOs Conference.
- [۲۵] خاکی غلامرضا، ۱۳۷۸، روش تحقیق با رویکردی به پایان‌نامه نویسی، تهران: مرکز تحقیقات علمی کشور
- [26] Salinas, E. M. and Perez, J. M. P. (2009). Modeling the brand extensions influence on brand image. *Journal of Business Research*, 62(1), 50-60.

واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

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

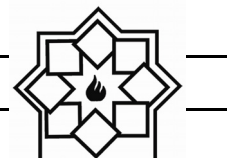
^۱ مترادف



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



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



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

راهنمای تهیه مقاله

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

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

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

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

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

www.persianacademy.ir

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

(شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

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

۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

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

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

مثال:

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

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

- مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

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

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

ضمن تشکر از انتخاب این نشریه خواهشمند است با رعایت نکات ذکر شده همراه با مقاله "فرم تمهیدنامه" که در سایت نشریه قابل دسترسی است توسط همه نویسندگان مقاله تکمیل و امضا گردیده و به سایت نشریه (www.ijcse.ir) ارسال گردد.

مقالات به ترتیب دریافت در هیات تحریریه نشریه مورد داوری و ارزیابی قرار می‌گیرند.

هیات تحریریه نشریه تلاش دارد تا با بررسی دقیق علمی و در کوتاه‌ترین زمان نسبت به بررسی مقالات ارسالی اقدام نماید.

Effective Employment Brand Equity through Sustainable Competitive Advantage, Marketing Strategy, and Corporate Image in Ceramic Tile Factories in Iran

Arham Pooladian¹, Fazlollah Kazemi^{2*}

¹ Department of Executive Management, Fars Science and Research branch, Islamic Azad University, Fars, Iran

² Department of MBA, Shiraz branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

* kazemi@iaushiraz.ac.ir

Abstract: This research was aimed with the aim of "Effective employment brand equity through sustainable competitive advantage, marketing strategy, and corporate image in ceramic tile factories in Iran". In this research, the Salomon et al. (2014) questionnaire, marketing strategy of the company from Kim et al. (2012), the company's image from Salinas & Peres (2009), brand equity questionnaire from Aker (1990) And sales and profitability of the company from the Quranfleh et al. (2014) questionnaire were used and a questionnaire was distributed among 190 individuals from the sample population of all the managers and experts selling tile and ceramic factories in Iran. The research method was descriptive correlational. Structural equation analysis and path analysis using partial least squares (PLS) were used to answer the questions and to investigate the research hypotheses with Smart-PLS software. The results show that the firm's competitive advantage to the company's marketing strategy has a positive and significant effect. The results also confirm the positive and significant impact of the company's marketing strategy on the company's image and the use of brand equity. The results confirm the positive and significant impact of the company's image on the use of brand equity, but does not confirm the significant impact of the company's image on sales and profitability of the company. The results show that the use of brand equity has a positive and significant effect on sales and profitability of the company, but the firm's competitive advantage on sales and profitability of the company has no significant effect.

Keywords: Sustainable competitive advantage, marketing strategy, corporate image, brand equity.

Study on the Strengthening Mechanisms and Failure Modes of the Ultra-Fine Grained Tri-Modal Al5083-5%B₄C-Al2024 and Al5083-5%B₄C-Al5083 Composites

Matin Saesi¹, Ali Alizadeh^{1*}, Alireza Abdollahi², Naser Ehsani³

¹ Composites research center-Malek Ashtar university of technology-Tehran-Iran

² Metallic materials research center- Malek Ashtar university of technology-Tehran-Iran

³ Faculty of materials and manufacturing processes, Malek ashtar university of technology, Tehran, Iran

* A_Alizadeh@mut.ac.ir

Abstract: In this paper, the influence of Al2024 and Al5083 aluminum alloy coarse grains on mechanical properties and fracture mechanism of Al5083-B₄C tri-modal composite has been discussed. Al5083 alloy powders with 5 wt. % of boron carbide were milled for 36 hours and 25 and 50 wt. % of coarse grain (CG) Al2024 and Al5083 powders were added to the milled powders and then hot press under argon atmosphere and hot extrusion were done. Comparing results revealed that adding Al2024 coarse-grains has led to a good ductility but at the same time, it has decreased the strength up to 30% compared to Al-5%B₄C composite. In this case, adding 25 wt. % of Al2024 CG led to a decrease in strength from 508 to 379 MPa but elongation reached to 4%. Furthermore, in samples containing Al2024 CG strength drop was less compared to samples containing Al5083 CG. Comparing fracture surfaces of tri-modal composites revealed that by adding Al2024 CG, fracture mechanism changed and interface debonding occurred. The UFG/CG interface seemed to have a critical role in determining the failure mechanism.

Keywords: tri-modal composite, mechanical milling, hot extrusion, boron carbide, aluminum.

Voltage Increase of Aqueous Lithium-ion Batteries by Li-ion Conducting $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ Glass-Ceramic

Mohammad Illbeigi¹, Mahdi Kazazi^{2*}, Alireza Fazlali¹

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran

² Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

* m_kazazi@malayeru.ac.ir

Abstract: In this research, a lithium ion conducting lithium aluminum germanium phosphate (LAGP) glass-ceramic with a formula of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ was synthesized by melt-quenching method and subsequent crystallization at 850°C for 8 h. The prepared glass-ceramic was characterized using X-ray diffraction analysis (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The XRD patterns exhibited the existence of $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ as the dominant phase with a little impurity phase of GeO_2 . SEM images revealed the presence of large cubic LAGP grains. Also, the prepared glass-ceramic was used as protective membrane in aqueous lithium ion batteries for their voltage increase. The prepared batteries with graphite as anode, LiMn_2O_4 as cathode and saturated aqueous solution of lithium nitrate as the electrolyte with assistance of protective membrane exhibited discharge voltage of 3.64 V and discharge capacity of 117 mAh g⁻¹, which are comparable with those in organic-based lithium ion batteries.

Keywords: Lithium aluminum germanium phosphate glass-ceramic, aqueous Li-ion batteries, graphite, LiNO_3 electrolyte.

Investigation of the Effect of DMOAP with Dimethyl Octadecyl Aminopropyl Group on TMOS Wettability Properties

Hamidraza Ahmadi 1, Homeira Jamali 2, Ali Nemati 3

1 Department of Materials Engineering, College of Technology and Engineering, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran.

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

3 Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

* ahmadi@iau-saveh.ac.ir

Abstract: In this study, organic-mineral hybrid silica coating was prepared by sol-gel process, in order to investigate the effect of Dimethyl octadecyl amin propyl group on TMOS wettability. The sol solutions were prepared at room temperature by hydrolysis and condensation of tetra methoxysilane (TMOS) diluted in methanol as solvent and in the presence of acetic acid as a catalyst and dimethylacetaldehyde (3- (trimetoxylsilyl) propyl) ammonium chloride (DMOAP) as a surface modifying. The glass substrates were dipped vertically in the transparent silica sol and withdrawn with the speed of 5 mm/s. The DMOAP / TMOS molar ratio was varied in the range from 0 to 2 to investigate the effect of Dimethyl octadecyl amin propyl group. In these conditions, TMOS: MeOH: H₂O: CH₃COOH molar ratio was fixed at 1: 15: 4: 2, respectively. The morphology of the prepared layers and surface chemical modification of the TMOS were carried out by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), atomic force microscopy (AFM), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and simulated thermal analysis (STA), respectively. The study of physical properties was performed by measuring the contact angle of a drop of water (CA) and UV-Vis spectroscopy. The results showed that with the increase of DMOAP, the TMOS wettability increased, which probably related to the optimal availability of active sites at the silica coating surface.

Keywords: Wettability, TMOS, DMOAP, Organic - mineral hybrids

Investigation of the Electrical Properties and Corrosion Resistance of TiN Coating Deposited by Reactive Sputtering on the Titanium Bipolar Plate, Used in Polymeric Fuel Cell

Majid Mohammadi*, Mahdi Goodarzi, Reza Taherian

Faculty of Chemical and Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

* majid.mohammadi@shahroodut.ac.ir

Abstract: The effect of titanium nitride film on the properties of titanium bipolar plates used in polymeric fuel cell was investigated in this research. TiN coatings was deposited on the Ti-grade 1 substrate by using DC-sputtering method. Pure titanium was used as target and coating deposition was done in argon and nitrogen atmosphere. Different TiN thickness was developed by changing sputtering time. The interfacial contact resistance (ICR) between coated titanium plates and gas diffusion layer was determined by contact testing method. The electrochemical corrosion behavior of the titanium and coated samples was monitored by potentiodynamic polarization technique in 0.5 M H₂SO₄ at 70°C. Phase identification, morphology, and microstructure of coatings were investigated by grazing incident XRD (GIXRD) and FE-SEM. The results show that TiN was developed on the Ti-plate as a major phase after coating process. Minimum value of ICR was 33 mΩ.cm² for 0.6 μm TiN thickness which indicates that oxide layer does not form on the TiN surface. Tafel curves show that corrosion potential was promoted from -0.214 V to -0.102 V and corrosion current density decrease from 6.29 μA/cm² to 1.83 μA/cm² by increasing TiN thickness.

Keywords: Fuel cell, Bipolar plates, Sputtering, Titanium nitride coating, ICR.

The Effect of Thickness Parameter and Fluorine Dopant on Photocatalytic Performance of TiO₂ thin Films

Parya Sheikh, Farhad Golestanifard*, Saeed Rastegari

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

* f.golestanifard@gmail.com

Abstract: In this study, Pure and doped titania sols with Fluorine (F/Ti:0.06) dopant, were prepared by sol-gel method and Ammonium Fluoride(NH₄F) as the precursor. They were deposited on glass substrates (soda lime) in a certain(optimum) nanometric thickness by the dip coating method. Coated samples were dried and calcined under the specific rate. Phase composition and optical properties of coatings were characterized using X-ray diffraction analysis (XRD) and Diffuse Reflection Spectroscopy (DRS). The thickness and microstructure of coatings were studied using Scanning Electron Microscopy (FESEM) and the photocatalytic activity of the coatings was measured through their ability to degrade methylene blue and rhodamine B solution under UV and visible radiation. The results showed that the optimum thickness for Titania coatings was 308 nanometers. Moreover, F-doped titania samples degraded methylene blue 56% more than pure titania after 2 hours and exhibited better photocatalytic performance under UV radiation. This enhancement was due to reduction in particle size and formation of more homogeneous microstructures by using Fluorine as a dopant . However, after doping fluorine dopants, there was no significant variation in TiO₂ bandgap energy.

Keywords: Titania, Sol-gel, photocatalytic, Fluorine, Visible radiation, UV.

Effect of Graphene Oxide Nanoparticles Addition on Mechanical and Biological Properties of Calcium Phosphate Cement

Negar Nasrollahi¹, Seyedeh Sara Shafiei^{2*}, Reza Kalantarinejad³, Abass Jamshidizad¹

¹ MSc in Molecular biology, National Institute of Genetic Engineering and Biotechnology, Tehran, Iran

² PhD in Biomaterials, National Institute of Genetic Engineering and Biotechnology, Tehran, Iran

³ PhD in Nanobiosensing, Shezan Research center, Iran

⁴ MSc in Molecular biology, National Institute of Genetic Engineering and Biotechnology, Tehran, Iran

* shafiei@nigeb.ac.ir

Abstract: In the present study, we have evaluated the effects of graphene oxide (GO) addition on the physical-mechanical-biological properties of calcium phosphate cement (CPC). The in vitro cellular responses of MG63 and in vivo tissue responses after the implantation of CPC/GO in parietal bone defects of wistar rats were also investigated.

The brushite calcium phosphate cements were prepared by mixing β -tricalcium phosphate [β -TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] and monocalcium phosphate monohydrate [MCPM, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]. Inclusion of GO at the concentration of 0, 0.5, 2 and 5 wt% resulted in marginal decrease in setting time and significantly enhanced the compressive strength. New Ca-deficient apatite layer was deposited on the composite surface after immersing in SBF for 7 and 14 days. Field emission scanning electron microscope (FESEM) images indicated that GO incorporated brushite cement facilitates cell adhesion. In addition, alkaline phosphatase (ALP) activity of cells was improved compared with the pure CPC. Histological evaluation analysis showed that CPC/GO enhanced the efficiency of new bone formation in comparison with CPC.

We concluded that CPC/GO can overcome the flaws of previously developed natural CPCs and be potential candidates as bone cements for clinical application of bone repair and regeneration.

Keywords: calcium phosphate cement, graphene oxide, osteogenesis.

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. 4, 2019

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