



نشریه علمی  
(علمی - پژوهشی)

دوره هفتم شماره ۱ بهار ۱۳۹۸

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](http://www.ijcse.ir)

پست الکترونیکی: [Info@ijcse.ir](mailto:Info@ijcse.ir)

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

### گروه مشاوران:

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

### داوران این شماره:

- ◀ دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی قزوین
- ◀ دکتر جعفر جوادپور - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر هودسا مجیدیان - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر مهدی قهاری - پژوهشگاه رنگ
- ◀ مهندس فاطمه حسین‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مسعود هاشمی نیاسری - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر علی‌رضا آقایی - پژوهشگاه مواد و انرژی

## فهرست مقالات

- ۱ بررسی مکانیسم تشکیل کوردیریت از نانوذرات سیلیس - کلرید منیزیم - آلومینای اکتیو  
احمدرضا عباسیان، صفورا پاکدامن تهرانی، فریده طباطبایی
- ۱۳ بررسی تاثیر اصلاح سطحی بر خواص زیستی دی فازیک کلسیم فسفات (HA/ $\beta$ TCP)  
فرزاد کرمانی، عباس یوسفی، سعید کارگذار، زهرا طیرانی نجاران، سحر ملازاده بیدختی،  
محمد هادی موید
- ۲۷ ساخت نانوکامپوزیت چهارچوب آلی - فلزی بر پایه Cu / گرافن و بررسی رفتار ابرخازنی آن  
مرضیه آزادفلاح، آرمان صدقی، هادی حسینی
- ۳۷ ساخت فیلترهای کامپوزیت سرامیکی با محتوای نانوذرات تیتانیوم اکسید و کربن فعال برای  
تصفیه آب دریا  
پدرام ناصحی، مجتبی ساعی مقدم، محمد فانی خشتی
- ۵۱ افزایش تشکیل زیر کونیای تتراگونال در سینتر واکنشی آلومینا و زیرکن  
هودسا مجیدیان، لیلا نیکزاد
- ۵۹ ایجاد پوشش سرامیکی  $ZrO_2$  به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی و مطالعه تاثیر فازهای  
مونوکلینیک / تتراگونال بر مقاومت خوردگی پوشش  
علی عیوضزاده، چنگیز دهقانان، هادی عادل خانی
- ۷۳ ساخت و بررسی خواص رنگی و فیزیکی رنگدانه سرامیکی سیلیکات - تیتانات کبالت به روش  
سل-ژل  
محیا زائرالحسینی، محمد خواجه مهریزی، محسن خواجه امینیان





## بررسی مکانیسم تشکیل کوردیریت از نانوذرات سیلیس - کلرید منیزیم - آلومینای اکتیو

احمد رضا عباسیان<sup>۱\*</sup>، صفورا پاکدامن تهرانی<sup>۲</sup>، فریده طباطبایی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه سیستان و بلوچستان،

<sup>۲</sup> گروه مهندسی مواد، موسسه آموزش عالی نقش جهان، اصفهان

\* [abbasian@eng.usb.ac.ir](mailto:abbasian@eng.usb.ac.ir)

### چکیده:

سرامیک‌های کوردیریتی به علت داشتن ضریب انبساط حرارتی کم، مقاومت شیمیایی زیاد در برابر خوردگی و مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی کاربردهای زیادی در ابزار کوره و لوازم مصرفی در دمای بالا دارد. هدف پژوهش حاضر سنتز کوردیریت با استفاده از نانوذرات سیلیس، کلرید منیزیم و آلومینای اکتیو است. سنتز به روش حالت جامد انجام می‌گردد. مکانیسم تشکیل کوردیریت با استفاده از آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA) همراه با آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ریزساختار پودرهای سنتز شده در دماهای مختلف بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که مکانیسم تشکیل کوردیریت از مواد اولیه ذکر شده با مکانیسم‌هایی که تاکنون برای تشکیل کوردیریت با استفاده از مواد اولیه دیگر گزارش شده، متفاوت است. واکنش‌های احتمالی در مسیر تشکیل کوردیریت در دماهای مختلف پیشنهاد داده شده است. دمای تشکیل کوردیریت از مواد اولیه نانوذرات سیلیس، کلرید منیزیم و آلومینای اکتیو  $1330^{\circ}\text{C}$  تعیین شد. کوردیریت سنتز شده به صورت خالص نبوده و با ناخالصی‌های آلومینا، کریستوبالیت، اسپینل و فورستریت همراه است.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۵ تیر ۱۳۹۸

### کلید واژه:

کوردیریت، نانوذرات سیلیس، کلرید منیزیم، آنستاتیت، فورستریت، STA

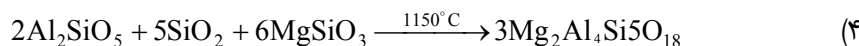
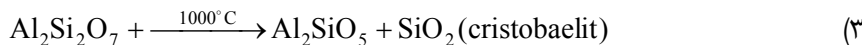
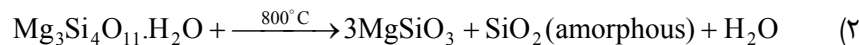
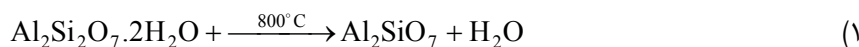
### ۱- مقدمه

برابر شوک حرارتی کاربردهای زیادی دارند [۱-۳]. ابزار کوره و لوازم مصرفی در دمای بالا [۲، ۴]، فیلتر گاز داغ و مذاب فلزات [۲]، چینی‌های الکتریکی [۴]، پایه کاتالیست‌های لانه زنبوری آگزوز خودرو [۱]، فیلتر موتورهای دیزلی [۵، ۶] قطعات پیچیده مشعل‌های گاز [۲]، مبدل حرارتی موتور توربین‌های گازی [۴]، مبدل کاتالیستی [۴، ۵]، پوشش‌های دیرگداز [۷] و بستر مدارهای مجتمع [۸]

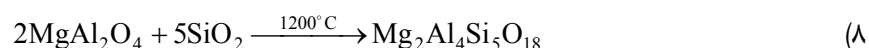
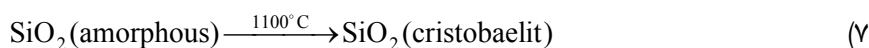
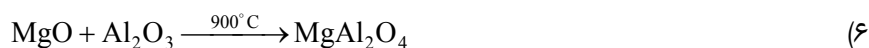
کوردیریت با ترکیب شیمیایی  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  یکی از مهم‌ترین فازهای سیستم سه‌تایی  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  است [۱]. سرامیک‌های کوردیریتی به علت داشتن ضریب انبساط حرارتی کم، دیرگدازی و مقاومت شیمیایی بالا در برابر خوردگی، ضریب دی‌الکتریک پایین و مقاومت عالی در



کوردیریت را مطابق با انجام واکنش‌های (۱) تا (۴) گزارش نمودند. طبق واکنش (۱) کائولن در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  به متاکائولن تبدیل می‌شود. به‌طور هم‌زمان تالک نیز طبق واکنش (۲) به انستاتیت و سیلیس آمورف تجزیه می‌شود. با افزایش دما به  $1000^{\circ}\text{C}$  متاکائولن به فاز مولایت و سیلیس کریستالی (کریستوبالیت) استحاله می‌یابد. سیلیس آمورف نیز در این دما به کریستوبالیت تبدیل می‌شود. سرانجام در دمای  $1150^{\circ}\text{C}$  کوردیریت از واکنش بین مولایت، کریستوبالیت و انستاتیت تشکیل می‌شود. لامار و وارنر [۱۱] نیز در سال ۱۹۵۴ این مکانیسم را پیشنهاد کردند ولی دمای تشکیل کوردیریت را  $1300^{\circ}\text{C}$  گزارش نمودند. طبق گزارش‌های کرونرت [۱۰] و لامار [۱۱] و همکارانشان تشکیل کوردیریت همراه با کمی ناخالصی مولایت است.



واکنش‌های (۵) تا (۸) گزارش شده است [۱۰].



منیزیم و رزین سیلیکونی استفاده نمودند. آن‌ها گزارش نمودند اسپینل آلومینات منیزیم در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  از

[۴]، عایق‌های حرارتی [۲، ۴] کاربردهای مهم کوردیریت هستند.

به دلیل اینکه کوردیریت در طبیعت بسیار کمیاب است، به‌صورت مصنوعی سنتز می‌گردد [۸]. به‌طور کلی کوردیریت از واکنش حالت‌های جامد اکسیدهای  $\text{MgO}$ ،  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  یا مواد شامل این اکسیدها تشکیل می‌شود. دمای تشکیل کوردیریت به نوع مواد اولیه مصرفی بستگی زیادی دارد. به همین علت مکانیسم و مسیر سنتز با توجه به نوع مواد اولیه متفاوت است [۹]. بررسی مکانیسم تشکیل کوردیریت با استفاده از مواد اولیه مختلف موضوع تحقیقات زیادی است. سنتز کوردیریت در حالت‌جامد را کرونرت و همکارانش [۱۰] در سال ۱۹۵۴ با استفاده از مواد اولیه کائولن و تالک مطالعه نمودند. آن‌ها مکانیسم تشکیل

سنتز کوردیریت در حالت‌جامد با استفاده از مواد اولیه کریبات منیزیم، آلومینا و سیلیس آمورف (فیلینت) طبق

پارسینلو و همکارانش [۵] در سال ۲۰۱۳ برای سنتز کوردیریت از مواد اولیه نانوذرات آلومینا، نانوذرات اکسید



کوردیریت شروع به تشکیل شدن کرده و مقدار آن افزایش می‌یابد. این در حالی است که سافیرین و سیلیس به صورت کریستوبالیت در دماهای ۱۱۵۰ و ۱۲۰۰°C حضور دارند. سرانجام در دمای ۱۲۵۰°C کریستوبالیت و سافیرین نیز به کوردیریت تبدیل می‌شوند.

همان‌طور که ملاحظه شد بسته به نوع مواد اولیه، مکانیسم تشکیل کوردیریت شامل دمای تشکیل، فازهای میانی تشکیل شده و ترکیب محصول نهایی، متفاوت است. در پژوهش حاضر مکانیسم تشکیل کوردیریت از مواد اولیه شامل نانوذرات سیلیس، کلرید منیزیم و آلومینای اکتیو برای اولین بار مورد مطالعه قرار می‌گیرد. طبق نتایج تحقیقات گذشته، تشکیل فازهای میانی اسپینل و مولایت در تشکیل فاز نهایی کوردیریت مؤثر هستند. لذا انتظار است با کاهش دمای تشکیل این فازها بتوان کوردیریت را در دمای پایین‌تر سنتز کرد. هدف از انتخاب نانوذرات سیلیس در کنار آلومینای اکتیو این است که انتظار می‌رود استفاده از مواد با اندازه ذره کوچک بتواند سبب بهبود سینتیک انجام واکنش به دلیل مسیر نفوذ کوتاه‌تر اتم‌ها شده و در نهایت دمای تشکیل مولایت کاهش یابد. از طرف دیگر گزارش شده است که واکنش کلرید منیزیم با آلومینا می‌تواند دمای تشکیل اسپینل را به مقدار قابل توجهی حتی تا ۴۰۰°C کاهش دهد [۱۲]. در سال‌های اخیر گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از نانوذرات به‌عنوان افزودنی وجود دارد. ولی به‌عنوان ماده اولیه استفاده از نانوذرات به‌عنوان ماده اولیه محدود به سیلیس کلوئیدی (سوسپانسیون نانوذرات سیلیس) است [۱۳، ۱۴]. در کار حاضر برای اولین بار از نانوذرات سیلیس خشک که توسط یک شرکت دانش‌بنیان ایرانی

واکنش نانوذرات آلومینا و نانوذرات اکسید منیزیم تشکیل شده و تا دمای ۱۲۵۰°C پایدار است. در دمای ۱۲۵۰°C به‌طور هم‌زمان کریستوبالیت تشکیل شده و با واکنش با اسپینل به کوردیریت تبدیل می‌شود. در دمای ۱۳۵۰°C واکنش کامل شده و صرفاً کوردیریت بدون هیچ‌گونه ناخالصی دیگری تشکیل می‌شود.

بنیتو و همکارانش [۹] در سال ۲۰۱۲ برای سنتز کوردیریت از مواد اولیه کائولن و همچنین هیدروکسی کربنات منیزیم و تالک به‌طور هم‌زمان به‌عنوان منبع منیزیم استفاده نمودند. طبق مکانیسم پیشنهادی آن‌ها محصول نهایی کوردیریت همراه با اسپینل است که از طریق دو واکنش به دست می‌آید. نخست از واکنش انستاتیت با مولایت، کوردیریت و اسپینل تشکیل می‌شود. سپس از واکنش مولایت با پریکلاس (MgO)، کوردیریت و اسپینل تشکیل می‌شود ردائویی و همکارانش [۸] در سال ۲۰۱۸ برای سنتز کوردیریت از مواد اولیه کائولن و اکسید منیزیم سنتزی استفاده نمودند. طبق مکانیسم پیشنهادی آن‌ها محصول نهایی کوردیریت است. بررسی الگوهای XRD در گزارش این محققین نشان می‌دهد مقداری فاز ناخالصی سافیرین واکنش نکرده در کنار کوردیریت وجود دارد. طبق نظر آن‌ها در دمای ۹۵۰°C فازهای سافیرین و انستاتیت در کنار فاز کوارتز تشکیل می‌شود. در دمای ۱۰۰۰°C فاز انستاتیت کاملاً ناپدید شده و از مقدار فازهای سافیرین و کوارتز کاسته شده و هم‌زمان مولایت تشکیل می‌شود. با افزایش دما به ۱۱۰۰°C بر مقدار فاز مولایت افزوده شده ولی با افزایش بیشتر دما به ۱۱۵۰°C از مقدار آن به شدت کاسته و در دمای ۱۲۰۰°C ناپدید شده است. در عوض فاز



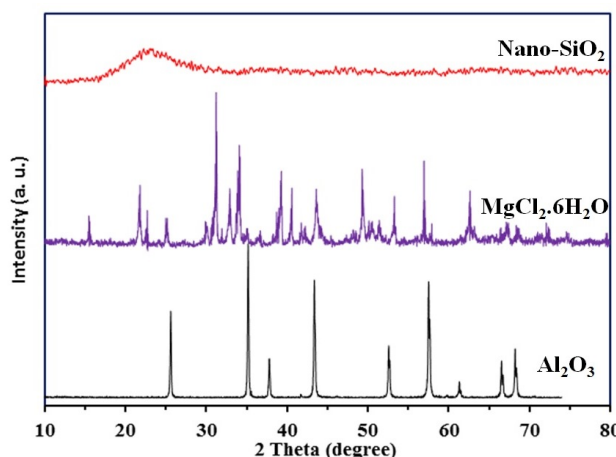
منطبق بر کارت (۱۸۶۲-۰۷۵-۰۱) تشکیل شده است. همه پیک‌های تشکیل شده برای ترکیب کلرید منیزیم منطبق بر کارت (۰۰۳-۰۱۰۰) است که نشان می‌دهد این ماده فاقد هرگونه فاز ناخالصی است. لازم به ذکر است که در الگوی XRD نانوذرات  $\text{SiO}_2$  در محدوده زوایای ۲۰ تا ۳۰ درجه، یک پیک پهن مشاهده می‌شود که نشان دهنده آمورف بودن ساختار این ماده است. همه مواد اولیه مطابق با نسبت استوکیومتری ترکیب کوردیریت ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) توسط یک همزن توربو ساخت شرکت امین آسیا فناور پارس به حجم ۲ لیتر در حالت خشک به خوبی با یکدیگر مخلوط شدند. عملیات مخلوط کردن با سرعت ۶۰ دور بر دقیقه به مدت ۲ ساعت در حالتی که حداکثر یک پنجم از حجم همزن با پودر پر بود، انجام شد. نسبت ترکیب مخلوط مواد اولیه برحسب درصد وزنی به صورت ۳۲/۹۸ درصد نانوذرات سیلیس ( $\text{nano-SiO}_2$ )، ۲۲/۳۸ درصد آلومینای فعال شده ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) و ۴۴/۶۴ درصد منیزیم کلراید شش آبه ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) است.

تولید می‌شود، استفاده شده است. همچنین استفاده از نمک ارزان قیمت کلرید منیزیم برای اولین بار گزارش می‌شود. استفاده از آلومینای اکتیو به عنوان یک ماده اولیه مناسب توسط برخی محققین گزارش شده است [۱۵].

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش از پودرهای نانوذرات سیلیس تجاری با خلوص ۹۸/۶ درصد و محدوده اندازه ذرات ۱۵-۲۰ nm تولید شرکت فدک ایران، آلومینای فعال شده با نام تجاری PFR 20 با خلوص ۹۹/۸ درصد و محدوده اندازه ذرات کوچک‌تر از ۱۰ میکرومتر با متوسط اندازه ذرات ۲/۲ میکرومتر تولید شرکت Alteo فرانسه و کلرید منیزیم شش آبه تولید شرکت مرک آلمان با کد ۱۰۵۸۳۳ به عنوان مواد اولیه استفاده شد. برای شناسایی و تایید صحت مواد اولیه از آزمون XRD استفاده شد. آنالیزهای XRD در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود آلومینای اکتیو به صورت تک فاز است و از فاز کوراندوم

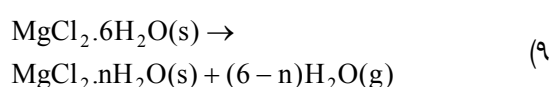


شکل ۱- آنالیز XRD از مواد اولیه شامل آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )، کلرید منیزیم ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) و نانوذرات سیلیس ( $\text{nano-SiO}_2$ ).

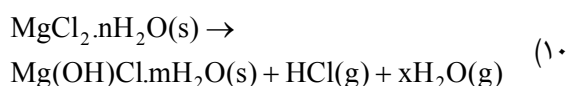


### ۳- آزمون‌های تجربی

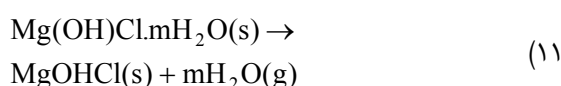
در دماهای ۱۰۵ و ۱۱۸°C و یک پیک بزرگ در دمای ۱۴۶°C مشاهده می‌شود. این سه پیک متناظر با کاهش وزن حدود ۱۹/۷ درصد در منحنی TG هستند. با توجه به مراجع [۱۶، ۱۷]، پیک‌های گرماگیر و کاهش وزن متناظر مربوط به کاهش آب ساختاری ترکیب  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  طی واکنش‌های متوالی است که مجموعاً به صورت واکنش (۹) بیان می‌شود.



چهارمین پیک مشاهده شده به صورت گرماگیر در دمای ۱۷۹°C رخ می‌دهد. این پیک متناظر با کاهش وزن حدود ۴/۷ درصد در منحنی TG است. با توجه به مراجع [۱۶، ۱۷] پیک گرماگیر مشاهده شده مربوط به تشکیل ترکیب  $Mg(OH)Cl$  طبق واکنش (۱۰) است. علت کاهش وزن، خروج  $HCl$  و بخشی از آب ساختاری به صورت گاز است.



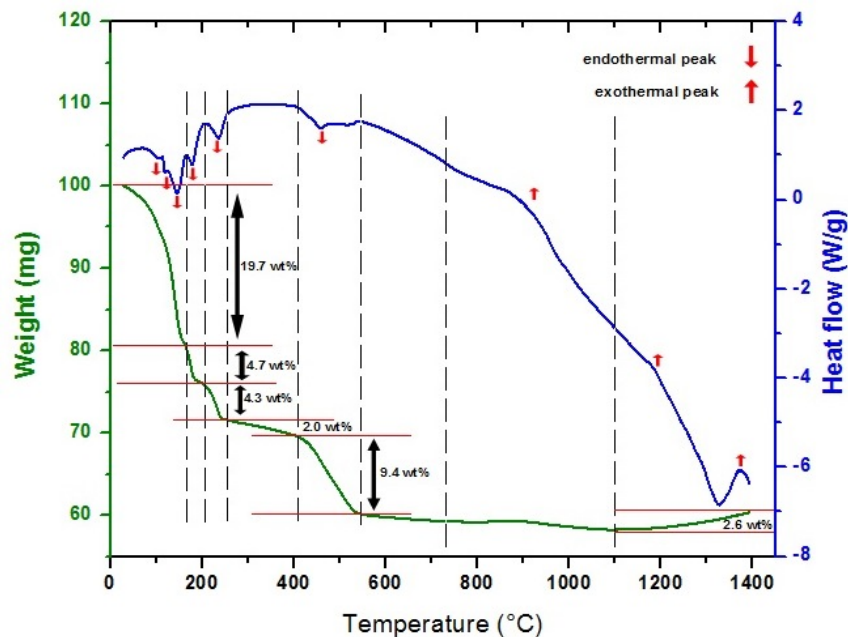
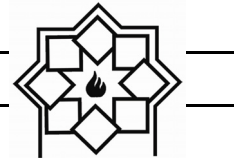
پنجمین پیک مشاهده شده به صورت گرماگیر در دمای ۲۳۷°C متناظر با کاهش وزن حدود ۴/۳ درصد در منحنی TG است. با توجه به مراجع [۱۶، ۱۸] پیک گرماگیر مشاهده شده و کاهش وزن متناظر مربوط به از دست دادن آب ساختاری ترکیب  $Mg(OH)Cl$  مطابق واکنش (۱۱) است.



جهت تعیین مکانیسم واکنش‌ها در مسیر تشکیل کوردیریت به طور هم‌زمان آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) و آنالیز توزین حرارتی (TG) توسط دستگاه TA ساخت کشور آمریکا روی مخلوط پودری اولیه انجام شد. بر اساس تغییرات حرارتی و وزنی آنالیز هم‌زمان حرارتی، مخلوط‌های پودرهای اولیه تهیه شده بدون اعمال هرگونه فشار در یک بوتله آلومینایی ریخته شده و هرکدام به مدت ۳ ساعت در دماهای مختلف شامل ۳۵۰، ۵۲۵، ۷۵۰، ۹۰۰، ۱۰۵۰، ۱۱۵۰، ۱۲۹۰، ۱۳۳۰ و ۱۳۹۰°C کلسینه شدند. پس از سرد شدن مخلوط‌های پودری در کوره خاموش، آن‌ها تحت آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) توسط دستگاه مدل D8 Advance ساخت شرکت بروکر آلمان قرار گرفتند. ریزساختار مخلوط پودرهای کلسینه شده در دماهای مختلف توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیزور تفکیک‌کننده انرژی (EDS) ساخت شرکت فناوری KYKY چین مدل EM3900M مورد مطالعه قرار گرفت.

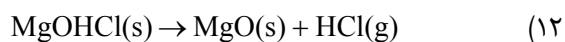
### ۴- نتایج و بحث

منحنی‌های به دست آمده از آنالیزهای هم‌زمان DTA-TG با نرخ گرمایش  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$  در اتمسفر هوا روی مخلوط پودری شامل ۳۲/۹۸ درصد وزنی نانوذرات سیلیس، ۲۲/۳۸ درصد وزنی آلومینای فعال شده و ۴۴/۶۴ درصد وزنی منیزیم کلراید شش آبه، در شکل ۲ نشان داده شده است. سه پیک گرماگیر در منحنی DTA به ترتیب شامل دو پیک کوچک

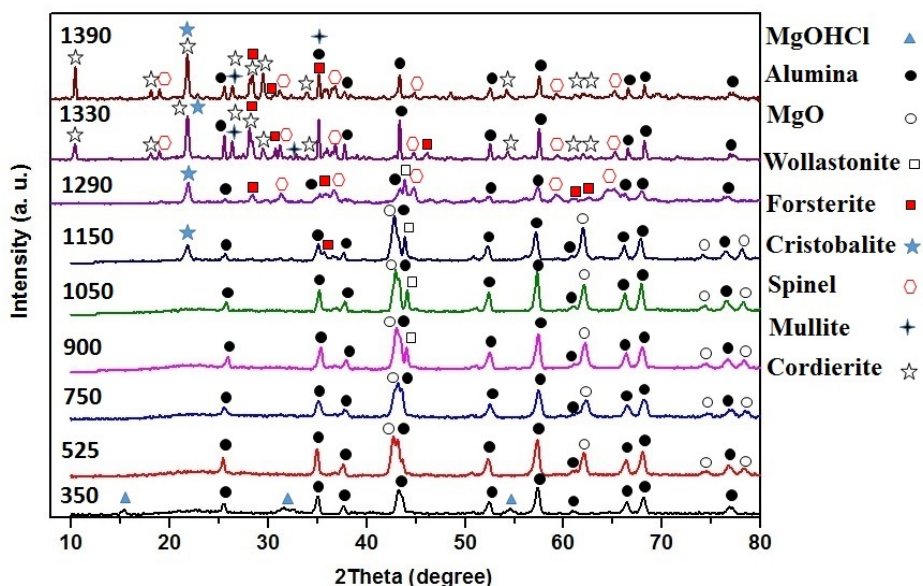


شکل ۲- آنالیزهای هم‌زمان DTA-TG با نرخ گرمایش  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  در اتمسفر هوا از مخلوط پودری شامل ۳۲/۹۸ درصد وزنی نانوذرات سیلیس، ۲۲/۳۸ درصد وزنی آلومینای فعال شده و ۴۴/۶۴ درصد وزنی منیزیم کلراید شش آب.

مشاهده نمی‌شود. در دمای  $525^\circ\text{C}$  اثری از پیک‌های  $\text{MgOHCl}$  مشاهده نمی‌شود و در کنار پیک‌های  $\text{Al}_2\text{O}_3$  که بدون تغییر مانده‌اند، پیک‌های  $\text{MgO}$  منطبق بر شماره کارت (۰۱-۰۸۹-۷۷۴۶) مشاهده می‌شود. بنابراین می‌توان گفت استحاله تشکیل  $\text{MgO}$  از  $\text{MgOHCl}$  طبق واکنش (۱۲)، علت پیک گرماگیر مشاهده شده در دمای  $457^\circ\text{C}$  است. همچنین خروج آب ساختاری باقی‌مانده از واکنش (۱۱) و خروج گاز  $\text{HCl}$  به ترتیب علت کاهش وزن دو مرحله‌ای مشاهده است. این مشاهدات با گزارش‌های مراجع [۱۸، ۱۶] همخوانی دارد.



ششمین پیک به صورت گرماگیر در دمای  $457^\circ\text{C}$  مشاهده می‌شود. این پیک متناظر با مجموع کاهش وزن به میزان ۱۱/۴ درصد در منحنی TG است که کاهش وزن طی دو مرحله به ترتیب ۲/۰ و ۹/۴ درصدی انجام می‌شود. علت پیک گرماگیر مشاهده شده در دمای  $457^\circ\text{C}$ ، استحاله تشکیل  $\text{MgO}$  از  $\text{MgOHCl}$  است. شکل ۳ آنالیز XRD مخلوط‌های اولیه که در دماهای مختلف کلسینه شده است را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در دمای  $350^\circ\text{C}$  ترکیب شامل  $\text{Al}_2\text{O}_3$  منطبق بر کارت (۰۱-۰۷۵-۱۸۶۲) و  $\text{MgOHCl}$  منطبق بر کارت (۰۱-۰۰۳-۰۱۰۰) است. لازم به ذکر است که  $\text{SiO}_2$  به دلیل آمورف بودن



شکل ۳- آنالیز XRD از مخلوط پودری شامل (۳۲/۹۸ درصد وزنی) nano-SiO<sub>2</sub> (۲۲/۳۸ درصد وزنی) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و (۴۴/۶۴ درصد وزنی) MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O که در دماهای ۳۵۰، ۵۲۵، ۷۵۰، ۹۰۰، ۱۰۵۰، ۱۱۵۰، ۱۲۹۰، ۱۳۳۰ و ۱۳۹۰°C به مدت ۳ ساعت حرارت دهی شده‌اند.

ذرات انستاتیت هستیم. تمام فازهای گزارش شده برای تصاویر SEM بر اساس آنالیز شیمیایی EDX تعیین شد. آنالیز شیمیایی مربوط به نواحی مختلف در شکل ۴، در جدول ۱ ارائه شده است.



در محدوده دمایی بین ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰°C پیک بسیار ضعیف گرمازا مشاهده می‌شود. در دمای ۱۱۵۰°C شاهد تشکیل کریستوبالیت منطبق بر کارت (۰۹۳۹-۰۷۶-۰۱) در الگوی XRD هستیم. همچنین پیک‌های ضعیفی از فورستریت منطبق بر کارت (۵۱۳۰-۰۸۹-۰۱) مشاهده می‌شود. بنابراین می‌توان گفت پیک گرمازای مشاهده شده در منحنی DSC به علت استحاله فاز سلیس آمورف به فاز کریستالی (کریستوبالیت) و همچنین تشکیل فاز فورستریت

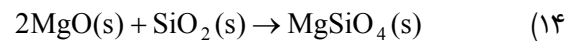
در محدوده دمایی ۱۰۰۰-۸۰۰°C یک پیک پهن گرمازا بدون تغییر وزن قابل توجهی در نمودار TG مشاهده می‌شود. طبق شکل ۳ در دمای ۷۵۰°C الگوی XRD هیچ‌گونه تغییری نسبت به دمای ۵۵۰°C نشان نمی‌دهد. درحالی‌که در الگوی XRD در دمای ۹۰۰°C شاهد تشکیل فاز انستاتیت منطبق بر کارت (۲۹۳۲-۹۰۰-۹۶) هستیم. بنابراین می‌توان گفت پیک مشاهده شده در محدوده دمایی ۸۰۰-۱۰۰۰°C مربوط به تشکیل فاز انستاتیت از طریق واکنش گرمازای (۱۳) است. در شکل ۴ الف ریزساختار مخلوط پودری کلسینه شده در دمای ۹۰۰°C نشان داده شده است. با توجه شکل ۳ در الگوی XRD نمونه کلسینه شده در دمای ۱۰۵۰°C نسبت به دمای ۹۰۰°C تغییری چندانی مشاهده نمی‌شود. ولی در تصویر SEM مربوط به پودر کلسینه شده در دمای ۱۰۵۰°C (شکل ۴ب) شاهد رشد



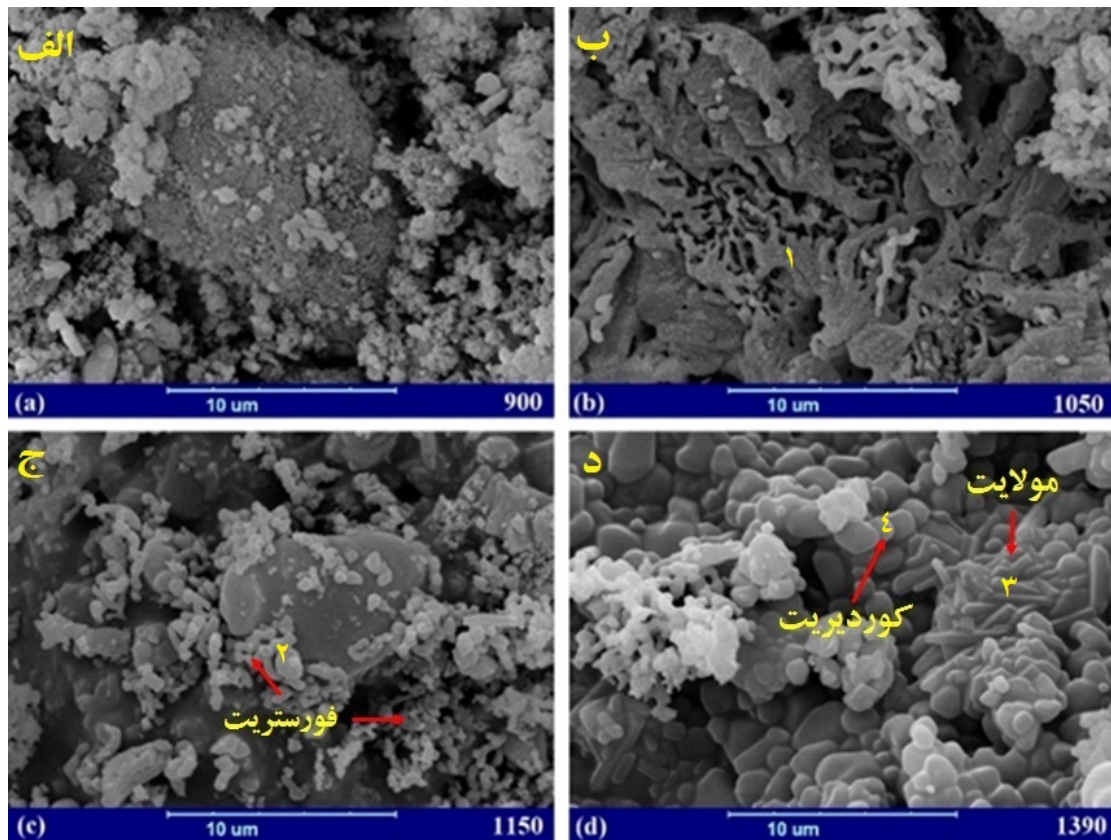


از طرف دیگر شاهد تشکیل پیک‌های مربوط به اسپینل  $MgAl_2O_4$  منطبق بر کارت شماره (۲۱۰۰-۹۰۰-۹۶) هستیم. بنابراین می‌توان گفت در محدوده دمایی  $1290^{\circ}C$ ، بخشی از  $MgO$  با بخشی از  $Al_2O_3$  موجود در ترکیب از طریق واکنش (۱۵) سبب تشکیل اسپینل  $MgAl_2O_4$  می‌شود. همچنین بخش دیگر  $MgO$  با واکنش با انستاتیت سبب افزایش تشکیل فورستریت از طریق واکنش (۱۶) می‌شود. ریزساختار مخلوط پودری کلسینه شده در دمای  $1290^{\circ}C$  در شکل ۴ د نشان داده شده است.

از طریق واکنش گرمزای (۱۴) است. ریزساختار مخلوط پودری کلسینه شده در دمای  $1150^{\circ}C$  در شکل ۴ ج نشان داده شده است. همان‌طور که می‌توان مشاهده کرد دانه‌های فورستریت با ابعاد نانومتری تشکیل شده است.



با افزایش دمای کلسیناسیون به  $1290^{\circ}C$ ، در الگوی XRD از یک‌طرف شاهد افزایش شدت نسبی پیک‌های فورستریت، کاهش شدت نسبی پیک‌های آلومینا  $Al_2O_3$  و عدم مشاهده پیک‌های مربوط به  $MgO$  و انستاتیت هستیم.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مخلوط پودری شامل (۳۲/۹۸ درصد وزنی)  $nano-SiO_2$  (۲۲/۳۸ درصد وزنی)  $Al_2O_3$  و (۴۴/۶۴ درصد وزنی)  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  که در دماهای (الف) ۹۰۰، (ب) ۱۰۵۰، (ج) ۱۱۵۰ و (د)  $1390^{\circ}C$  به مدت ۳ ساعت حرارت دهی شده است.

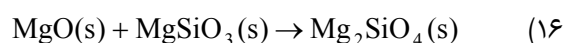
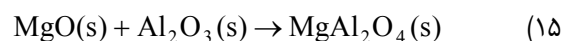




جدول ۱- آنالیز EDX از نواحی مشخص شده در شکل ۴ با شماره‌های یک تا ۴

ناحیه انتخابی	عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
۱	O	۶۳/۴۰	۷۴/۷۹
	Mg	۶/۵۱	۵/۰۵
	Si	۲۹/۵۶	۱۹/۸۷
	Al	۰/۵۳	۰/۲۹
۲	O	۵۴/۰۵	۶۵/۲۹
	Mg	۲۸/۸۷	۲۲/۹۵
	Si	۱۷/۰۸	۱۱/۷۵
	Al	-	-
۳	O	۵۶/۰۲	۶۸/۳۱
	Mg	۱/۱۶	۱/۲۶
	Si	۱۰/۲۱	۷/۰۲
	Al	۳۲/۶۱	۲۳/۴۱
۴	O	۴۸/۵	۶۱/۷۷
	Mg	۸/۳۷	۷/۰۴
	Si	۲۳/۴۶	۱۷/۰۸
	Al	۱۹/۶۷	۱۴/۱۱

به کوردیریت و کاهش شدت نسبی پیک‌های آلومینا، فورستریت و کریستوبالیت هستیم. بنابراین می‌توان پیک گرمای مشاهده شده در دمای  $1370^{\circ}\text{C}$  در منحنی آنالیز DTA که شروع آن از دمای  $1330^{\circ}\text{C}$  است را مربوط به تشکیل فازهای مولایت و کوردیریت مطابق با واکنش‌های (۱۷)، (۱۸) و (۱۹) تشخیص داد. لازم به ذکر است افزایش وزن  $2/6$  درصد وزنی در منحنی آنالیز TG در محدوده دمایی متناظر (شکل ۲) احتمالاً مربوط به جذب اکسیژن



در دمای  $1330^{\circ}\text{C}$  در الگوی XRD علاوه بر حضور پیک‌های فازهای آلومینا، فورستریت و اسپینل، شاهد تشکیل فاز کوردیریت ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) منطبق بر کارت شماره (۱۱۲۱-۰۸۴-۰۱)، همچنین فاز مولایت ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) منطبق بر کارت شماره (۱۵۶۸-۹۰۰-۹۶) هستیم. با افزایش دما به  $1390^{\circ}\text{C}$  شاهد افزایش شدت نسبی پیک‌های مربوط



- استحاله سیلیس آمورف به کریستوبالیت در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$
- تشکیل فورستریت از واکنش بین اکسید منیزیم و کریستوبالیت در دمای  $1150^{\circ}\text{C}$
- افزایش مقدار تشکیل فورستریت از طریق واکنش انستاتیت با اکسید منیزیم در دمای  $1290^{\circ}\text{C}$
- تشکیل اسپینل آلومینات منیزیم از طریق واکنش آلومینا با اکسید منیزیم در دمای  $1290^{\circ}\text{C}$
- تشکیل مولایت از طریق واکنش آلومینا با کریستوبالیت در دمای  $1330^{\circ}\text{C}$
- تشکیل کوردیریت از طریق واکنش اسپینل آلومینات منیزیم با کریستوبالیت در دمای  $1330^{\circ}\text{C}$
- تشکیل کوردیریت از طریق واکنش فورستریت با کریستوبالیت و مولایت در دمای  $1330^{\circ}\text{C}$

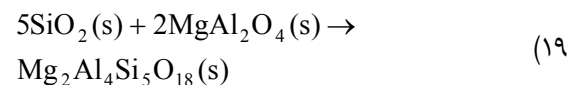
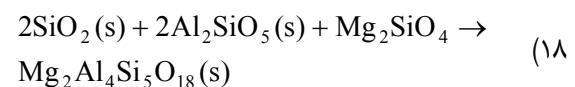
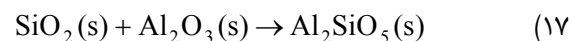
### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از شرکت پیشتاز نانو صنعت شریف برای حمایت مالی انجام شده از این پروژه قدردانی می‌گردد.

### مراجع

- [1] M. Kiani, T. Ebadzadeh, "Effect of mechanical activation and microwave sintering on crystallization and mechanical strength of cordierite nanograins", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 2342-2347, 2015.
- [2] A. Srivastava, V. Kumar Singh, V. Kumar, P. Hemanth Kumar, "Low

محیط برای تشکیل کوردیریت یا مولایت است. از یک طرف، با توجه به اینکه آنالیز حرارتی در محیط هوا انجام می‌شود، تنها دلیل منطقی برای افزایش وزن می‌تواند جذب اکسیژن باشد. از طرف دیگر با توجه به اینکه افزایش وزن مشاهده شده در آنالیز حرارتی متناظر با تشکیل کوردیریت و مولایت طبق آنالیزهای XRD است، به نظر می‌رسد در ساختار شبکه کریستالی کوردیریتی یا مولایت که در دمای پایین‌تر تشکیل می‌شود احتمالاً نقایص زیادی وجود دارد که با افزایش دمای عملیات حرارتی اکسیژن وارد شبکه کوردیریت یا مولایت می‌شود.



در شکل ۴ تصویر SEM از ریزساختار مخلوط پودری کلسینه شده در دمای  $1390^{\circ}\text{C}$  نشان داده شده است. در این تصویر می‌توان تشکیل دانه‌های کوردیریت ریزدانه به صورت هم‌محور و همچنین تشکیل دانه‌های مولایت به صورت ستونی را مشاهده نمود. ریزساختار مشاهده شده در تطبیق با نتایج آنالیز فازی شکل ۳ است.

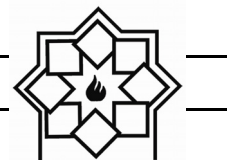
### ۵- نتیجه‌گیری

مکانیسم تشکیل کوردیریت از نانوذرات سیلیس، کلرید منیزیم و آلومینای اکتیو به صورت زیر است.

- استحاله کلرید منیزیم به اکسید منیزیم تا دمای  $460^{\circ}\text{C}$
- تشکیل انستاتیت از واکنش بین اکسید منیزیم و سیلیس آمورف در دمای  $900^{\circ}\text{C}$



- [7] Z. Aćimović-Pavlović, L. Andrić, V. Milošević, S. Milićević, "Refractory coating based on cordierite for application in new evaporate pattern casting process", *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 99-104, 2011.
- [8] D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb, "Phase formation and crystallization kinetics in cordierite ceramics prepared from kaolinite and magnesia", *Ceramics International*, Vol. 44, pp. 3649-3657, 2018.
- [9] J. M. Benito, X. Turrillas, G. J. Cuello, A.H. De Aza, S. De Aza, M.A. Rodríguez, "Cordierite synthesis. A time-resolved neutron diffraction study", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, pp. 371-379, 2012.
- [10] G. N. Zirczy, "Kinetics of cordierite formation", The Faculty of the Division of Graduate Studies and Research, Georgia Institute of Technology, 1972.
- [11] R. S. Lamar, M. F. Warner, "Reaction and Fired-Property Studies of Cordierite Compositions", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 37, pp. 602-610, 1954.
- [3] Y. Li, X. Cheng, R. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, "Effect of Excess MgO on the Properties of Cordierite Ceramic Sintered by Solid-State Method", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 12, pp. 443-450, 2015.
- [4] T. Tunç, A.Ş. Demirkiran, "The effects of mechanical activation on the sintering and microstructural properties of cordierite produced from natural zeolite", *Powder Technology*, Vol. 260, pp. 7-14, 2014.
- [5] G. Parciannello, E. Bernardo, P. Colombo, "Cordierite ceramics from silicone resins containing nano-sized oxide particle fillers", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 8893-8899, 2013.
- [6] L. Fiocco, E. Bernardo, "Novel cordierite foams from preceramic polymers and reactive oxide fillers", *Materials Letters*, Vol. 159, pp. 98-101, 2015.
- cement castable based on auto combustion processed high alumina cement and mechanochemically synthesized cordierite: Formulation and properties", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 14061-14072, 2014.



- [12] ف. محمدی، س. اطرح، م. نیلفروشان، "تاثیر افزودن کلرید منیزیم بر تشکیل نانوذرات اسپینل آلومینات منیزیم در دمای  $400^{\circ}\text{C}$ "، نانومواد، دوره ۵، شماره ۱۴، صص. ۹۹-۹۲، ۱۳۹۲.
- [13] M.G.M.U. Ismail, H. Tsunatori, Z. Nakai, "Preparation of Mullite Cordierite Composite Powders by the Sol-Gel Method: Its Characteristics and Sintering", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 73, pp. 537-543, 1990.
- [14] L. Nikzad, S. Ghofrani, H. Majidian, T. Ebadzadeh, "Microwave sintering of mullite-cordierite precursors prepared from solution combustion synthesis", Ceramics International, Vol. 41, pp. 9392-9398, 2015.
- [15] م. ملکی، ه. مجیدیان، م. ذاکری، س. بنی جمالی، "ارزیابی پارامترهای رئولوژی دوغاب‌های کوردیریتی"، مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، دوره ۶، شماره ۲۲، صص. ۱۵۸۶-۱۵۷۷، ۱۳۹۶.
- [16] Q.-Z. Huang, G.-M. Lu, J. Wang, J.-G. Yu, "Mechanism and Kinetics of Thermal Decomposition of  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ", Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 41, pp. 1059-1066, 2010.
- [17] M. Jin, Y. Sun, P. Li, J. Yu, J. Ulrich,
- "The thermal decomposition study of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ", Chemical Engineering Research and Design, Vol. 104, pp. 256-263, 2015.
- [18] Q. Huang, G. Lu, J. Wang, J. Yu, "Thermal decomposition mechanisms of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 91, pp. 159-164, 2011.

## بررسی تأثیر اصلاح سطحی بر خواص زیستی دی فازیک کلسیم فسفات (HA/ $\beta$ TCP)

فرزاد کرمانی<sup>۱</sup>، عباس یوسفی<sup>۲</sup>، سعید کارگذار<sup>۳</sup>، زهرا طیرانی نجاران<sup>۴</sup>، سحر ملازاده بیدختی<sup>۵</sup>، محمد هادی موید<sup>۶</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دپارتمان مهندسی مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

<sup>۲</sup> دکترای مهندسی مواد، موسسه تحقیقاتی پرتاووس

<sup>۳</sup> استادیار، دپارتمان علوم و فنون، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران

<sup>۴</sup> استادیار، دپارتمان فارماکودینامی و سم‌شناسی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران

<sup>۵</sup> استادیار، دپارتمان مهندسی مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

<sup>۶</sup> استاد، دپارتمان مهندسی مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

\* Mollazadeh.b@um.ac.ir

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۵ تیر ۱۳۹۸

### چکیده:

از روش گرانول سازی می‌توان به عنوان یک روش ساده و ارزان برای سنتز نانو ذرات استفاده نمود. در مطالعه‌ی پیش‌رو از روش گرانول سازی در مخلوط آب، روغن و پلیمر قطبی (پی وی ای) برای سنتز ذرات دو فاز کلسیم فسفات (هیدروکسی آپاتیت/ تری کلسیم فسفات) استفاده گردید. ذرات به دست آمده از این روش برای بررسی‌های زیستی تحت اصلاح سطحی با تترا اتیل اورتو سیلیکات (تتوس) قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز ریتویلد داده‌های XRD نشانگر تشکیل ۱۶ درصد فاز تری کلسیم فسفات در کنار هیدروکسی آپاتیت بود. نتایج BET نشانگر وجود حلقه هیستریس و متخلخل بودن ذرات با سطح ویژه ۹۳ سانتی‌متر مربع بر گرم بود. نتایج آنالیز زتا نشانگر تغییر پتانسیل سطحی ذرات از  $1 \pm 21$  به  $1 \pm 42$  در نتیجه اصلاح سطحی با ۲۵ درصد وزنی تتوس می‌باشد. نتایج تست سمیت نشان داد ذرات سنتز شده در محیط آب و روغن و همچنین اصلاح سطح شده با تتوس سمیتی برای سلول ایجاد نمی‌کند. نتایج تست آلیزارین رد نشان داد که اصلاح سطحی با تتوس باعث افزایش رسوب کلسیم و فسفر به اندازه‌ی ۲۵ درصد شده است. نتایج مدل سازی نرم‌افزاری نشانگر موفقیت روش گرانول سازی در سنتز پودرها است. مطابق نتایج روش گرانول سازی به همراه اصلاح سطح روشی مناسب و ساده برای سنتز نانو ذرات کلسیم فسفات همراه بهبود خواص زیستی می‌باشد.

### کلید واژه:

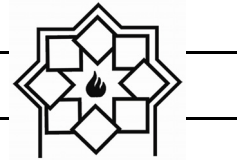
گرانول سازی، اصلاح سطحی، ذرات دوفازی کلسیم فسفات، ذرات متخلخل، تست‌های زیستی، مدل سازی

### ۱- مقدمه

مانند زمین شناسی، شیمی، زیست شناسی و پزشکی دارند.

کلسیم فسفات‌ها در پزشکی کاربردهایی نظیر جایگزینی

کلسیم فسفات‌ها کاربردهای گسترده‌ای زمینه‌های علمی



نیز به سمت این مکان ها توزیع شده رفته و روند تشکیل هیدروکسی آپاتیت در یک واکنش غیر همگن از این سایت های فعال واکنش آغاز می شود. در حقیقت این نوعی مدل الکترواستاتیک برای تشکیل هیدروکسی آپاتیت است. هیدروکسی آپاتیت با مورفولوژی سوزنی در بسترهایی به شکل استوانه تشکیل می شود. این اتفاق زمانی می افتد که بار منفی به عنوان سایت فعال برای یون های Ca عمل می کند. یون های کلسیم می توانند با گروه های فسفات داخل کپسول استوانه ای واکنش دهند و مورفولوژی استوانه ای را تشکیل دهند. اندازه استوانه ها بستگی به میزان انتشار یون های واکنش دهنده از طریق بستر پلیمری دارد. [20-22] هیدروکسی آپاتیت دارای قابلیت بالای تعویض یونی است به علت این خاصیت خواص اساسی سطح آن می تواند با استفاده از یون های از قبیل  $La^{3+}$ ،  $Sr^{2+}$ ،  $Mn^{2+}$  و دیگر یون های فلزی مورد اصلاح قرار گیرد اصلاح کننده های سطحی افزوده شده با ایجاد بار سطحی مانع آگلومره شدن ذرات می شوند. میزان پایداری ذرات در یک سوسپانسیون را می توان براساس پتانسیل زتا تعیین نمود [23].

در مطالعه پیش رو ابتدا کلسیم فسفات با روش گرانول سازی در حضور روغن آفتاب گردان خوراکی و بستر پلیمری پی وی ای و بدون حضور این بستر سنتز شده است. کلیه ی نمونه ها به کمک هیتر ۳۵ درجه و اون ۱۲۰ خشک شده و تاثیر نحوه ی خشک کردن و همچنین عملیات حرارتی در دمای ۵۵۰ درجه در ویژگی های ماده مورد بررسی قرار گرفته است. جهت بهبود خواص زیستی نمونه با تئوس مورد اصلاح سطحی قرار گرفت. جهت بررسی خواص بایو موادی

استخوان های دهان، فک، صورت، جراحی ستون فقرات و همچنین سیستم های دارورسانی به عنوان یک زمینه زیست فعال برای رساندن عامل درمانی به ناحیه مورد نظر است دارند [1-6]. اشکال مختلف کلسیم فسفات ها با توجه به نسبت مولی Ca/P تعیین می شوند. در زمینه بایو مواد هیدروکسی آپاتیت [ $HA$ ;  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ] با نسبت کلسیم به فسفر ۶۷/۱ ( $Ca/P=1.67$ ) به عنوان پایدارترین نوع کلسیم فسفات و بتا تری کلسیم فسفات [ $\beta$ -TCP;  $Ca_3(PO_4)_2$ ] با نسبت کلسیم به فسفر ۵/۱ ( $Ca/P=1.5$ ) کاربردهای بیشتری دارند [1,6-13]. نتایج تحقیقات نشان می دهد HA در بدن انسان بسیار پایدارتر از  $\beta$ -TCP است. زیست تخریب پذیری کامل HA کریستالین در بدن بیش از ۱۰ سال به طول می انجامد. از سوی دیگر  $\beta$ -TCP، سریعتر از تشکیل استخوان جدید حل می شود، بنابراین استفاده از HA و  $\beta$ -TCP به طور جداگانه منجر به نتیجه نامطلوب می شود. از این رو به کارگیری همزمان  $HA + \beta$ -TCP (به عنوان دی فازیک کلسیم فسفات biphasic calcium phosphate) به عنوان دی فازیک کلسیم فسفات (biphasic calcium phosphate) نتایج مطلوب تری خواهد داشت. از بستر های پلیمری استفاده شده در سنتز هیدروکسی آپاتیت می توان به PVA (پلی وینیل الکل) اشاره نمود [13-19]. PVA یک پلیمر قطبی محلول در آب با گروه های جانبی CH<sub>2</sub>، CH و OH [20] است. در غیاب بستر پلیمری یون های کلسیم و فسفات در یک واکنش همگن باعث تشکیل کریستال های هیدروکسی آپاتیت می شوند. ولی در حضور بستر پلیمری پی وی ای، بستر پلیمری پس از یونیزاسیون گروه های سطحی با بار منفی مکان های فعالی برای اتصال با یون کلسیم را به وجود می آورند. آنیون فسفات



**تست سمیت:** زنده‌بودن سلولی سلولهای نرمال در نمونه‌ی انتخاب شده با استفاده از روش آلاماربلو تعیین شد. پس از سه پاساژ سلولی سلول‌های NIH-3T3 (تهیه شده از انستیتو پاستور ایران) به میزان ۳۰۰۰ سلول در هر خانه پلیت ۹۶ کشت داده شد. سپس در انکوباتور ۵ درصد  $CO_2$  نگهداری شد. بعد از ۲۴ ساعت غلظت‌ها در پلیت اضافه گردید. بررسی سمیت نمونه‌ها با استفاده از اثر رنگ‌سنجی انجام گردید. تعیین میزان زنده بودن سلولی توسط دستگاه Epoch device (USA) انجام گردید.

**تست بایو اکتیویته:** به منظور بررسی بایواکتیو بودن نمونه‌ها ابتدا محلول SBF مطابق روش کوکوبو تهیه شد. مقدار ۰/۰۷۵ گرم از پودر انتخاب شده و اصلاح سطح شده با تئوس در ۵۰ سی‌سی محلول SBF ریخته شد و سپس در دستگاه شیکر با سرعت ۶۰rpm و دمای ۳۷ درجه قرار گرفت. بعد از ۷، ۱۴ و ۲۱ روز محلول SBF از روی نمونه‌ها برداشته شد و مقدار ۱ سی‌سی استون به منظور توقف تست روی پودر ها ریخته شد و بعد از ۵ دقیقه استون برداشته شد و نمونه‌ها در آن با دمای ۴۰ درجه به مدت ۱ ساعت کاملاً خشک گردید. به منظور بررسی میزان استخوان سازی نمونه‌ها از آنالیز (MIRA3 – Ceska republika) FESEM استفاده شد.

**تست آلیزارین رد:** به منظور بررسی میزان استخوان سازی نمونه‌ها و بررسی میزان رسوب کلسیم و فسفر از تست آلیزارین رد استفاده شد. تست آلیزارین رد مطابق استاندارد و مطابق کار منتشر شده‌ی پیشین [1] روی سلول  $SaOS_2$  (تهیه شده از انستیتو پاستور) انجام پذیرفت.

**تست پایداری pH:** به منظور بررسی کاربرد ماده‌ی

نمونه تست‌های سمیت، بایو اکتیویته، آلیزارین رد و پایداری پی‌اچ برای نمونه‌ی کلسیم فسفات دوفازی ( $HA+\beta TCP$ ) اصلاح سطح شده مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

پروسه سنتز با روش گرانول سازی با استفاده از پیش‌ماده‌های روغن خوراکی، بستر پلیمری پلی‌ونیل‌الکل، کلسیم‌فسفات و آمونیوم دی‌هیدروژن فسفات و همچنین اصلاح سطحی با تئوس با مواد اولیه تهیه شده از برند مرک آلمان (Merk, Germany) مطابق توضیحات کار منتشر شده‌ی پیشین [1] صورت پذیرفت. به منظور تعیین فاز نمونه‌ها از آنالیز XRD (X'Pert PW 3040/60 Philips) استفاده گردید. تعیین ثوابت، حجم شبکه و نیز کریستالیت سایز با آنالیز Rietveld محاسبه گردید. شناسایی بند (Band) های نمونه توسط آنالیز FTIR (Thermo Nicolet AVATAR 370, USA) انجام شد. تعیین اندازه و مورفولوژی ذرات با استفاده از آنالیز TEM (CM120 Philips, Holland) استفاده گردید. به منظور تعیین بار سطحی نمونه‌ها آنالیز Zeta (Zeta Compact CAD, France) مورد استفاده قرار گرفت. تعیین سطح ویژه نمونه‌ها توسط آنالیز BET/BJH (PHS-1020, China) انجام گردید.

**طراحی آزمایش با مدل Response surface methodology (RSM):** به منظور تعیین نمونه با بالاترین مقدار زتا پس از اصلاح سطحی از مدل RSM استفاده شد. نرم‌افزار (Design expert 9, USA) بدین منظور مورد استفاده قرار گرفت.

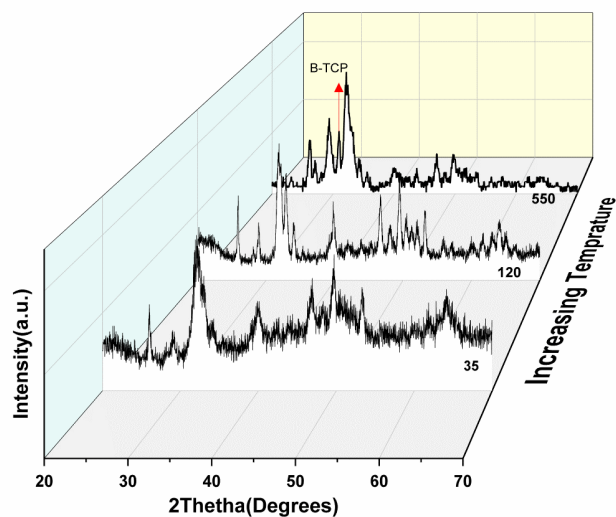


## ۳- نتایج و بحث

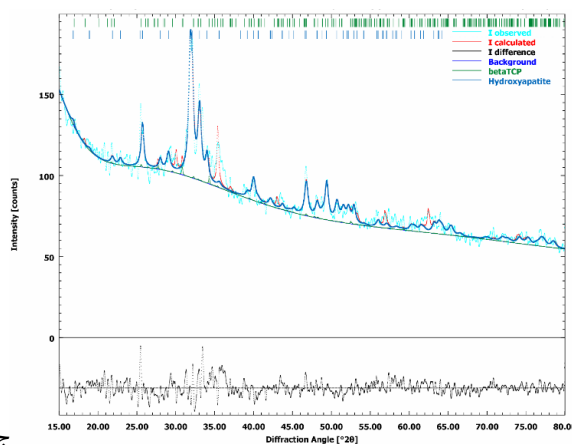
### ۳-۱- آنالیز XRD

شکل ۱ (الف) تغییرات فازی نمونه از آمورف به بلورین را با افزایش دما نشان می‌دهد. مطابق این شکل و فازبندی انجام شده در نمونه‌های خشک شده در دمای پایین فقط فاز هیدروکسی آپاتیت قابل مشاهده است. با افزایش تا ۵۵۰ درجه شاهد ایجاد فاز بتاتری کلسیم فسفات هستیم. نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۵۵۰ به منظور بررسی دقیق‌تر تحت آنالیز ریتولید قرار گرفت.

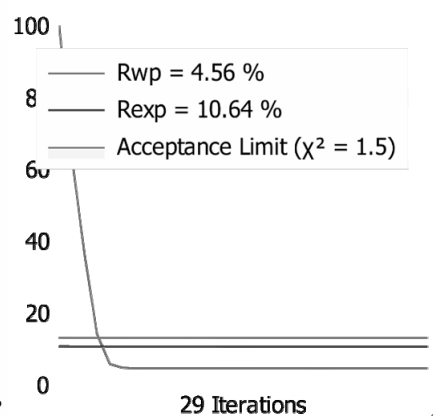
سنتز شده در بدن نمونه‌ها در مدت ۷، ۱۴ و ۲۱ روز در مجاورت محیط SBF قرار گرفتند. pH محلول SBF قبل و بعد از حضور ماده‌ی سنتزی در بازه‌های مشخص اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری pH توسط دستگاه یونیورسال pH (universal pH meter, USA) انجام گردید. تست آماری: تمامی آنالیزهای عددی شامل تست سمیت، آنالیز زتا، استخوان‌سازی حداقل ۳ بار تکرار شد. این تست‌ها توسط آنالیز آماری Two-way ANOVA توسط نرم‌افزار (Graph pad prism 7.03 USA) مورد ارزیابی قرار گرفت.



الف



ج



ب

شکل ۱- (الف): نتایج آنالیز XRD در دماهای مختلف، (ب): آنالیز ریتولید و پروفایل‌های آن، (ج): بررسی صحت آنالیز ریتولید



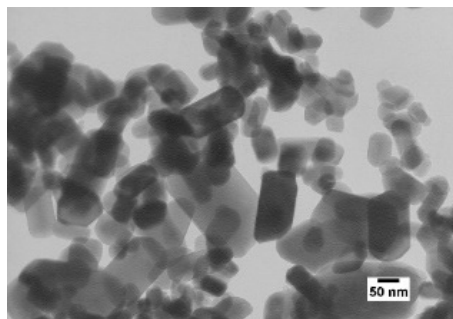


می‌باشد. شکل ۱ (ج) آزمون صحت سنجی ریتویلد را نشان می‌دهد مطابق این آزمون آنالیز ریتویلد با دقت بالا انجام شده و فاز یابی دقیق است. (در معیار استاندارد  $R_{WP} < 10$  باید باشد). جدول شماره ۱ میزان ثوابت شبکه، حجم و همچنین کریستالیت سایز نمونه مستخرج از آنالیز ریتویلد را نشان می‌دهد. مطابق این جدول نمونه نانو ساختار می‌باشد.

جدول ۱- اطلاعات به دست آمده از آنالیز ریتویلد

کریستالیت سایز			ثوابت شبکه		حجم	درصد فازهای بلورین مشاهده شده	
۰۰۲	۳۰۰	(۰۰۲)/(۳۰۰)	a	c		HA	$\beta$ -TCP
۱۴/۹	۱۲/۸	۱/۱۶	۹/۲۳	۶/۶۳	۴۸۹/۵۴	۸۴	۱۶

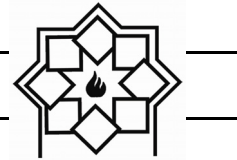
می‌افتد که بار منفی به عنوان سایت فعال برای یون‌های Ca عمل می‌کند. یون‌های کلسیم می‌توانند با گروه‌های فسفات داخل کپسول استوانه‌ای واکنش دهند و مورفولوژی استوانه‌ای را تشکیل دهند. اندازه استوانه‌ها بستگی به میزان انتشار یون‌های واکنش دهنده از طریق بستر پلیمری دارد. اندازه ی پارتیکل سایز نمونه‌ها با پردازش تصویر توسط نرم‌افزار Image-J انجام گردید. اندازه ی پارتیکل‌های نمونه این ۵۰ تا ۷۰ نانومتر با توجه به این پردازش به دست آمده است. لذا مطابق نتایج این آنالیز و نتایج XRD نمونه نانو ذره و نانو ساختار است.



شکل ۲- تصویر TEM نمونه [1,2]

شکل ۱ (ب) الگوی ریتویلد نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۵۵۰ درجه را نشان می‌دهد. مطابق این شکل و انجام عملیات کمی‌سازی میزان فاز بتاتری کلسیم فسفات  $16 \pm 0.05$  درصد وزنی و فاز هیدروکسی‌آپاتیت  $84 \pm 0.06$  درصد وزنی از فاز بلورین را تشکیل می‌دهند. میزان فاز آمورف این نمونه با استفاده از استاندارد خارجی آنا تا ۱۵ درصد

**آنالیز TEM:** شکل ۲ تصویر TEM نمونه را نشان می‌دهد و مطابق این تصویر ذرات دارای مورفولوژی هگزاگونالی هستند. علت وجود چنین مورفولوژی‌ای علاوه بر ساختار خود هیدروکسی‌آپاتیت به مکانیزم تشکیل در حضور بستر پلیمری نیز مرتبط می‌شود. نحوه‌ی قرارگیری مولکول‌های پلیمری و اصلاح کننده‌ها می‌توانند اندازه، شکل، مورفولوژی و پراکندگی پلی کریستال‌های هیدروکسی‌آپاتیت را کنترل می‌کند. غلظت بالای پلیمر باعث ایجاد محل‌هایی با واکنش‌پذیری زیاد حاوی گروه‌هایی مانند هیدروکسیل و کربوکسیل می‌شود. این مکان‌ها می‌توانند با کلسیم پیوند برقرار کنند. افزایش این مکان‌ها می‌توانند منجر به ایجاد هسته‌های زیادی از هیدروکسی‌آپاتیت شود، با این حال شکل‌گیری تعداد زیادی از این هسته‌ها باعث کاهش غلظت کلسیم شده تا جاییکه هسته نمی‌تواند زیاد رشد کند. هیدروکسی‌آپاتیت با مورفولوژی سوزنی در بستری به شکل استوانه تشکیل می‌شود. این اتفاق زمانی



طراحی آزمایش به صورت مقایسه‌ای و همچنین با استفاده از مدل RSM (بررسی علت اهمیت گرانول سازی به صورت درجا): ابتدا مدل سازی برای نشان دادن علت اهمیت نحوه ی سنتز با استفاده از روغن و بستر پلیمری نسبت به پژوهش‌های پیشین [5-1] مورد استفاده واقع شد. نتایج این بررسی در شکل ۳ (A تا D) نشان داده شده است. قسمت A نشانگر تاثیر افزایش روغن در تغییر اندازه ذرات در حضور و یا عدم حضور PVA است. گراف (A1) نشانگر تغییرات اندازه ذرات با افزایش روغن بدون حضور PVA است. کاهش قابل توجه اندازه ذرات با افزودن روغن در این گراف دیده می‌شود. مطابق این گراف اندازه ذرات از ۷۰ نانومتر به ۲۰ نانومتر کاهش یافته است. گراف A2 نشانگر تغییرات اندازه ذرات با افزایش روغن در حضور PVA به میزان ۵۰ درصد است. مطابق گراف A2 با افزایش روغن به این سیستم اندازه ذرات از ۴۵ به ۳۵ نانومتر کاهش یافته است. لذا طبق این گرافها روغن باعث کاهش اندازه ذرات با حضور و عدم حضور PVA است. قسمت B شکل نشانگر تاثیر افزایش پلیمر در تغییرات اندازه ذرات در حضور و یا عدم حضور روغن است. گراف B1 نشانگر تغییرات اندازه ذرات با افزایش مقادیر PVA بدون حضور روغن است. مطابق این گراف با افزایش بستر پلیمری اندازه ذرات از ۷۰ به ۴۵ کاهش یافته است. گراف B2 نشانگر تغییرات اندازه ذرات با افزایش مقادیر PVA در حضور روغن به میزان ۵۰ درصد است. مطابق این گراف اندازه ذرات از ۲۰ به ۳۵ نانومتر افزایش می‌یابد. مطابق این گراف و تصاویر TEM علت افزایش اندازه ذرات افزایش میزان جوانه زنی با افزایش مقادیر PVA است. قسمت C

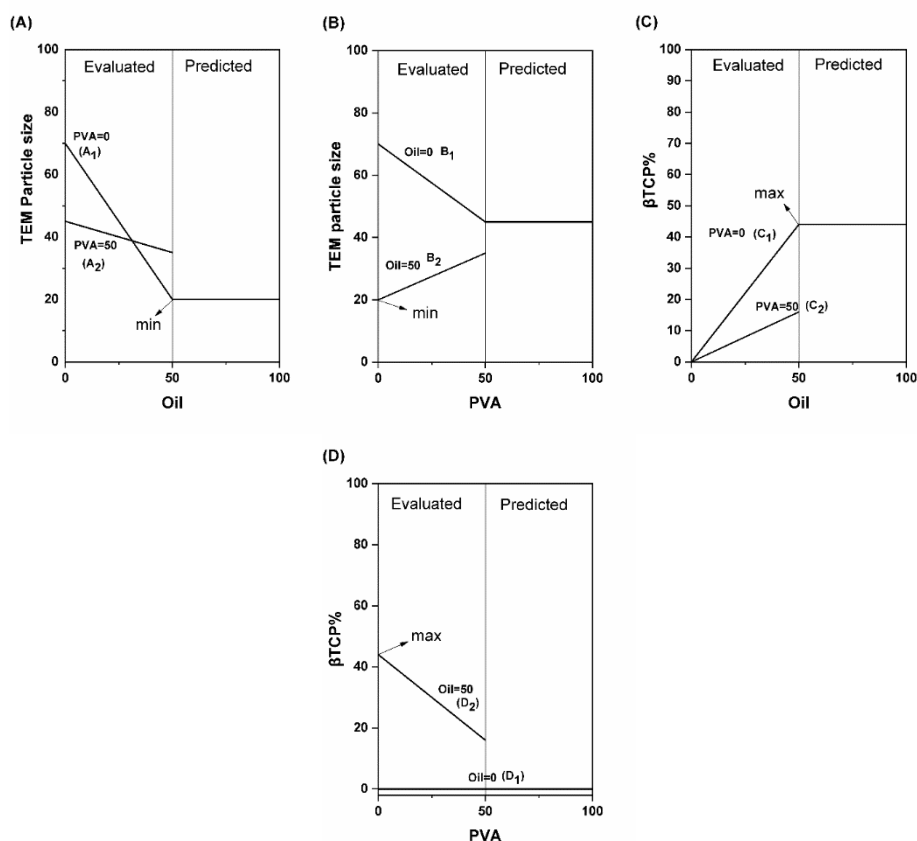
نشانگر تاثیر افزایش روغن در درصد فازی در حضور و یا عدم حضور PVA است. گراف (C1) نشانگر تغییرات درصد فازی با افزایش روغن بدون حضور PVA است. تبلور قابل توجه  $\beta$ -TCP با افزودن روغن در این گراف دیده می‌شود. مطابق این گراف  $\beta$ -TCP به میزان ۴۴ درصد در این سیستم تبلور شده است. گراف C2 نشانگر تغییرات درصد فازی با افزایش روغن در حضور PVA به میزان ۵۰ درصد است. مطابق گراف A2 با افزایش روغن به این سیستم  $\beta$ -TCP به میزان ۱۶ درصد تبلور خواهد شد. لذا طبق این گرافها روغن باعث تبلور  $\beta$ -TCP می‌شود. قسمت D شکل نشانگر تاثیر افزایش پلیمر در تغییرات درصد فازی در حضور و یا عدم حضور روغن است. گراف D1 نشانگر تغییرات درصد فازی با افزایش مقادیر PVA بدون حضور روغن است. مطابق این گراف با افزایش بستر پلیمری فاز  $\beta$ -TCP تبلور نخواهد شد. گراف D2 نشانگر تغییرات درصد فازی با افزایش مقادیر PVA در حضور روغن به میزان ۵۰ درصد است. مطابق این گراف اندازه ذرات تبلور  $\beta$ -TCP با افزایش روغن به سیستم شروع خواهد شد و تا ۱۶ درصد  $\beta$ -TCP تبلور خواهد شد. مطابق این گرافها علت تبلور  $\beta$ -TCP حضور روغن در سیستم است.

**سیستم بهینه اصلاح سطحی با مدل RSM:** جهت اصلاح سطحی نمونه با مقادیر مناسب از تترااتیل اورتوسیلیکات روش RSM مورد استفاده قرار گرفت. بنا به این مدل ذرات در درصدهای ۵ تا ۷۵ درصد وزنی از اصلاح کننده مورد اصلاح سطحی واقع شدند و نمونه بهینه توسط آنالیز آماری بهینه سازی بدست آمد. جدول ۲ نشانگر اطلاعات نهایی استخراج شده از این مدل می‌باشد. فرمول



ولی مشاهدات تجربی مقدار بهینه را ۲۵ درصد تعیین نمود. انحراف این دو حالت بسیار کم می‌باشد. لازم به ذکر است زتای نمونه بدون اصلاح سطحی  $20 \pm 1$  بوده که در اثر فرآیند اصلاح سطحی به  $42/44$  - رسیده است.

۱ فرمول پیشنهادی درجه ۴ توسط نرم‌افزار Design expert برای محاسبه‌ی زتای نمونه‌ها براساس اصلاح سطحی انجام شده است. مطابق فرمول بهترین حالت اصلاح سطحی  $25/26$  درصد اصلاح کننده تئوس می‌باشد



شکل ۳- بررسی علت اهمیت گرانول سازی در تحقیق پیش رو

جدول ۲- بررسی نتایج مدل RSM

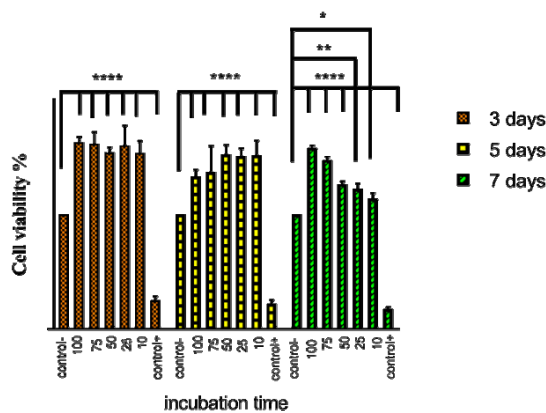
انحراف مدل و کار تجربی	P-value	بیشترین زتای به دست آمده در نتایج تجربی	بیشترین زتای به دست آمده از مدل	مقدار بهینه اصلاح سطحی به دست آمده توسط نرم‌افزار	اصلاح کننده
<1	<0/0001	۴۲/۴ (@25%)	۴۲/۷	۲۶/۲۵	تئوس

$$\text{Zeta(mv)} = \sqrt{4114.96664 - 780.08335x + 55.08990x^2 - 1.35631x^3 + 0.010029x^4} \quad (1)$$

$5 < x < 75$  x: Si iom by weight percent



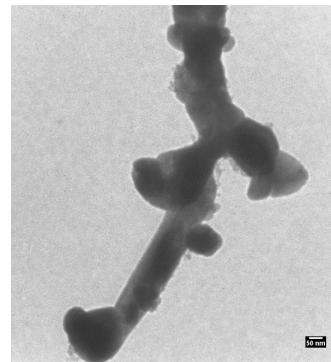
شده در زمان‌های مختلف آزمایش شامل ۳ روز، ۵ روز و ۷ روز سمیتی برای سلول‌های نرمال NIH-3T3 استفاده شده ایجاد نمی‌کند. همچنین نتایج نشان می‌دهد نمونه‌های شامل غلظت‌های بالاتر از ماده سنتزی باعث رشد سلولی نیز شده‌اند. از این تست می‌توان نتیجه گرفت ذرات اصلاح شده با تتوس سمیتی برای سلول ایجاد نکرده و باعث رشد سلولی بهتر شده است.



شکل ۵- نتایج تست سمیت [1]

**تست بایواکتیویته:** محلول SBF (محیط شبیه ساز مایع داخل بدن) مطابق روش کوبو آماده و نمونه‌ها برای بررسی خواص بایواکتیویته در درون آن قرار گرفتند. نمونه‌ی شکل ۷ (الف) نمونه بدون قرار گرفتن در محیط SBF و شکل‌های ۷ (ب تا د) به ترتیب نمونه‌های قرار گرفته در محلول SBF به مدت ۷، ۱۴ و ۲۱ روز را نشان می‌دهد. در نمونه‌های قرار گرفته در SBF شاهد تغییرات مورفولوژی سطحی ذرات و همچنین شاهد شکل‌گیری ذرات ریز استخوانی هستیم که این ذرات در نمونه‌ی ۲۱ روز از رشد و اندازه‌ی بیشتری برخوردار است. در نمونه‌ی شکل ۱۴ ذرات بعد از ۲۱ روز قرارگیری در محلول SBF نشان داده شده است که رشد بیشتری نسبت به نمونه‌های دیگر

**مکانیزم اصلاح سطحی:** شکل (۴) تصویر TEM نمونه‌ی اصلاح سطح شده با ۲۵ درصد وزنی تتوس را نشان می‌دهد. مورفولوژی ذرات هیدروکسی‌آپاتیت میله‌ای به همراه ذراتی با مورفولوژی کروی کنار آن که مربوط به فاز  $\beta$ -TCP است در شکل دیده می‌شود. در اثر اصلاح سطحی ذرات بسیار ریز Si در اطراف ذرات قابل مشاهده است. مکانیزم اتصال ذرات  $\text{SiO}_2$  به ذرات HA اینگونه است که ذرات تتوس بعد از هیدرولیز قطبیت منفی پیدا کرده و با کلسیم موجود در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت واکنش می‌دهد و باعث ایجاد ذرات ریز  $\text{SiO}_2$  می‌شود.



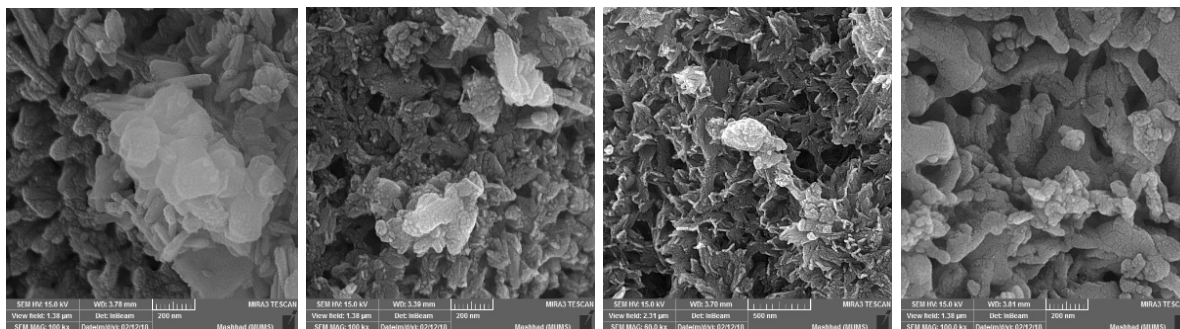
شکل ۴- تصویر TEM نمونه اصلاح سطح شده [2]

**تست سمیت:** تست سمیت سلولی برای نمونه‌ها با غلظت‌های گوناگون شامل ۱۰۰، ۷۵، ۵۰، ۲۵ و ۱۰ درصد ورنی انجام گردید. نمونه محیط کشت بدون عصاره به عنوان کنترل - (بدون سمیت) و نمونه شامل عامل سمی دکسوروبوسین در دو غلظت به عنوان کنترل + در نظر گرفته شد. نتایج تست نشانگر تغییر رنگ آلامارلو به رنگ متمایل به صورتی برای تمام خانه‌های دارای عصاره‌ی اضافه شده و کنترل منفی است. همچنین کنترل مثبت به آبی تغییر رنگ داد. نتایج جذب نوری در شکل (۶) نشان داده شده است. نتایج نشانگر این است که عصاره‌ی تهیه



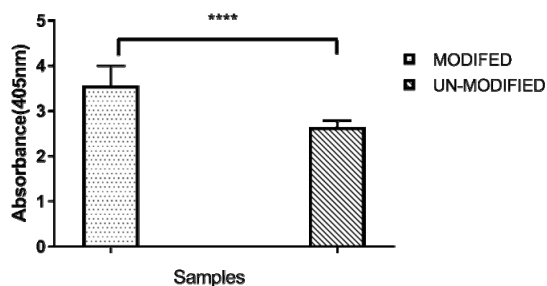
سازی در داخل بدن برای بافت سخت آسیب دیده است. مطابق این تست این ذرات قابلیت پوشش دهی بر روی ایمپلنت‌ها را دارا می‌باشند.

دارد. مطابق این تصاویر ذرات کامپوزیت دی‌فازیک کلسیم فسفات تهیه شده از بایو اکتیویته‌ی خوبی برخوردار است. نتایج این تست نشانگر تاثیر مثبت ذرات بر فرآیند استخوان



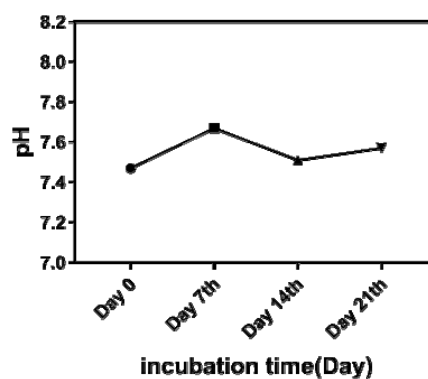
شکل ۶- نمونه‌های قرار گرفته در SBF به مدت ۰، ۷، ۱۴، ۲۱ روز.

**تست آلیزارین رد:** شکل ۹ (الف) نتایج کمی‌سازی تست آلیزارین رد را نشان می‌دهد. با توجه به این تست میزان رسوب کلسیم و فسفر روی سلول‌های  $SaOS_2$  به طور معنا داری با انجام اصلاح سطحی افزایش یافته است. میزان افزایش استخوان سازی در اثر اصلاح سطحی ۲۵ درصد می‌باشد. شکل ۹ (ب) تصویر میکروسکوپی معکوس نمونه‌های (a) کنترل (b) بدون اصلاح سطحی (c) اصلاح سطحی با ۲۵ درصد تتوس بعد از ۱۲ روز را نشان می‌دهد. مطابق این تصویر میزان رسوب کلسیم و فسفر به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش را نشان می‌دهد.

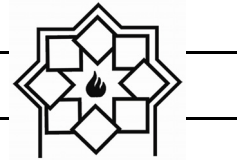


شکل ۸- نتایج کمی‌سازی تست آلیزارین رد [1]

**تست پایداری pH:** شکل ۸ نتایج پایداری pH نمونه بعد از گذشت ۷، ۱۴ و ۲۱ روز قرار گیری نمونه در مجاورت محیط SBF را نشان می‌دهد. مطابق این تست نمونه باعث تغییرا pH محیط نشده و از این جهت کاربرد آن داخل بدن اشکالی ایجاد نمی‌کند.



شکل ۷- نتایج تست پایداری پی‌اچ



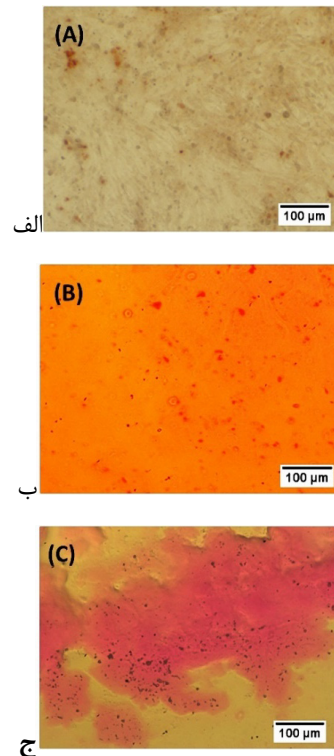
## تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از همکاری آزمایشگاه‌های مواد پیشرفته دانشگاه فردوسی مشهد، آزمایشگاه خوردگی دانشگاه فردوسی مشهد، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه علوم پزشکی مشهد و همچنین آزمایشگاه‌های گروه علوم و فنون دانشگاه علوم پزشکی مشهد، آزمایشگاه بایواسی دانشکده داروسازی مشهد، آزمایشگاه میکروبیولوژی دانشکده دارو سازی مشهد و موسسه تحقیقاتی پرتاووس مشهد کمال تشکر و قدردانی را داشته باشند. تمامی آنالیزها و تحلیل‌های مرتبط با XRD توسط مهندس فرزاد کرمانی انجام شده است. راه ارتباطی جهت این آنالیز ایمیل: FarzadKermani73@gmail.com می‌باشد.

## مراجع

[1] Farzad Kermani, Saeid Kargozar, Zahra Tayarani-Najaran, Abbas Yousefi, Sahar Mollazadeh Beidokhti, Mohammad Hadi Moayed , Synthesis of nano HA/ $\beta$ TCP mesoporous particles using a simple modification in granulation method. Msc 96 (2019), 859-871.

[2] فرزاد کرمانی، سحر ملازاده‌بیدختی، زهرا طیرانی نجاران، سعید کارگزار، عباس یوسفی، محمدهادی موید. اظهار نامه شماره ۱۴۸۵۴۰۳۰۱۴۰۰۳۰۱۳۹۶۵۰ با عنوان "معرفی روشی نوین برای سنتز نانو ذرات



شکل ۹- نتایج میکروسکوپی معکوس نمونه‌های کنترل، بدون اصلاح سطحی و اصلاح سطحی شده [1]

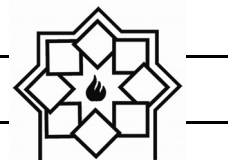
## ۴- نتیجه‌گیری

در مطالعه پیش رو سنتز نانو ذرات دوفازی هیدروکسی‌آپاتیت/بتاتری کلسیم فسفات با موفقیت با استفاده از گرانول سازی در بستر پلیمری پی‌وی‌ای و روغن خوراکی انجام شد. درصد بهینه اصلاح سطحی در اصلاح ذرات با این روش در تحقیق پیش‌رو به میزان ۲۵ درصد ورنی به دست آمد. با اصلاح سطحی با تئوس پتانسیل زتای ذرات از  $20 \pm 1$ - به  $42.44 \pm 1.1$ - افزایش یافت. نتایج تست‌های استخوان سازی و سمیت نشانگر عدم ایجاد سمیت نمونه‌های تهیه شده با این فرآیند در کنار بایواکتیو بودن ذرات است. نتایج تست آلیزارین رد نشان داد رسوب کلسیم و فسفر به میزان ۲۵ درصد در اثر اصلاح سطحی افزایش می‌یابد.



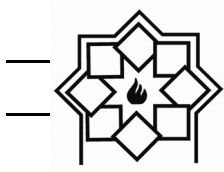


- Start small, think big, Mater. Today Proc. 5 (2018) 15492–15500.
- [7] Sahar Mollazadeh Beidokhti, J. Javadpour, A. Khavandi, In situ synthesis and characterization of nano-size hydroxyapatite in poly(vinyl alcohol) matrix, Ceramics International, Volume (33), 2007-1, Pages 1579-1583
- [8] Sahar Mollazadeh Beidokhti, et al. Comparative Evaluation of Crystallization Behavior, Micro Structure Properties and Biocompatibility of Fluorapatite- Mullite Glass- Ceramics. Advances in Bioceramics and Biotechnologies II: Ceramic Transactions, 2014, 247.
- [9] BAINO, Francesco; HAMZEHLU, Sepideh; KARGOZAR, Saeid. Bioactive Glasses: Where Are We and Where Are We Going?. Journal of functional biomaterials, 2018, 9.1: 25.
- [10] S. Safi, F. Karimzadeh, S. Labbaf, Mesoporous and hollow hydroxyapatite nanostructured particles as a drug delivery vehicle for the local release of ibuprofen, Mater. Sci. Eng. C. 92 (2018) 712–719.
- دوفازی HA/ $\beta$ TCP (هیدروکسی آپاتیت- بتاتری کلسیم فسفات) جهت مصارف زیستی"، اداره کل ثبت شرکت‌ها و مالکیت صنعتی (1397)
- [۳] فرزاد کرمانی، سحر ملازاده بیدختی، محمدهادی مؤید، بررسی سطح‌ویژه و تاثیر نوع و مقدار اصلاح‌کننده سطحی بر پایداری ذرات هیدروکسی آپاتیت‌نانو متخلخل سنتز شده در حضور بستری پلیمری، ششمین کنفرانس بین‌المللی مهندسی مواد و متالورژی و یازدهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسی متالورژی و مواد ایران و انجمن علمی ریخته‌گری ایران، تاریخ: ۱۳۹۶/۰۸/۰۶
- [۴] سارا شوروزی، فرزاد کرمانی، سحر ملازاده بیدختی، علیرضا کیانی رشید، عباس یوسفی، بررسی تاثیر مواد اولیه و عملیات حرارتی در سنتز شیشه – سرامیک‌های آپاتیت-آنورتیت به روش سل – ژل، ششمین کنفرانس بین‌المللی مهندسی مواد و متالورژی و یازدهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسی متالورژی و مواد ایران و انجمن علمی ریخته‌گری ایران، تاریخ: ۱۳۹۶/۰۸/۰۶
- [5] S. Mollazadeh, J. Javadpour, A. Khavandi, In situ synthesis and characterization of nano-size hydroxyapatite in poly(vinyl alcohol) matrix, Ceram. Int. 33 (2007) 1579–1583.
- [6] S. Kargozar, M. Mozafari, Nanotechnology and Nanomedicine:



- surface free energy components of urea-water solutions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 538 (2018) 774–780.
- [17] B. Doshi, M. Sillanpää, S. Kalliola, A review of bio-based materials for oil spill treatment, *Water Res.* 135 (2018) 262–277.
- [18] S. Ben Moussa, H. Bachouâ, M. Gruselle, P. Beaunier, A. Flambard, B. Badraoui, Hybrid organic-inorganic materials based on hydroxyapatite structure, *J. Solid State Chem.* 248 (2017) 171–177.
- [19] S. He, H. Yang, X. Chen, Facile synthesis of highly porous silica aerogel granules and its burning behavior under radiation, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 82 (2017) 407–416.
- [20] L. Borum-Nicholas, O.C. Wilson, Surface modification of hydroxyapatite. Part II. Silica, *Biomaterials.* 24 (2003) 3681–3688.
- [21] L. Borum-Nicholas, O.C. Wilson, Surface modification of hydroxyapatite. Part I. Dodecyl alcohol., *Biomaterials.* 24 (2003) 3671–3679.
- [11] B. Zhang, H. Li, L. He, Z. Han, T. Zhou, W. Zhi, X. Lu, X. Lu, J. Weng, Surface-decorated hydroxyapatite scaffold with on-demand delivery of dexamethasone and stromal cell derived factor-1 for enhanced osteogenesis, Elsevier B.V, 89 (2018) 355-370.
- [12] W. Habraken, P. Habibovic, M. Epple, M. Bohner, Calcium phosphates in biomedical applications: Materials for the future?, *Mater. Today.* 19 (2016) 69–87.
- [13] M. Mbarki, P. Sharrock, M. Fiallo, H. ElFeki, Hydroxyapatite bioceramic with large porosity, *Mater. Sci. Eng. C.* 76 (2017) 985–990.
- [14] S. He, Y. Huang, G. Chen, M. Feng, H. Dai, B. Yuan, X. Chen, Effect of heat treatment on hydrophobic silica aerogel, *J. Hazard. Mater.* 362 (2019) 294–302.
- [15] L.J. Fuh, Y.J. Huang, W.C. Chen, D.J. Lin, Preparation of micro-porous bioceramic containing silicon-substituted hydroxyapatite and beta-tricalcium phosphate, *Mater. Sci. Eng. C.* 75 (2017) 798–806.
- [16] A. Terzis, E. Sauer, G. Yang, J. Groß, B. Weigand, Characterisation of acid-base





- [22] H. Zhou, M. Yang, S. Hou, L. Deng, Mesoporous hydroxyapatite nanoparticles hydrothermally synthesized in aqueous solution with hexametaphosphate and tea polyphenols, *Mater. Sci. Eng. C* 71 (2017) 439–445.
- [23] A. J. Salinas, J. M. Blanco-Bécares, O. Mersinlioglu, L. Casarrubios, D. Fernández-Villa, M.J. Feito, T. Portolés, B. González, M. Vallet-Regí, Synthesis, Characterization and Biocompatibility of Mesolamellar Calcium Phosphate Hybrids Prepared by Anionic Surfactant Templating, *ChemistrySelect* 3 (2018) 6880–6891.



## ساخت نانوکامپوزیت چهارچوب آلای- فلزی بر پایه Cu / گرافن و بررسی رفتار ابرخازنی آن

مرضیه آزادفلاح<sup>۱</sup>، آرمان صدقی<sup>۱\*</sup>، هادی حسینی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین

<sup>۲</sup> گروه شیمی دانشگاه صنعتی شریف

\* sedghi@eng.ikiu.ac.ir

### چکیده:

هدایت بالا و سطح بالای قابل دسترسی به الکترولیت از پیش‌نیازهای اصلی مواد فعال مورد استفاده در ابرخازن‌ها برای دستیابی به کارایی الکتروشیمیایی بالاست. در سال‌های اخیر، چهارچوب‌های آلای-فلزی به دلیل سطح ویژه بالا و مناسب بودن اندازه تخلخل به عنوان مواد الکترودی در ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. با این حال استفاده از چهارچوب‌های آلای-فلزی به‌تنهایی در ابرخازن‌ها، بدلیل هدایت الکتریکی ضعیف، پایداری ناکافی و خواص مکانیکی پایین، اثر ظرفیت بالا و کارایی مناسب را خنثی می‌کند. در مقاله حاضر به روش سنتز هیدروترمال، چهارچوب‌های آلای-فلزی بر پایه مس تهیه شد و برای ارتقای هدایت این مواد، گرافن درحین سنتز افزوده شد. جهت بررسی ساختاری نانوکامپوزیت حاصله، از آنالیزهای XRD, FTIR و FESEM استفاده شد. برای بررسی رفتار ابرخازنی، آزمون‌های الکتروشیمیایی و ولتامتری چرخه‌ای و امپدانس الکتروشیمیایی و رفتار تکرارپذیری انجام شد. نمونه چهارچوب آلای-فلزی بر پایه مس دارای ظرفیت ویژه ۳۷۲ فاراد بر گرم بود، در حالی که کامپوزیت آن با گرافن دارای ظرفیت ۵۷۰ فاراد بر گرم بود. در این کامپوزیت‌ها، گرافن افزایش هدایت الکترودها، در دسترس‌پذیری بیشتر تخلخل‌ها و ذخیره بار را از طریق مکانیزم غیر فارادایی فراهم می‌آورد و چهارچوب‌های آلای-فلزی نیز با میزان تخلخل بالا، قابلیت تنظیم تخلخل و افزایش ظرفیت کل ذخیره بار را از طریق مکانیزم فارادایی فراهم می‌کند.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۰ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۳۰ تیر ۱۳۹۸

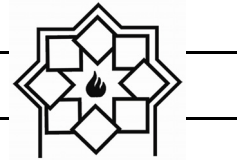
### کلید واژه:

ابرخازن، نانوکامپوزیت،  
چهارچوب‌های آلای-فلزی، گرافن

### ۱- مقدمه

روزافزون و ضروری به منابع انرژی زیست سازگار با توان بالا به‌خوبی احساس می‌شود. در این راستا، ابرخازن‌ها به دلیل خصوصیتی همچون تأمین پالسی توان، طول عمر چرخه‌ای بلند (بیشتر از ۱۰۰۰۰۰ چرخه)، اصول ساده و دینامیک سریع پخش بار الکتریکی، مورد توجه بسیاری واقع شده‌اند [۱-۳].

با گرم شدن زمین و محدودیت در منابع سوخت‌های فسیلی، جهان مستمراً به سمت استفاده از انرژی‌های جایگزین و پاک سوق داده شده است. با رشد سریع بازار در زمینه‌ی دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل و خودروهای الکتریکی هیبریدی، نیاز



به دلیل سطح ویژه بالا و مناسب بودن اندازه تخلخل و ساختار قابل کنترل برای ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفته و به‌طور وسیعی ویژگی‌های ساختاری و سنتز آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. چهارچوب‌های آلی-فلزی موادی متشکل از دو بخش اصلی گره و اتصال دهنده می‌باشند. گره‌ها عموماً خوشه‌هایی از فلزات بوده و اتصال دهنده‌ها هم معمولاً لیگاندهای آلی را شامل می‌شوند. ساختار این مواد می‌تواند به‌صورت یک، دو و یا سه‌بعدی باشد [۹ و ۱۰].

در تحقیقات گذشته از چهارچوب‌های آلی-فلزی Co8- MOF-5 ( $Zn_{3.68}Co_{0.32}O(BDC)_3(DEF)_{0.75}$ ) به‌عنوان الکتروود برای ابرخازن‌های لایه دوگانه الکتريکی استفاده شد [۱۱ و ۱۲]. پس از آن چهارچوب‌آلی-فلزی دیگری بر پایه کبالت با رفتار شبه‌خازنی با ظرفیت ویژه ۲۰۶ فاراد بر گرم به دست آمد. توسط گروه مشابهی پژوهش‌های بیشتری در این زمینه انجام شد [۱۱ و ۱۳] و سه لیگاند آلی با طول‌های مولکولی متفاوت برای تنظیم اندازه حفرات چهارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت استفاده شدند. در پژوهش دیگری، گروه وی<sup>۲</sup> در نهایت از یک ساختار لایه‌لایه چهارچوب‌آلی-فلزی بر پایه نیکل به‌عنوان الکتروود ابرخازن با ظرفیت ویژه بالای ۱۱۲۷ و ۶۶۸ فاراد بر گرم در نرخ‌های ۰/۵ و ۱۰ آمپر بر گرم و پایداری چرخه‌ای استفاده کردند. اخیراً چهارچوب‌های آلی-فلزی دیگری (UiO-66) بر پایه Zr بیشترین ظرفیت ویژه (۱۱۴۴ فاراد بر گرم) را از خود نشان دادند [۱۳].

با این حال استفاده از چهارچوب‌های آلی-فلزی به‌عنوان مواد الکتروودی به‌تنهایی در ابرخازن‌ها، هدایت الکتريکی ضعیف،

در سال‌های اخیر، ساختار خازن‌ها توسعه یافته و ظرفیت خازنی آن‌ها به صدها یا هزاران فاراد رسیده است. این نسل از خازن‌ها به‌طور معمول به‌عنوان ابرخازن‌ها شناخته شده و برای اولین بار با استفاده از مواد کربنی با سطح ویژه‌ی بالا ساخته شدند. ظرفیت خازنی در این سیستم‌ها به‌منظور توازن بار در ماده‌ی کربنی با مکانیزم ذخیره بار در لایه دوگانه‌ی الکتريکی (در سطح مشترک محلول الکترولیت و کربن) حاصل می‌شود [۴ و ۱۰]. ظرفیت خازنی نوع دیگری از ابرخازن‌ها (که از آن‌ها با عنوان شبه خازن‌ها یاد می‌شود) از طریق ذخیره‌ی بار توسط واکنش‌های سطحی اکسایش-کاهش حاصل می‌شود. [۱]

مواد الکتروودی یکی از فاکتورهای کلیدی تعیین‌کننده کارایی الکتروشیمیایی سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی است و انتخاب مواد الکتروودی نقش مهمی را در تشخیص رفتار الکتريکی ابرخازن‌های الکتروشیمیایی بازی می‌کند. هدایت بالا و سطح بالای قابل دسترسی به الکترولیت از پیش‌نیازهای اصلی مواد فعال مورد استفاده در ابرخازن‌ها برای دستیابی به کارایی الکتروشیمیایی بالا می‌باشند؛ بنابراین یک نیاز قوی برای توسعه آسان و مقرون‌به‌صرفه برای سنتز مواد پیشرفته کاربردی دارای خصوصیتی چون ثبات بالا، هدایت الکتريکی بالا، تخلخل دائمی با اندازه تخلخل قابل تنظیم و حجم تخلخل بالا وجود دارد. مواد الکتروودی مختلف با ساختارهای معروف توسعه یافتند که شامل مواد کربنی، اکسیدهای فلزی، پلیمرهای هادی و کامپوزیت‌های بر پایه گرافن هست [۲-۵].

در سال‌های اخیر، چهارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs)<sup>۱</sup> [۸]

<sup>2</sup> Wei

<sup>1</sup> Metal organic framework



محلول‌ها با استفاده از آب مقطر تهیه شد. برای ساخت نانوکامپوزیت از کربوکسیلیک اسید سه تایی، نیترات مس سه آبه، گرافن و اتانول استفاده شد و برای ساخت الکتروود جهت انجام تست‌های الکتروشیمیایی از فوم نیکل (ضخامت ۱/۵ میلی متر و تخلخل ۹۵~۹۸٪)، پلی وینیلیدن فلورید (PVDF)، ان متیل ۲- پیرونیئیدول (NMP)، پتاسیم هیدروکسید استفاده شد.

## ۲-۲- سنتز نانو کامپوزیت چهارچوب آلی-فلزی مس / گرافن

ابتدا ۲/۲۵ میلی مول نیترات مس در ۷/۵ میلی لیتر آب مقطر و ۱/۲۵ میلی مول کربوکسیلیک اسید سه تایی در ۷/۵ میلی لیتر اتانول حل شد، در ادامه هر دو محلول تهیه شده با یکدیگر ترکیب شده و به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج التراسونیک قرار گرفتند. سپس مقدار ۳ میلی گرم گرافن را به ترکیب قبلی اضافه کرده و به مدت سی دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد. ترکیب تهیه شده در تفلون اتوکلاو ریخته (اتوکلاو از جنس استیل ضدزنگ) و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده تا رسوب حاصل شود. سپس رسوب حاصله سانتریفیوژ شد و چند بار با آب دیونیزه و اتانول شستشو داده شد. و در نهایت جهت خشک شدن در آن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت و نانوکامپوزیت چهارچوب آلی-فلزی بر پایه مس/گرافن (CUMG) تهیه شد. فلوجارت این مرحله در شکل ۱ مشاهده می‌شود. جهت مقایسه، چهارچوب آلی-فلزی بر پایه مس (CUM) همانند مراحل بالا بدون افزودن گرافن تهیه شد.

پایداری ناکافی و خواص مکانیکی نامرغوب را در پی داشته و اثرات ظرفیت بالا و کارایی مناسب را خنثی می‌کند [۱۴]. به همین جهت برای رفع مشکلات چهارچوب‌های آلی-فلزی و رفع مشکلات مربوط به الکترودهای مورد استفاده در ابرخازن‌های لایه دوگانه الکتريکی و شبه خازن‌ها، مواد الکتروودی به‌صورت کامپوزیتی مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ که برای ارتقا هدایت چهارچوب‌های آلی-فلزی، آن‌ها با مواد رسانا همانند کربن سیاه، گرافن و پلی آنیلین ترکیب می‌شوند که ترکیب آن‌ها با زنجیره‌های پلیمری مقاومت الکتريکی چهارچوب‌های آلی-فلزی را کاهش می‌دهد؛ ولی سطح ویژه چهارچوب‌های آلی-فلزی را نیز کاهش می‌دهد. برای بهبود نرخ انتقال الکترون بیشتر و استفاده از سطح ویژه چهارچوب‌های آلی-فلزی، ترکیب گرافن با چهارچوب‌های آلی-فلزی یک مسیر مؤثر است که از معایب این روش نیز آگلومره شدن ورقه‌های گرافن است. لذا در پژوهش حاضر برای ارتقای هدایت این مواد و جلوگیری از آگلومره شدن ورقه‌های گرافن، چهارچوب‌های آلی-فلزی به روش سنتز همزمان با گرافن ترکیب شده و رفتار الکتروشیمیایی کامپوزیت چهارچوب‌های آلی-فلزی/گرافن در مقایسه با چهارچوب آلی-فلزی مورد بررسی قرار گرفت که با بهره‌مندی از خواص هم‌افزایی کامپوزیت و افزایش هدایت الکتريکی چهارچوب‌های آلی-فلزی با گرافن و پلی پایرول، بهره‌مندی از ویژگی‌های مثبت هر یک از آن‌ها، به عملکرد و کارایی بهتر دست‌یافت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد مصرفی

در این کار از مواد مصرفی با خلوص بالا استفاده شد و همه



## ۳-۲- تهیه الکتروود کار

تهیه شده به روشش پاشش روی فوم نیکل ریخته شد و در آون به مدت ۲۰ ساعت تحت دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک شد. در ادامه فوم نیکل پرس شد و جهت انجام تست سه الکتروودی استفاده شد. وزن ماده فعال الکترودهای تهیه شده ۳ میلی گرم بود.

برای تهیه الکتروود کار، ابتدا فوم نیکل با سطح مقطع ۱ سانتی متر مربع برش داده شد. ماده فعال الکتروودی، کربن سیاه و PVDF با نسبت (۵:۱۰:۸۵) ترکیب شده و توسط حلال NMP به صورت یک جوهر درآمده و سپس جوهر



شکل ۱- فلوچارت تهیه نانوکامپوزیت چهارچوب آلی فلزی بر پایه مس / گرافن.

و عملکرد آن‌ها در یک سامانه سه الکتروودی با دستگاه پتانسیواستات Biologic مدل VSP-300 انجام شد. در انجام همه تست‌های الکتروشیمیایی، از محلول پتاسیم هیدروکسید (KOH) ۶M به عنوان الکترولیت، الکتروود مرجع (Ag/AgCl(KCl(s)) با محلول KCl اشباع و الکتروود کمکی از جنس ورقه پلاتینی و الکتروود تهیه شده به عنوان الکتروود کار استفاده شد [۱۴].

در این کار آنالیز پراش اشعه ایکس برای شناخت فازها توسط دستگاه PHILIPS مدل PW1730 با لامپ Cu-K $\alpha$  در بازه زاویه ۵ تا ۷۰ درجه انجام شد. آزمون FTIR با دستگاه اسپکتروفتومتر Thermo و در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  انجام شد. برای مشاهده مورفولوژی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی ساخت شرکت TESCAN مدل MIRA3 استفاده شد. آنالیزهای الکتروشیمیایی برای بررسی کارایی الکترودهای ساخته شده



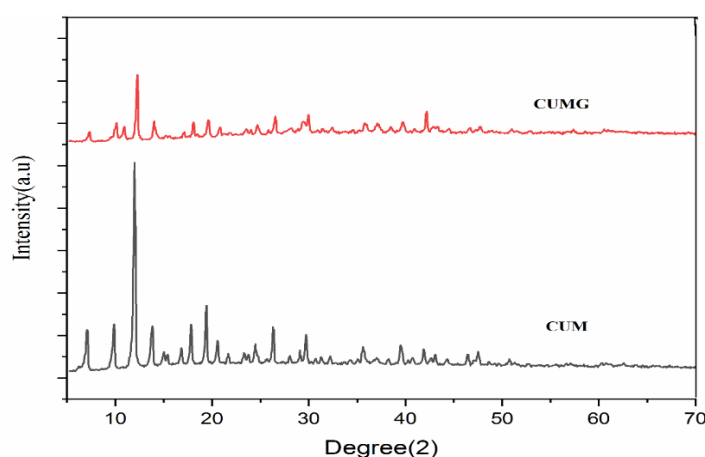
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آنالیز XRD

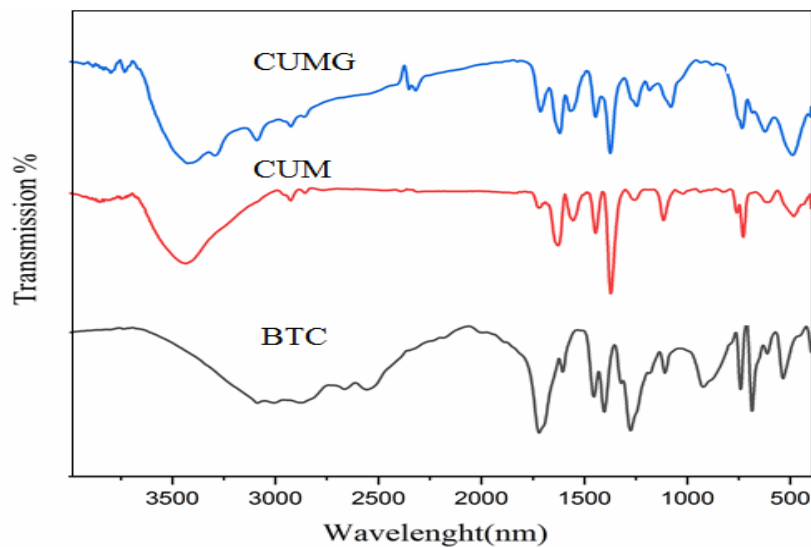
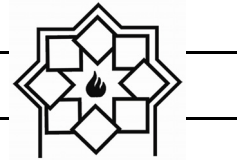
در شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای دو نمونه CUM و CUMG نشان داده شده است. در نمونه CUM پیک‌های پراش در زوایای  $7/08$ ،  $9/8$  و  $12/02$  به ترتیب مربوط به صفحات پراش (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۲۱۱) بوده و به خوبی با ساختار معکبی HKUST-1 [۱۵-۱۴] پیک‌های پراش در نمونه CUMG با نمونه CUM مطابقت داشته و اثبات کننده این امر هست که CUM ساختار کریستالی خود را در کامپوزیت حفظ می‌کند و هیچ تخریبی در ساختار CUM ایجاد نمی‌شود. همچنین در نمونه CUMG یک مقداری شیفیت پیک نسبت به CUM وجود دارد که نشان دهنده بلندتر بودن طول پیوندها در CUMG است.

#### ۳-۲- آنالیز FTIR

شکل ۳ آنالیز طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) را برای نمونه‌های CUM، BTC و CUMG نشان می‌دهد. وجود پیوند جذبی در ناحیه  $1700-1300 \text{ cm}^{-1}$  در نمودار به منطقه اثرانگشت BTC اختصاص داده شده است. پیوندها در  $1380 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند کششی متقارن گروه‌های کربوکسیلیک مرتبط بوده و پیوندهای جذبی بین  $1300 \text{ cm}^{-1}$  و  $1700 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه CUM مربوط به پیوندهای کششی نامتقارن گروه‌های کربوکسیلیک BTC است [۱۶]. در نانوکامپوزیت CUMG، تمامی پیوندهای جذبی CUM مشاهده شد و نشان دهنده حفظ موقعیت CUM در نانوکامپوزیت است. پیک‌های مشخص در  $1046 \text{ cm}^{-1}$  و  $1298$  به ترتیب به ارتعاشات C-H و ارتعاشات کششی C-N نسبت داده شد و در نانوکامپوزیت CUMG تمامی پیک‌ها و پیوندهای مربوط به CUM و BTC و گرافن به خوبی قابل مشاهده است [۱۴].



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس XRD نمونه‌های CUMG و CUM.



شکل ۳- طیف مادون قرمز (FTIR) نمونه‌های CUMG و CUM, BTC.

### ۳-۳- آنالیز FESEM

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه‌های CUM (الف-ب) و CUMG (ج-د) در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشخص است چهارچوب‌های آلی-فلزی با هندسه هشت ضلعی منظم و لبه‌های مشخص و تیز سنتز شده است. و زمانی که گرافن به ساختار افزوده شده، ذرات هشت ضلعی به ساختار لایه لایه ای و گل مانند تغییر شکل داده‌اند. این نتایج نشان دهنده تاثیر گرافن بر ساختار CUM و ایجاد تغییر مورفولوژیک و رسیدن به سطح ویژه موثرتر شده است. همچنین جالب است که گرافن به صورت قطعات کوچکی تبدیل شده است تا در شکل گیری CUM شرکت کند و سپس در طول فرایند واکنش هیدروترمال به فرم کاهنده تبدیل شده که به طور قابل توجهی سطح ویژه، هدایت الکتریکی و فعالیت اکسید-احیا مواد را افزایش می دهد [۱۴ و ۱۶].

### ۴-۳- آنالیزهای الکتروشیمیایی

#### ۴-۳-۱- آنالیز CV

ولتامتری چرخه‌ای برای بررسی برگشت پذیری الکتروشیمیایی و محاسبه ظرفیت ویژه ابرخازن ها بکاربرده شد. با استفاده از منحنی ولتامتری چرخه‌ای (جریان در برابر ولتاژ) می‌توان ظرفیت ابرخازن تهیه شده را محاسبه نمود، که این عمل با محاسبه سطح نمودار و تقسیم بر میزان ولتاژ و نرخ اسکن محاسبه شد (رابطه ۱) [۱۵].

$$C = \int \frac{IdV}{s\Delta V} \quad (1)$$

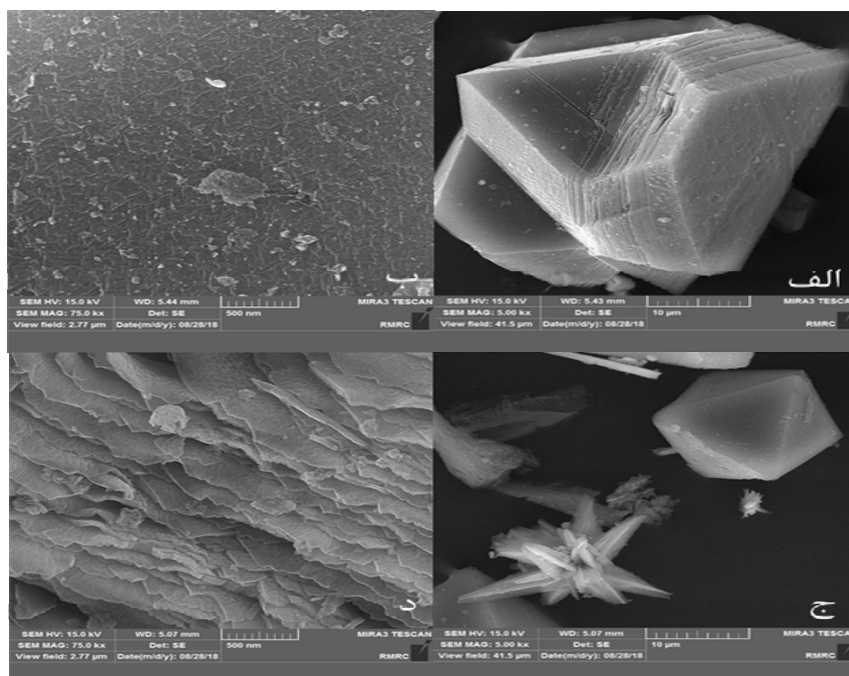
ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای CUM و CUMG در شکل ۵-الف آورده شده است. گستره پتانسیل ۰/۱- تا ۰/۶ ولت و سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه انتخاب شد. شکل‌های هیستریزس گونه (پیک‌های آندی و کاتدی) این ولتاموگرام‌ها بیانگر رفتار شبه خازنی و هیبریدی الکترودهای تهیه شده است. ظرفیت ویژه نمونه CUM در نرخ روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه ۳۷۲ فاراد بر گرم بود، در حالی که



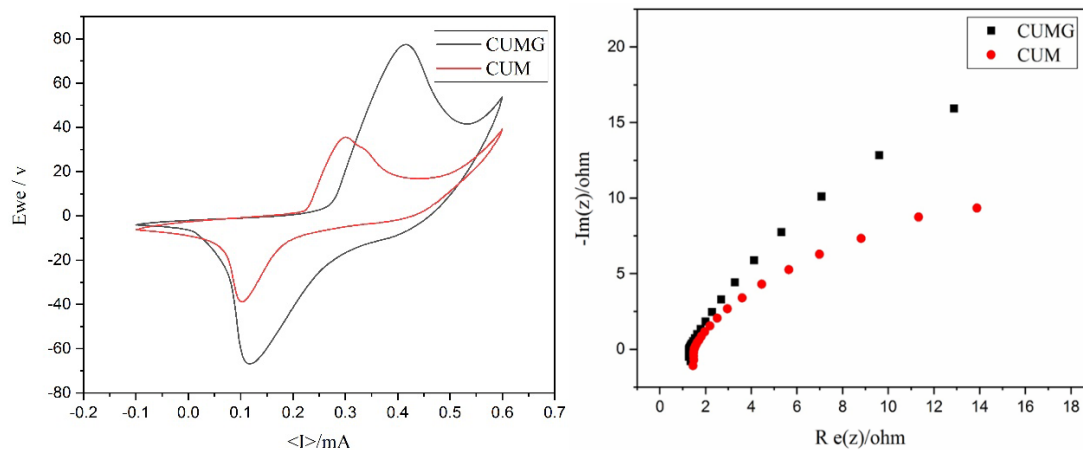


الکتريکی و بهره‌وری از سطح ویژه مناسب چهارچوب‌های آلی- فلزی است.

کامپوزیت آن با گرافن دارای ظرفیت ۵۷۰ فاراد بر گرم بود. که نشان دهنده عملکرد موثر گرافن در افزایش هدایت



شکل ۴- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌های CUM (الف-ب) و CUMG (ج-د).

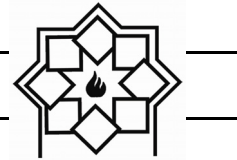


شکل ۵- الف) منحنی نایکویست الکترودهای CUM و CUMG در دامنه فرکانس ۰.۱ mHz تا ۱۰۰ kHz، ب) ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای CUM و CUMG در سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه.

مقادیر امپدانس وسایل ذخیره انرژی در فرکانس‌های مختلف است. شکل ۶ منحنی نایکویست الکترودها را در

### ۳-۴-۲- آنالیز EIS

طیف سنجی امپدانس یکی از مهمترین روش‌های تعیین



- York, N.Y.: Kluwer Academic, Plenum Publishers, 1999.
- [2] R. Gallay, PhD Thesis, University of Mondragon, 2012.
- [3] A. Burke, "Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology", Power Sources, Vol. 91, pp.37-50, 2000.
- [4] B.A. Xiaofei Li, Master of Science Thesis, University of McMaster, 2012.
- [5] A.D. Kumarappa, PhD Thesis, University of McMaster, 2012.
- [6] G. Pandolfo and A.F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors", Power Sources, Vol. 157, pp.11-27, 2006.
- [7] L. Zhang Li, PhD Thesis, National University of Singapore, 2010.
- [8] L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi, B. Wang, "Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors", Coordination Chemistry Reviews, Vol. 307, pp. 361-381, 2016.
- [9] مرسلی، ع، "چهارچوب‌های فلز-آلی متخلخل (معرفی و روش‌های سنتز)", انتشارات دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ۱۳۹۰.
- [10] D. Li, D. Yan, X. Zhang, J. Li, T. Lu, L.

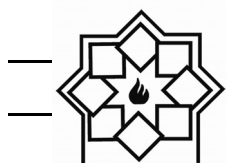
دامنه فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz در پتانسیل ۰/۵ ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید به نمایش می‌گذارد. همان طور که در شکل مشخص است کلیه منحنی‌ها از نظر ظاهری مشابه می‌باشند. نیم دایره موجود در سمت چپ و در فرکانس‌های بالا به فرایند ذخیره بار در سطح تماس الکتروود/الکتروولیت دلالت دارد [۱۷]. این نیم دایره با خطی با شیب ۴۵ تا ۹۰ درجه ادامه می‌یابد که هر چه قطر نیم دایره کوچک تر باشد، فرایند انتقال بار با سهولت بیشتری انجام می‌پذیرد. قطر نیم دایره برای نمونه‌ی کامپوزیتی CUMG به مراتب کمتر از نمونه‌ی CUM است. همچنین نمونه‌ی کامپوزیتی با شیب خط نزدیک تر به ۹۰ درجه عملکرد خازنی بهتری را از خود به نمایش می‌گذارد [۱۴].

#### ۴- نتیجه‌گیری

طبق نتایج در نانو کامپوزیت CUMG، افزودن گرافن منجر به افزایش هدایت الکترودها، پخش‌شدگی بیشتر چهارچوب‌های آلی-فلزی، در دسترس‌پذیری بیشتر تخلخل‌ها و افزایش ظرفیت شده است. همچنین میزان افت کارایی پس از ۱۰۰۰ سیکل برای نمونه CUM حدود ۲۰ درصد بوده و برای نمونه CUMG ۵ درصد بوده است که نشان از پایداری بسیار بهتر نمونه کامپوزیتی و تاثیر مثبت افزودن گرافن دارد.

#### مراجع

- [1] B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications". New



- One-Step Synthesis of Flowerlike Graphene@HKUST-1 for Enzyme-Free Detection of Hydrogen Peroxide in Biological Samples", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 8, pp. 32477–32487, 2016.
- [16] P. Wen, et al. "Design and synthesis of Ni-MOF/CNT composites and rGO/carbon nitride composites for an asymmetric supercapacitor with high energy and power density", *Materials Chemistry A*, Vol.3.26, pp. 13874-13883, 2015.
- [17] M. Jahan, L. Zhaolin, and P. L. Kian. "A Graphene oxide and copper-centered metal organic framework composite as a tri-functional catalyst for HER, OER, and ORR", *Advanced Functional Materials*, Vol. 23, pp. 5363-5372, 2013.
- [18] M. Y. Ghotbi, B.Feli, M. Azadfalah, & M. Javaheri, "Ultra high performance N-doped carbon catalysts for the ORR derived from the reaction between organic-nitrate anions inside a layered nanoreactor", *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 92577-92584, 2015.
- Pan, "Porous CuO/reduced graphene oxide composites synthesized from metal-organic frameworks as anodes for high-performance sodium-ion batteries", *Colloid and Interface Science*, Vol. 497, pp. 350-358, 2017.
- [11] Y. Zhao, Z. Song, X. Li, Q. Sun, N. Cheng, S. Lawes, X. Sun, "Metal organic frameworks for energy storage and conversion", *Energy Storage Materials*, Vol. 2, pp. 35-62, 2016.
- [12] R. Diaz and et.al, "Co<sub>8</sub>-MOF-5 as electrode for supercapacitors", *Materials letters*, Vol. 68, pp. 126-128, 2012.
- [13] D.Y. Lee, and et.al, "Supercapacitive property of metal–organic-frameworks with different pore dimensions and morphology", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 171, pp. 53-57, 2013.
- [14] K. M. Choi, H. M. Jeong, J. H. Park, Y. B. Zhang, J. K. Kang & O. M. Yaghi, "Supercapacitors of nanocrystalline metal–organic frameworks", *ACS Nano*, Vol. 8, pp. 7451-7457, 2014.
- [15] Q. Wang, Y. Yang, F. Gao, J. Ni, Y. Zhang, Z. Lin "Graphene Oxide Directed



## ساخت فیلترهای کامپوزیت سرامیکی با محتوای نانوذرات تیتانیوم اکسید و کربن فعال برای تصفیه آب دریا

پدرام ناصحی<sup>۱</sup>، مجتبی ساعی مقدم<sup>۱\*</sup>، محمد فانی خشتی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان  
<sup>۲</sup> گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

\* mojtabasaei@qiet.ac.ir

### چکیده:

در مقاله‌ی پیش‌رو کامپوزیت‌های سرامیکی بر پایه آلومینا طبیعی و مواد فعال جاذب برای تصفیه آب دریا تهیه شده است. نتایج نهایی آزمایش‌ها نشان‌دهنده‌ی کارایی قابل قبول فیلترهای تولیدشده با مواد فعال در جهت کاهش آلاینده‌های نیتراتی و مواد محلول در آب دریا مطابق استاندارد ۱۰۵۳ است. برای آزمودن فیلترهای کامپوزیت سرامیکی دستگاه فیلتری ماژولار ساخته شد و مورد استفاده قرار گرفت. نرخ فیلتراسیون تحت فشار ۳ بار در حدود ۳۰۰ میلی‌لیتر در ساعت بوده است. روی هم رفته، بهترین نتایج برای فیلتر ساخته شده با ۲۱ و ۲ درصد وزنی کربن فعال و تیتانیوم اکسید بدست آمد. به این ترتیب میزان کاهش برای نیترات، نیتريت، کل مواد جامد محلول و سختی کل پس از فیلتراسیون به ترتیب ۹۰، ۷۸، ۹۸ و ۶۸ درصد برای فیلتر شماره ۷ مشاهده شد. فیلترهای ساخته شده ارزان قابلیت شست‌وشو و استفاده‌ی مجدد و دوام بالا را دارا می‌باشند که می‌توانند آب دریا را بصورت موثر به حد قابل آشامیدن برسانند.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۶ اسفند ۱۳۹۷  
پذیرش: ۲۰ خرداد ۱۳۹۸

### کلید واژه:

فیلتر کامپوزیت سرامیکی، تصفیه آب، تیتانیوم اکسید، کربن فعال، مواد جامد محلول

### ۱- مقدمه

می‌شود که سال‌ها بعد نشانه‌های آن مشخص می‌شود [۱]. کمبود آب آشامیدنی سالم در جهان زمانی وضعیت خطرناک‌تری پیدا می‌کند که مدنظر داشته باشیم رشد جمعیت جهان در قرن گذشته بیش از ۴ برابر بوده است. این موضوع به معنای مصرف بیشتر آب آشامیدنی و از طرفی تولید آلودگی بیشتر در سطح جهان است. پیش‌بینی‌ها نشان می‌دهد مصرف آب آشامیدنی در جهان تا سال ۲۰۳۰ بیش از ۷ برابر مدت مشابه در قرن گذشته خواهد شد [۲].

تحقیقات پزشکی جدید نشان می‌دهد که هر ساله حدود ۱۰ تا ۲۰ میلیون نفر در دنیا به دلیل عدم دسترسی به آب آشامیدنی سالم و بیماری‌های ناشی از آن جان خود را از دست می‌دهند. این آمار نشان‌دهنده‌ی بیماری‌های سریع و قابل شناسایی به وجود آمده به وسیله‌ی استفاده از منابع آب آلوده است، درحالی‌که آلودگی‌های ناشی از منابع آبی حاوی نیترات و نیتريت موجب بیماری‌های همچون سرطان



فیلترهای کامپوزیت سرامیکی یکی از مهم‌ترین و کارآمدترین فیلترهای مورد استفاده در صنایع مختلف از جمله صنایع تصفیه آب آشامیدنی هستند. از ویژگی‌های مهم این فیلترها می‌توان به مقاومت مکانیکی بالا، کارایی بالا در تصفیه آب، ارزان بودن، راحتی استفاده و در دسترس بودن این فیلترهای اشاره کرد [۷].

کامپوزیت‌های پایه سرامیکی<sup>۱</sup> در دنیای امروزی کاربردهای بسیار ویژه‌ای دارند که یکی از کاربردهای مهم آن‌ها استفاده به‌عنوان فیلتر است. ویژگی‌های این کامپوزیت‌های به‌عنوان فیلتر مواد خاصی را شامل می‌شود. از میان این موارد می‌توان به استفاده آن‌ها در تصفیه آب با کارایی بالا اشاره کرد. به‌صورت طبیعی مواد معدنی حاوی آلومینا طبیعی و آهن در تصفیه آب به‌عنوان جاذب و تجزیه‌کننده‌ی مواد آلی مؤثر هستند ولی داشتن مشکلاتی از جمله عدم تخلخل دائمی، نفوذپذیری کم، دوام پایین و قابلیت استفاده‌ی مجدد کم موجب گشته تا استفاده از این مواد کم باشد. برای برطرف کردن این مشکل‌ها مواردی همچون تولید کامپوزیت‌های ترکیبی و استفاده از مواد پایدارکننده پیشنهاد شده است [۸]. برای برطرف کردن موارد یاد شده و ایجاد کامپوزیت پایه سرامیکی متخلخل و پایدار استفاده از کربن فعال<sup>۲</sup> و مواد متخلخل همچون تیتانیوم اکسید<sup>۳</sup> پیشنهاد می‌شود که باعث تثبیت ساختار متخلخل می‌شود و ویژگی‌های مانند جذب و ضدعفونی در یک کامپوزیت پایه سرامیکی را بهبود می‌بخشد. از طرفی در منابع مختلف بیان شده است که این مواد به دلیل داشتن خاصیت اکسندگی موجب کاهش آلاینده‌های آلی نیز می‌شوند [۹ و ۱۰].

افزایش جمعیت جهان، آلوده شدن منابع آبی موجود و نبودن روش‌های تصفیه آب آسان و کاربردی موجب آن گشته که آب به یک کالای رقابتی و ویژه در جهان و حتی کشور ما تبدیل شود. از این رو دست‌یابی به روش‌های تصفیه آب جدید، کارآمد و بادوام به یکی از چالش‌های اصلی دنیای امروز تبدیل شده است [۳]. از طرفی استانداردهای کیفیتی آب هر ساله سخت‌گیرانه‌تر می‌شوند و موجب آن می‌گردند که تصفیه آب و رساندن آن به کیفیت استاندارد سخت‌تر و دشوارتر گردد. یکی از منابع در دسترس آب دنیا دریاها هستند. استفاده از آب دریا به دلیل وجود آلاینده‌های موجود در آن، میزان بسیار زیاد جامدهای حل شده و شوری بسیار بالای آب دریا موجب آن شده است که استفاده از آب دریا به‌صورت طبیعی امکان‌پذیر نباشد [۴، ۵].

یکی از روش‌های تصفیه آب دریا و تکنولوژی‌های در دسترس استفاده از فیلترهای کامپوزیت سرامیکی است. فیلترهای کامپوزیت سرامیکی از فن‌آوری‌های پیش‌تاز در صنعت تصفیه آب هستند که برتری‌های قابل توجه‌ای نسبت به دیگر روش‌های موجود برای تصفیه آب مانند ضدعفونی یا تقطیر دارند. دلیل این امر این است که فیلترهای کامپوزیت سرامیکی نیازی به افزودنی شیمیایی یا حرارت برای پاک‌سازی آب ندارند. این تکنولوژی از سال‌های بسیار دور برای انسان شناخته شده است اما در طول سال‌ها تغییرات و اصلاحات بزرگی در آن به وجود آمده است. از حدود ۱۵۰ سال قبل که ماکسول برای اولین بار فیلترها را به دنیا به صورت امروزی معرفی کرد تا به امروز انقلاب بزرگی در استفاده از این تکنولوژی به وجود آمده است. تغییراتی که موجب پیشرفت‌های بزرگی در دنیای امروز شده است [۶].

<sup>1</sup> Ceramic Matrix Composite

<sup>2</sup> Activated carbon

<sup>3</sup> Titanium oxide



## ۲- فعالیت های تجربی

### ۲-۱- فیلتر

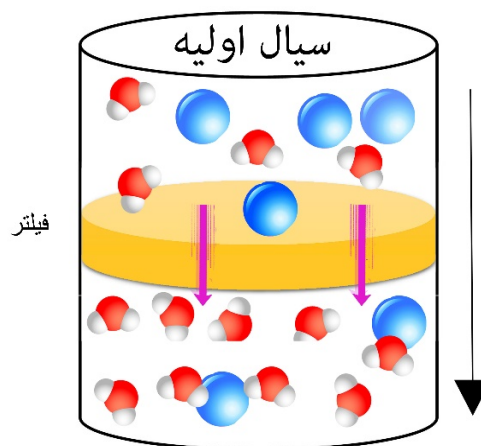
در این مقاله از فیلترهای کامپوزیت سرامیکی ارزان قیمت استفاده شد که با مواد افزودنی مختلف تقویت شد. فیلترهای کامپوزیت سرامیکی در سه ضخامت ۱۰، ۲۰ و ۴۰ میلی متری تهیه شدند و مورد تست قرار گرفتند. برای ساخت فیلترهای کامپوزیت سرامیکی از روش ارزان قیمت مخلوط کردن مواد با روش دوغابی و پرس با فشار بالا استفاده شده است [۱۱]. فیلترهای تولیدی در ضخامت های مختلف تست شد و سپس بهترین کارایی از نظر تراوایی و میزان فیلتراسیون انتخاب شد.

بیشترین افت فشار در نمونه با ضخامت ۴۰ میلی متر مشاهده شد. به دلیل افت فشار بالای نمونه و تراوایی بسیار کم آن فیلتر، استفاده از این فیلتر به صرفه نبوده و فیلترهای ۲۰ میلی متری پیشنهاد می گردد. در جدول شماره ۱ میزان کارایی نمونه فیلترهای ایجاد شده با ترکیبات بهینه و میزان مواد جامد محلول (TDS) بعد از عبور از فیلترها آورده شده است.

جدول ۱- میزان کارایی فیلترهای بهینه در ضخامت های مختلف

شدت جریان عبوری	TDS		ضخامت فیلتر	ردیف
	قبل از عبور از فیلتر ppm	TDS بعد از عبور از فیلتر ppm		
۵۴۰ میلی لیتر در ساعت	۳۶۰۰۰	۴۳۴۰	۱۰ میلی متر	۱
۳۰۰ میلی لیتر در ساعت	۳۶۰۰۰	۷۲۰	۲۰ میلی متر	۲
۱۱۵ میلی لیتر در ساعت	۳۶۰۰۰	۵۴۰	۴۰ میلی متر	۳

در این مقاله روشی ساده برای تولید کامپوزیت های پایه سرامیکی حاوی آلومینا به عنوان ماده ی پایه و تیتانیوم اکسید و کربن فعال به عنوان مواد تشکیل دهنده فعال در جهت جذب و کاهش آلاینده ها پیشنهاد شد که بر اساس آزمایش های انجام گرفته با استفاده از پایلوت ساخته شده نشان داده شد که در عمل نیز بسیار کارآمد است. در شکل شماره ۱ شماتیک تصفیه آب به وسیله ی فیلترهای کامپوزیت سرامیکی نمایش داده شده است.



### سیال بعد از عبور از فیلتر

شکل ۱- شماتیک تصفیه آب به وسیله ی فیلترهای کامپوزیت سرامیکی و کاهش غلظت مواد محلول بعد از فیلتر

همان گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است کاربرد اصلی فیلتر در مرحله ی اولی جدا کردن ذرات معلق موجود در آب است که آن ها را بر اساس اندازه مولکولی شان از آب جدا می کند. به بیانی دیگر مولکول های که از یک اندازه خاص بزرگتر باشند توانایی عبور از فیلتر را ندارند و همین امر باعث می شود پس از فیلتر ذرات معلق محلول در آب جدا شده و آب خالصی را داشته باشیم.





## ۲-۴- ساخت فیلترها

به جهت ساخت فیلتر مواد (خمیر آلومینا- کائولن- فلدسپار، تیتانیوم اکسید و کربن فعال) مطابق جدول شماره ۲ و شکل شماره ۳ با یکدیگر مخلوط شدند که این عمل اختلاط در دستگاه همزن مکانیکی با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه انجام گرفت، سپس زیر فشار پرس تا فشار ۳۰ مگا پاسکال فشرده شدند و در نهایت در کوره به مدت ۲۰ ساعت تحت حرارت قرار گرفتند، تغییرات حرارت دهی براساس زمان در شکل ۲ نمایش داده شده است. همچنین در شکل شماره ۴ نمونه‌ای از فیلترهای ساخته شده به نشان داده شده است.

## ۲-۵- پایلوت آزمایشگاهی فیلترهای

### کامپوزیت پایه سرامیکی

برای تست فیلترهای کامپوزیت سرامیکی یک ستاپ آزمایشگاهی ماژولار مورد استفاده قرار گرفت. که شماتیک آن در شکل شماره ۵ نمایش داده شده است. قبل و بعد از محل قرارگیری فیلتر، ۲ عدد فشارسنج قرار داده شده است (شماره ۸ و ۱۰) تا میزان اختلاف فشار به دست آید. به جهت کنترل فشار وارده بر فیلتر شیر بازبایی برای خروجی پمپ در نظر گرفته شده است. تمامی شیرهای استفاده شده از مدل کنترل دستی هستند. مخزن (شماره ۱۷) حاوی آب دریا است که به وسیله پمپ (شماره ۴) به طرف فیلتر (شماره ۹) هدایت می شود و پس از عبور از آن در مخزن (شماره ۱۹) جمع آوری می شود. برای کنترل میزان آب ارسالی به طرف فیلتر و همچنین فشار آب از دو شیر (شماره ۱) برای باز کردن خروجی مخزن و یک شیر (شماره ۷) جهت برگشت به داخل مخزن استفاده شده است. جهت جلوگیری از برگشت آب از خط اصلی به مخزن از یک شیر

همان گونه که در جدول شماره ۱ مشخص شده است میزان عبور آب از فیلترها در ضخامت ۴۰ میلی متر بسیار کم است و از طرفی میزان TDS آب با ضخامت ۲۰ میلی متر تفاوت زیادی ندارد به همین دلیل استفاده از فیلترهای ۲۰ میلی متری ارجحیت دارد.

## ۲-۲- افزودنی‌ها

در وهله اول برای تولید کربن فعال از گردهای ایرانی با نام علمی *Juglans regia* استفاده شد و پس از جداسازی پوست به خوبی شست و شو شد. سپس در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  در آن خشک شد. پس از خشک شدن به مدت ۶ ساعت در هم زن به خوبی پودر شده و در درون آن تحت اتمسفر نیتروژن در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  به مدت ۸ ساعت حرارت داده شد تا زغال چوب تشکیل شود. زغال چوب تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در محلول ۲ میلی گرم کلرید کلسیم برای فعال شدن قرار داده شد. سپس به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد خشک شدند و برای منبع تیتانیوم، از تیتانیوم اکسید با نام تجاری Degussa P25 از شرکت (ایونیک<sup>۱</sup>) استفاده گردید.

## ۲-۳- تهیه خمیر آلومینا، کائولن،

### فلدسپار

نمونه صنعتی پیش مادهی فلدسپار و پیش ماده آلومینا که یکی از مهم ترین اکسیدهای سرامیکی است و نمونه صنعتی پیش ماده کائولن از کارخانه کائولن خراسان تهیه شدند. خمیری متشکل از این سه ماده با درصدهای مشخص شده در جدول شماره ۲ تهیه شد.

<sup>1</sup> Evonik



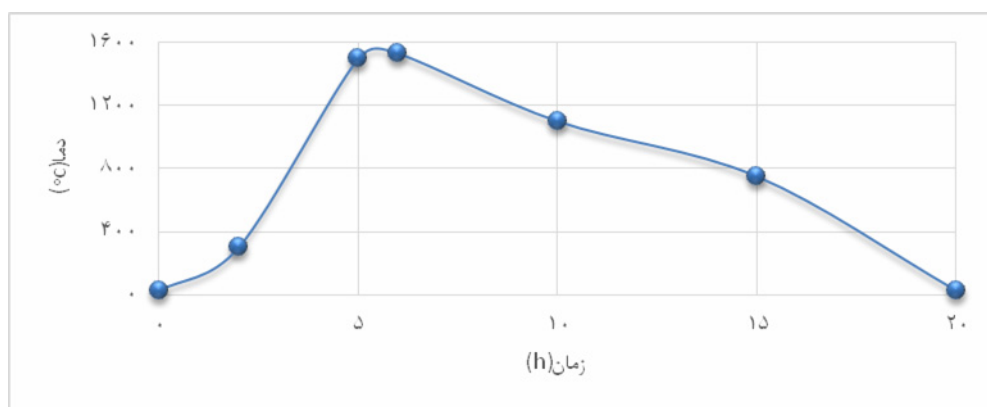


می‌شود که آب مورد استفاده جهت شست‌وشو در مخزن (شماره ۱۸) نگهداری می‌شود. پمپ‌های مورد استفاده با قدرت ۲ اسب بخار هستند تا بتوانند فشار مورد نیاز برای عبور آب از فیلتر را تأمین کنند.

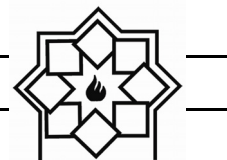
یک طرفه (شماره ۵) استفاده شده است. فشار قبل و بعد از پمپ به وسیله‌ی دو فشارسنج اندازه‌گیری می‌شود (شماره ۲ و ۳). همچنین فشار قبل و بعد از پمپ شست‌وشو نیز به وسیله‌ی دو فشارسنج بررسی می‌شود (شماره ۱۳ و ۱۴). جهت شست‌وشوی فیلتر از یک پمپ (شماره ۱۵) استفاده

جدول ۲- مواد تشکیل دهنده فیلترهای ساخته شده

شماره نمونه	درصد وزنی آلومینا	درصد وزنی کائولن	درصد وزنی فلدسپار	درصد وزنی تیتانیوم اکسید	درصد وزنی کربن فعال
۱	۸۴	۱۲	۴	۰	۰
۲	۸۰	۱۰	۴	۲	۴
۳	۷۷	۱۰	۴	۲	۷
۴	۷۴	۱۰	۴	۲	۱۰
۵	۷۱	۸	۴	۲	۱۵
۶	۶۸	۸	۴	۲	۱۸
۷	۶۵	۸	۴	۲	۲۱
۸	۶۱	۸	۴	۲	۲۵
۹	۵۷	۸	۴	۲	۲۹



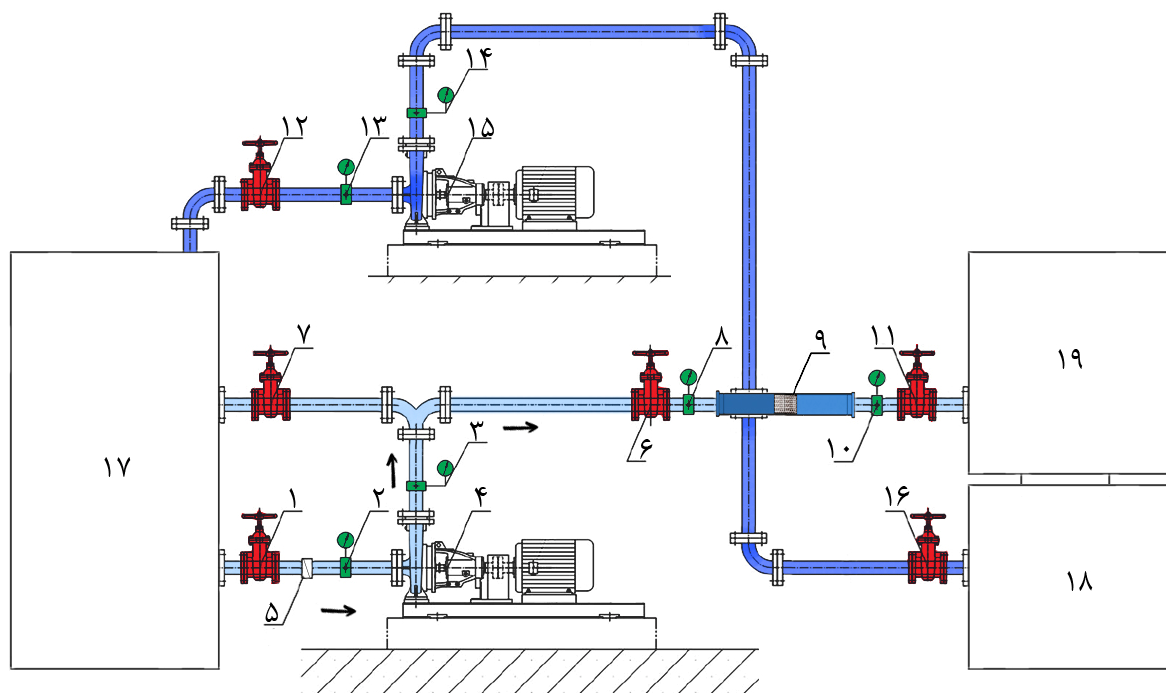
شکل ۲- نحوه حرارت‌دهی نمونه‌ها در کوره



شکل ۳- شماتیک مراحل ساخت فیلترهای کامپوزیت پایه سرامیکی



شکل ۴- نمونه‌هایی از فیلترهای ساخته شده



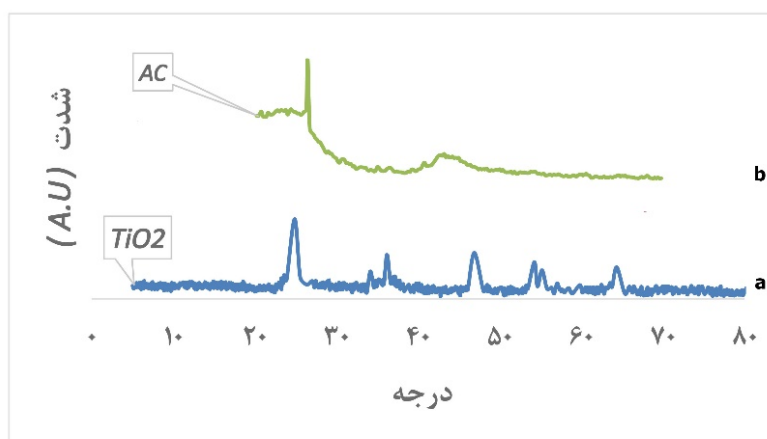
شکل ۵- شماتیک ستاپ آزمایشگاهی سیستم تست فیلتر

## ۲-۶- ارزیابی نمونه‌های سنتز شده

در این قسمت در اولین قدم آزمایش‌های شناسایی و کنترل سطح مواد سنتز شده قرار گرفته است به‌منظور شناسایی مواد.

## ۲-۷- پراش سنجی اشعه ایکس (XRD)

به‌منظور بررسی ساختار نمونه‌های آماده‌شده و کربن فعال، پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) انجام شد که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶- الگوی XRD برای افزودنی‌های تیتانیا (a) و کربن فعال (b)



برای انجام آزمایش‌ها نمونه آب موردنظر از آب دریای خلیج فارس در ساحل بندر بوشهر جمع‌آوری شد و مورد استفاده قرار گرفت. میزان TDS آب دریا قبل از انجام آزمایش به وسیله‌ی دستگاه سختی سنج مدل KO JINE سنجیده شد. TDS آب دریا قبل از انجام آزمایش ۳۶۰۰ ppm اندازه‌گیری شد. برای سنجش سختی کل آب از روش تیتراسیون به وسیله‌ی محلول EDTA (دی‌سدیک اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید) استفاده شد.

برای مشخص شدن میزان نیترات و نیتريت موجود در آب از دستگاه طیف‌سنج مرئی فرابنفش (UV-Visible) ساخت شرکت UNICO مدل UV/VIS 4800 استفاده شد.

ارزیابی عملکرد فیلترهای کامپوزیت پایه سرامیکی بعد از تصفیه آب انجام گرفت. نتایج به‌دست‌آمده با استانداردهای ایران به شماره استاندارد ۱۰۵۳ مقایسه شد و داده‌ها نشان می‌دهد فیلترهای کامپوزیت سرامیکی برای تصفیه آب بسیار خوب و بهینه عمل می‌کنند. داده‌های میزان تأثیر فیلترهای کامپوزیت سرامیکی بر روی پارامترهای کیفیت آب در جدول شماره ۴ نشان داده شده است. همچنین داده‌های نمایش داده شده در نمودارهای شکل شماره ۷ به خوبی نشان‌دهنده‌ی کارایی فیلترهای کامپوزیت سرامیکی برای تصفیه آب در بخش‌های مختلف هستند. هرچند جداسازی در فیلترها به صورت فیزیکی انجام می‌شود اما جداسازی نیتريت و نیترات بیشتر به دست سایت‌های فعالی است که به واسطه‌ی مواد فعال اضافه شده به فیلترهای کامپوزیت سرامیکی شکل گرفته است [۱۰ و ۵]. کاهش سختی کل آب نیز بیشتر به همان دلیل وجود سایت‌های فعال و تبادل یونی کربن فعال شکل گرفته است. همچنین

در شکل ۶ آنالیز XRD با دستگاه XRD- Philips PW 1840 ساخت شرکت فیلیپس هلند انجام شده است. بازتابش  $K\alpha$  از Cu ( $\lambda K\alpha=1.78897 \text{ \AA}$ ) در شرایط ۴۰ KV و ۳۰ mA صورت گرفته است. تصاویر XRD از حالت مانیتوری (2θ) ۱۰ تا ۸۰ درجه و با سرعت زاویه‌ای  $0.2^\circ/\text{Sec}$  ثبت شده‌اند. در شکل a  $\text{TiO}_2$  که مربوط به ماده تیتانیا است، نشان می‌دهد که فاز کریستالی غالب آن آناز است و پیک‌های مشخصه آن در زوایای دقیق خود وجود دارند. شکل b AC مربوط به کربن فعال است که پیک‌های مشخصه در 2θ نقاط ۲۰ و ۴۳ درجه نشان‌دهنده‌ی تشکیل شدن کربن فعال است.

## ۲-۸- مساحت سطح (BET)

برای مشخص شدن مساحت سطح از دستگاه تخلخل‌سنج Surface Area & Porosity Analyzer (BET) شرکت Microneritics مدل TriStar II PLUS استفاده شده است. نتایج حاصل از مساحت سطح برای افزودنی‌ها نشان می‌دهد که مساحت سطح ویژه‌ی BET در دو ماده‌ی تولید شده بالا هست و توانایی جذب بالایی را دارا هستند. مساحت سطح دو ماده در جدول شماره ۳ نمایش داده شده است.

جدول ۳- مساحت سطح ویژه‌ی مواد افزودنی

نمونه	مساحت سطح $\text{BET}(\text{m}^2/\text{g})$
تیتانیوم اکسید	۵۴
کربن فعال	۲۰۲

## ۳- نتایج آزمون فیلتر

در این قسمت نتایج آزمون‌های فیلتری قرار داده شده است.



اولیه شامل کربن فعال و تیتانیوم اکسید است که تغییر در درصد این مواد می‌تواند موجب به وجود آمدن خواص جدیدی در فیلتر ساخته شده شود. کربن فعال به دلیل داشتن سطح ویژه‌ی بالای خود می‌تواند پارامترهای مهمی در فیلتر ایجاد کند. این تغییرات و توانایی‌های جدید فیلتر ناشی از اضافه کردن کربن فعال در نمونه به دلیل سطح ویژه بالای کربن فعال و توانای جذب فیزیکی و شیمیایی این ماده ایجاد می‌شود. از طرفی وجود تیتانیوم اکسید موجب کاهش آلاینده‌های آب در کنار کربن فعال می‌شود به همین دلیل درصد وزنی این مواد تغییر بالای را از خود نشان می‌دهد در سطح نمونه‌های سنتز شده و برای جبران از درصد وزنی آلومینا که نقش پرکننده را دارد کم می‌شود [۱۲].

جذب سطحی انجام شده در سطح  $TiO_2$  و کربن فعال نیز در این کاهش غلظت دخیل بوده است. در منابع مختلف بیان شده است که نانو مواد  $TiO_2$  توانایی حذف مواد آلاینده‌ی موجود در آب را نیز دارا می‌باشند که می‌تواند کیفیت کلی آب را بالا ببرد [۵ و ۱۰].

میزان راندمان فیلترها تا ۱۵ لیتر آزمایش شد. بعد از فیلتر کردن ۱۵ لیتر آب کارایی فیلترها کمتر از ۵ درصد کاهش پیدا کرده بود که نشان دهنده‌ی کارایی بالای این فیلترها است. فیلترها در بازه‌های ۳ لیتری به وسیله‌ی سیستم شست‌وشو که برای آن‌ها طراحی شده بود بدون نیاز به باز کردن اتصالات ماژول فیلتر در ستاپ مورد بازیابی قرار گرفتند.

در تحقیق پیش رو بیشترین تأثیر پارامتری موجود در مواد

جدول ۴- میزان تصفیه پس از یک بار عبور از فیلتر با ضخامت ۲۰ میلی‌متری.

میزان در نمونه اولیه	نیترات ۵۱۷ ppm	نیتريت ۲/۸ ppm	مواد جامد حل شده ۳۶۰۰۰ ppm	سختی کل ۵۴۲۰ ppm	شماره نمونه‌ها
۳۵/۷	۱/۹	۲۷۰۰	۴۱۰۰	فیلتر شماره ۱	
۲۵/۴	۱/۵	۲۵۶۰	۳۸۰۰	فیلتر شماره ۲	
۱۲	۰/۹۲	۱۸۲۰	۳۰۱۰	فیلتر شماره ۳	
۷/۹	۰/۸۱	۱۵۰۰	۲۹۶۰	فیلتر شماره ۴	
۶/۸	۰/۷۸	۹۶۰	۲۵۱۰	فیلتر شماره ۵	
۵/۹	۰/۷	۹۱۰	۱۸۹۰	فیلتر شماره ۶	
۵/۵	۰/۶۲	۷۲۰	۱۷۳۰	فیلتر شماره ۷	
۵/۲	۰/۶۸	۸۰۰	۱۹۲۰	فیلتر شماره ۸	
۵/۱	۰/۷	۸۳۰	۲۲۰۰	فیلتر شماره ۹	
۴۵	۰/۵	۵۰۰	۳۰۰	میزان استاندارد	



و در ادامه افزایش محتوای کربن فعال، میزان کل مواد جامد محلول در آب در نمونه‌های ۹ و ۸ بعد از تصفیه افزایش می‌یابد، تخلخل بالاتر این فیلترها منجر به عبور بیشتر مواد محلول شده است. در عمل پیشنهاد می‌گردد که فرآیند تصفیه ۲ مرحله‌ای باشد تا پارامترهای استاندارد حاصل گردد. سختی و جامد حل شده در آب دریا بسیار بالا است و این باعث شده است یک مرحله تصفیه، استانداردهای لازم را ایجاد نکند به همین دلیل استفاده از دو مرحله فیلتر پیشنهاد می‌شود اما راندمان بالای فیلترها نشان‌دهنده‌ی کارایی مثبت آن‌ها است. این ستاپ توانایی تصفیه آب‌های رودخانه و مابقی آب‌های پسماندهای خانگی را نیز به خوبی دارد؛ راندمان این تصفیه در موارد خانگی بسیار بالاتر خواهد بود به این دلیل که میزان آلاینده‌ی، TDS، سختی کل در آب دریا در بیشترین مقدار خود است. به همین دلیل می‌توان از این سیستم در پیش تصفیه آب‌های تأمین شده از منابع دیگر نیز استفاده کرد.

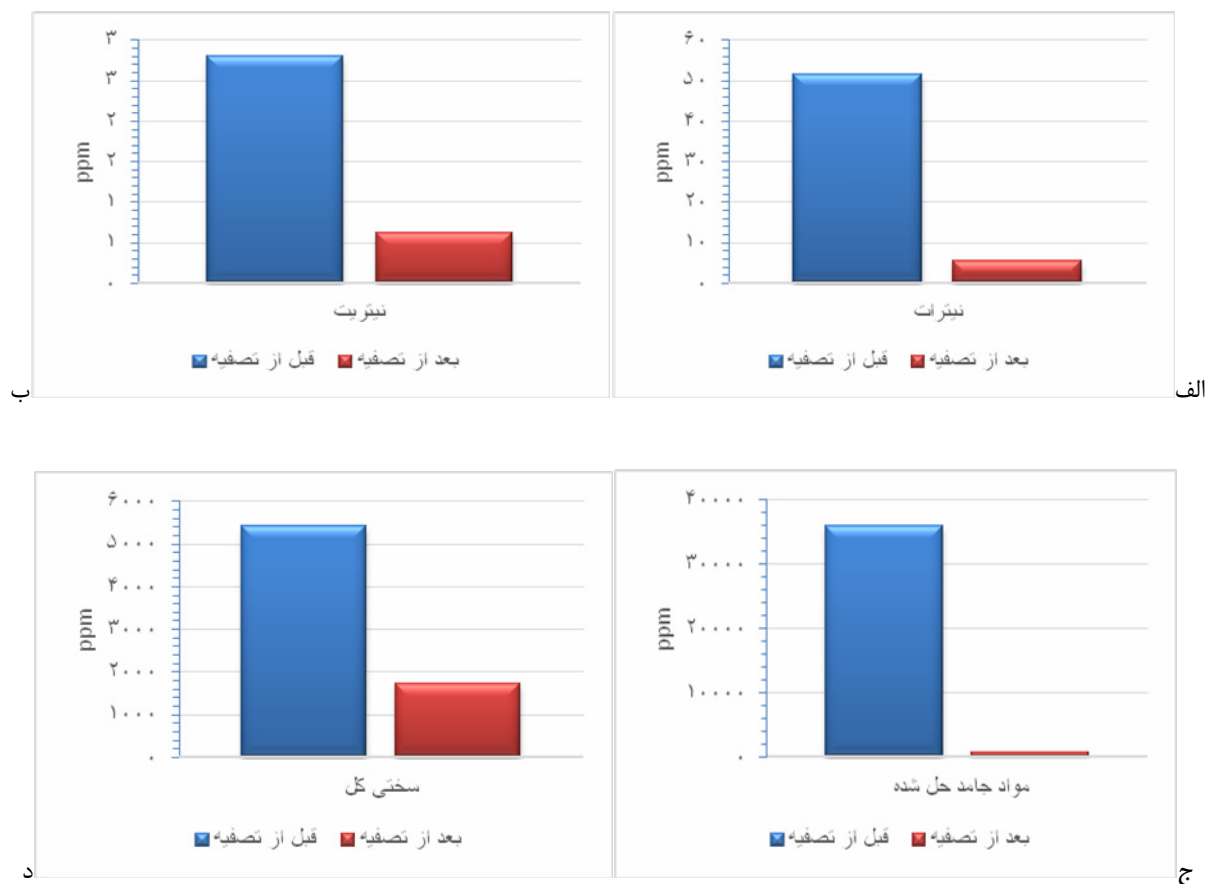
غلظت مواد حل شده، قبل و بعد از عبور فیلتر برای فیلتر شماره‌ی ۷ نیز به صورت شماتیک در شکل ۸ شبیه‌سازی شده است که قبل از فیلتر غلظت این مواد بسیار بالا بوده است که پس از عبور از فیلتر به (زیر این غلظت) کاهش پیدا کرده است. برای رسیدن به میزان تصفیه مناسب، آزمایش‌ها با انجام ۲ مرحله تصفیه با فیلتر ۲۰ میلی‌متری تکرار شد. نتایج حاصل با فیلتر نمونه شماره ۷ در جدول شماره ۵ آورده شده است. همان‌گونه که در جدول زیر مشخص است با تکرار دو مرحله‌ای فیلتر کردن اکثر پارامترهای آب به استاندارد رسیده و تا حدودی از میزان استاندارد نیز بهتر شده است. هرچند کارایی فیلترها حتی در

با توجه دقیق به مقادیر مختلف و پارامترهای مختلفی بررسی شده در جدول شماره ۴ که شامل پارامترهای کیفی آب می‌باشند و بررسی پارامترهای ساختاری این فیلترها در زمان سنتز که در جدول شماره ۳ بیان شده است می‌توان نتیجه گرفت که تنها فاکتور تأثیرگذار در میزان کارایی فیلترها درصد کربن فعال است که در زمان سنتز فیلترهای مختلف تغییر چشم‌گیری را داشته است. وجود کربن فعال در فیلترها موجب جذب سطحی آلاینده‌ها می‌شود. این مهم با بارگذاری میزان بالاتر کربن فعال در فیلترها افزایش می‌یابد، اما همان‌گونه که مشاهده می‌شود با بارگذاری بیش از ۲۰ درصد به دلیل کلوخه شدن کربن فعال در سطح فیلتر راندمان کار کاهش شدید پیدا می‌کند. این مهم به دلیل جمع شدن و تجمع بالای کربن فعال در سطح فیلتر است که موجب کلوخه شدن کربن فعال و در نتیجه کاهش سطح ویژه‌ی آن ماده در فیلتر می‌شود. که موجب کاهش راندمان می‌گردد. از طرفی وجود تیتانیوم اکسید در فیلتر به دلیل تعامل‌های الکترواستاتیک آن در فیلتر موجب افزایش راندمان جذب و از طرفی حذف آلاینده‌ها می‌شود. این مهم می‌تواند تأثیر و کارایی تیتانیوم اکسید را به خوبی مشخص کند. از طرفی در تحقیقات متعددی مشخص شده است که وجود بیش از ۲ درصد وزنی تیتانیوم اکسید به دلیل کلوخه شدن آن نمونه تأثیری را ایجاد نمی‌کند به همین دلیل بیش از ۲ درصد وزنی مورد آزمایش قرار نگرفت [۱۳]. همان‌گونه که در جدول بالا مشخص است میزان راندمان کاری تصفیه بسیار مفید بوده است به‌عنوان مثال میزان کل مواد محلول در آب از ۳۶۰۰۰ ppm به حدود ۷۲۰ ppm کاهش یافته است. این در حالی است که تصفیه یک‌بار انجام گرفته است



مرحله تصفیه آب دریا توسط این فیلترهای کامپوزیت  
سرامیکی پیشنهاد می‌شود.

یک مرحله نیز بسیار چشمگیر می‌باشد. اما برای رسیدن به  
میزان استاندارد در پارامترهای کیفیت آب استفاده از دو



شکل ۷- (الف): میزان تغییرات نیترات با استفاده از فیلتر نمونه شماره ۷ با قطر ۲۰ میلی‌متر

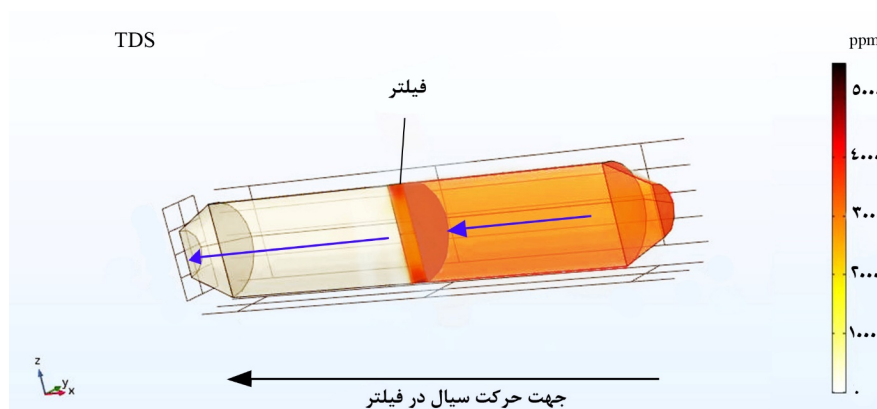
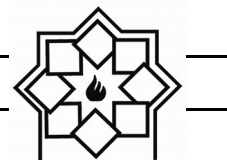
(ب): میزان تغییرات نیتریت با استفاده از فیلتر نمونه شماره ۷ با قطر ۲۰ میلی‌متر

(ج): میزان تغییرات مواد جامد حل شده با استفاده از فیلتر نمونه شماره ۷ با قطر ۲۰ میلی‌متر

(د): میزان تغییرات سختی کل با استفاده از فیلتر نمونه شماره ۷ با قطر ۲۰ میلی‌متر

جدول ۵- میزان تصفیه پس از دو بار عبور از فیلتر ۲۰ میلی‌متری.

شماره نمونه‌ها	نیترات (ppm)	نیتریت (ppm)	مواد جامد حل شده (ppm)	سختی کل (ppm)
میزان در نمونه اولیه	۵۱/۷	۲/۸	۳۶۰۰۰	۵۴۲۰
فیلتر شماره ۷	۳/۲	۰/۳	۴۱۰	۳۸۵
میزان استاندارد	۴۵	۰/۵	۵۰۰	۳۰۰



شکل ۸- شماتیک عبور و کاهش غلظت مواد حل شده در آب از فیلتر شبیه سازی شده

#### ۴- نتیجه گیری

پس از بررسی های انجام شده بهترین قطر فیلترهای کامپوزیت سرامیکی از میان فیلترهای ساخته شده، ضخامت ۲۰ میلی متر مشخص شد. این مهم به دلیل میزان عبور قابل قبول و کیفیت فیلتراسیون بهینه ی فیلرها در این ضخامت است. بهترین میزان ترکیب برای ساخت فیلترهای کامپوزیت سرامیکی برای آلومینا، کائولن، فلدسپار، تیتانیوم اکسید و کربن فعال به ترتیب ۶۵، ۸، ۴، ۲ و ۲۱ درصد وزنی براساس نتایج فیلتراسیون مشخص شد. حداکثر میزان تصفیه برای پارامترهای نترات و نیتريت در نمونه فیلتر شماره ۷ به ترتیب ۹۰ و ۷۸ درصد مشخص شد، همچنین ۹۸ و ۶۸ درصد کاهش به ترتیب در میزان مواد جامد محلول در آب و سختی کل برای فیلتر مذکور بدست آمد.

#### مراجع

- footprint perspective in Southern Apulia Region (Italy). *Science of the Total Environment*. 2018 Dec 15;645:1425-31.
- [2] du Plessis A. Current and future water scarcity and stress. In *Water as an Inescapable Risk 2019* (pp. 13-25). Springer, Cham.
- [3] Tortora F, Innocenzi V, di Celso GM, Vegliò F, Capocelli M, Piemonte V, Prisciandaro M. Application of micellar-enhanced ultrafiltration in the pre-treatment of seawater for boron removal. *Desalination*. 2018 Feb 15;428:21-8.
- [4] Zhang Y, Wei S, Yong M, Liu W, Liu S.  $Y_xSi_{1-x}O_2-SO_3H$  self-assembled membrane formed on phosphorylated  $Y_xSi_{1-x}O_2/Al_2O_3$  for oily seawater partial desalination and deep cleaning. *Journal of membrane science*. 2018 Jun

- [1] Serio F, Miglietta PP, Lamastra L, Ficocelli S, Intini F, De Leo F, De Donno A. Groundwater nitrate contamination and agricultural land use: A grey water





- multifunctional clay-based ceramic filter matrix for treatment of drinking water. *Environmental technology*. 2019 Jun 7;40(13):1633-43.
- [10] Demiral H, Gündüzoğlu G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource technology*. 2010 Mar 1;101(6):1675-80.
- [۱۱] فانی خشتی محمد، ساعی مقدم مجتبی، یونسی علی. ساخت غشاهای سرامیکی ارزان قیمت جهت کاهش ذرات جامد محلول در آب. علم و مهندسی سرامیک. ۱۳۹۷؛ ۷ (۳): ۶۱-۵۳
- [12] Nguyen TV, Jeong S, Pham TT, Kandasamy J, Vigneswaran S. Effect of granular activated carbon filter on the subsequent flocculation in seawater treatment. *Desalination*. 2014 Dec 1;354:9-16.
- [13] Shaban YA, El Sayed MA, El Maradny AA, Al Farawati RK, Al Zobidi MI. Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations. *Chemosphere*. 2013 Apr 1;91(3):307-13.
- 15;556:384-92.
- [5] Hilal N, Al-Zoubi H, Darwish NA, Mohamma AW, Arabi MA. A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*. 2004 Nov 5;170(3):281-308.
- [6] Seeger H. The history of German waste water treatment. *European Water Management*. 1999;2:51-6.
- [7] Zsirai T, Al-Jaml AK, Qiblawey H, Al-Marri M, Ahmed A, Bach S, Watson S, Judd S. Ceramic membrane filtration of produced water: Impact of membrane module. *Separation and Purification Technology*. 2016 Jun 13;165:214-21.
- [8] Hubadillah SK, Othman MH, Ismail AF, Rahman MA, Jaafar J, Iwamoto Y, Honda S, Dzahir MI, Yusop MZ. Fabrication of low cost, green silica based ceramic hollow fibre membrane prepared from waste rice husk for water filtration application. *Ceramics International*. 2018 Jun 15;44(9):10498-509.
- [9] Shivaraju HP, Egumbo H, Madhusudan P, Anil Kumar KM, Midhun G. Preparation of affordable and



## افزایش تشکیل زیر کونیای تتراگونال در سینتر واکنشی آلومینا و زیرکن

هودسا مجیدیان\*، لیلا نیکزاد

استادیار، هیأت علمی پژوهشگاه مواد و انرژی

\* h-majidian@merc.ac.ir

### چکیده:

در این پژوهش تلاش شد تا عوامل موثر بر تشکیل و افزایش فاز زیرکونیای تتراگونال در سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن بررسی شود. از این رو مخلوط پودرهای آلومینا و زیرکن با نسبت ۸۵ به ۱۵ درصد وزنی مخلوط و در شرایط مختلف سینتر شد. دمای سینتر (۱۵۰۰ تا ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد)، نوع کوره (معمولی و مایکروویو) و زمان آسیاب کردن مواد اولیه (۰/۲۵، ۱ و ۳ ساعت) در این پژوهش بررسی شد. فاز زیرکونیای تتراگونال با استفاده از روش آنالیز شبه کمی از روی الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت‌ها اندازه‌گیری و در نمونه‌ها مقایسه شد. همچنین تخلخل، ریزساختار و استحکام کامپوزیت‌های تهیه شده با یکدیگر مقایسه شد. نتایج نشان داد که افزایش زمان آسیاب مواد اولیه و یا استفاده از مایکروویو موجب افزایش تشکیل زیرکونیای تتراگونال می‌شود ولی افزایش دمای سینتر تأثیری بر تشکیل این فاز ندارد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳ بهمن ۱۳۹۷  
پذیرش: ۳۰ تیر ۱۳۹۸

### کلید واژه:

زیرکونیای تتراگونال، سینتر واکنشی، آلومینا-زیرکن، مایکروویو

### ۱- مقدمه

یکی از مباحث مهم در سرامیک‌های دارای زیرکینیا، بحث پایدارسازی زیرکینیا تتراگونال است. در هنگام سرد کردن در حوالی دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ ، اگر بلورهای زیرکینیا تتراگونال در زمینه محبوس باشند، به زیرکینیا منوکلینیک استحاله نکرده و تحت تنش، در ساختار تتراگونال باقی خواهند ماند. هنگامی که ترکی به این ذرات برخورد کند، تنش آزاد شده و انرژی ترک را جذب می‌کند. این امر موجب بهبود ویژگی‌های آلومینا به‌ویژه افزایش چقرمگی کامپوزیت طی سازوکار استحاله فازی خواهد شد [۱].

بسیاری از سرامیک‌های زیرکونیایی، از فرایند سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن تهیه می‌شوند. عوامل مختلفی بر تثبیت فاز زیرکونیای تتراگونال در این فرایند دخیل هستند. به عنوان مثال، اگر اندازه ذرات زیرکن بزرگ باشد یا کسر حجمی زیرکونیا زیاد باشد به‌طوری که ذرات آن به یکدیگر بچسبند و دانه‌های درشتی را تشکیل دهند، مقدار زیرکینیا تتراگونال در محصول کم می‌شود [۲]. همچنین کامپوزیتی که چگالی بیشتری داشته باشد، احتمال باقیماندن زیرکونیا به فرم تتراگونال در آن بیشتر است [۳]. زیرا هرچه چگالی ساختار بیشتر



ساعت مخلوط شدند. مخلوط پودرها پس از آسیاب با استفاده از همزن مغناطیسی و حرارتی خشک و سپس با استفاده از دو الک گرانول شد. نمونه‌ها با فشار ۲۵۰ مگاپاسکال پرس شدند. سینتر نمونه‌ها در دماهای ۱۵۰۰ الی ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت در کوره سنتی معمولی و به مدت ۱ دقیقه در کوره مایکروویو با بسامد ۲/۴۵ گیگاهرتز و نرخ گرمایش ۶۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، همراه با کمک جاذب کاربیدسیلیسیم و گرافیت انجام شد. جدول ۱ شناسه کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکونیای تهیه شده با روش‌های گوناگون را نشان می‌دهد. به طور احتمالی، آسیاب کردن مواد اولیه موجب کاهش اندازه ذرات و احتمال بیشتر تشکیل زیرکونیای تتراگونال خواهد شد که نوع و دمای سینتر نیز بر این مورد نقش دارد؛ یکی از مهم‌ترین سوالات در رابطه با سینتر توسط مایکروویو این است که آیا با این روش می‌توان به چگالی بالایی دست یافت یا خیر؛ و در صورت رسیدن به چگالی مطلوب، دیگر خواص محصول در مقایسه با کوره معمولی چگونه خواهد بود [۶]؟ از این رو، تخلخل ظاهری و استحکام کامپوزیت‌ها نیز اندازه‌گیری شد.

چگالی با روش ارشمیدس، شناسایی فازها با دستگاه پراش پرتو ایکس (زیمنس D500)، مقدار فازها بر اساس آنالیز شبه کمی و ریزساختار کامپوزیت‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM مدل TESCAN) بررسی شد. استحکام خمشی سه نقطه‌ای نمونه‌ها با سرعت اعمال نیروی ۱mm/min اندازه‌گیری شد.

باشد، دانه‌های زیرکونیای تتراگونال بیشتر در میان آنها محبوس شده و فشار بیشتری بر آنها وجود دارد؛ بنابراین امکان استحاله آنها به زیرکونیای منوکلینیک کمتر می‌شود [۴]. از سویی هرچه دمای سینتر کامپوزیت کمتر باشد احتمال حضور زیرکونیای تتراگونال نیز در آن بیشتر می‌شود [۵].

در این پژوهش تلاش شد تا تشکیل فاز زیرکونیای تتراگونال در سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن بررسی شود تا عوامل موثر بر افزایش مقدار این فاز بدون استفاده از افزودنی‌ها شناخته گردد. سه عامل مهم مانند دمای سینتر، نوع حرارت‌دهی یا کوره و اندازه ذرات یا آسیاب کردن مواد اولیه بررسی شد. از آنجا که حضور زیرکونیای تتراگونال در افزایش چقرمگی کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکونیا نقش مهمی دارد، مقدار این فاز اندازه‌گیری و همچنین چگالش و استحکام کامپوزیت‌ها بررسی شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

از پودر آلومینا با شناسه MR70 از شرکت مارتینز ورک آلمان و زیرکن با شناسه Zircosil5 از شرکت جانسون‌ماتی ایتالیا با اندازه ذرات به ترتیب ۰/۶ و ۱/۵ میکرومتر استفاده شد. برای همگن سازی مواد اولیه از افزودنی دولاپیکس شرکت چیمرا اند شوارتز آلمان با شناسه Dolapix CE-64 استفاده شد. آلومینا و زیرکن با نسبت وزنی ۸۵ به ۱۵ و ۰/۵٪ وزنی دولاپیکس در ماده خشک به صورت دستی مخلوط شدند. سپس مخلوط پودرها با یکدیگر در آسیاب ماهواره‌ای توسط گلوله‌های آلومینایی با دور ۲۵۰ به مدت زمان‌های ۲۰ دقیقه، ۱ و ۳



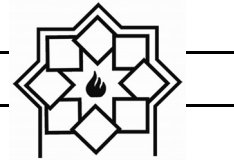
جدول ۱- شناسه کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکونیای تهیه شده با روش‌های گوناگون

شناسه	زمان آسیاب	نوع حرارت‌دهی	دمای سینتر (°C)	زمان سینتر	عامل مورد بررسی
۱	۲۰ دقیقه		۱۶۵۰		نمونه اولیه
۲		کوره معمولی	۱۵۵۰	۳ ساعت	تأثیر دمای سینتر کوره معمولی
۳			۱۶۰۰		
۴			۱۶۵۰		
۵	۳ ساعت		۱۵۰۰		تأثیر نوع حرارت‌دهی
۶			۱۵۵۰		
۷		مایکروویو	۱۶۰۰	۱ دقیقه	
۸	۲۰ دقیقه		۱۵۵۰		
۹	۱ ساعت		۱۵۵۰		
۱۰	۳ ساعت		۱۵۵۰	۱/۵ ساعت	تأثیر زمان آسیاب کردن و مایکروویو

### ۳- نتایج و بحث

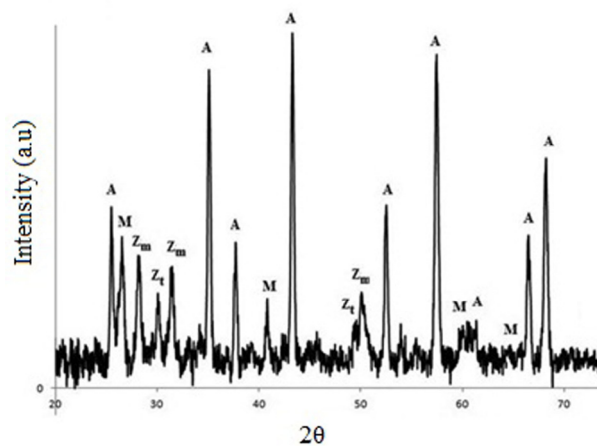
در این پژوهش، تأثیر زمان آسیاب کردن مواد اولیه، تأثیر دمای سینتر و تأثیر نحوه سینتر (حرارت‌دهی با مایکروویو) بررسی شده است. در جدول ۲ درصد زیرکونیای تتراگونال، تخلخل ظاهری و استحکام خمشی کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکونیای تهیه شده آورده شده است. شکل ۱ نیز الگوی پراش پرتو ایکس یکی از کامپوزیت‌های تهیه شده (نمونه شماره ۴) را به عنوان مثال نشان می‌دهد. الگوی XRD کامپوزیت‌های کاملاً شبیه هم بوده و تنها شدت پیک‌ها متفاوت بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از ریزساختار چند نمونه از کامپوزیت‌های تهیه شده نیز در شکل ۲ آورده شده است. گزارش شده که تهیه کامپوزیت‌های چگال مولایت-زیرکونیا با مشکلاتی همراه است، زیرا سینتر شدن و

تجزیه زیرکن به صورت همزمان انجام می‌شود؛ در نتیجه سینترپذیری مخلوط پودرهای آلومینا و زیرکن به سختی امکان پذیر است [۷]. کامپوزیت ۱، نمونه اولیه‌ای است که مقدار زیرکونیای تتراگونال کم (۶٪) و استحکام مناسبی دارد. در کامپوزیت ۲ که زمان آسیاب کردن مواد اولیه افزایش داده شده، بهبود خوبی در خواص مشاهده می‌شود. مقدار زیرکونیای تتراگونال دو برابر شده و استحکام بسیار افزایش یافته است. در ترکیب فازهای شناسایی شده در کامپوزیت ۲ (دمای ۱۵۵۰ درجه، کوره معمولی)، تنها فازهای آلومینا، مولایت و زیرکونیا وجود داشت و زیرکن دیده نشد. افزایش دمای سینتر در کوره معمولی موجب بهبود سینتر و استحکام مکانیکی شد ولی بر مقدار زیرکونیای تتراگونال تأثیری نداشته است.



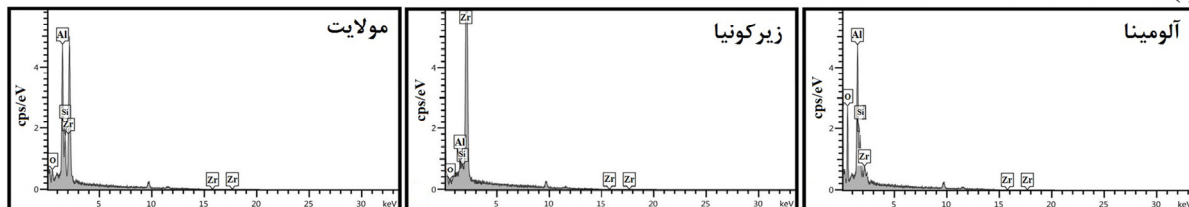
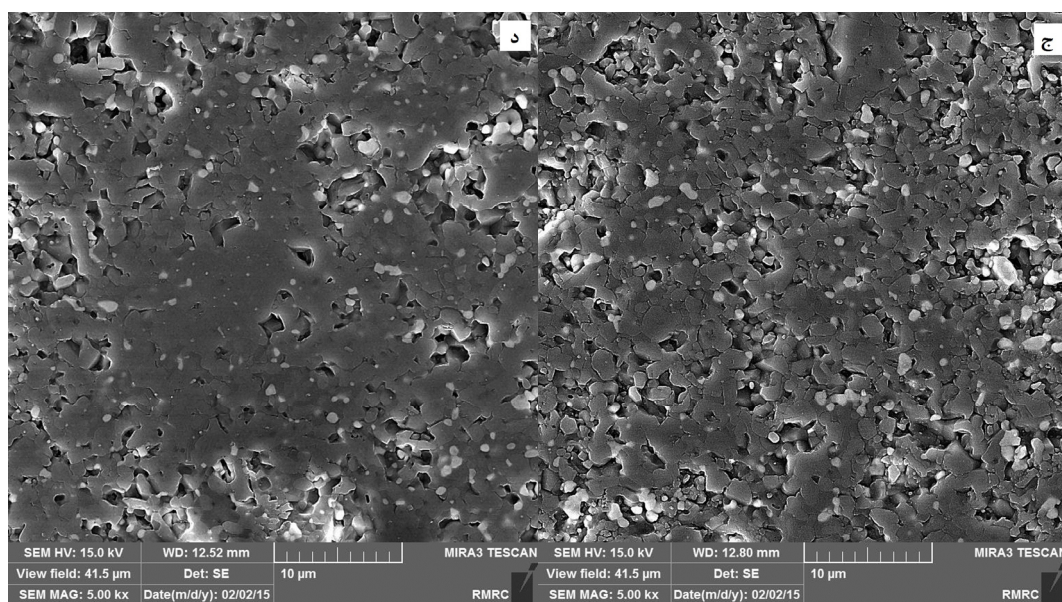
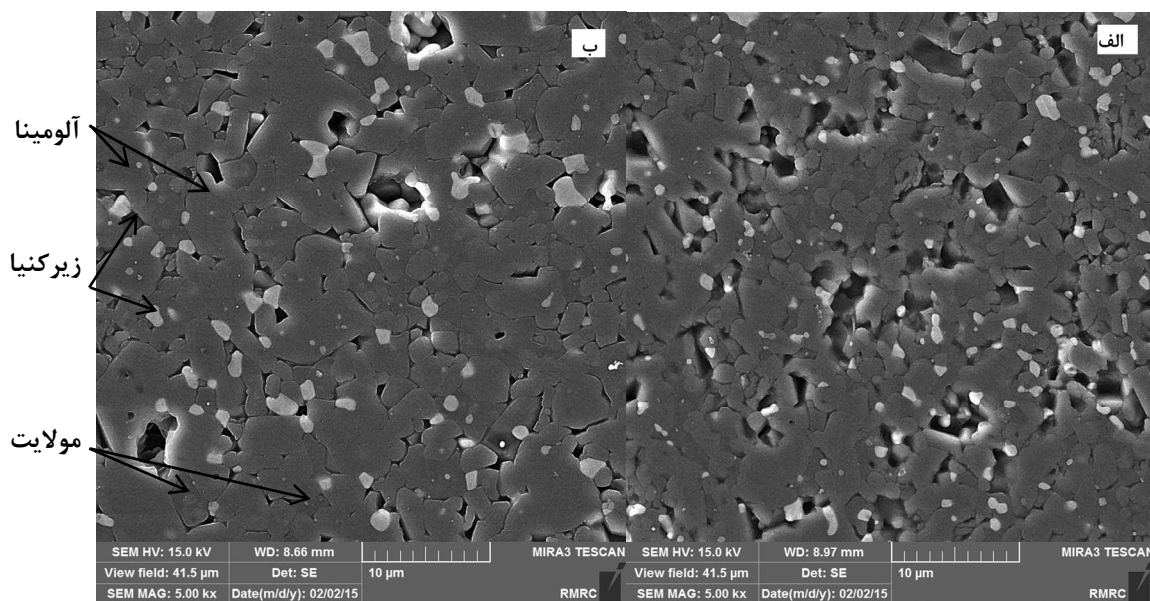
جدول ۲- مقدار زیرکونیای تتراگونال، تخلخل ظاهری و استحکام خمشی کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکینا

شناسه	زیرکونیای تتراگونال (%)	تخلخل ظاهری (%)	استحکام خمشی (MPa)
۱	۶	۰/۶	۱۷۸
۲	۱۲	۱۹/۸	۳۱۵
۳	۱۲	۱/۱	۳۸۶
۴	۱۳	۴/۶	۴۸۱
۵	۵	۱۹/۸	۲۰۵
۶	۲۱	۱۱/۳	۲۵۸
۷	۲۰	۴/۹	۳۸۳
۸	۶	۴/۲	۲۴۰
۹	۱۰	۱/۵	۴۲۴
۱۰	۱۹	۱/۲	۳۶۰



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت شماره ۴؛ A: آلومینا، M: مولایت، Z<sub>m</sub>: زیرکونیای منوکلینیک و Z<sub>t</sub>: زیرکونیای تتراگونال





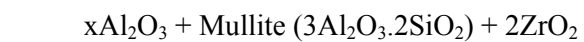
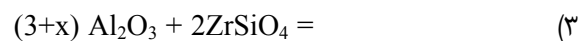
شکل ۲- ریزساختار کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکونیای تهیه شده (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۴، (ج) نمونه ۶ و (د) نمونه ۷ و (ه) آنالیز EDS فازها در تصویر ب



حضور زیرکونیای تتراگونال در سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن، اندازه ذرات مواد اولیه، دمای سینتر کمتر و چگالی بیشتر کامپوزیت ذکر شد. لی و همکارش [۹] گزارش کردند که بخشی از فاز زیرکونیای دما بالا با حرارت‌دهی نمونه در کوره مایکروویو باقی می‌ماند.

مقایسه مقدار فازهای نمونه تهیه شده در کوره معمولی و در کوره مایکروویو نشان می‌دهد که مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال در نمونه‌های تهیه شده با کوره مایکروویو بیشتر است ولی در نمونه‌های تهیه شده با کوره معمولی مقدار مولایت بیشتری تشکیل شد. استحاله زیرکونیای تتراگونال به منوکلینیک وابسته به چگالی زمینه، دما و اندازه دانه است؛ هرچه چگالی زمینه کمتر باشد، دمای سینتر بالاتر باشد و یا اندازه دانه‌های زیرکینیا بیشتر باشد، استحاله آن به منوکلینیک سریع‌تر روی می‌دهد [۱۰]. از آنجا که در کوره مایکروویو دما کمتر است می‌توان انتظار زیرکونیای تتراگونال بیشتری را داشت. مطالعه در مورد ترکیب فاز این نوع کامپوزیت‌ها نشان داده است که مقدار زیرکینیا به توزیع اندازه ذرات مواد اولیه نیز بستگی دارد [۱۱]. علت تشکیل بیشتر فاز مولایت در کوره معمولی را می‌توان به طولانی‌تر بودن زمان سینتر آن نسبت داد؛ زیرا فرایند تشکیل مولایت زمان‌بر و با نفوذ یون‌ها همراه است و ممکن است کوره مایکروویو موجب واکنش ناکامل سیلیس و آلومینا شود. در صورت استفاده از کوره مایکروویو و کوتاه کردن زمان فرایند، باید از ذرات ریزتری استفاده کرد تا واکنش مولایت شدن کامل شود. با کاهش اندازه ذرات، سطح مخصوص و انرژی سطح ذرات افزایش یافته و در نتیجه استحاله‌های فازی و یا واکنش‌های شیمیایی در دمای کمتری انجام

نمونه ۵ مقدار بسیار کمی زیرکونیای تتراگونال (۵٪ وزنی) دارد و در این دما، زیرکن کاملاً تجزیه نشده است. در دمای سینتر ۱۵۰۰ درجه، تجزیه زیرکن و انجام واکنش میان آلومینا و سیلیس کامل نیست. در واقع سیستم مخلوطی از آلومینا، زیرکن، زیرکونیای، سیلیس و مولایت است. واکنش‌های سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن شامل تجزیه زیرکن به زیرکینیا و سیلیس (رابطه ۱)، تشکیل مولایت (رابطه ۲) و در کل (رابطه ۳) به صورت زیر می‌باشد [۸]:



فاز زیرکن در کامپوزیت‌های ۶ و ۷ (دمای سینتر مایکروویو: ۱۵۵۰ و ۱۶۰۰ درجه) دیده نشد و زیرکونیای تتراگونال در آنها به روشنی قابل تشخیص بود. پیش‌بینی می‌شود که تجزیه زیرکن کامل باشد و واکنش‌ها نیز تکمیل شده باشند. در نمونه‌های تهیه شده با مایکروویو مقدار زیرکونیای تتراگونال بیشتری نسبت به کوره معمولی دیده شد. قابل توجه است که زمان سینتر در مایکروویو بسیار کم است (۱ دقیقه) و همین عامل موجب شد تا نمونه‌ها به چگالی کامل نرسند و استحکام کمتری نسبت به نمونه‌های سینتر شده در کوره معمولی داشته باشند. افزایش زمان سینتر تا حد امکان (۹۰ دقیقه) موجب بهبود سینتر و استحکام مکانیکی شد ولی نتوانست تشکیل فاز زیرکونیای تتراگونال را مانند نمونه‌های ۶ و ۷ افزایش دهد. از جمله عوامل موثر بر





- در صورت استفاده از حرارت‌دهی مایکروویو برای سینتر کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکونیا، مقدار زیرکونیای تتراگونال بیشتری نسبت به کوره معمولی تشکیل خواهد شد ولی به علت زمان سینتر کمتر، چگالی و استحکام نمونه‌های تهیه شده در مایکروویو، از نمونه‌های تهیه شده در کوره معمولی کمتر گزارش می‌شود.

- جهت افزایش زیرکونیای تتراگونال، بهینه زمان آسیاب کردن مواد اولیه در سینتر واکنشی آلومینا-زیرکون، ۳ ساعت، بهینه‌ی دما و زمان سینتر با کوره معمولی، ۱۶۰۰ درجه به مدت ۳ ساعت و بهینه‌ی دما و زمان سینتر با مایکروویو، ۱۶۰۰ درجه به مدت ۱ ساعت گزارش می‌شود.

## مراجع

- [1] C. Aksel, "The Influence of Zircon on the Mechanical Properties and Thermal Shock Behavior of Slip-cast Alumina-mullite Refractories", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 992-997, 2002.
- [2] H. M. Jang, S. M. Cho, K. T. Kim, "Alumina-mullite-zirconia Composites, Part II- Microstructural Development and Toughening", *Journal of Materials science*, Vol. 32, pp. 503-511, 2000.
- [3] S. H. Badiee, S. Otraj, M. Rahmani, "The Effect of Nano-TiO<sub>2</sub> Addition on the Properties of Mullite-Zirconia Composites Prepared by Slip Casting", *Science of Sintering*, Vol. 44, pp. 341-354, 2012.
- [4] F. Belnou, D. Goeriot, F. Valdivieso, F. Thevenot, "Elaboration of Ceramics Composites in the System Alumina-Mullite-Zirconia", *Euromat Conference*, pp. 229-234, 2000.
- [5] S. Liang, X. Tan, S. li, Y. Tang, Y.

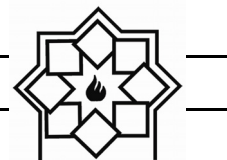
خواهد شد [۱۲] زیرا هنگامی که ذرات مواد اولیه ریزتر باشند، احتمال قرارگیری آلومینا و سیلیس آمورف ناشی از تجزیه زیرکن بیشتر بوده و مولایت بیشتری تشکیل خواهد شد. در نتیجه از مقدار آلومینا نیز در این نمونه‌ها کاسته می‌شود.

لیانگ و همکارانش [۵] گزارش کردند که تشکیل مولایت در سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن مشکل بوده و به دماهای بالا و زمان مناسب نیاز دارد. شاید علت بیشتر بودن زیرکونیای تتراگونال این است که در زمان کمتر، دانه‌های زیرکونیای تتراگونال رشد نکرده و فرصت به هم پیوستن را نداشتند. در نتیجه استحاله زیرکونیای تتراگونال به مونوکلینیک کمتر انجام شده است.

آنالیز EDS نشان داده است که در تصاویر ریزساختاری کامپوزیت‌های تهیه شده، دانه‌های روشن زیرکونیا، زمینه خاکستری رنگ آلومینا و دانه‌های تیره، مولایت هستند. توزیع نسبتاً مناسبی از دانه‌های مولایت و زیرکونیا در زمینه دیده می‌شود. تداخل در تصاویر الف و ج بیشتر از نمونه‌های ب و د بوده و اتصال دانه‌ها که نشانی از سینتر و چگالش است، در تصاویر ب و د بیشتر دیده می‌شود.

## ۴- نتیجه‌گیری

- افزایش زمان آسیاب کردن مواد اولیه در کوره معمولی موجب بهبود خواص مکانیکی و افزایش تشکیل فاز زیرکونیای تتراگونال می‌شود.
- افزایش دمای سینتر در کوره معمولی موجب بهبود سینتر و استحکام مکانیکی شد ولی بر مقدار زیرکونیای تتراگونال تأثیری نداشته است.



- Zhang, "Preparation and Mechanical Properties of Si-Al-Zr-O Composite Ceramics with Ultrafine Grains", *Nanoscience*, Vol. 11, pp. 27-31, 2011.
- [6] A. V. Sujith, N. Amar Kumar, N. Sharan, "Microwave Sintering of Zirconia and Alumina", *International Journal of Recent Trends in Engineering*, Vol. 1, pp. 320-323, 2009.
- [7] A. Bradecki, S. Jonas, "Physical and Chemical Processes During Firing of  $ZrSiO_4-Al_2O_3$  Powders", *Ceramic Materials*, Vol. 63, pp. 22-26, 2011.
- [8] S. Zhao, Y. Huang, C. Wang, X. Huang, J. Guo, "Sinterability of  $ZrSiO_4/Al_2O_3$  Mixed Powders", *Ceramics International*, Vol. 29, pp. 49–53, 2003.
- [9] K. Y. Lee, E. D. Case, "Microwave Sintering of Alumina Matrix Zirconia Composites Using a Single-mode Microwave Cavity", *Journal of Materials Science letters*, Vol. 18, pp. 201-203, 1999.
- [10] S. Zhao, Y. Huang, C. Wang, X. Huang, J. Guo, "Mullite Formation from Reaction Sintering of  $ZrSiO_4/\alpha-Al_2O_3$  Mixtures", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 1716–1722, 2003.
- [11] C. Zanelli, M. Dondi, M. Raimondo, G. Guarini, "Phase Composition of Alumina–Mullite–Zirconia Refractory Materials", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, pp. 29–35, 2010.
- [12] T. Puclin, W.A. Kaczmarek, B.W. Ninham, "Dissolution of  $ZrSiO_4$  After Mechanical Milling with  $Al_2O_3$ ", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 40, pp. 105-109, 1995.

## ایجاد پوشش سرامیکی $ZrO_2$ به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی و مطالعه تاثیر فازهای مونوکلینیک/تتراگونال بر مقاومت خوردگی پوشش

علی عیوض‌زاده<sup>۱</sup>، چنگیز دهقانیان<sup>۲</sup>، هادی عادل خانی<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

<sup>۲</sup> استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

<sup>۳</sup> دانشیار، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران

\* hadelkhani@aeoi.org.ir , adelkhani@hotmail.com

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۵ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۶ خرداد ۱۳۹۸

### چکیده:

در این پژوهش پوشش اکسید سرامیکی زیرکونیوم ( $ZrO_2$ ) به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) روی آلیاژ زیرکونیوم zircaloy-4 ایجاد شده است. الکترولیت مورد استفاده در PEO بر پایه سدیم سیلیکات ( $Na_2SiO_3$ ) و سدیم آلومینات ( $NaAlO_2$ ) انتخاب شد و در غلظت ثابت سدیم سیلیکات (۱۰ گرم بر لیتر) تاثیر تغییر غلظت سدیم آلومینات (۰، ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ گرم بر لیتر) بر میکرو ساختار، ساختار فازی و رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بررسی مورفولوژی و ساختار فازی پوشش‌های ایجاد شده به ترتیب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید. در مطالعه رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی در محلول ۰/۵ LiOH مولار از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده گردید. نتایج نشان داد که همه‌ی پوشش‌ها باعث بهبود عملکرد رفتار خوردگی می‌شود. همچنین افزودن  $NaAlO_2$  منجر به جلوگیری از تشکیل فاز مونوکلینیک شده و تثبیت فاز تتراگونال در الکترولیت شامل ۱۰ گرم بر لیتر سدیم آلومینات (A10) باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی تا  $10^{-7}$  میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌شود. افزودن سدیم آلومینات به میزان ۱۰ گرم بر لیتر باعث تثبیت ۲۰ درصدی فاز تتراگونال می‌شود. بهبود عملکرد خوردگی پوشش‌های ایجاد شده به ساختار فازی پوشش‌ها بستگی دارد؛ به این صورت که در الکترولیت شامل ۱۰ گرم بر لیتر به دلیل بیشترین مقدار فاز تتراگونال بالاترین مقاومت به خوردگی نسبت به سایر نمونه‌ها دیده می‌شود.

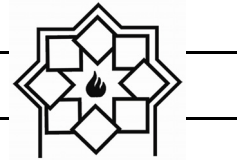
### کلید واژه:

اکسید زیرکونیوم، پوشش سرامیکی، فازهای مونوکلینیک و تتراگونال، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، مقاومت خوردگی

### ۱- مقدمه

خوب، مقاومت خزشی بالا؛ یکی از اجزای مهم در ساختار راکتورهای هسته‌ای به‌عنوان پوشش سوخت ولوله‌های تحت فشار هستند [۱-۴]. عواملی همچون نوع فرایند ساخت، ترکیب و غلظت محلول، دمای محیط کاری (تأثیر بروی

زیرکونیوم و آلیاژهای آن با توجه به خواص فوق‌العاده ذاتی از قبیل ضریب جذب نوترون کم، مقاومت به خوردگی



زیرکونیوم تشکیل می‌شود. زیرکونیا در اتمسفر تحت فشار دارای سه فاز مونوکلینیک، تتراگونال و کیوبیک است. اکسیداسیون در دماهای بالا و افزودن اکسیدهایی مانند  $CaO$ ،  $AlO_2$ ،  $Mg$ ،  $CeO_2$  و  $Y_2O_3$  باعث تثبیت فاز تتراگونال که شدیداً کریستالی بوده و پایداری بالایی دارد، منجر می‌شود [۱۴]. زیرکونیای تتراگونال به دلیل ساختار فشرده و منحصر به فرد نسبت به فاز مونوکلینیک و کیوبیک دارای سختی و چقرمگی بالاتری است و در عین حال مقاومت به خوردگی این فاز نسبت به سایر فازها بیشتر است [۱۵].

بر این اساس هدف از این تحقیق، بررسی اثر تغییرات غلظت سدیم آلومینات بر مقدار فاز تتراگونال تشکیل شده و تأثیر مقدار فاز تتراگونال بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی زیرلایه فلز زیرکالوی-۴ می‌باشد.

## ۲- فعالیت تجربی

### ۲-۱- آماده‌سازی نمونه

نمونه‌های زیرکالوی-۴ مورد استفاده در راکتور هسته‌ای آب تحت فشار با برش لیزری به صورت ورق‌های با ابعاد  $4 \times 25 \times 25$  mm تهیه و به عنوان زیرلایه برای فرآیند پوشش دهی مورد استفاده قرار گرفت. از کاغذهای سمباده کاربرد سیلیسیم شماره ۱۲۰، ۳۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ به منظور ایجاد سطح صیقلی و حذف آلودگی‌های سطحی استفاده شد. بعد از چربی زدایی در محفظه تراسونیک حاوی استون به مدت ۲ دقیقه؛ نمونه‌ها توسط آب مقطر شستشو و در هوای گرم خشک گردید.

سرعت اکسیداسیون) و نفوذ هیدروژن سبب خوردگی زیرکونیوم در محیط داخل راکتور می‌شود. به منظور کنترل pH و نفوذ محصولات خوردگی به ساختار زیرکونیوم در حلقه اولیه سردکننده در آب سنگین راکتور CANDU و راکتورهای آب تحت فشار از محلول قلیایی با ترکیب  $LiOH$  استفاده می‌شود. از سوی دیگر حضور در محیط قلیایی  $LiOH$  در طی زمان‌های طولانی باعث خوردگی و کاهش عمر کاری این فلز می‌شود [۵-۷].

در طی سال‌های اخیر از طریق اصلاح ترکیب آلیاژ، روش‌های تولید، عملیات ترمومکانیکی و روش‌های مختلف اصلاح سطحی به بهبود خواص خوردگی زیرکونیوم پرداخته شده است. روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی تکنیک الکتروشیمیایی است که با ایجاد پوشش‌های اکسیدی سرامیکی بر روی فلزات آلومینیوم [۸]، منیزیم [۹]، تیتانیوم [۱۰] و زیرکونیوم [۱۱] باعث بهبود خواص خوردگی می‌شود. از روش‌های شناخته شده که باعث ایجاد پوشش سرامیکی بر روی فلز زیرکونیوم و آلیاژهای آن می‌گردد؛ روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی<sup>۱</sup> (PEO) می‌باشد [۱۲، ۱۳]. این روش اصلاح سطحی، روش نسبتاً جدید و مقرون به صرفه‌ای است که به دلیل ایجاد پوشش‌های سرامیکی نازک، سخت و چسبنده بر روی سطح فلزاتی همچون منیزیم، تیتانیوم، آلومینیوم و زیرکونیوم نقش مهمی در بهبود خواص خوردگی و سایشی این فلزات ایفا می‌کند. فرایند PEO با ایجاد میکرو جرقه‌ها و ایجاد محیط پلاسمای میکرو تخلیه الکتریکی همراه است. در محیط‌های دارای اکسیژن، اکسید سرامیکی زیرکونیا ( $ZrO_2$ ) بر روی

<sup>1</sup> Plasma Electrolytic Oxidation



## ۲-۲- اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی

به منظور ایجاد پوشش‌های اکسیدی PEO از الکترولیت‌های با ترکیب مختلف سیلیکات و آلومینات استفاده شد. برای بررسی اثر غلظت یون آلومینات، پنج غلظت متفاوت از سدیم آلومینات در نظر گرفته شد؛ که ترکیب و غلظت الکترولیت‌های مورد آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است. برای انجام این فرآیند از منبع تغذیه جریان پالسی با دانسیته جریان ۲۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع استفاده شد. برای کنترل دمای الکترولیت این فرآیند از سیستمی به صورت یک لوله به شکل ماریچ از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L استفاده شد؛ که به واسطه عبور جریان آب سرد دمای الکترولیت در حین فرآیند کمتر از ۳۷ درجه سانتی‌گراد نگه‌داشته شد. در طول فرآیند نمونه‌های زیرکونیومی به‌عنوان آند و بدنه ظرف به‌عنوان کاتد در نظر گرفته شد. سایر پارامترها مانند زمان پوشش دهی ۴ دقیقه، فرکانس ۱۰۰۰ هرتز و دوره کاری ۴۰ درصد برای تمام نمونه‌ها به صورت یکسان انتخاب شدند.

### جدول ۱- الکترولیت سیلیکاتی-آلومیناتی و پارامترهای

#### الکتریکی فرایند پوشش دهی

نمونه	pH	هدایت الکتریکی (mS/cm)	ولتاژ شکست (V)	ولتاژ نهایی (V)
A10	۱۲/۶۳	۲۶/۷۵	۱۵۴	۴۷۴
A7/5	۱۲/۷۸	۲۳/۵۴	۱۷۰	۴۸۴
A5	۱۲/۹۰	۲۱/۶	۱۹۸	۴۹۶
A2/5	۱۳	۱۷/۱۵	۲۴۰	۵۱۰
A0	۱۳/۰۵	۱۲/۴۴	۲۶۶	۵۴۵

## ۲-۳- مشخصه‌یابی پوشش

آنالیز فازی پوشش‌های ایجاد شده با دستگاه پراش مدل Philips Xpert با پرتوهای تابشی  $K\alpha$  ساطع شده از آند مسی با طول موج  $1/540$  انگسترم، طول گام  $0/04$  بر ثانیه و در گستره زوایای  $(2\theta)$  ۱۰ تا ۸۵ درجه برای تعیین فازهای تشکیل شده در پوشش استفاده شد. در ادامه به کمک نرم‌افزار X Pert HighScore Plus به تحلیل نمودارهای آنالیز فازی پرداخته شد. ضخامت پوشش با میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) مدل Cam Scan-MV2300 مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اندازه ضخامت از نرم‌افزارهای آنالیز تصاویر Digimizer و Image Processing Lab استفاده شد. هدایت الکتریکی محلول نیز با استفاده از دستگاه هدایت سنج دیجیتالی مدل OLYMPUS اندازه‌گیری شد.

## ۲-۴- بررسی رفتار خوردگی

رفتار خوردگی پوشش‌ها با استفاده از روش آزمون پلاریزاسیون و با دستگاه مدل Solartron از  $0/3$ - ولت تا  $1$  ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) و با نرخ روبش  $1\text{mV/s}$  انجام شد. آزمون‌های خوردگی این پوشش‌ها در یک سل شامل سه الکتروود: الکتروود کالومل اشباع به‌عنوان الکتروود مرجع، ورق پلاتینی به‌عنوان الکتروود مقابل و نمونه پوشش دهی شده نیز به‌عنوان الکتروود کاری مورد ارزیابی قرار گرفت. محلول خورنده مورد آزمایش بر اساس محیط راکتورهای هسته‌ای، الکترولیت  $0/5\text{M LiOH}$  در نظر گرفته شد [۱۶]. به منظور تعیین مدت‌زمان موردنیاز برای غوطه‌وری نمونه‌ها جهت انجام آزمون، میزان تغییرات پتانسیل مدارباز به مدت یک ساعت در محلول ثبت گردید.

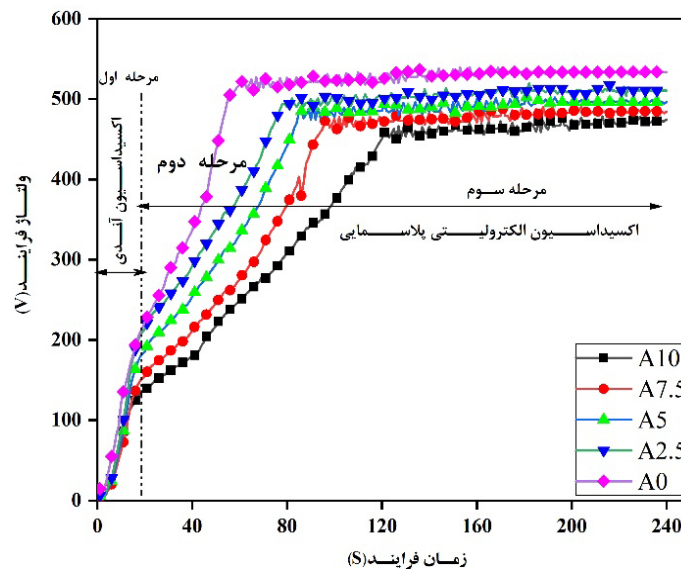


### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- منحنی ولتاژ-زمان فرآیند PEO

منحنی ولتاژ-زمان مربوط به نمونه‌های زیرکونیومی پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت در زمان ۴ دقیقه،

در شکل ۱ ارائه شده است. با توجه به شکل ۱ در طول فرآیند برای همه نمونه‌ها سه مرحله مجزا مشاهده می‌شود. مرحله اول مربوط به اکسیداسیون آندی و مرحله دوم و سوم مربوط به اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی می‌باشد.



شکل ۱- منحنی ولتاژ- زمان فرآیند پوشش دهی در غلظت‌های مختلف الکترولیت سدیم آلومینات



طبق واکنش‌های ۱ الی ۳، در حین مرحله اکسیداسیون آندی آنیون اکسیژن ( $O^{2-}$ ) در فصل مشترک لایه اکسیدی/الکترولیت و کاتیون زیرکونیوم ( $Zr^{4+}$ ) در فصل مشترک زیرکونیوم/لایه اکسیدی تولید می‌شود. بانفوذ آنیون اکسیژن به سمت فلز زیرکونیوم و ترکیب با کاتیون  $Zr^{4+}$  طبق واکنش ۴، لایه مانع اولیه در سطح آند شکل می‌گیرد. در مرحله اکسیداسیون آندی با افزایش غلظت سدیم

در اولین مرحله که به عنوان اکسیداسیون آندی شناخته می‌گردد، ولتاژ به سرعت نسبت به زمان افزایش می‌یابد که باعث شکل‌گیری و افزایش ضخامت لایه نازک محافظ روئین (اکسیدی) بر روی سطح نمونه می‌شود. در مرحله اکسیداسیون آندی که حدوداً ۲۰ ثانیه طول می‌کشد جرقه‌های واضحی بر روی سطح زیرکونیوم دیده نمی‌شود. همچنین با افزایش غلظت سدیم آلومینات، نرخ افزایش ولتاژ افزایش نسبت به زمان افزایش می‌یابد.

مکانیسم ایجاد اکسید زیرکونیوم بر اساس واکنش‌های الکتروشیمیایی و شیمیایی در سطح آند به شکل زیر است:





بر روی سطح آند، ظاهر می‌گردد و ولتاژ فرایند به‌طور پیوسته افزایش می‌یابد، اما شیب منحنی ولتاژ زمان پایین‌تر از ناحیه‌ی اکسیداسیون آندی است. شیب منحنی ولتاژ زمان برای نمونه A0، A2/5، A5، A7/5، A10 به ترتیب 10/64، 9/6، 7/92، 6/8، 6/16 محاسبه و ثبت شد. این کاهش شیب ممکن است مربوط به تشکیل جرقه‌هایی باشد که توسط جریان الکترونی حمایت می‌شوند. در این قسمت علاوه بر الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های حرارتی نیز از قطب منفی ساطع شده و تخلیه‌ی الکتریکی را تشدید می‌کنند [17]. بنابراین در این مرحله جریان کلی از مجموع یونیزاسیون تونلی و یونیزاسیون حرارتی<sup>3</sup> تشکیل می‌شود. از این‌رو رشد ولتاژ نسبتاً کمتری نسبت به ناحیه‌ی اکسیداسیون آندی برای ثابت ماندن دانسیته‌ی جریان کافی مورد نیاز است.

در پایان مرحله دوم با عبور از ولتاژ بحرانی، شیب تغییرات ولتاژ برای هر سه نمونه نسبت به زمان نزدیک به صفر است و تغییرات ولتاژ به حالت پایدار می‌رسد. ولتاژ این مرحله تحت عنوان ولتاژ نهایی<sup>4</sup> شناخته می‌شود. با رسیدن به مرحله سوم، نسبت به مرحله دوم اندازه میکرو جرقه‌ها بزرگ‌تر و همچنین تعداد جرقه‌ها کمتر شده که منجر به افزایش قابل ملاحظه جریان الکترونی می‌شود.

مقادیر ولتاژ شکست و ولتاژ نهایی الکترولیت پایه سیلیکاتی-آلومیناتی در جدول ۱ نشان داده شده است. اثر شکست دی‌الکتریک و ولتاژ نهایی، وابستگی شدیدی به ترکیب و هدایت یونی الکترولیت دارند. ارتباط بین هدایت یونی الکترولیت، ولتاژ شکست دی‌الکتریک و ولتاژ نهایی برای پنج نمونه مختلف در شکل ۲ گزارش شده است.

آلومینات در داخل محلول شیب تغییرات ولتاژ نسبت به زمان کاهش یافت به‌طوری که شیب منحنی ولتاژ-زمان برای نمونه A0، A2/5، A5، A7/5، A10 به ترتیب 10/64، 9/6، 7/92، 6/8، 6/16 محاسبه و ثبت شد.

زمانی که لایه‌ی تشکیل شده از مرحله اکسیداسیون آندی به ضخامت بحرانی معینی می‌رسد، این لایه به‌عنوان یک محیط مقاوم برای عبور جریان عمل می‌کند، بنابراین ولتاژ برای ثابت نگه داشتن دانسیته‌ی جریان افزایش می‌یابد و شکست دی‌الکتریک در مکان‌هایی با ساختار ضعیف‌تر صورت می‌گیرد و تعدادی میکرو جرقه بر اثر تخلیه الکتریکی بر روی سطح رخ می‌دهد. این ضخامت بحرانی برای شکست دی‌الکتریک توسط ماهیت ماده‌ی فلزی آندایز شده، ترکیب و غلظت الکترولیت و نهایتاً توسط قدرت میدان در فیلم، مشخص می‌شود.

در مرحله دوم، ولتاژ نسبت به زمان افزایش می‌یابد (همانند مرحله اول ولی با شیب کمتر). در این مرحله با رسیدن به ولتاژ شکست<sup>1</sup> جرقه‌های ریز و پرتعداد به‌صورت یکنواخت بر روی سطح نمونه مشاهده می‌شود که نشان از آغاز فرایند PEO است. در ناحیه‌ی اکسیداسیون آندی، جریانی که از پوشش اکسیدی عبور می‌کند، فقط توسط یونیزاسیون تونلی<sup>2</sup> تأمین می‌شود [17]؛ بنابراین نرخ ولتاژ بالاتری برای ثابت ماندن دانسیته‌ی جریان فرایند، مورد نیاز است. در این مرحله با افزایش پتانسیل، جریان برق هم به‌طور یکنواخت افزایش یافته و بمباران قطب منفی با یون‌های بیشتر و یون‌هایی با انرژی بیشتر صورت می‌گیرد. پس از شکست دی‌الکتریک، در طی مرحله‌ی ابتدایی PEO، تعداد زیادی از تخلیه‌های ریز و پرتعداد

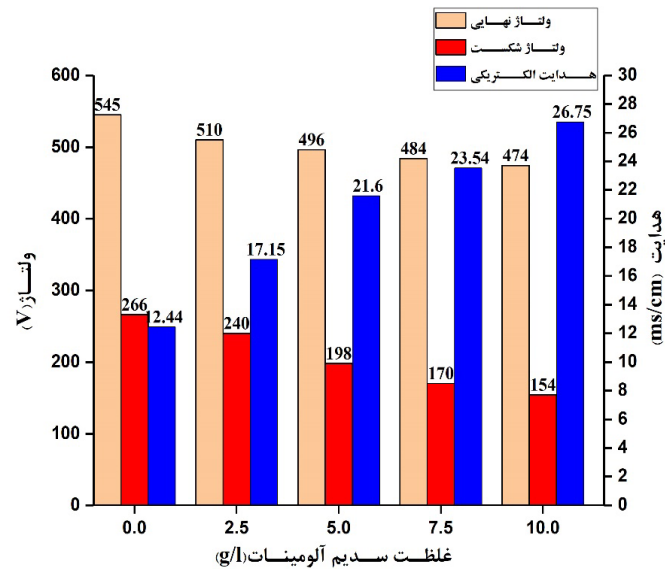
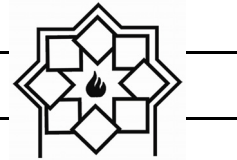
<sup>3</sup> Thermal ionization

<sup>4</sup> Final voltage

<sup>1</sup> Break down voltage

<sup>2</sup> Tunneling ionizations





شکل ۲- ارتباط بین هدایت یونی الکترولیت، ولتاژ شکست دی الکتریک و ولتاژ نهایی

شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سدیم آلومینات از ۰ تا ۱۰ گرم بر لیتر به دلیل افزایش هدایت یونی الکترولیت و قدرت یونی؛ ولتاژ شکست از ۲۶۶ تا ۱۵۴ ولت و ولتاژ نهایی از ۵۴۵ تا ۴۷۴ ولت کاهش می‌یابد.

### ۲-۳- ساختار بلوری

شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های پوشش دهی شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت را نشان می‌دهد. اکسید زیرکونیوم بنا به شرایط ترمودینامیکی و شرایط دمایی و نوع مواد استفاده کننده در الکترولیت دارای سه فاز می‌باشد؛ به این صورت که مونوکلینیک در دمای زیر  $1000^{\circ}C$ ، تتراگونال بین دمای  $1000^{\circ}C$  تا  $1500^{\circ}C$  و در نهایت کیوبیک بالای  $1500^{\circ}C$  پایدار می‌باشند. به منظور تعیین نسبی فازهای مونوکلینیک و تتراگونال به صورت کمی از رابطه ۶ پیشنهاد شده توسط تورایا<sup>۱</sup> استفاده شد [۱۹]:

<sup>1</sup> Toraya

از طریق مدل تئوریک پیشنهاد شده توسط ایسکونوسیف [۱۸]، ارتباط بین ولتاژ شکست و هدایت یونی الکترولیت به صورت رابطه ۵ بیان می‌شود:

$$V_B = a_B + b_B \log\left(\frac{1}{k}\right) \quad (5)$$

در این رابطه  $V_B$ ،  $a_B$  و  $b_B$  و  $k$  به ترتیب عبارت‌اند از: ولتاژ شکست، ثابت معین برای فلز، ثابت معین برای الکترولیت و هدایت یونی الکترولیت؛ بنابراین به دلیل حضور آنیون  $(AlO_2^{-2})$  و کاتیون  $(Na^+)$  در الکترولیت‌های حاوی سدیم آلومینات، مقدار هدایت یونی الکترولیت ( $K$ ) افزایش یافته و یون‌های آنیونی با سرعت بیشتری به لایه اکسید نفوذ می‌کند که منجر به افزایش چگالی بار الکترون‌های اولیه باند هدایت لایه اکسید می‌شود و در نهایت ولتاژ مورد نیاز برای شکست لایه اکسیدی در مرحله دوم کاهش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش غلظت سدیم آلومینات در داخل الکترولیت، قدرت یونی محلول افزایش یافته و در نتیجه ضخامت لایه دی الکتریک کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از





جدول ۲- مقادیر فاز تشکیل شده فاز مونوکلینیک و تتراگونال به دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس پوشش های PEO

کد نمونه	فازهای تشکیل شده	مقدار فاز: $(\pm/3)\%$	تتراگونال	مونوکلینیک
A0	مونوکلینیک - تتراگونال	۹۶	۴	
A2.5	مونوکلینیک - تتراگونال	۹۰	۱۰	
A5	مونوکلینیک - تتراگونال	۹۰	۱۰	
A7.5	مونوکلینیک - تتراگونال	۸۶	۱۴	
A10	مونوکلینیک - تتراگونال	۸۰	۲۰	

بر اساس شکل ۳ مشخص شد که در پوشش های اکسیدی، زیرکونیای مونوکلینیک (m-ZrO<sub>2</sub>, JCPDS card no 37-1484) به عنوان فاز غالب و مقدار کمی فاز زیرکونیای تتراگونال (t-ZrO<sub>2</sub>, JCPDS card no 42-1164) وجود دارد. دمای بالا در حین فرایند PEO باعث تشکیل فاز تتراگونال می شود. از طرف دیگر بر اساس نتایج نتایج جدول ۲ میزان حضور فاز تتراگونال وابستگی شدیدی به حضور و عدم حضور و همچنین غلظت سدیم آلومینات در الکترولیت دارد. گزارش شده است که افزودن اکسید NaAlO<sub>2</sub> به زیرکونیای خالص باعث تشکیل زیرکونیای جزئی پایدار (t-ZrO<sub>2</sub>) و تثبیت فاز تتراگونال می شود. مشاهده شد که الکترولیت با غلظت بالای سدیم آلومینات (نمونه A10) بیشترین مقدار t-ZrO<sub>2</sub> تثبیت شده و با کاهش غلظت سدیم آلومینات میزان t-ZrO<sub>2</sub> کاهش می یابد، به طوری که در نمونه A0 (الکترولیت بدون سدیم آلومینات) کمترین مقدار

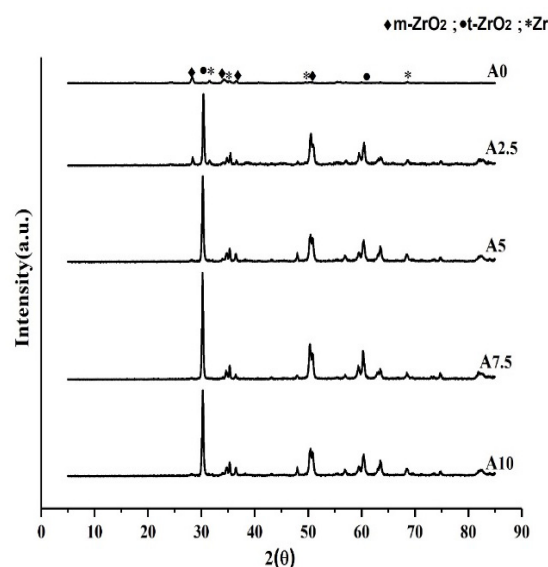
$$V_m = \frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m} \quad (6)$$

$$V_t = 1 - V_m$$

در این رابطه X<sub>m</sub> کسر جرمی فاز مونوکلینیک است که از رابطه ۷ ارائه شده توسط قاروی<sup>۱</sup> و نیکلسون<sup>۲</sup> محاسبه می شود [۱۹]:

$$X_m = \frac{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m}{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m + I(101)_t} \quad (7)$$

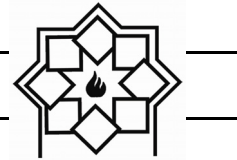
که در این رابطه I(111)<sub>m</sub> و I(111)<sub>m</sub> به ترتیب شدت پیک فاز مونوکلینیک در ۲۸/۲°C و ۳۱/۵°C و I(101)<sub>t</sub> شدت پیک فاز تتراگونال در ۳۰/۲°C است. کسر حجمی فاز مونوکلینیک به تتراگونال از روابط ۲ و ۳ محاسبه شد و در جدول ۲ ارائه گردید.



شکل ۳- ترکیب فازی پوشش های ایجاد شده در الکترولیت های مختلف

<sup>1</sup> Nicholson

<sup>2</sup> Garvie

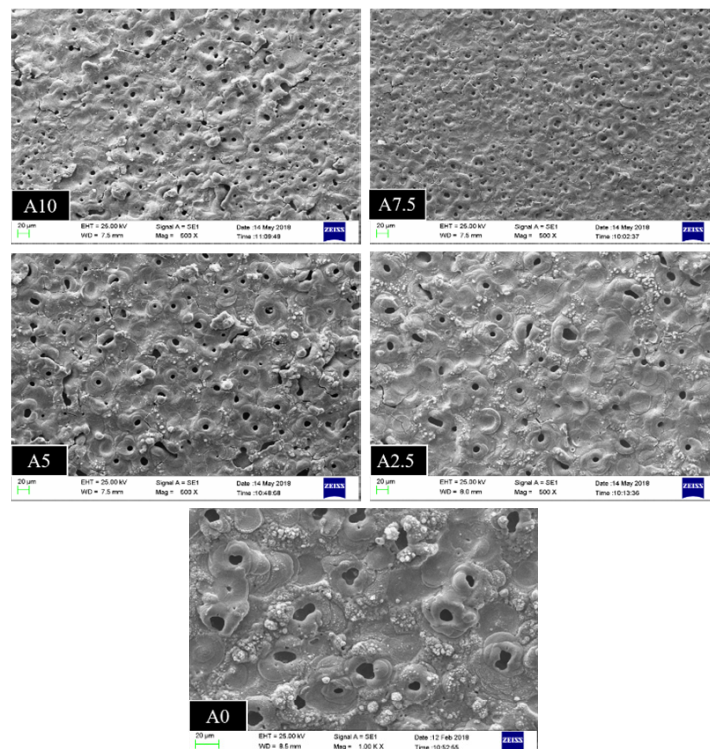


الکترولیز، مذاب اکسید حاصل از دما، فشار موضعی پلاسما و میکرو ترک‌های ایجاد شده در اثر تنش حرارتی ناشی از سریع سرد شدن مذاب اکسید، باعث ایجاد حفرات و میکرو ترک بر روی سطح می‌گردد [۲۰]. همچنین به دلیل حضور آلومینات به‌عنوان فاز تثبیت‌کننده فاز تتراگونال در داخل الکترولیت میزان بیشتری از استحاله تتراگونال به مونوکلینیک تبدیل شده و تنش‌های حرارتی ایجاد شده در اثر این استحاله میکرو ترک‌های متعددی بر روی پوشش می‌کند. اما به دلیل تفاوت در الکترولیت مورد استفاده برای هر یک از نمونه‌ها شکل توزیع حفرات و همچنین ضخامت پوشش‌های ایجاد شده متفاوت خواهد بود. با توجه به نتایج تصاویر مورفولوژی میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش حاصل از روش PEO با تغییر غلظت سدیم آلومینات در الکترولیت، تغییر می‌کند.

فاز تتراگونال حاصل شده است. این رفتار را می‌توان بر اساس عملکرد یون آلومینیوم در هر یک از الکترولیت‌ها توجیه نمود؛ بنابراین مشاهده شد که از یک‌طرف با حضور یون آلومینیوم و از طرف دیگر اکسیداسیون در دماهای بالا منجر به تثبیت فاز تتراگونال (شدیداً کریستالی بوده) می‌شود.

### ۳-۳- ساختار پوشش سرامیکی

شکل ۴ و شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطحی و سطح مقطع پوشش‌های شکل گرفته در الکترولیت‌های مختلف را نشان می‌دهد. در هر پنج پوشش ساختار شبه آتشفشانی شامل اکسیدها و کانال‌های تخلیه در اطراف دهانه‌های کانال‌های آتشفشانی مشاهده شد. تشکیل این ساختار به دلیل ماهیت روش PEO و آزاد شدن گاز در طول فرآیند اکسیداسیون است. به‌طوری‌که خروج گاز اکسیژن در اثر فرآیند

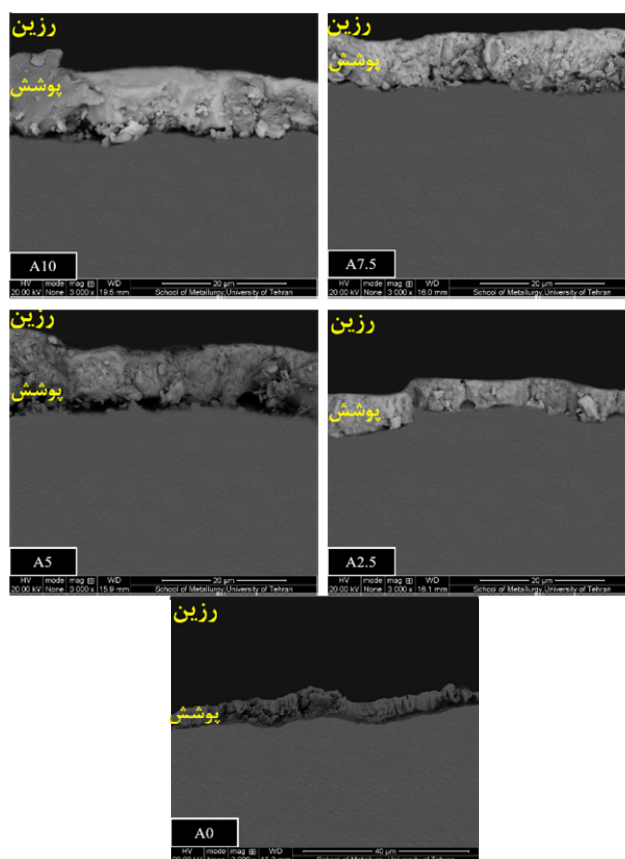


شکل ۴- مورفولوژی سطح و آنالیز تصویری تخلخل پوشش‌های PEO در الکترولیت‌های مختلف سیلیکاتی-آلومیناتی



روش PEO، سرعت تشکیل فیلم وابسته به هدایت یونی الکترولیت و سرعت انحلال فیلم تحت تأثیر شدت میدان الکتریکی است [۱۷]. بر این اساس در مقایسه نمونه A10 با سایر نمونه‌ها می‌توان گفت که به دلیل بیشتر بودن هدایت یونی الکترولیت و ثابت بودن میدان الکتریکی، سرعت تشکیل فیلم در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر بوده است. در نتیجه نمونه A10 بالاترین ضخامت پوشش را نشان می‌دهد. در واقع با افزایش غلظت سدیم آلومینات و افزایش هدایت یونی الکتریکی، نرخ تشکیل فیلم از نرخ انحلال فیلم اکسیدی پیشی گرفته و منجر به تشکیل پوشش ضخیم‌تر می‌شود.

اندازه ضخامت پوشش‌ها بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی محاسبه و به ترتیب برای نمونه‌های A0، A2/5، A5، A7/5 و A10 به ترتیب ۳/۷۱، ۵/۲۷، ۹/۷، ۱۲ و ۱۲/۲ میکرومتر محاسبه و ثبت شد. افزایش در غلظت سدیم آلومینات سبب افزایش در ضخامت پوشش اعمالی از  $3/71\mu\text{m}$  تا  $12/2\mu\text{m}$  می‌شود. با افزایش غلظت سدیم آلومینات فرایند اکسیداسیون فلز سریع‌تر صورت گرفته و ضخامت لایه اکسیدی افزایش می‌یابد. مکانیسم تشکیل فیلم PEO و تغییر ضخامت پوشش شامل دو فرایند رقابتی شکل‌گیری و انحلال لایه اکسیدی در اثر قرارگیری تحت میدان الکتریکی است. در فرایند پوشش دهی به



شکل ۵- تصاویر سطح مقطع نمونه‌های پوشش دهی شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت سیلیکاتی-آلومیناتی

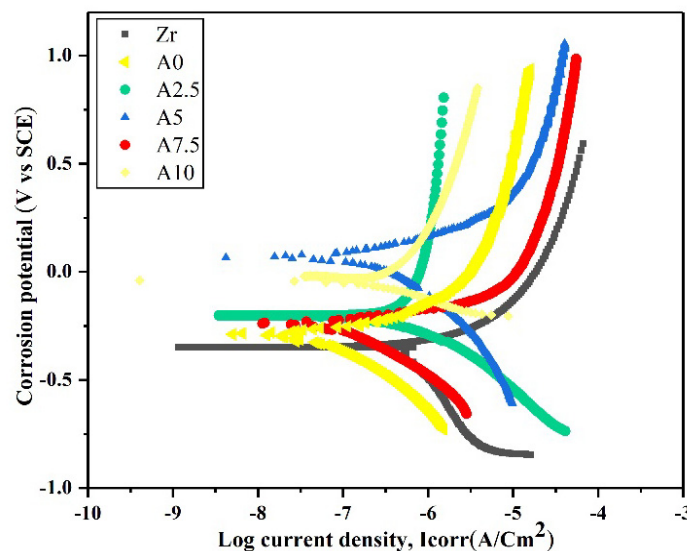


### ۳-۴- بررسی رفتار خوردگی

برای بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجاد شده از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده گردید. شکل ۵ منحنی پلاریزاسیون پوشش‌های PEO روی فولاد آلومینایز شده را در محلول ۰/۵ مولار لیتیوم هیدروکسید نشان می‌دهد.

نتایج نشان داد که هر پنج نمونه پوشش دهی شده به روش PEO مقاومت خوردگی بهتری را نسبت به نمونه بدون پوشش نشان می‌دهد. نمونه بدون پوشش به دلیل در معرض قرار گرفتن مستقیم با محیط خورنده بیشترین مقدار جریان خوردگی ( $1/22 \times 10^{-6}$ ) و کمترین مقدار پتانسیل خوردگی

( $-0/53$ ) را نشان داد. نمونه A0 به دلیل داشتن کمترین ضخامت و همچنین و کمترین مقدار فاز تراگونال بیشترین مقدار جریان خوردگی ( $6/79 \times 10^{-6}$ ) را نسبت به سایر نمونه‌های پوشش دهی شده نشان می‌دهد. حفرات و میکرو ترک‌ها مکان‌های مناسبی برای نفوذ مواد خورنده به داخل پوشش و در نتیجه کاهش مقاومت به خوردگی پوشش است. در نمونه A10 از طرفی با افزایش میزان زیرکونیای تراگونال به دلیل ساختار فشرده و منحصربه‌فرد نسبت این فاز و همچنین بیشترین ضخامت پوشش کمترین جریان خوردگی ( $1/10 \times 10^{-7}$ ) و بیشترین مقدار پتانسیل خوردگی (۰/۱۵) را نسبت به سایر نمونه‌های پوشش دهی شده نشان داد.



شکل ۶- منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه بدون پوشش و دارای پوشش بعد از غوطه‌وری در محلول LiOH

### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی میزان فاز تثبیت‌شده تراگونال و خواص خوردگی پوشش‌ها سرامیکی از طریق روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی فلز آلیاژ زیرکونیوم zircaloy-4 در غلظت‌های مختلف

الکترولیت سیلیکاتی-آلومیناتی پرداخته شد. فاز غالب در پوشش‌های ایجاد شده در الکترولیت آلومیناتی و سیلیکاتی مونوکلینیک می‌باشد. همچنین با افزایش غلظت یون آلومینیوم در الکترولیت میزان فاز کریستالی تراگونال بیشتر می‌شود. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی



formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol.324(1),pp.6-22,2004.

[5] D. G. Franklin, P. Lang, “Zirconium-alloy corrosion: A review based on an international atomic energy agency (IAEA) meeting. in Zirconium in the Nuclear Industry”, Ninth International Symposium, ASTM International, 1991.

[۶] رویا روحانی، هادی عادل خانی، محسن اسدی  
اسد آباد، مجید منجمی، "مطالعه مقاومت  
خوردگی پوشش‌های نانو ساختار کاربرد  
زیرکونیم"، علم و مهندسی سرامیک، ۵، ۶۱-  
۷۳، (۱۳۹۵)

[7] Y. Yan, Y. Han, D. Li, J. Huang, Q. Lian, “Effect of  $\text{NaAlO}_2$  concentrations on microstructure and corrosion resistance of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  coatings formed on zirconium by micro-arc oxidation”, *Applied Surface Science*, Vol.256(21),pp.6359-6366,2010.

[8] L. O. Snizhko, A. L. Yerokhin, A. Pilkington, N. L. Gurevina, D. O. Misnyankin, A. Leyland, A. Matthews, “Anodic processes in plasma

نشان داد که با افزایش غلظت سدیم آلومینات ضخامت پوشش سرامیکی افزایش می‌یابد. افزایش میزان فاز تتراگونال و ضخامت پوشش باعث بهبود عملکرد رفتار خوردگی می‌شود.

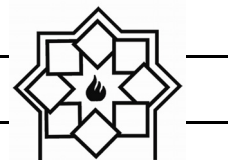
## مراجع

[1] C. Lemaignan, A. T. Motta, “Zirconium alloys in nuclear applications,” *Materials science and technology; Nuclear Materials II*, R.W. Cahn et al., Ed., VCH, pp.1-51,1994.

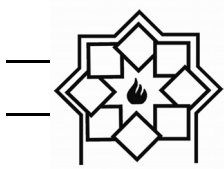
[2] A. T. Motta, A. Yilmazbayhan, M. J. Gomes da Silva, R. J. Comstock, G. S. Was, J. T. Busby, E. Gartner, Q. Peng, Y. H. Jeong, J. Y. Park, “Zirconium alloys for supercritical water reactor applications: Challenges and possibilities”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 371(1-3),pp.61-75,2007.

[3] B. Raj, U. K. Mudali, “Materials development and corrosion problems in nuclear fuel reprocessing plants”, *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 48(4),pp.283-313,2006.

[4] A. Yilmazbayhan, A. T. Motta, R. J. Comstock, G.P. Sabol, B. Lai, Z. Cai, “Structure of zirconium alloy oxides



- formed on Zircaloy-2 by plasma electrolytic oxidation in sodium aluminate electrolytes”, *Electrochimica Acta*, Vol. 116, pp453-466, 2014.
- [13] Y. Cheng, E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G. E. Thompson, “Plasma electrolytic oxidation and corrosion protection of Zircaloy-4”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206(14), pp.3230-3239, 2012.
- [14] A. V. Apelfeld, A. A. Ashmarin, A. M. Borisov, A. V. Vinogradov, S. V. Savushkina, E. A. Shmytkova, “Formation of zirconia tetragonal phase by plasma electrolytic oxidation of zirconium alloy in electrolyte comprising additives of yttria nanopowder”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 328, pp.513-517, 2017.
- [15] S. Arun, T. Arunnellaiappan, N. Rameshbabu, “Fabrication of the nanoparticle incorporated PEO coating on commercially pure zirconium and its corrosion resistance”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 305, pp.264-273, 2016.
- [16] B. Cox, Y. M. Wong, “Effects of LiOH electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions”, *Electrochimica Acta*, Vol. 49(13), pp.2085-2095, 2004.
- [9] E. Matykina, I. Garcia, R. Arrabal, M. Mohedano, B. Mingo, J. Sancho, M.C. Merino, A. Pardo, “Role of PEO coatings in long-term biodegradation of a Mg alloy”, *Applied Surface Science*, Vol. 389, pp.810-823, 2016.
- [10] M. Montazeri, C. Dehghanian, M. Shokouhfar, A. Baradaran, “Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti-6Al-4V alloy and its corrosion behavior”, *Applied Surface Science*, Vol. 257(16), pp.7268-7275, 2011.
- [۱۱] علی عیوض زاده، چنگیز دهقانان، هادی عادل خانی " ایجاد پوشش اکسید زیرکونیوم در سطح زیرکالوی-۴ به روش اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی (PEO) و بررسی اثر غلظت تتراسدیم پیروفسفات ( $Na_4P_2O_7$ ) بر ساختار و رفتار خوردگی پوشش، علوم و مهندسی خوردگی، ۲۵، (۱۳۹۷)
- [12] Y. Cheng, J. H. Cao, Z. M. Peng, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, “Wear-resistant coatings



- on pretransition zirconium oxide films. in Zirconium in the Nuclear Industry”, Ninth International Symposium, ASTM International, 1991.
- [17] K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth , A.C. Bose, V. Muthupandi, N.K. Babu, S. Subramanian, “Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on C<sub>p</sub> Ti’, Applied Surface Science, Vol. 258(18),pp.6853-6863,2012.
- [18] S. Ikonopisov, “Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films’, Electrochimica Acta, Vol. 22(10),pp.1077-1082,1977.
- [19] R. C. Garvie, P. S. Nicholson, “Phase analysis in zirconia systems”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 55(6),pp.303-305,1972.
- [20] G. Lv, H. Chen, W. Gu, W. Feng, L. Li, E. Niu, X. Zhang, S. Yang, “Effects of graphite additives in electrolytes on the microstructure and corrosion resistance of Alumina PEO coatings”, Current Applied Physics, Vol. 9(2),pp.324-328,2009.





## ساخت و بررسی خواص رنگی و فیزیکی رنگدانه سرامیکی سیلیکات - تیتانات کبالت به روش سل-ژل

محیا زائرالحسینی<sup>۱</sup>، محمد خواجه مهریزی<sup>۱\*</sup>، محسن خواجه امینیان<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> پردیس فنی و مهندسی، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد

<sup>۲</sup> آزمایشگاه نانورنگدانه‌ها و پوشش‌های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

\* mkhaje@yazd.ac.ir

### چکیده:

رنگدانه‌های سرامیکی آبی بر پایه کبالت به طور گسترده‌ای در صنایع سرامیکی کاربرد دارند که به علت ویژگی‌هایی مانند پایداری دما، پایداری شیمیایی و مقاومت بالای این پوشش‌ها می‌باشد. در این تحقیق، ساخت رنگدانه سرامیکی آبی سیلیکات تیتانات کبالت با استفاده از روش سل ژل، انجام می‌شود و بر روی سرامیک تحت شرایط تولید صنعتی چاپ می‌شود. سپس خواص رنگی و فیزیکی آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. طیف انعکاسی و آزمون رنگ‌سنجی در فضای رنگ (CIE L\*a\*b\*) برای بررسی مولفه‌های رنگی نمونه اندازه‌گیری شده است. همچنین برای مطالعه ساختار بلوری و ریزساختار سطح، آزمایش‌های پراش پرتو X و میکروسکوپ الکترونی بر روی نمونه‌ها انجام می‌شود. آزمایش رنگ‌بری متیلن‌بلو برای تعیین خاصیت فوتوکاتالیستی و مقاومت شیمیایی با استفاده از استاندارد ISO 10545-13 اروپا انجام شده است. نتایج پارامتر  $b^*$  و طیف بازتابی منتشر شده به طور چشمگیری ارزش آبی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همچنین نمونه‌از خاصیت فوتوکاتالیستی و مقاومت شیمیایی خوبی نسبت به نمونه مرجع (کاشی سفید) برخوردار است.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ بهمن ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۸ خرداد ۱۳۹۸

### کلید واژه:

سیلیکات تیتانات کبالت، سل ژل، مقاومت شیمیایی، خودتمیزشوندگی، فوتوکاتالیستی

### ۱- مقدمه

رنگدانه ماده‌ای است که رنگ نور منعکس شده را تغییر یا انتقال می‌دهد و در نتیجه جذب طول موج انتخابی تغییر می‌کند. بسیاری از مواد انتخابی طول موج مشخصی از نور را جذب می‌کنند. موادی که انسان برای استفاده به عنوان رنگدانه انتخاب کرده است معمولاً دارای خواص ویژه‌ای است که آنها را برای رنگ آمیزی مواد دیگر ایده آل کرده

است [۲،۱]. رنگدانه‌های سرامیکی مبتنی بر کبالت به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی همچون پایداری نوری و دمایی، قدرت پوشش خوب، سازگاری با سیستم‌های آلی و معدنی به طور گسترده در صنعت سرامیک استفاده می‌شوند [۴،۳]. در سرامیک‌های خودتمیزشونده فوتوکاتالیستی، غبار می‌تواند توسط پرتو فرابنفش از بین برود و با آب پاک شود [۵]. همچنین مقاومت بالا در مقابل اسید و باز باعث می‌شود که



آلاینده روغنی، ذرات خاک و متیلن اورنج به روی سرامیک اعمال شده است. تابش UV 352 nm، 15W در دو دوره دو ساعته قبل و بعد از لکه گذاری، جهت فعال کردن خاصیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  اعمال شده است. و عملکرد خوب خودتمیزشوندگی در لعاب‌هایی که با ذرات خاک و متیلن اورنج لکه گذاری شدند مشاهده شده است ولی اثر خودتمیزشوندگی در لکه روغنی مشاهده نشده است [۱۳]. در تحقیقی سجادی و همکاران با استفاده از TiPt به عنوان پیش ماده Ti، لایه نازک  $TiO_2$  را به روش سل ژل و با استفاده از لایه نشانی غوطه‌وری روی سح شیشه با ضخامت‌های متفاوت ساختند. طبق آنالیز SEM نانوذرات با سایز ۵۰-۱۰۰ نانومتر به‌طور یکنواخت روی بستر تشکیل شده است. همچنین بستر با استفاده از محلول ۰/۰۳ مولار متیلن بلو، پوشش داده شده و به مدت ۴ ساعت تحت تابش UV قرار گرفته است و با گذشت زمان کاهش ضخامت رنگ و در نتیجه خاصیت فوتوکاتالیستی مطلوبی روی سطح مشاهده شده است [۱۴]. انحصاری و همکاران، نانوذرات  $Co_2TiO_4$  از طریق فرآیند سل-ژل تهیه کردند و نتایج نشان داد که اندازه ذرات بین ۴۶ تا ۷۷ نانومتر و پارامترهای تجزیه و تحلیل رنگ نانوذرات، مقدارهای  $L^*= ۱۸/۶$   $a^*= -۰/۵۰$   $b^*= -۰/۲۲$  را نتیجه داد که از روشنایی خوبی برخوردار نبوده است [۱۵].

هدف از این پژوهش ساخت نانورنگدانه آبی سیلیکات تیتانات کبالت، چاپ این رنگدانه و بررسی خواص خودتمیزشوندگی و مقاومت شیمیایی بر روی کاشی سرامیکی می‌باشد.

سرامیک‌ها در سخت‌ترین شرایط خورنده کاربرد داشته باشند [۶]. در این پژوهش از روش سل ژل استفاده شده است. فرآیند سل-ژل یک روش شیمیایی تر<sup>۱</sup> برای تولید انواع نانو ساختارها به ویژه نانوذرات اکسید فلزی می‌باشد [۷، ۹، ۸]. در مطالعه‌ای کراسنی<sup>۲</sup> و همکاران، با بررسی مقاومت پوشش‌های مختلفی در برابر محلول‌های اسیدی و قلیایی پرداختند. پوشش‌ها با  $H_2SO_4$  ۹۸٪،  $NaOH$  ۳۵٪ به مدت ۱ ساعت واکنش داده شدند. نتایج نشان داد که در میان تمام مواد،  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  و  $\alpha-Al_2O_3$  دارای بیشترین مقاومت شیمیایی هستند [۱۰]. جیمز<sup>۳</sup> و همکاران، با مطالعه روی پوشش سرامیکی، مقاومت خوردگی در برابر اسید سولفوریک با ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ درصد وزنی در دماهای ۵۰ و ۹۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۱۰ روز مورد ارزیابی قرار دادند که بهترین مقاومت برای silica- و high alumina بدست آمد [۱۱]. پژوهشی توسط ژانگ<sup>۴</sup> و همکاران به توصیف یک فرآیند غوطه‌وری برای تهیه پوشش فوق آبریز بر اساس تیتانیوم دی اکسید نانوسیم همراه با پلی دی متیل سیلوکسان پرداخته است. زاویه تماس پوشش نانوسیم  $TiO_2$  حدوداً  $۱۵۸ \pm ۲$  درجه است که پس از تابش نور UV به مدت ۶ ساعت، سطح فوق آبریز به یک سطح آبدوست تبدیل شده است [۱۲]. در پژوهشی ماتا<sup>۵</sup> و همکاران، اثرات تابش اشعه UV برای خاصیت خودتمیزشوندگی لعاب سرامیکی پوشش داده شده با  $TiO_2$  به روش سل ژل را مورد بررسی قرار دادند. سه

<sup>1</sup> Wet chemical method

<sup>2</sup> Krasnyi

<sup>3</sup> James

<sup>4</sup> Zhanga

<sup>5</sup> Mataa



## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد

در این پژوهش از کلرید کبالت ۶ آبه ( $\text{CoCl}_2$ ) از شرکت قطران شیمی و تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک و تترا ایزو پروپیل اورتو تیتانات (TiPt) با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک تهیه شده است. اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) با خلوص ۹۶٪ از شرکت نصر و هیدروکلرید اسید (HCl) از صنایع شیمیایی دکتر مجللی تهیه و استفاده شده است.

### ۲-۲- روش کار

تولید رنگدانه در این پژوهش به روش سل ژل صورت گرفت. در ابتدا مواد اولیه بر اساس جدول ۱ آماده شد. نمونه‌ها براساس میزان TiPt مورد استفاده در ساخت آن A، B، C، D و E نامگذاری می‌شوند. برای تهیه سل، ابتدا کلرید کبالت درون اتانول حل شد و سپس TEOS به همراه

آب به محلول افزوده شد و روی همزن بهم خورد. پس آن مقدار مشخص شده Tipt به محلول در حال هم خوردن اضافه شد و نهایتاً اسید به محلول اضافه شد و ده دقیقه دیگر روی همزن مغناطیسی ماند. سل تهیه شده به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به ژل تبدیل شد و سپس روی متل خشک شد. در ادامه نمونه‌های خشک شده درون کوره استوانه‌ای به مدت ۹۰ دقیقه در ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت شد. سل با استفاده از دستگاه چاپ تخت بر روی سرامیک انگوب و لعاب خورده اعمال و تحت شرایط تولید صنعتی رو خط تولید به مدت ۵۰ دقیقه در دمای ۱۰۸۰ درجه سانتی‌گراد پخت شد. برای بررسی ساختار نمونه‌ها پس از چاپ بر روی سرامیک، آن‌ها تحت آزمون پراش پرتو X قرار گرفته و شکل و اندازه ذرات آن با میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد. رنگ نمونه‌ها نیز با استفاده از طیف بازتاب و آزمون رنگ‌سنجی تحت استاندارد CIE  $L^*a^*b^*$  انجام گرفت.

جدول ۱- لیست مواد مورد استفاده در آزمایش

نام مواد	فرمول شیمیایی	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)
کبالت کلرید ۶ آبه	$\text{CoCl}_2$	۰/۷۱۳	۰/۷۱۳	۰/۷۱۳	۰/۷۱۳	۰/۷۱۳
اسید هیدروکلرید	HCl	۰/۴۸۵	۰/۴۸۵	۰/۴۸۵	۰/۴۸۵	۰/۴۸۵
اتانول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	۵	۵	۵	۵	۵
تترا اتیل اورتو سیلیکات	TEOS	۰/۳۱۲	۰/۲۴۹	۰/۱۸۶	۰/۱۲۴	۰/۶۱
تترا ایزوپروپیل اورتو تیتانات	TiPt	۰	۰/۰۸۴	۰/۱۷۰	۰/۲۵۵	۰/۳۴۰
آب مقطر	$\text{H}_2\text{O}$	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵

### ۲-۲-۱- تجهیزات و دستگاه‌ها

30 mA) با تابش  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) استفاده شد.

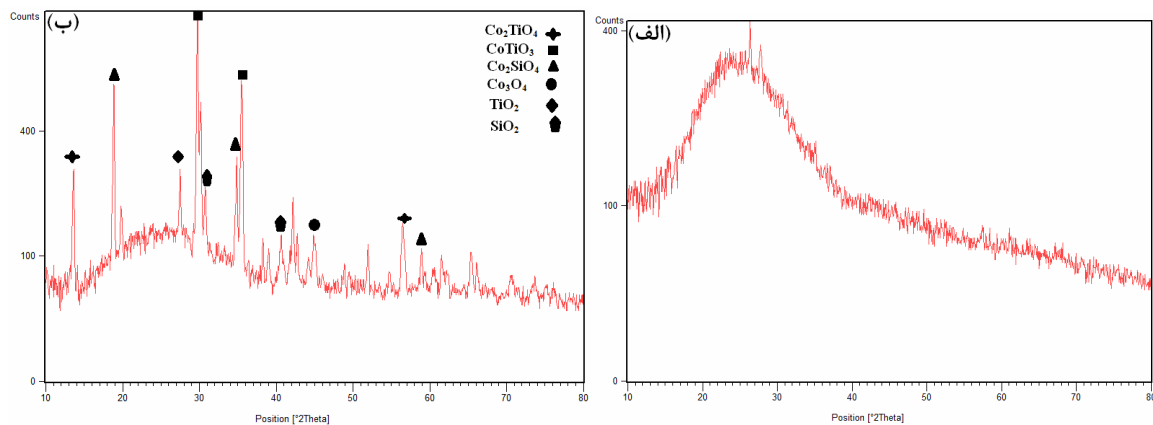
بررسی ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از دستگاه TVEGA3

برای بررسی ساختار بلوری از دستگاه Xpertpro(40 kV,



که مشخصاً نشان‌دهنده ماده خاصی باشد و برای ما قابل شناسایی باشد، مشاهده نشده است.

رنگدانه سیلیکات تیتانات کبالت ۶۰٪ تهیه شد و با لعاب سفید مخلوط شده است و پس از پخت، از قرص‌های لعاب آنالیز XRD به عمل آمده است که در شکل ۱ قسمت (ب) نشان داده شده است. پودر از فازهای تیتانات کبالت، سیلیکات کبالت، اکسید کبالت، اکسید تیتانیوم و اکسید سیلیسیوم تشکیل شده است. بلندترین قله‌ها مربوط به ماده تیتانات کبالت و سیلیکات کبالت می‌باشد ولی طبق آنالیز XRD فازهای تیتانات کبالت و سیلیکات کبالت به صورت جدا از هم تشکیل شدند. فاز ترکیبات تیتانات کبالت تشکیل شده که در آنالیز XRD، Rhombohe است. از آنجایی که سنتز در ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده است و همچنین وجود پیک  $TiO_2$  در ۲۷ درجه، نشان‌دهنده فاز روتایل برای تیتان می‌باشد.



شکل ۱ - آنالیز XRD (الف) لعاب سفید و (ب) لعاب رنگی سیلیکات تیتانات کبالت ۶۰٪.

توجه به تصویر ذرات بی‌شکل هستند و پس از اندازه‌گیری اندازه بیش از ۱۰۰ ذره از پودر سیلیکات تیتانات کبالت، اندازه ذرات ۶۰-۱۰۰۰ نانومتر اندازه‌گیری

TESCAN استفاده شد و آزمون رنگ‌سنجی با دستگاه اسپکتروفوتومتر (X-rite SP 62) انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ساخت و مشخصه‌یابی رنگدانه‌ها

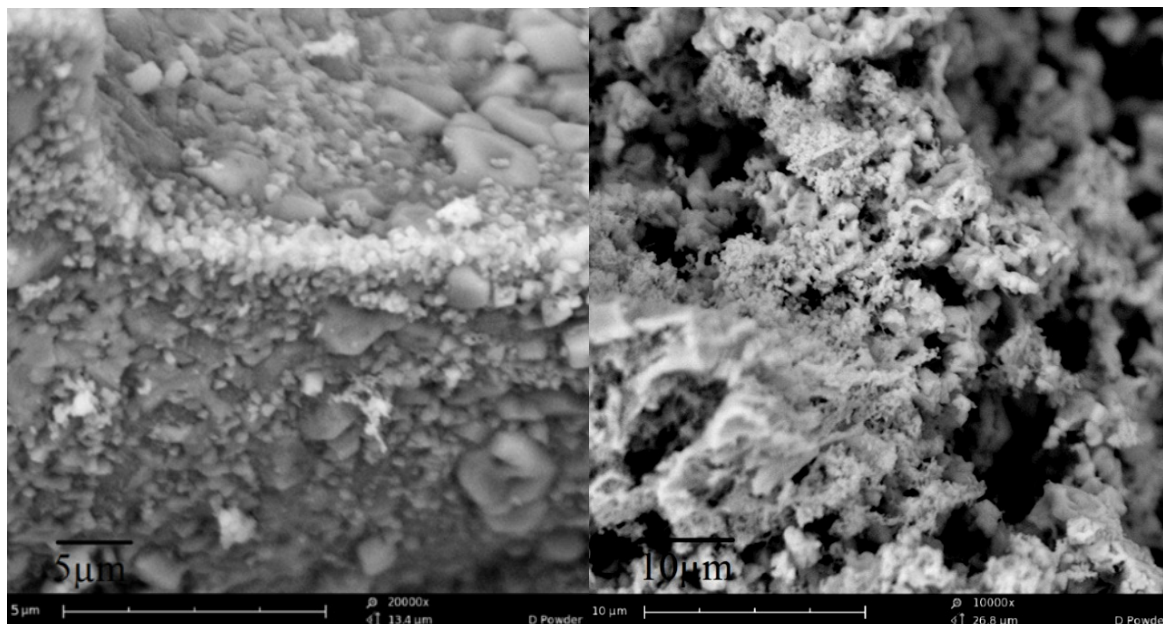
برای بدست آوردن ترکیباتی که در لعاب پس از پخت شکل می‌گیرد، آنالیز XRD از قرص لعاب سفید در شکل ۱ (الف) نشان داده شده است. لعاب‌ها طیف گسترده‌ای از ترکیبات آلی و معدنی را در بر می‌گیرند که معمولاً مخلوط شیشه ماندی از ترکیبات متنوعی از مثل سدیم نیتريت، پتاسیم کلراید، سدیم آلومینت، پتاس، منیزیم کربنات، منیزیم کلراید، اوره، سیتریک اسید و غیره است. این اجزا را پس از آسیاب شدن و نرم کردن به صورت خمیری رقیق درمی‌آورند و سرامیک را با آن پوشش می‌دهند. سپس در کوره تا دمای معین حرارت می‌دهند. به همین دلیل پیک

در شکل ۲ دو تصویر SEM در مقیاس‌های ۵ میکرومتر و ۱۰ میکرومتر از پودر سیلیکات تیتانات کبالت پخت شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. با

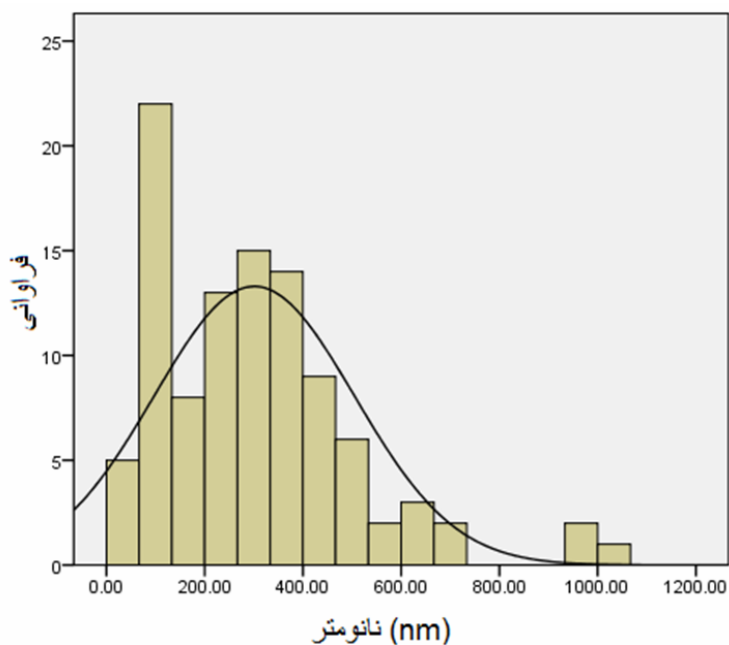


ضریب نرمال داده‌ها بیش از ۰/۰۵ باشد، داده‌ها نرمال می‌باشند. در نتیجه نمودار توزیع فراوانی رسم شده در شکل ۳ نرمال است.

شده است که میانگین داده‌ها برابر با ۳۰۰/۹۶ نانومتر است. ضریب نرمال برای داده‌های اندازه‌گیری شده برابر با ۰/۰۹۰ است که بر اساس کلموگروف اسمیرنوف اگر



شکل ۲- تصاویر SEM پودر سیلیکات تیتانات کبالت ۶۰٪ پخت شده در ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

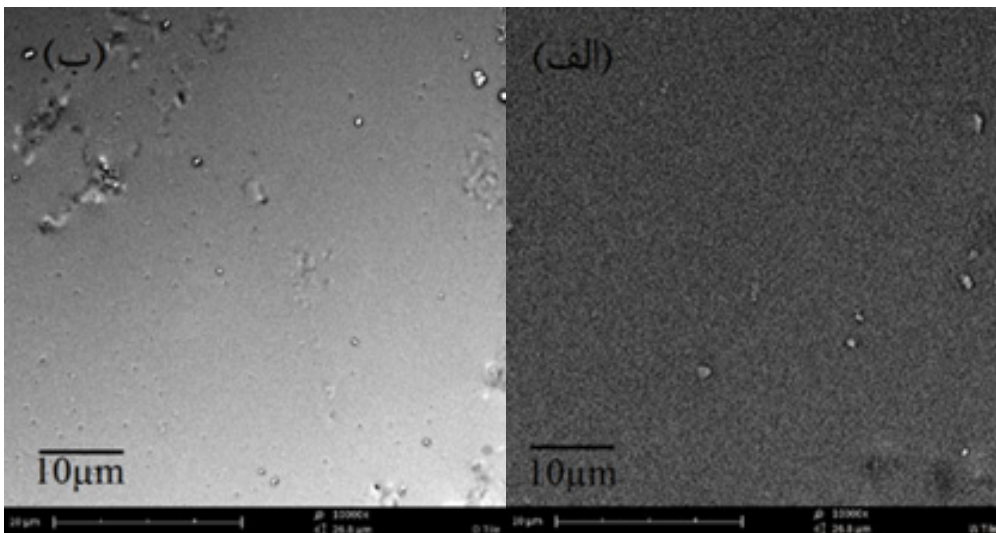


شکل ۳- نمودار فراوانی هیستوگرام پودر سیلیکات تیتانات کبالت ۶۰٪

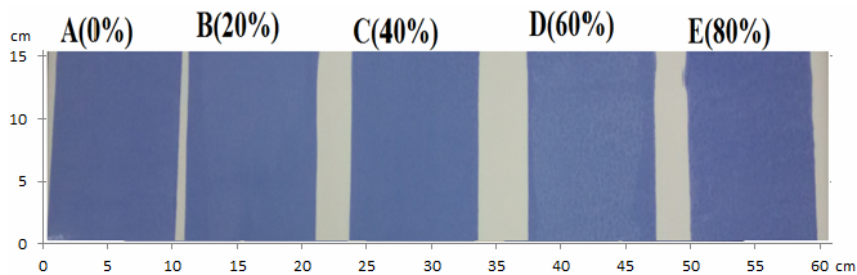


پس از اندازه‌گیری اندازه بیش از ۷۰ ذره از روی سرامیک چاپ شده، کمترین اندازه ذره برابر با ۲۰/۷۳ نانومتر و بیشترین اندازه ذره برابر با ۳۶۲/۸۸ نانومتر می‌باشد. و میانگین داده‌ها ۹۰/۵۶ نانومتر اندازه‌گیری شد که بیانگر درصد قابل توجهی از ذرات نانومتری روی سطح سرامیک چاپ خورده با سل سیلیکات تیتانات کبالت است. نمونه‌های چاپی در شکل ۵ و نتایج آزمون رنگ‌سنجی نمونه‌های کاشی چاپ شده در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که داده‌ها نشان می‌دهد، نمونه‌ها دارای  $b^*$  منفی هستند که مطابق با رنگ آبی شکل نمونه‌های چاپ شده به روی سرامیک است.

تصویر SEM نمونه چاپی پخت شده در شکل ۴ ارائه شده است. شکل (الف) تصویر SEM سرامیک بدون چاپ را نشان می‌دهد، سطح شامل پوشش لعاب است. شکل (ب) تصویر SEM سطح چاپ شده سرامیک با سل سیلیکات تیتانات کبالت ۶۰٪ را نشان می‌دهد. در حالت چاپ شده روی سرامیک، نانو ذرات روی سطح پخش شده‌اند و تعدادی زیادی از نانو ذرات هنگام حرارت‌دهی با ترکیبات لعاب مخلوط شده‌اند، و در فاز شیشه‌ای لعاب نفوذ کرده‌اند. بدین ترتیب تماس ذرات روی سطح با هم کمتر بوده، در نتیجه شدت به هم چسبیدگی نانو ذرات در حالت چاپ شده کاهش یافته است.



شکل ۴- تصاویر سرامیک پخت شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (الف) بدون چاپ و (ب) با چاپ رنگدانه سیلیکات تیتانات کبالت ۶۰٪



شکل ۵- تصویر چاپ سل به روی کاشی به صورت دولایه





جدول ۲- مولفه‌های رنگی سل چاپ شده روی کاشی

نمونه	L*	a*	b*
سفید	۹۰/۴۱	-۰/۴۸	+۴/۰۹
A (/.۰)	۵۴/۹۰	+۳/۳۴	-۲۵/۷۰
B (/.۲۰)	۵۶/۱۱	+۳/۶۷	-۲۵/۰۶
C (/.۴۰)	۵۶/۳۴	+۲/۹۳	-۲۴/۸۶
D (/.۶۰)	۵۷/۳۰	+۳/۵۲	-۲۴/۷۸
E (/.۸۰)	۵۹/۷۳	+۲/۸۲	-۲۳/۴۵

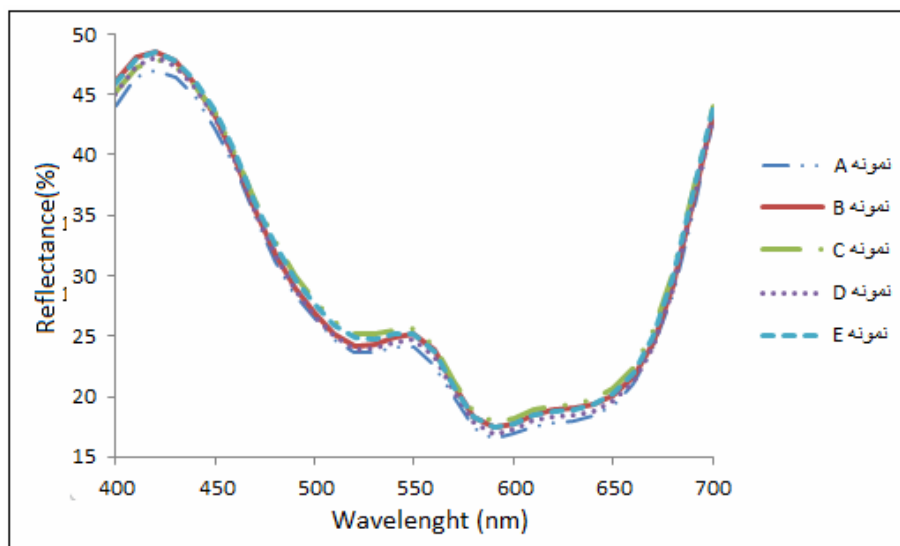
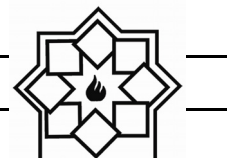
کبالت (خاکستری رنگ و موجب تیرگی می‌شود)، اکسید تیتانیوم (ایجاد زردی در رنگ)، اکسید سیلیسیوم (سفید رنگ) و تحت تاثیر بودن رنگدانه توسط لعاب، انعکاس رنگ آبی اندکی تحت تاثیر گرفته است.

برای بررسی خاصیت فتوکاتالیستی از آزمون تجزیه متیلن بلو در اثر تابش UV استفاده شده است. در این آزمایش محلول متیلن بلو با غلظت ۰/۰۳ مولار تهیه شده و سطح سرامیک‌های چاپ خورده با آن پوشش داده شد. در همه تست‌ها از کاشی که یک بار رنگ به روی آن چاپ شده است استفاده شده است. (رنگ تک لایه) و تست متیل بلو نیز در بازه زمانی ۷۲ ساعته به روی سرامیک ارزیابی شده است.

هنگامی که نمونه‌ها تحت تابش نور UV قرار می‌گیرند، خاصیت فتوکاتالیستی باعث واکنش مولکول‌های آلی رنگ با تیتانات شده و طی فرآیند اکسایشی موجب کاهش ضخامت آن بر روی سطح می‌شود. این پدیده باعث کم رنگ شدن لایه رنگ روی سطح نانولایه و همچنین تغییر طیف عبور لایه شده است.

در شکل ۶ طیف انعکاسی نمونه کاشی‌های چاپ شده نشان دهنده رنگ آبی می‌باشد. طبق طیف بیشترین بازتاب در طول موج‌های ۶۰۰-۷۰۰ نانومتر مربوط به رنگ قرمز و نارنجی و همچنین طول موج‌های ۴۰۰-۵۰۰ نانومتر مربوط به رنگ‌های نیلی و آبی است و کمترین بازتاب در طول موج ۵۰۰-۶۵۰ نانومتر مربوط به رنگ‌های سبز و زرد رخ داده است. همانگونه که قابل انتظار بود نمونه‌ها بیشترین بازتاب را در ناحیه مربوط به رنگ آبی نشان می‌دهند. همانطور که از نمودار شکل ۴ و داده‌های جدول ۲ مشخص است رنگ آبی نمونه‌ها بسیار نزدیک به هم است به گونه‌ای که نمودارها به روی هم افتاده است.  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  یک ترکیب اکسیدی است که دارای شکل بلوری اورتورومبیک با ساختار الیوین است. این ساختار از یک آرایه شش ضلعی بسته اکسیژن تشکیل شده که در آن نیمی از جایگاه‌های هشت وجهی توسط اتم Co و ۱/۸ چهاروجهی توسط اتم Si اشغال شده است. پودر آبی رنگ زمانی مشاهده می‌شود که اتم‌ها در جایگاه خود قرار گیرند. جابجایی اتم‌ها در جایگاه چهاروجهی و هشت وجهی باعث ایجاد رنگ سیاه در پودر می‌شود. همچنین به دلیل وجود فازهایی همچون اکسید



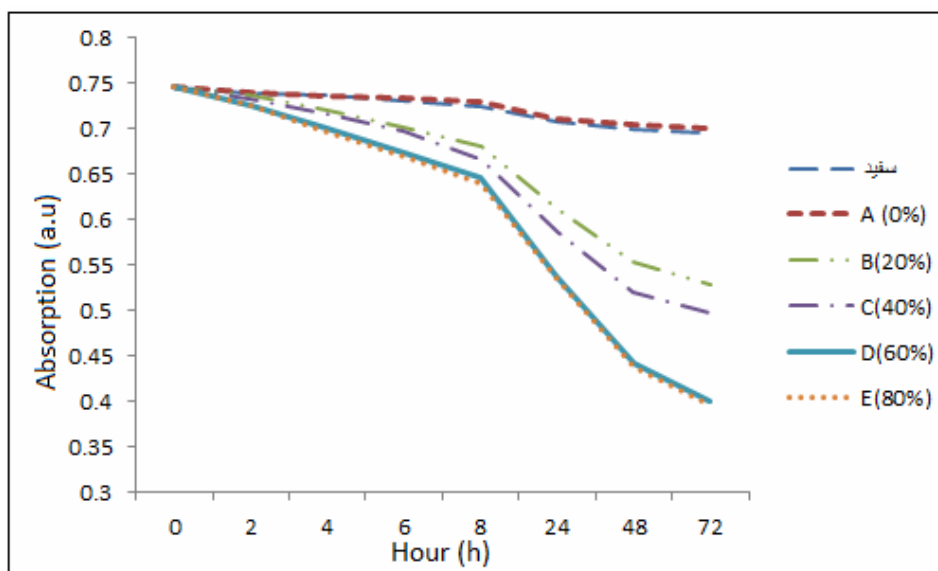


شکل ۶- طیف انعکاسی کاشی‌های چاپ شده

الکترون‌های محرک شده، باعث افزایش در تولید مقدار زیادی رادیکال‌های فعال هیدروکسیل شده است که با بالا رفتن این رادیکال‌های فعال هیدروکسیل تولیدی سرعت تجزیه رنگ آلی متیلن بلو افزایش یافته است. میزان درصد حذف رنگ (R) طبق معادله محاسبه و در جدول ۳ آورده شده است.

$$R(\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100$$

شکل ۷ نمودار کاهش غلظت متیلن بلو را پس از گذشت زمان‌های متفاوت نشان داده است. با بالا رفتن زمان تابش پرتو فرابنفش، تعداد الکترون بیشتری تحریک شده است که این ازدیاد در تحریک الکترون‌ها به دلیل افزایش مدت زمان تابش پرتو رسیده بر بستر نمونه است. افزایش در تعداد



شکل ۷- نمودار کاهش غلظت رنگ متیلن بلو در اثر پرتو دهی



جدول ۳- میزان درصد حذف رنگ

نمونه سفید	A (%)	B (20%)	C (40%)	D (60%)	E (80%)
R%	٪۶	٪۲۹	٪۳۳	٪۴۶	٪۴۷

اندازه نانورنگدانه بر روی نمونه چاپ شده سیلیکات تیتانات کبالت در حدود ۹۰ نانومتر ارزیابی شد. با توجه به تست رنگ‌بری متیلن‌بلو، تا حدود ۵۰ درصد حذف رنگ نمونه‌های چاپی سیلیکات تیتانات کبالت را داشته است و در نتیجه نمونه‌ها دارای خاصیت فوتوکاتالیستی خوبی هستند. همچنین بررسی مقاومت شیمیایی، رده گروهی A (مقاومت شیمیایی عالی) را نسبت به نمونه مرجع گزارش کرده است.

### تشکر و قدردانی

از شرکت کاشی مسعود به دلیل همکاری در بخش صنعت و از آقای رضا دهقان بدلیل مشارکت در آماده سازی نمونه‌ها تشکر و قدردانی می‌شود.

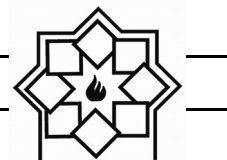
### مراجع

- [1] S. Farrokhpay, "A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 151, pp. 24-32, 2009.
- [2] H. Juergen, A. Braun, R. Baidins, E. Marganski, "TiO<sub>2</sub> pigment technology: a review", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 20, pp. 105-138, 1992.
- [3] K. Y. King, C. K. Ling, H. Liu, Patent No. US 8,710, 118 B2. United States Patent, 2014.
- [4] Z. Chen, E. Shu, W. Li, Y. Zhong, "Particle size comparison of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigment", *materials letters, The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 55, pp. 281-284, 2002.
- [5] M. Jyrki, M. Aromaa, "FUNCOAT -

آزمون مقاومت شیمیایی طبق استاندارد ISO 10545-13 اروپا که بیانگر روش آزمایش برای تعیین مقاومت شیمیایی سطوح لعاب‌دار کاشی‌های سرامیکی در دمای اتاق است، انجام شده است. نمونه کاشی‌ها با محلول‌های اسیدی و بازی شامل اسید هیدروکلریک ۳٪ وزنی و هیدروکسید پتاسیم ۳۰ گرم بر لیتر مورد آزمون قرار گرفته است. پس از یک هفته نتایج آزمون با مداد HB و قرار دادن در برابر نور مخصوص جهت بررسی مات شدن سطح نشان داد که نمونه مرجع (کاشی سفید) دارای کلاس B است که در آزمون عمل با محلول اسیدی مردود اعلام شده است و نمونه کاشی سیلیکات تیتانات کبالت ۶۰٪ دارای کلاس A می‌باشد و اثر مداد HB بر روی کاشی عمل شده با محلول‌های اسیدی و بازی باقی نمانده است.

### ۴- نتیجه‌گیری

پارامتر b\* برای نمونه چاپ شده روی کاشی سیلیکات تیتانات کبالت ۲۴/۷۸- به دست آمد که به طور چشمگیری ارزش آبی را نشان می‌دهد. همچنین طیف سنجی بازتابی منتشر شده سرامیک چاپ شده، بیانگر رنگ آبی نمونه‌ها است. نتیجه XRD بررسی ساختار لعاب، ترکیبات چند فازی را نشان داده است که به دلیل وجود مواد مختلف درون لعاب است، با این وجود، ساختارهای CoTiO<sub>3</sub> و Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> عمده ساختارهای مشخص شده در لعاب بوده است، که نشان‌دهنده تشکیل شدن ترکیبات موردنظر در لعاب است.



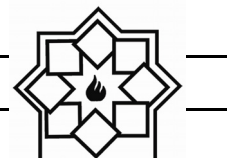
- Society, pp.617-623, 2015.
- [15] M. Enhessari and Z. Solati and A. Mohebalizadeh and A. Alipouramjad, "Synthesis, characterization and optical band gap of the  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  nanoparticles", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol.31, pp.599-603, 2015.
- Enhanced functionality of self-cleaning and antibacterial surface coatings", Tampere University of Technology, 2009.
- [6] L. Hupa, R. Bergman, L. Froberg, "Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces", *Surface Science*, Vol.584, pp.113-118, 2005.
- [7] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, "History of sol-gel Science and Technology (review)", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol.43, No.2, pp.181-192, 2008.
- [8] M. Niederberger, N. Pinna, "Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation", *Assembly and Application, Engineering Materials and Processes*, pp.205-209, 2009.
- [9] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, "Sol-gel Chemistry of Transition Metal Oxides", *Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, CNRS (UA 302)*, Vol.18, pp.259-341, 1988.
- [10] B. L. Krasnyi, V. P. Tarasovskii, E. V. Rakhmanova, V. V. Bondar, "Chemical Resistance of Ceramic Materials in Acids and Alkalis", *Translated from Steklo i Keramika*, Vol.10, pp.22-24, 2004.
- [11] J. P. Bennett, "Corrosion Resistance of Selected Ceramic Materials to Sulfuric Acid", *Bureau of Mines Report of Investigations*, pp.23-28, 1986.
- [12] X. Zhanga, Y. Guoc, Zh. Zhanga, P. Zhanga, "Self-cleaning superhydrophobic surface based on titanium dioxide nanowires combined with polydimethylsiloxane", *Applied Surface Science*, Vol.284, pp.319-323, 2013.
- [13] J. Maatta, M. Piispanen, H. -R. Kymalainen, A. Uusi-Rauva, "Effects of UV-radiation on the cleanability of titanium dioxide-coated glazed ceramic tiles", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.27, pp.4569-4574, 2007.
- [14] F. Sajadi and M. Khajeh Aminian, "Study the Photocatalytic Degradation of Oleic acid on  $\text{TiO}_2$  Thin Film", *Iranian Ceramic*

## 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. <sup>۱</sup> 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

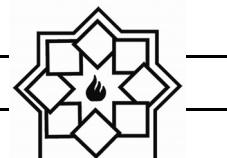
<sup>۱</sup> مترادف



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 <sup>1</sup>	فریت	۲۹
frit <sup>2</sup>	فریت‌سازی	۳۰
fritted glaze	لعاب فریت‌شده	۳۱
biscuit	بیسکویت	۳۲
biscuit firing	پخت بیسکویت	۳۲-۱



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



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



## راهنمای تهیه مقاله

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

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

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

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

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

[www.persianacademy.ir](http://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](http://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.

## **Fabrication and Study of Color and Physical Properties for Cobalt Silicate-Titanite Ceramic Pigment by Sol-Gel Method**

Mahya Zaerolhoseini<sup>1</sup>, Mohammad Khajeh Mehrizi<sup>1\*</sup>, Mohsen Khajeh Aminian<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Engineering, Textile Department, Yazd university

<sup>2</sup> Nano Pigments and Ceramic Coatings Lab., Department of Physic, Yazd University

\* mkhajeh@yazd.ac.ir

**Abstract:** Cobalt-based blue ceramic pigments are widely used in ceramic industries due to characteristics such as temperature stability, chemical stability and high resistance to these coatings. In this research, the blue silicate - titanate cobalt ceramic pigment is synthesized by sol-gel method and the dispersed pigments were printed on the ceramic by silk screen printing method in the industrial production line. Then its color and physical properties are investigated. The reflectance spectrum and colorimetric test (CIE L\*a\*b\*) were performed to study of color value of the printed sample. Also, X-ray diffraction experiments and electron microscopy were used to study the crystalline structure and surface microstructure on the samples. Methylene blue test for determining of photocatalytic property and chemical resistance using ISO 10545-13 European standard have been used. The results of the b \* parameter and the reflection spectra indicate a dramatic increase in the blue value of the samples. Furthermore, the sample also has photocatalytic properties and good chemical resistance to the reference sample (white tile).

**Keywords:** Cobalt Titanate-Silicate, Sol-gel, Chemical resistance, Self-Cleaning, Photocatalyst.

## **Preparation ZrO<sub>2</sub> Ceramic Coating by Electrolytic Plasma Oxidation and Study of the Effect of Monoclinic/Tetragonal Phases on the Corrosion Resistance of the Coating**

Ali Eyvazzadeh<sup>1</sup>, Changiz Dehghanian<sup>2</sup>, Hadi Adelhkhani<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Student of M.SC, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

<sup>2</sup> Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

<sup>3</sup> Associate Professor, Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute

\* hadelkhani@aeoi.org.ir, adelkhani@hotmail.com

**Abstract:** In this paper, zirconium oxide ceramics coating (ZrO<sub>2</sub>) were produced on Zircaloy-4 alloy using plasma electrolytic oxidation (PEO). Sodium silicate and Sodium aluminate based electrolyte was selected in PEO process and the effects of the concentration of Sodium aluminate (0, 2.5, 5, 7.5, and 10 g/L) on the microstructure, phase structure and the behavior of corrosion of formed coatings. In order to examine the morphology and phase structure of coatings, scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD) were used respectively. The corrosion behavior of the coated samples was evaluated by potentiodynamic polarization in 0.5 M LiOH solution. All oxide ceramics showed improved corrosion resistance. The results show that it's the NaAlO<sub>2</sub> leads to inhibition of monoclinic ZrO<sub>2</sub> phase in PEO coatings and stabilization of the t-ZrO<sub>2</sub> phase in the electrolyte of 10g/L NaAlO<sub>2</sub> (A10) leads to decrease corrosion current density its up to  $1.10 \times 10^{-7} \text{ A/Cm}^2$ . After the addition of 10 g/L Sodium aluminate (A10) in the electrolyte %20 tetragonal zirconia was formed on the surface. The improvement in corrosion properties mainly depends on the phase composition of the produced coatings, so that in the electrolyte of 10g/L NaAlO<sub>2</sub> (A10) showed the best corrosion resistance in comparison to other coatings.

**Keywords:** Zirconium oxide, Ceramic coating, Monoclinic and tetragonal phases, Plasma electrolytic oxidation, Corrosion resistance.

## **Increasing of Tetragonal Zirconia Formation in the Reaction Sintering of Alumina-Zircon**

**Hudsa Majidian<sup>\*</sup>, Leila Nikzad**

**Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran**

<sup>\*</sup> h-majidian@merc.ac.ir

**Abstract:** In this study it was tried to investigate on the effective parameters of the formation and increasing tetragonal zirconia phase in reaction sintering of alumina and zircon. In this way, alumina and zircon powders were mixed by the ratio of 85 to 15 wt.% and sintered at different conditions. Sintering temperature (1500-1650°C), furnace type (conventional and microwave) and the milling time of reactant (0.25, 1 and 3 h) were studied. Tetragonal zirconia phase was calculated and compared by semi quantitative analysis method using XRD. Also, porosity, microstructure and strength of the prepared composites were compared with each other. Results showed that increasing the milling time of reactant or using microwave heating were lead to the increasing of tetragonal zirconia formation but increasing the sintering temperature did not any significant effect on it.

**Keywords:** Tetragonal zirconia, Reaction sintering, Alumina-zircon, Microwave.

## **Preparation of Ceramic Composite Filter with Titanium Oxide Nanoparticles and Active Carbon Content for Treatment of Sea Water**

Pedram Nasehi<sup>1</sup>, Mojtaba Saei Moghaddam<sup>1\*</sup>, Mohammad Fany Kheshti<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Chemical Engineering Department, Quchan University of Technology, Quchan, Iran

<sup>2</sup> Chemical Engineering Department, University of Semnan, Semnan, Iran

\* ahmadi@iau-saveh.ac.ir

**Abstract:** In this mentioned study for sea water treatment ceramic composites were made from natural alumina and adsorbent active ingredients. According to the experimental results, filters along with active agents have acceptable effects on drinking water parameters and contaminants in compare with 1053 ISIRI standard. Modular set up was made for sea water treatment tests. Water flowrate after filtration was 300 ml/hr at 3 bar condition. Totally, the best results was obtained for the composite filter with 21 1nd 2 %wt active carbon and titanium oxide content. A significant removal was achieved by filter No. 7 with potential removal of nitrate, nitrite, total dissolved solids and total hardness 90, 78, 98 and 68%, respectively. The low cost ceramic composite filter was found to be easily reusable, durable, and effective for the treatment of sea water at household level.

**Keywords:** Ceramic Composite Filter, Water Treatment, Titanium Oxide, Active Carbon, Total Dissolved Solids.

# **Fabrication of Cu Based Metal-Organic Framework / Graphene Nanocomposite and Study Electrochemical Performance in Supercapacitors**

Marziyeh Azadfalah<sup>1</sup>, Arman Sedghi<sup>1\*</sup>, Hadi Hosseini<sup>2</sup>

<sup>1</sup> University of Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

<sup>2</sup> University of Sharif, Tehran, Iran

\* sedghi@eng.ikiu.ac.ir

**Abstract:** High conductivity and high level of electrolyte availability are the main requirements of active materials used in supercapacitors (SCs) to achieve high electrochemical efficiency. In recent years, metal-organic frameworks (MOFs) have been used as electrode materials for SCs due to their suitability of porosity and high surface area. However, using single-component MOFs in supercapacitors results in poor electrical conductivity, insufficient stability, and poor mechanical properties, and neutralize the effect of high capacity and efficient performance. In this paper, using a hydrothermal synthesis method, Cu-based MOFs were fabricated and graphene was added during synthesis to enhance the conductivity of these materials. To investigate the structure of nanocomposites were used XRD, FTIR, and FESEM analyze. To investigate the electrochemical behavior of electrodes, cyclic voltammetry, electrochemical impedance and repeatability behavior were performed. The Cu based MOFs had a capacity of 372 F.g<sup>-1</sup>, while its composite capacity with graphene is 570 F.g<sup>-1</sup>. In these composites, graphene enhances electrical conductivity, porosity accessibility, and charge storage through a non-Faradic mechanism and metal-organic frameworks increase the total capacity with high porosity, porosity adjustable, and charge storage through the Faradic Mechanism.

**Keywords:** Supercapacitor, Nanocomposite, Metal-organic framework, Graphene.

## **Synthesis of Nano HA/ $\beta$ TCP Mesoporous Particles using a Simple Modification in Granulation Method in PVA/ Oil; Data Modeling, and investigation of Biological Response**

Farzad Kermani<sup>1</sup>, Abbas Yousefi<sup>2</sup>, Saeid Kargozar<sup>3</sup>, Zahra Tayarani Najaran<sup>4</sup>,  
Sahar Mollazadeh Beidokhti<sup>1\*</sup>, Mohammad Hadi Moayed<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of  
Mashhad (FUM), Azadi Sq., Mashhad, Iran

<sup>2</sup> Par-e-Tavoos Research Institute, Mashhad, Iran

<sup>3</sup> Tissue Engineering Research Group (TERG), Department of Anatomy and Cell Biology,  
School of Medicine, Mashhad University of Medical Sciences, 917794-8564 Mashhad, Iran

<sup>4</sup> Department of Pharmacodynamics and Toxicology, School of Pharmacy, Mashhad University  
of Medical Sciences, Mashhad, Iran

\* Mollazadeh.b@um.ac.ir

**Abstract:** Granulation method in the mixture of oil, water, and PVA was used to synthesize HA/ $\beta$ TCP porous nano-powders. Results showed that the presence of oil in PVA/oil system results in crystallization of mesoporous HA/ $\beta$ TCP particles with the surface area of 93cm<sup>2</sup>/g. Using Rietveld method, the amounts of HA/ $\beta$ TCP and amorphous phases in the oven-dried PVA substrate powders after heat-treatment were calculated as about 65, 13, and 22wt.%, respectively. RSM modeling showed that TEOS is the optimum surfactant in this method. Bioactivity test showed that HA/  $\beta$ TCP sample is bioactive in SBF medium. According to cell viability results, synthesized powder in the presence of oil/PVA, which was then modified by 25wt.% of TEOS, did not cause toxicity. Using Alizarin Red S staining quantification assay, it was found that after modification by TEOS, bone-nodule formation was enhanced by 25%.

**Keywords:** Granulation method, Mesoporous particles, HA/ $\beta$ TCP, Granulation method, Data modeling.



## **Investigation on Mechanism of Cordierite Formation from Nano Silica-Magnesium Chloride-Reactive Alumina**

Ahmad Reza Abbasian<sup>1\*</sup>, Safora Pakdaman Tehrani<sup>2</sup>, Farideh Tabatabaei<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

<sup>2</sup> Department of Materials Engineering, Naghshe Jahan Institute of Higher Education, Isfahan, Iran

\* abbasian@eng.usb.ac.ir

**Abstract:** Cordierite ceramics are used as refractory materials and kiln furnaces tools due to their very low coefficient of thermal expansion, high corrosion resistance and excellent thermal shock resistance. The aim of the present work was to synthesis of cordierite with raw materials including nano silica, magnesium chloride and reactive alumina. The synthesis procedure is done at solid state. Mechanism of cordierite formation was studied by simultaneous thermal analysis (STA) and x-ray diffraction (XRD). Microstructure of synthesized powder at various temperatures were observed by a scanning electron microscope (SEM). The results showed that the mechanism of cordierite formation from the mentioned materials was different from mechanisms for the formation of cordierite using other raw materials. Probable reactions on the way to form the cordierite were proposed at various temperatures. Cordierite formation temperature from raw materials including nano silica, magnesium chloride and reactive alumina determined as 1330°C. The synthesized cordierite was not pure and alumina, cristobalite, spinel and forsterite were present as impurities.

**Keywords:** Cordierite, nano silica, magnesium chloride, enstatite, forsterite, STA.

**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. 8, No. 1, 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](mailto:Info@ijcse.ir)

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228