



نشریه علمی
(علمی - پژوهشی)

دوره ی نهم شماره ی ۱ بهار ۱۳۹۹

ISSN: 2322-2352

این نشریه در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۵ طبق بخشنامه ی شماره ی ۳/۲۳۳۲۰+ کمیسیون نشریات علمی کشور موفق به دریافت درجه ی علمی - پژوهشی گردیده است.

صاحب امتیاز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول:

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سر دبیر:

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز

دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر

دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر

دکتر احسان طاهری 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، دانشکده ی مهندسی مواد و متالورژی، دفتر انجمن سرامیک ایران

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

- ◀ دکتر علیرضا آقایی - پژوهشگاه مواد و انرژی
 - ◀ دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)
 - ◀ دکتر پروین علیزاده - دانشگاه تربیت مدرس
 - ◀ دکتر ابراهیم قاسمی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
 - ◀ دکتر سیروس جوادپور - دانشگاه شیراز
 - ◀ مهندس حسین قصابی - 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 مرتضی مسعودپناه - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر جعفر جوادپور - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر ادرینه ملک خاچاطوریان - دانشگاه صنعتی شریف
- ◀ دکتر مسعود هاشمی نیاسری - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ مهندس رضا محسنی طارم‌سری - شرکت پویا همراه سرام
- ◀ دکتر ضیاء‌الغی - دانشگاه صنعتی مالک اشتر
- ◀ دکتر بابک هاشمی - دانشگاه شیراز

فهرست مقالات

- ۱ بررسی اثر گروه‌های اکسیژنی بر خواص مغناطیسی اکسیدهای گرافنی احیاء شده
مهناز عنایتی، علی نعمتی، علی ضرابی، محمدعلی شکرگزار
- ۹ بررسی تأثیر حجم نمونه بر سنتز درجای پودر نانوکامپوزیت کاربید بور/کاربید سیلیسیم به
روش سنتز احتراقی حجمی فعال شده مکانیکی به کمک دستگاه جرقه پلاسما
حامد روغنی ممقانی، سیدعلی طیبی فرد
- ۲۳ مطالعه تاثیر افزودنی‌های CuO و CeO_2 بر خواص الکتریکی پیزوسرامیک‌های عاری از سرب
 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$
راضیه حیاتی، مینا توانگر، محمد فیاضی
- ۳۳ بررسی تأثیر دوپنت‌های اکسید تیتانیوم و اکسید مولیبدن بر خواص پیزوسرامیک نیوبات سدیم
پتاسیم
هاجر احمدی مقدم
- ۴۳ سینتر سرد: مروری بر فرآیند جدید سینتر نانو سرامیک‌ها در دمای کمتر از 300°C
هادی برزگر بفروئی، مهدی فیض‌پور
- ۵۷ پوشش اسپینل مس و منگنز روی فولاد زنگ‌نزن فریتی به منظور کاربرد در پیل سوختی اکسید
جامد
آرین نوروزی، منصور سلطانیه، سعید رستگاری
- ۷۱ بررسی عوامل موثر بر ساخت قطعات خام کلسیم فسفاتی به روش چاپ سه بعدی
فهیمه دینی، جعفر جواد پور، سید امیر غفاری، حمیدرضا رضایی
- ۷۹ بررسی عوامل موثر بر شکل‌گیری رفتار شهروندی برند کارکنان فروش و بازاریابی در صنعت
کاشی و سرامیک ایران
سحر گلکاری حق

بررسی اثر گروه‌های اکسیژنی بر خواص مغناطیسی اکسیدهای گرافنی احیاء شده

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهناز عنایتی^{۱*}، علی نعمتی^۲، علی ضربابی^۳، محمدعلی شکرگزار^۴

^۱ دانشکده‌ی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران

^۲ دانشکده علوم مواد، دانشگاه شریف، تهران، ایران

^۳ دانشکده‌ی علوم نوین، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

^۴ انستیتو پاستور، تهران، ایران

* mahnazenayati@yahoo.com

چکیده:

ارتقاء شاخصه‌های مغناطیسی اکسیدهای گرافنی در کنار زیست‌سازگاری منحصربه‌فرد آن، این ترکیبات را به یک عامل شناختی-درمانی مبدل می‌سازد که می‌تواند در حوزه‌های پزشکی بسیار کاربردی باشد. گروه‌های اکسیژنی با برهم زدن تقارن ساختاری گرافن می‌توانند سبب القاء ممان‌های مغناطیسی و ارتقاء خواص مغناطیسی ساختارهای از این دست شوند. این در حالی است که جاهای خالی و اعوجاجات حاصل از حذف همین گروه‌ها نیز عاملی در راستای برهم خوردن تقارن ساختاری و افزایش شاخصه‌های مغناطیسی اکسیدهای گرافنی قلمداد می‌شوند. به منظور بررسی اثر عامل‌های اکسیژنی و عیوب حاصل از اکسیژن‌زدای بر خواص مغناطیسی، اکسیدهای گرافنی با استفاده از روش اصلاح شده‌ی هامر سنتز و در ادامه با استفاده از آب مقطر احیاء شده و در نهایت در دماهای مشخصه در کوره‌های آرگونی آنیل می‌گردد. تغییرات شدت باندهای اکسیژنی و سطح عیوب ساختاری اکسیدهای گرافنی احیاء شده به ترتیب با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز و طیف‌سنجی رامان مورد بررسی قرار گرفت و سپس با مشخصات مغناطیسی حاصل از داده‌های مغناطیس‌سنجی ارتعاشی مطابقت داده شد. نتایج حاصل از این مطالعات حاکی از آن است که رقابت مابین اثر گروه‌های اکسیژنی و عیوب حاصل از اکسیژن‌زدای بر تقارن ساختاری، تعیین‌کننده‌ی خواص مغناطیسی در اکسیدهای گرافنی احیاء شده است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۲ خرداد ۱۳۹۸

کلید واژه:

اکسیدهای گرافنی احیاء شده؛
گروه‌های اکسیژنی؛ عیوب
ساختاری؛ ممان مغناطیسی؛
زیست‌سازگاری؛ عامل شناختی-
درمانی

۱- مقدمه

مشخصه‌های مغناطیسی مشابه مابین بافت‌های آسیب‌دیده و سالم سبب شده تا کنتراست تصاویر حاصله از دستگاه MRI در موارد خاص تشخیص، کمتر از مقدار مورد

نیاز باشد [۱]. بهره‌گیری از مواد مغناطیسی که به تغییر در این مشخصه‌ها و به موازات آن تغییر در شدت سیگنال‌های ارسال و بهبود کنتراست تصویری در MRI می‌انجامد، تنها گزینه‌ی شناخته شده برای حل این معضل به حساب می‌آید



[۱-۳]. با این همه تأثیرات سوء این مواد بر بافت‌های بیولوژیکی نظیر سمیت عامل‌های کنتراست T_1 و فعل و انفعالات بیولوژیکی عامل‌های T_2 با پلاسمای خونی از کارآمدی این گزینه‌ها تا حد زیادی می‌کاهد [۳]. ضرورت استفاده از عوامل کنتراستی در جهت ارتقاء کیفیت تصاویر MRI برای مقاصد خاص درمان از یکسو و مشکلات زیستی عامل‌های موجود از سوی دیگر، شناسایی عامل کنتراستی جدید با مشخصات مغناطیسی و زیستی قابل قبول را به یکی از ضرورت‌های پژوهشی حوزه‌های تشخیص-پزشکی بدل کرده است [۲، ۳]. عامل‌های کنتراست MRI بر پایه‌ی ترکیبات کربنی برای اولین بار توسط Romeroaburto معرفی شد [۴]. نکته‌ی جالب توجه در ارتباط با این ترکیبات، ذاتیه‌ی دیامغناطیس مواد کربنی است که به واسطه‌ی آن عملاً امکان تغییر در شاخصه‌های مغناطیسی بافت و به موازات آن کنتراست تصویری وجود نخواهد داشت [۴-۸]. با این حال ادعای پژوهشگران در خصوص اثر عیوب ساختاری در برهم زدن تقارن ساختاری و به موازات آن القای ممان‌های مغناطیسی در شبکه‌ی گرافنی، ما را به این نتیجه رساند که می‌توان یک عامل کنتراست جدید برای دستگاه MRI، بر پایه‌ی ترکیبات گرافنی با ساختاری معیوب تعریف کرد [۹-۱۱].

به منظور برهم‌زدن تقارن ساختاری شبکه‌ی گرافن، اکسیژن به عنوان یک عیب وارد ساختار می‌گردد. گروه‌های اکسیژنی، تقارن ساختاری را در زیر شبکه‌های گرافنی برهم می‌زنند و آن را از یک ترکیب آب‌گریز به ترکیبی آب‌دوست بدل می‌کنند؛ مشخصه‌ای که به واسطه‌ی آن زیست‌سازگاری اکسیدهای گرافن و کاربری مثبت آن‌ها در محیط‌های

فیزیولوژی، ارتقاء می‌یابد [۹]. افزون بر عامل‌های اکسیژنی، خروج گروه‌های اکسیژنی از شبکه‌ی گرافنی و جاهای خالی حاصل از آن نیز می‌تواند تقارن ساختاری را در شبکه‌های GO برهم زده و القای مولفه‌های مغناطیسی در ساختارهای از این دست را ممکن سازد [۷-۱۱]. این درحالی است که حذف عامل‌های اکسیژنی و توانایی ساختارهای گرافنی در بازیابی خود، شرایط را برای تشکیل صفحات شبه‌گرافنی و به موازات آن حذف ممان‌های مغناطیسی از ساختارهای اکسیدهای گرافنی احیاء شده فراهم می‌سازد.

۲- فعالیت‌های تجربی

به منظر سنتز اکسید گرافن، ۲ گرم پودر گرافیت (فولکا) به ۱۰۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ شده در دمای اتاق تحت شرایط همزنی اضافه گشت. با استفاده از یک حمام یخ، از دمای مخلوط کاسته می‌شود؛ به گونه‌ای که دمای آن برای مدت زمان ۳۰ دقیقه در زیر 5°C تثبیت شود. در ادامه، ۸ گرم پرمنگنات پتاسیم به آهستگی تحت شرایط همزنی به مخلوط اضافه شد. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط اضافه شده و همزنی آن برای یک ساعت دیگر ادامه می‌یابد. حجم مخلوط با استفاده از آب مقطر به ۳۰۰ میلی‌لیتر می‌رسد تا بدین ترتیب مخلوط رقیق شود. به منظور احیای پرمنگنات‌های پتاسیم باقی‌مانده در مخلوط، پراکسید هیدروژن به آن اضافه شد. در انتهای فرآیند، رسوبات حاصله فیلتر و با ۸۰۰ میلی‌لیتر محلول اسیدکلریدریک ۵٪ شسته می‌شود و با قرارگیری در خشک‌کن دمای 45°C برای ۲۴ ساعت خشک می‌گردد. به منظور احیای GO، ۴۰۰ میلی‌گرم از این پودر به ۸۰۰



است. افزایش فاصله‌ی صفحات GO در قیاس با ساختار اصلی گرافیت می‌تواند به عنوان پیامدی از حضور گروه‌های اکسیژنی در حفاصل این صفحات تلقی شود. این در حالی است که پیک پهن‌تر با فواصل بین لایه‌ای تقریباً 0.378nm در این طیف به احیای شیمیایی و تشکیل RGO نسبت داده می‌شود. به نظر می‌رسد خروج حجم زیادی از گروه‌های اکسیژنی و عیوب ساختاری حاصل از این خروج به تحصیل ساختار معوج و بی‌نظم می‌انجامد که حاصل آن تشکیل پیکی پهن و نسبتاً عریض در قیاس با پیک تند و تیز گرافیت است [۱۲-۱۴]. تحت تاثیر احیای حرارتی، از شدت پیک اکسیدگرافن رفته‌رفته کاسته شده و به موازات آن بر شدت پیک پهن و عریض RGO افزوده می‌شود. ضمن آنکه موقعیت پراشی این پیک با افزایش دمای آنیل تا 600°C به سمت زوایایی پراشی بزرگ‌تر جابه‌جا شده است. افزایش زوایای پراشی پیک RGO بر کاهش فواصل صفحه‌ای ساختار آن دلالت دارد. کاهش شدید این فواصل را می‌توان به خروج گروه‌های اکسیژنی از ساختار گرافنی نسبت داد [۱۴]. البته بایستی خاطر نشان کرد که خروج حجم وسیع گروه‌های اکسیژنی و عیوب حاصل از آن می‌تواند منجر به اعوجاجات ساختاری و تراکم صفحات RGO گردد که این مهم خود می‌تواند در کاهش فاصله‌ی صفحاتی نقشی کلیدی را ایفاء کند. در دمای 600°C اما، موقعیت پیک RGO بار دیگر به سمت زوایای کوچک‌تر جابه‌جا می‌شود. این جابه‌جایی را می‌توان به عنوان نشانه‌ای از افزایش فاصله صفحاتی در ساختار RGO تلقی کرد. این احتمال وجود دارد که در این دما شرایط برای بازیابی و ترمیم ساختار صفحات گرافنی فراهم آمده باشد.

میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شده و مخلوط برای بازه‌ی زمانی ۸ روز در دمای 80°C همزده می‌شود. در انتهای بازه‌ی زمانی مذکور، مخلوط با استفاده از سانتریفوژ جدا می‌شود و رسوبات حاصله در خشک‌کن، خشک می‌گردد [۷-۱۴]. RGO حاصله در دماهای مشخص 200 ، 400 ، 600 و 800 با سرعت گرمایشی $5^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ در کوره‌ی با اتمسفر آرگون آنیل شدند. تغییرات ساختاری نمونه‌های RGO با استفاده از طیف‌های پراش اشعه‌ی X (XRD)^۱، طیف مادون قرمز (FTIR)^۲ و طیف‌های رامان^۳ مورد بررسی قرار می‌گیرد و اثر چنین تغییراتی بر خواص مغناطیسی نهایی نمونه‌ها با استفاده از مطالعه‌ی نتایج حاصل از طیف سنج ارتعاشی (VSM)^۴ به بحث گذاشته می‌شود.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی XRD نمونه‌های اکسیدگرافن را تحت اثر دماهای متفاوت از آنیل نشان می‌دهد. الگوی XRD گرافیت شامل یک پیک تیز و قوی در بازتابش $2\theta = 26.48^\circ$ است. این پیک از بازتابش ساختار لایه‌ای گرافیت با فاصله‌ی لایه‌ای 0.335nm در امتداد جهات (۰۰۲) حاصل شده است. در الگوی نمونه‌ی RGO نشانه‌ای از پیک گرافیت به چشم نمی‌خورد.

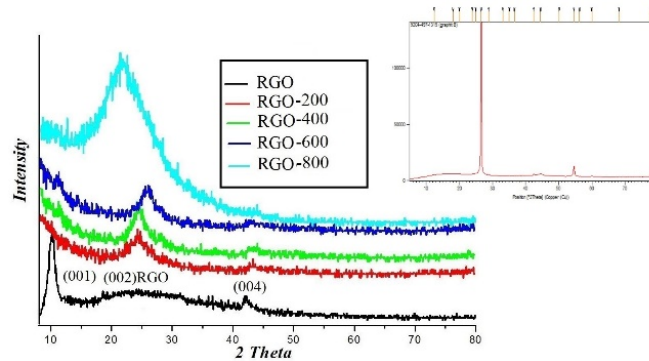
در این طیف دو پیک یکی تند و تیز در موقعیت $2\theta = 10.3^\circ$ و دیگری پهن و گسترده در موقعیت $2\theta = 24.8^\circ$ قابل شناسایی است. پیک تند از بازتابش صفحات (۰۰۱) از اکسیدگرافن با فاصله‌ی بین لایه‌ای 0.88nm حاصل شده

¹ X-Ray Diffraction (XRD)

² Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

³ Raman

⁴ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

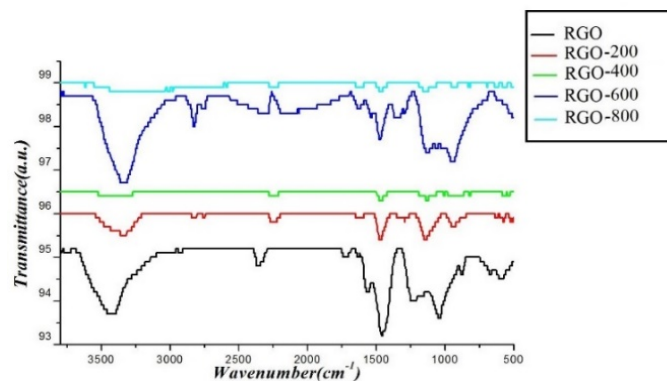


شکل ۱- الگوی XRD نمونه‌های RGO پیش و پس از فرآیند آنیل

[۱۲-۱۴]. با افزایش دمای آنیل تا سقف 600°C از شدت باندهای اکسیژنی کاسته می‌شود. شدت باندهای اکسیژنی پس از افزایشی چشم‌گیر در دمای 600°C مجدداً در دمای 800°C کاهش می‌یابند. افزایش شدت باندهای اکسیژنی در دماهای بالا آنیل نشانه‌ای از محتوای اکسیژنی بالاتر این نمونه نسبت به دماهای پایین‌تر است. این احتمال وجود دارد که تحت دمای 600°C شرایط برای بازیابی و ترمیم ساختار گرافن مساعد گردد. تحت چنین شرایطی گروه‌های اکسیژنی کمتری از ساختار خارج شده و محتوای اکسیژنی نسبت به دمای پایین‌تر افزایش پیدا می‌کند. در دماهای 800°C بار دیگر از محتوای اکسیژنی نمونه‌ی RGO کاسته می‌شود.

بازیابی ساختاری، چینش مجدد صفحات به صورت منظم بر روی یکدیگر را امکان‌پذیر می‌سازد. چنین چینشی می‌تواند در افزایش فاصله‌ی صفحاتی تاثیرگذار باشد. در دمای 800°C بار دیگر موقعیت پیک RGO به سمت زوایای بزرگ‌تر جابه‌جا می‌شود. این جابه‌جایی را می‌توان با استناد به شکست پیوندهای کربنی، خروج بیشتر گروه‌های اکسیژنی، اعوجاجات ساختاری و البته متراکم شدن مجدد صفحات گرافنی توجیه کرد [۱۴، ۱۵].

شکل ۲ طیف FTIR از نمونه‌های RGO را پیش و پس از فرآیند آنیل به تصویر کشیده است. حضور باندهای جذبی اکسیژنی با استناد به الگوی FTIR قابل تایید است



شکل ۲- الگوی FTIR نمونه‌های RGO پیش و پس از فرآیند آنیل



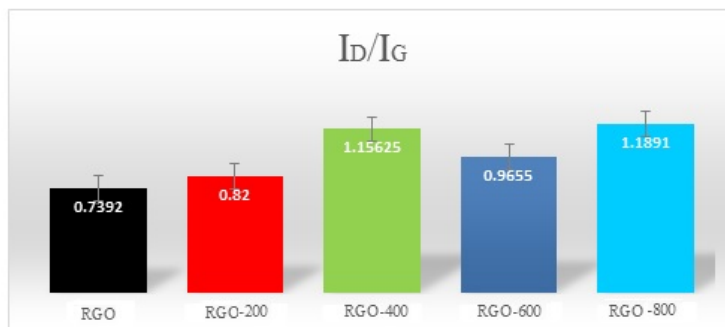
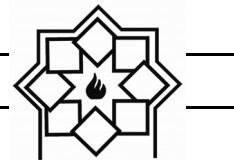
طیف‌نگار رامان ابزاری قدرتمند در شناسایی تغییرات ساختاری ترکیبات پایه‌ی کربنی است [۱۵-۲۰]. در طیف‌های رامان، باند D در محدوده‌ی جذبی (1300 cm^{-1}) نشانگر اتم‌های کربنی است که به صورت sp^3 با یکدیگر پیوند داده‌اند. باند G اما، در محدوده‌ی جذبی ($1500-1600\text{ cm}^{-1}$) به اتم‌های کربنی اختصاص پیدا می‌کند که به صورت sp^2 با یکدیگر پیوند برقرار کرده‌اند. نسبت شدت این دو طیف جذبی (I_D/I_G) معیاری از سطح عیوب در ساختارهای کربنی تلقی می‌شود. افزایش ابتدایی دما تا سقف 400°C منجر به افزایش نسبت I_D/I_G می‌شود (شکل ۳). ارتقای سطح عیوب ساختاری اکسیدهای گرافنی در دماهای پایین از آنیل، معمولاً به خروج گروه‌های اکسیژنی از ساختار و احیای حرارتی آن منسوب می‌شود [۱۹-۲۰]. نسبت I_D/I_G در دمای 600°C به یکباره کاهش پیدا می‌کند. کاهش این نسبت موید تحصیل ساختاری منظم‌تر است [۱۵]. احتمالاً خروج گروه‌های اکسیژنی و تامین انرژی لازم در این دما برای انجام فرآیندهای بازسازی و ترمیم سبب شده تا صفحات بازیابی شده از RGO بتواند به صورت منظم بر روی یکدیگر چیده شوند. این نتیجه کاملاً در تصدیق مشاهدات XRD و FTIR است. در دمای 800°C اما، بار دیگر بر سطح عیوب ساختاری نمونه‌ی RGO افزوده می‌شود. افزایش سطح عیب در این دما می‌تواند پیامد خروج گروه‌های اکسیژنی و شکست پیوندهای C-C در شبکه‌ی گرافنی باشد [۱۵، ۱۸].

شکل ۴ رفتارهای مغناطیسی نمونه‌های RGO را نسبت به میدان پیش از آنیل و در دماهای مختلف از آنیل نشان می‌دهد. نمونه‌ی RGO پیش از انجام فرآیند آنیل، خاصیت

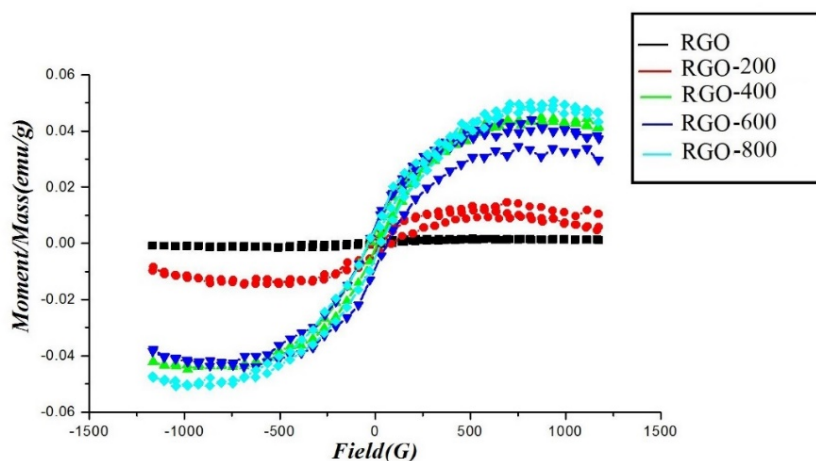
مغناطیس‌شوندگی ضعیفی را از خود بروز می‌دهند. تشکیل حلقه‌ی پسماند^۱ باریک نمونه‌ی RGO، بر رفتار فرومغناطیسی این نمونه دلالت دارد [۲۱]. تفاوت رفتارهای مغناطیسی اکسیدگرافن در قیاس با گرافن خالص (به عنوان یک ماده‌ی دیا مغناطیس) به حضور گروه‌های اکسیژنی و اثر آن‌ها در بهم‌زدن تقارن زیرشبکه‌های گرافنی نسبت داده می‌شود [۷، ۱۵، ۱۸].

آنیل حرارتی تا دمای 600°C به خروج حجم زیادی از گروه‌های اکسیژنی می‌انجامد. در نتیجه‌ی خروج این حجم از گروه‌های اکسیژنی، سطح عیوب ساختاری نمونه افزایش پیدا می‌کند. گروه‌های هیدروکسیلی به واسطه‌ی اتصال خود به یکی از زیرشبکه‌های گرافنی و گروه‌های اپکسی به واسطه‌ی تاثیر بر دانسیته‌ی لبه‌های زیگزاگی، تقارن ساختاری را در شبکه‌های گرافنی برهم‌زده و به القای ممان‌های مغناطیسی در چنین ساختارها می‌انجامد. مشخصاً حذف این عوامل سبب می‌شود تا ساختار RGO متقارن‌تر گردد [۹]. این در حالی است که عیوب ساختاری حاصل از این خروج خود می‌تواند در برهم‌زدن تقارن شبکه‌گرافنی اثرگذار باشد [۱۵]. با استناد به این مهم که رفتار فرومغناطیسی این نمونه‌های در محدوده‌ی دمایی مورد بررسی افزایش داشته است؛ منطقی است اگر بگوییم تاثیر جاهای خالی اکسیژنی در برهم‌زدن تقارن نسبت به حذف گروه‌های اکسیژنی و اثر حذف آن در افزایش تقارن ساختاری غالب است. کاهش شدت نسبی I_D/I_G محتوای اکسیژن بیشتر نمونه‌ی آنیل شده در دمای 600°C نسبت به دماهای پایین‌تر و حتی جابه‌جایی موقعیت پیک پراشی

¹ Hysteresis



شکل ۳- نسبت شدت پیک‌های جذبی I_D/I_G برای نمونه‌های RGO نسبت به دماهای مختلف از آنیل



شکل ۴- رفتار مغناطیسی نمونه‌های RGO نسبت به میدان قبل و پس از آنیل

پیوندهای کربنی و خروج گروه‌های اکسیژنی از شبکه‌ی گرافنی نسبت داده شده است [۱۲-۱۵]. ماحصل این تغییرات پیدایش سطح بالاتری از عیوب و القای ممان‌های مغناطیسی بیشتر در ساختار گرافنی است که به موجب آن خواص مغناطیسی در این دما افزایش پیدا می‌کند. افزایش خواص مغناطیسی در این دما نیز بر نقش پررنگ‌تر عیوب حاصل از اکسیژن زدای در القای ممان‌های مغناطیسی نسبت به حضور چنین گروه‌های در شبکه‌ی RGO تاکید دارد.

RGO به سمت زوایای کوچکتر همگی گواه انجام فرآیندهای بازیابی و ترمیم ساختاری در شبکه‌ی RGO است. افت خواص مغناطیسی نمونه‌ها در دمای 600°C ، نتیجه‌ی همین فرآیندهای ترمیم و بازسازی و کاهش سطح عیوب ساختاری و البته ممان‌های مغناطیسی القاء شده در ساختار محسوب می‌شود. [۱۵]. با رسیدن دما به 800°C ، مقدار نسبی I_D/I_G به عنوان شاخصه‌ی سطح عیب در نمونه‌ی RGO افزایش پیدا می‌کند. افزایش سطح عیب در این دما با استناد به مشاهدات XRD و FTIR، به شکست



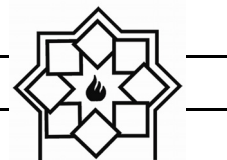
- Molecular Medicine, vol. 38, no. 5, , 2016, 1319–1326.
- [4] R. Romero-Aburto et al., “Fluorinated graphene oxide; A new multimodal material for biological applications,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 39, 2013, 5632–5637.
- [5] O. V Yazyev, “Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 73, no. 5, 2010, 234-244.
- [6] O. V Yazyev and L. Helm, “Defect-induced magnetism in graphene,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 75, no. 12, 2007, 150-162.
- [7] M. Wang and C. M. Li, “Magnetism in graphene oxide,” *New Journal of Physics*, vol. 12, 2010, 473-478.
- [8] P. Esquinazi, W. Hergert, D. Spemann, A. Setzer, and A. Ernst, “Defect-induced magnetism in solids,” *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 49, no. 8, 2013, 4668–4674.
- [9] C. Chung, Y. K. Kim, D. Shin, S. R. Ryoo, B. H. Hong, and D. H. Min, “Biomedical applications of graphene and graphene oxide,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, no. 10, 2013, 2211–2224.
- [10] Y. Wang et al., “Room-temperature ferromagnetism of graphene,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 1, , 2009, 220–224
- [11] S. K. Sarkar, K. K. Raul, S. S. Pradhan, S. Basu, and A. Nayak, “Magnetic properties of graphite oxide and reduced graphene oxide,” *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 64, 2014, 78–82.
- [12] C. W. B. and R. S. R. D.R. Dreyer, S. Park, “Chemistry of graphene oxide,” *Chemical Society of Reviews.*, vol. 39, 2010, 228–240.
- [13] K. A. Mkhoyan et al., “Atomic and electronic structure of graphene-oxide,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 3, 2009, 1058–1063.
- [14] L. Stobinski et al., “Graphene oxide and

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این مطالعه از ظهور مغناطیس‌های نامتعارف در ساختارهای اکسیدهای گرافنی پرده برمی‌دارد. رفتارهای فرومغناطیسی اکسیدهای گرافنی نتیجه‌ی خروج گروه‌های اکسیژنی و عیوب حاصل از این خروج است. در نتیجه‌ی عیوب اکسیژن‌زدای تقارن ساختاری در زیر شبکه‌های گرافنی از دست می‌رود و به موجب آن ممان‌های مغناطیسی در چنین ساختارهای حاصل می‌گردد. مشخصا تاثیر عیوب حاصل از اکسیژن‌زدای بر تقارن ساختاری شبکه‌ی گرافنی نسبت به حضور گروه‌های اکسیژنی در چنین ساختارهای بیشتر است. هرچند این نتیجه‌گیری ممکن است در سایر اکسیدهای گرافنی با توجه به شرایط غیرایزومتریکی این ترکیبات و اثر عوامل مختلف در خواص نهایی آن مصداق پیدا نکند. با استناد به شاخصه‌های ممتاز زیستی اکسیدهای گرافنی و تایید رفتار مغناطیسی چنین ترکیباتی می‌توان ادعا کرد که اکسیدهای گرافنی در آینده‌ای نه چندان دور به یک عامل کنتراستی کاربردی برای دستگاه MRI مبدل می‌گردد.

مراجع

- [1] H. Shokrollahi, “Contrast agents for MRI,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 33, no. 8, 2013, 4485–4497.
- [2] D. Hao, T. Ai, F. Goerner, X. Hu, V. M. Runge, and M. Tweedle, “MRI contrast agents: Basic chemistry and safety,” *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, vol. 36, no. 5, 2012, 1060–1071.
- [3] Y. D. Xiao, R. Paudel, J. Liu, C. Ma, Z. S. Zhang, and S. K. Zhou, “MRI contrast agents: Classification and application (Review),” *International Journal of*



- reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 195, 2014, 145–154.
- [15] G. Khurana, N. Kumar, R. K. Kotnala, T. Nautiyal, and R. S. Katiyar, “Temperature tuned defect induced magnetism in reduced graphene oxide,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 8, 2013, 3346–3349.
- [16] C. K. Chua and M. Pumera, “Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint,” *Chemical Society reviews*, vol. 43, no. 1, 2014, 291–312.
- [17] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla, and V. B. Shenoy, “Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide,” *Nature Chemistry*, vol. 2, no. 7, 2010, 581–587.
- [18] A. Diamantopoulou, S. Glenis, G. Zolnierkiwicz, N. Guskos, and V. Likodimos, “Magnetism in pristine and chemically reduced graphene oxide,” *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 4, 2017, 110–119.
- [19] I. Childres, L. Jauregui, W. Park, H. Cao, and Y. Chen, “Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials,” *New Developments in Photon and Materials Research*, 2013, 1–20.
- [20] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene,” *Physics Reports*, vol. 473, no. 5–6. pp. 51–87, 2009, 236–239.
- [21] S. M. and M. F. Hansen, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. Wiley & Sons, 2007.

بررسی تأثیر حجم نمونه بر سنتز در جای پودر نانوکامپوزیت کاربید بور / کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی حجمی فعال شده مکانیکی به کمک دستگاه جرقه پلاسما

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حامد روغنی ممقانی، سیدعلی طیبی فرد*

پژوهشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

* a_tayebifard@yahoo.com

چکیده:

در این پژوهش، پودر نانوکامپوزیت کاربیدبور/کاربیدسیلیسیم (B_4C-SiC) با نسبت مولی یک به یک، به صورت کاملاً درجا، با خلوص بالا و در دمای پایین به روش سنتز احتراقی فعال شده‌ی مکانیکی سنتز شد. ابتدا مواد اولیه شامل پودر اکسیدبور، منیزیم، گرافیت و سیلیسیم توزین و مخلوط شدند. مواد مخلوط شده به مدت ۹ ساعت بوسیله آسیای سیاره‌ای و تحت اتمسفر آرگن، تحت آسیاکاری قرار گرفتند. مواد آسیا شده در قالب‌های گرافیتی استوانه‌ای شکل، با قطر $1/5$ و 3 cm ریخته شدند. قالب‌ها در دستگاه جرقه پلاسما قرار گرفت. سنتز در خلأ، در دمای کمتر از $300^\circ C$ و در زمان کمتر از ۳ دقیقه به وقوع پیوست. پس از سنتز، یک مرحله اسید شویی بوسیله اسید کلریدریک جهت زدودن اکسیدمنیزیم سنتز شده، انجام شد. از آنالیزهای SEM ، XRD و EDS جهت بررسی نمونه‌ها در مراحل مختلف استفاده شد. نتایج آنالیز XRD و EDS نشان داد که نمونه سنتز شده در قالب با قطر 3 cm (نمونه با حجم بیشتر) و سپس اسید شویی شده، خلوص به مراتب بالاتری (بیش از ۹۵٪) دارد. میانگین اندازه بلورک بوسیله معادله شرر برای هر یک از اجزای کاربید بور و کاربید سیلیسیم به ترتیب 68 و 57 nm محاسبه شد. ذرات نانوکامپوزیت کاربیدبور و کاربیدسیلیسیم با اندازه بین 100 الی 600 nm و مورفولوژی چند ضلعی در آنالیز SEM و TEM دیده شدند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۷ مرداد ۱۳۹۸

کلید واژه:

سنتز احتراقی؛ فعال سازی مکانیکی؛ کاربید بور، کاربید سیلیسیم؛ نانوکامپوزیت؛ دستگاه جرقه پلاسما

۱- مقدمه

(به ترتیب $2/52$ و $3/21$ $g.cm^{-3}$) هستند و با سختی بیش از 30 GPa از سخت ترین ترکیبات شناخته شده به شمار می‌روند. این ویژگی‌های برجسته سبب شده که این دو ترکیب در صنعت مورد توجه ویژه قرار گیرند [۱ و ۲]. با این وجود این دو ترکیب، چقرمگی پایینی دارند. ایجاد

کاربید بور (B_4C) و کاربید سیلیسیم (SiC) دارای ویژگی‌هایی برجسته‌ای مانند، دمای ذوب یا تجزیه بسیار بالا (به ترتیب $2470^\circ C$ و $2800^\circ C$)، چگالی نسبتاً پایین



کامپوزیت همگن از این دو ترکیب، سبب بهبود چقرمگی می‌شود [۳ و ۴].

روش اصلی ایجاد کامپوزیت و نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم، آسیاکاری ترکیب‌های از پیش سنتز شده‌ی کاربید بور و کاربید سیلیسیم به روش کربوترمال است. در روش کربوترمال، مواد اولیه شامل اکسید بور و منبع کربن و اکسید سیلیسیم و منبع کربن، چند ساعت در دمای بین ۱۳۰۰ تا ۲۳۰۰ °C حرارت می‌بینند. محصول این واکنش کلوخه‌های درشتی است که با آسیاکاری به اندازه مناسب جهت استفاده در می‌آید [۱ و ۵]. نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به روش‌های دیگری مانند سنتز مکانوشیمیایی [۶] و سنتز احتراقی حجمی^۱ [۷] نیز سنتز می‌شود. در سنتز مکانوشیمیایی، نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم بوسیله آسیاکاری طولانی مدت (بیش از ۶۰ ساعت) مواد اولیه حاصل می‌شود [۶]. همچنین سنتز احتراقی تا به حال در دمای کمتر از ۹۰۰ °C به خوبی انجام نشده‌است [۷].

سنتز احتراقی^۲ روشی پیشرفته برای سنتز مواد است که در آن مواد اولیه به دلیل گرمای آزاد شده‌ی واکنش حاصل از اشتعال مواد اولیه، خود به خود به محصولات تبدیل می‌شوند. این روش به دو صورت خود پیش‌رونده^۳ و حجمی انجام می‌شود. برخی ترکیب‌ها برای سنتز خود به خودی نیاز به فعال‌سازی دارند. فعال‌سازی مکانیکی^۴ روشی ساده و مناسب برای فعال‌سازی و نیز دستیابی به مقیاس نانو است. سرعت گرم و سرد شدن در این روش بالا است که سبب

ایجاد عیوب مختلف می‌شود. از این رو دمای سینترینگ محصولات، کمتر از روش‌های معمول است. در روش سنتز احتراقی حجم نمونه تحت سنتز، نقش مهمی دارد. بدین ترتیب که با افزایش حجم نمونه، میزان گرمای تولیدی و یا مد انتشار واکنش تغییر کرده که سبب تغییر در مورفولوژی و یا خلوص محصول فرایند می‌شود [۸ و ۹].

دستگاه جرقه پلاسما^۵ نوعی کوره پرس داغ^۶ است که بوسیله اعمال جریان برق مستقیم به نمونه، تولید گرما می‌کند. این روش معمولاً جهت سینترینگ قطعات با شکل و حجم محدود به کار برده می‌شود. به علت ایجاد گرما در خود نمونه، سرعت گرمایش در این روش بالا است و می‌توان از این روش به عنوان منبع گرمای روش سنتز احتراقی حجمی استفاده کرد. از این روش جهت سنتز و سینتر درجا استفاده شده‌است [۱۰].

در این پژوهش سنتز پودر نانو کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به صورت کاملاً درجا و به روش سنتز احتراقی حجمی فعال شده مکانیکی (MAVCS) انجام شده است. از فعال‌سازی مکانیکی بوسیله آسیاکاری جهت فعال‌سازی مخلوط مواد اولیه و بهبود شرایط سنتز و نیز از دستگاه جرقه پلاسما به عنوان منبع ایجاد حرارت و اعمال فشار حین سنتز، استفاده شده است. در این مسیر تأثیر حجم نمونه سنتز شده در دستگاه جرقه پلاسما بر خلوص، ریزساختار و همگنی محصول نهایی مورد بررسی قرار گرفته‌است.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه‌ی مورد استفاده عبارت بودند از: پودر گرافیت

¹ Volume Combustion Synthesis (VCS)

² Combustion Synthesis

³ Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS)

⁴ Mechanical Activation (MA)

⁵ Spark Plasma

⁶ Hot Press



جهت سنجش دما حین فرایند سنتز از ترموکوپل نوع K (نیکل/نیکل-کروم) استفاده شد. جریان الکتریکی پس از سنتز (مشاهده جابجایی قابل توجه در سنبه‌ها به دلیل انجام واکنش ۱) قطع شد. بدین ترتیب دمای اعمالی به کامپوزیت سنتز شده، از 600°C تجاوز نکرد و از سینتر محصول سنتز جلوگیری شد. پس از سنتز، به منظور حذف اکسید منیزیم و حصول پودر کامپوزیت کاربرد بور/کاربید سیلیسیم، از اسید شویی بوسیله اسید کلریدریک استفاده شد. اسید شویی بوسیله اسید کلریدریک ۱ مولار، در دمای 80°C و به مدت ۱ ساعت انجام شد [۱۱].

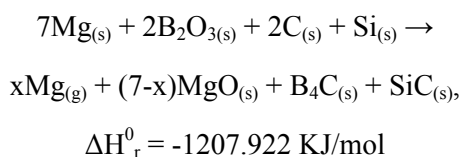
به منظور بررسی فازی از دستگاه پراش پرتوی ایکس Philips PW3710 با منبع پرتوی مس ساخت شرکت Philips استفاده شد. همچنین از الگوهای XRD جهت اندازه‌گیری میانگین اندازه بلورک بوسیله معادله‌ی شرر [۱۱] استفاده شد. معادله (۲) معادله‌ی شرر را نشان می‌دهد. در این معادله B پهنای پیک در نصف ارتفاع (FWHM)، بر حسب رادیان)، θ زاویه‌ی پراش، k ضریب شکست بلور، λ طول موج پرتوی ایکس (بر حسب نانومتر) و D میانگین اندازه بلورک (بر حسب نانومتر) است.

$$B \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} \quad (2)$$

جهت بررسی ریزساختاری و شیمیایی، میکروسکوپ الکترونی روبشی MIRA3 ساخت شرکت TESCAN مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، میکروسکوپ الکترونی عبوری CM30 ساخت شرکت Philips جهت بررسی دقیق‌تر ریزساختار نمونه با سنتز مطلوب، به کار برده شد.

(خلوص بیش از ۹۹٪ و اندازه ذره $50 \mu\text{m}$)، پودر سیلیسیم (خلوص بالای ۹۹٪ و اندازه ذره $150 \mu\text{m}$) ساخت شرکت Merck، پودر اکسید بور (خلوص بیش از ۸۵٪) ساخت شرکت DAEJUNG، پودر منیزیم (خلوص ۹۹٪) ساخت شرکت Riedel-de Haen و اسید کلریدریک ۳۷٪، ساخت شرکت Merck. به منظور آسیاکاری، دستگاه آسیای سیاره‌ای PM100، ظرف آسیای فولادی مقاوم به سایش 250 ml و گلوله‌های فولادی مقاوم به سایش شرکت Retsch استفاده شد. مواد اولیه طبق معادله واکنش (۱) توزین شدند. در معادله‌ی ۱، منیزیم نقش احیا کننده‌ی اکسید بور را دارد. واکنش احیای اکسید بور بوسیله‌ی منیزیم، یک واکنش منیزیوترمی است که گرمای زیادی تولید می‌کند. این گرما عامل اصلی انجام واکنش تشکیل کاربرد بور و کاربرد سیلیسیم به صورت احتراقی خود پیش‌رو است. با توجه به پژوهش‌های پیشین [۷]، ۱ مول منیزیم اضافه در معادله واکنش (۱) جهت جبران تبخیر منیزیم در دمای بالای واکنش در نظر گرفته شده است. مواد اولیه پس از توزین، تحت آسیاکاری در اتمسفر کنترل شده‌ی آرگن قرار گرفتند.

(۱)



دستگاه جرقه پلاسمای SPS-20T-10 ساخت شرکت Easy Fashion جهت انجام سنتز احتراقی به کار برده شد. به منظور سنتز در دستگاه جرقه پلاσμα، از قالب‌های گرافیتی استوانه‌ای شکل با دو سنبه‌ی متحرک استفاده شد.

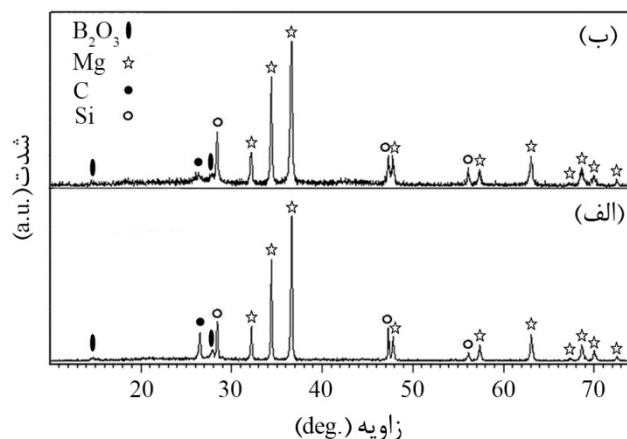


۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی و مقایسه فازی

در ابتدا، پودر مواد اولیه طبق معادله واکنش (۱) توزین شدند. مواد توزین و مخلوط شده، تحت ۹ ساعت آسیاکاری در اتمسفر کنترل شدهی آرگن، با نسبت گلوله به پودر ۳۰ به ۱ و سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفتند. شکل (۱) الگوی XRD مخلوط پودر اولیه و آسیاکاری شده را نشان می‌دهد. در الگوی XRD نمونه توزین شده (شکل ۱-الف)، فازهای منیزیم، اکسید بور، سیلیسیم و کربن (به صورت گرافیت) شناسایی شدند اما هیچ گونه فاز دیگری مشاهده و شناسایی نشد. این امر نشان دهنده خلوص نسبی مواد اولیه مورد استفاده است. در الگوی XRD نمونه آسیا شده نیز (شکل ۱-ب)، تنها پیک‌های مواد اولیه شناسایی شد. از این امر می‌توان نتیجه‌گیری کرد که حین آسیاکاری واکنشی به صورت محسوس رخ نداده و فاز جدیدی تشکیل نشده است.

با مقایسه پیک XRD نمونه مخلوط شده و نمونه آسیا شده، مشخص شد که پهنای پیک پس از آسیاکاری بیشتر شده است. پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک‌های اول منیزیم (در $2\theta = 36/55^\circ$ ، شماره کارت الگوی مرجع ۰۰-۰۳۵-۰۸۲۱) و سیلیسیم (در $2\theta = 28/42^\circ$ ، شماره کارت الگوی مرجع ۰۰-۰۵۶۵-۰۰۵) به ترتیب از $0/115^\circ$ و $0/109^\circ$ به مقدار $0/216^\circ$ و $0/198^\circ$ رسیده‌اند. این امر به دلیل انجام آسیای پراثری و در نتیجه شکستن و ریزش ذرات و نیز انباشت کرنش در نمونه است. بوسیله معادله شرر (معادله ۲) میانگین اندازه بلورک برای فازهای منیزیم و سیلیسیم نمونه‌ی مخلوط شده، بیش از 100 nm (به ترتیب حدود 330 nm و 430 nm) اندازه‌گیری شد. میانگین اندازه بلورک منیزیم و سیلیسیم پس از آسیاکاری به 66 nm و 76 nm کاهش یافت. لازم به ذکر است که معادله‌ی شرر در اندازه‌های بیش از 100 nm معتبر نمی‌باشد. به همین دلیل در اینجا با عنوان بیش از 100 nm بیان شده و ارایه اعداد به دست آمده از محاسبات، صرفاً جهت مقایسه است.



شکل ۱- الگوی XRD از مخلوط پودر مواد اولیه توزین (الف) و سپس آسیا شده (ب) به مدت ۹ ساعت، با نسبت گلوله به پودر ۳۰ به ۱ و سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه جهت سنتز درجای کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی حجمی.



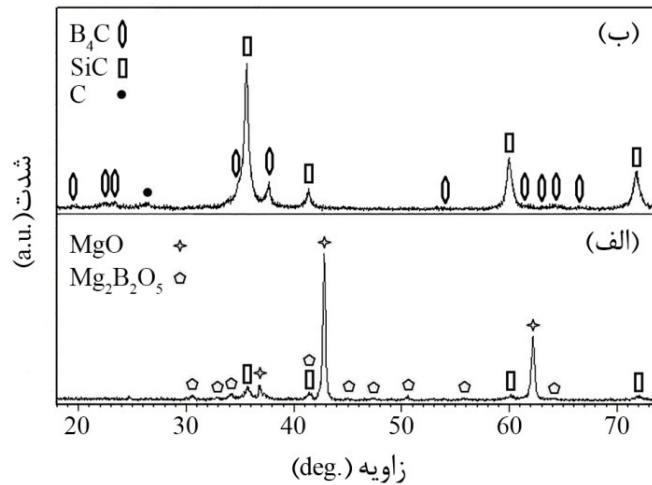
مینیزوترمی اکسید بور و ایجاد کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم (معادله واکنش ۱) در دستگاه جرقه پلاسما را در دمای محیط در نظر گرفت.

شکل (۲-الف) الگوی XRD نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد. در این الگو، فاز اکسید منیزیم، غالب است. همچنین پیک‌های کاربید سیلیسیم دیده می‌شوند. اما پیک‌های کاربید بور قابل شناسایی نیستند. این امر به علت بسیار کمتر بودن ضریب جذب جرمی کاربید بور ($2/75 \text{ cm}^2/\text{g}$) نسبت به اکسید منیزیم ($27/88 \text{ cm}^2/\text{g}$) و کاربید سیلیسیم ($44/76 \text{ cm}^2/\text{g}$) است [۱۲]. در الگوی XRD نمونه سنتز شده (شکل ۲-الف)، در کنار پیک محصولات قابل پیش‌بینی از معادله واکنش (۱)، پیک ترکیب بورات منیزیم ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) نیز، دیده می‌شود. وجود این ترکیب در محصولات سنتز شده، نشانه‌ی کامل انجام نشدن واکنش و باقی‌ماندن مقداری اکسید بور در سیستم است.

شکل (۲-ب) تصویر الگوی XRD پس از اسید شویی بوسیله اسید کلریدریک نمونه آسیا و سپس سنتز شده را نشان می‌دهد. در این الگو، پیک‌های مربوط به اکسید منیزیم و بورات منیزیم دیده نمی‌شود. این امر نشان دهنده‌ی عملکرد مناسب فرایند اسید شویی اشاره شده در بخش تجربی، در حذف محصولات جانبی می‌باشد. در الگوی XRD پس از اسید شویی، پیک‌های کاربید سیلیسیم و کاربید بور به خوبی نمایان هستند. پیک اول کربن نیز قابل شناسایی است. وجود کربن به علت کامل واکنش نکردن اکسید بور با منیزیم و کربن و کامل سنتز نشدن کاربید بور است. اکسید بور باقی‌مانده که در نمونه سنتز شده

همان‌طور که گفته شد، آسیاکاری سبب اختلاط ذرات، کاهش اندازه ذرات و بلورک‌ها می‌شود. کاهش اندازه و اختلاط ذرات، سبب کوتاه شدن مسیر نفوذ اتم‌ها و واکنش می‌شود. همچنین ایجاد ساختارهای زیر ذره‌ای، سبب انباشت انرژی در ماده و ایجاد مسیرهایی برای نفوذ بهتر اتم‌ها می‌شود.

به منظور سنتز کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم در دستگاه جرقه پلاسما، $2/22 \text{ g}$ از مخلوط پودر مواد اولیه‌ی آسیا شده در قالب گرافیتی با قطر $1/5 \text{ cm}$ ریخته شد. با توجه به چگالی پودر آسیا شده ($2/19 \text{ g/cm}^3$) [۱۱ و ۱۲] این مقدار پودر، ارتفاعی برابر با $5/739 \text{ mm}$ در پودر فشرده شده با چگالی نسبی 100% ایجاد می‌کند. بنابراین حجم نمونه آسیا شده و آماده برای سنتز به صورت تئوری (قرص کاملاً چگال)، $1/013 \text{ cm}^3$ بود. سنتز با اعمال جریان الکتریکی، تحت فشار 40 MPa و اتمسفر خلاء ($0/5 \text{ Torr}$) انجام شد. دمای بیرون قالب در زمان سنتز حدود 250°C اندازه گیری شد. با توجه به اینکه دمای بیرون و درون قالب حدود 100°C اختلاف دارند، دمای انجام سنتز را می‌توان حدود 350°C در نظر گرفت. این دما بسیار کمتر از دماهای سنتز به روش کربوترمال (بیش از 1300°C) [۱] و سنتز احتراقی حجمی در کوره (بیش از 650°C) [۷] است. در حقیقت سنتز احتراقی حجمی بوسیله‌ی دستگاه جرقه‌ی پلاسما با رسیدن کل نمونه به دمایی مشخص، انجام نمی‌شود. بلکه با ایجاد گرمای کافی در نقطه‌ای از نمونه بواسطه‌ی برخورد جریان و جرقه‌های پلاسما به مواد اولیه، واکنش احتراقی در کسری از ثانیه در حجم نمونه منتشر می‌شود. بنابراین می‌توان دمای انجام واکنش احیای



شکل ۲- الگوی XRD پیش (الف) و پس از (ب) اسید شویی نمونه آسیا و سپس سنتز شده در دستگاه جرقه پلازما با قالب به قطر ۱/۵cm منظور ایجاد در جای کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم از مواد اولیه‌ی اکسید بور، گرافیت، سیلیسیم و منیزیم.

است. با این وجود، طبق معادله واکنش (۱)، اکسید بور ابتدا باید احیا شود و سپس بور احیا شده با کربن واکنش دهد. این واکنش نسبت به واکنش بین سیلیسیم و کربن که یک واکنش مستقیم است، زمان بیشتری نیاز دارد. در زمان انجام واکنش، گرما از بدنه‌ی قالب خارج می‌شود و به علت اتلاف حرارت، واکنش تشکیل کاربید بور به صورت کامل انجام نمی‌شود. در صورتی که واکنش سنتز کاربیدسیلیسیم از عناصر کربن و سیلیسیم، به صورت کامل انجام می‌گیرد.

با توجه به تحلیل الگوی XRD شکل ۲(ب)، کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم سنتز شده در قالب با قطر ۱/۵ cm و سپس اسید شویی شده، دارای ناخالصی‌های کربن و اکسیدبور باقیمانده است. خلوص کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم سنتز شده در قالب با قطر ۱/۵ cm و سپس اسید شویی شده، با تحلیل الگوی XRD شکل ۲(ب) بوسیله برنامه‌ی X, Pert High Score Plus حدود ۸۵٪ و

(شکل ۲-الف) به صورت بورات منیزیم شناسایی شد، با انجام اسید شویی و حذف اکسید منیزیم از سیستم، به صورت آمورف در کامپوزیت وجود دارد [۱۲]. سیلیسیم در الگوی XRD نمونه سنتز و سپس اسید شویی شده دیده نمی‌شود که نشان دهنده سنتز کامل کاربید سیلیسیم است.

بر طبق معیارهای سنتز احتراقی، واکنشی که دمای آدیاباتیک آن بیش از ۱۸۰۰ K باشد، قابل انجام به صورت احتراقی است [۹]. دمای آدیاباتیک معادله واکنش (۱)، K ۲۷۵۰ است [۱۲]. از این رو واکنش (۱) قابلیت انجام به‌روش سنتز احتراقی را دارد. نتایج الگوی XRD سنتز در قالب با قطر ۱/۵ cm نیز نشان داد، نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم، قابلیت ایجاد به روش سنتز احتراقی مطابق با واکنش (۱) را دارا است. گرمای تشکیل استاندارد کاربید بور و کاربید سیلیسیم به ترتیب ۷۱- و ۷۳kJ/mol است. این مقادیر مشابه و نزدیک به هم



به قطر ۱/۵ و ۳ cm را نشان می‌دهد. افزایش گرما در هر دو قالب حدود ۸۵ °C/min بود. در نمودارهای شکل (۳) مشاهده می‌شود که با وجود تفاوت ۴ برابری در مساحت سطح، سنتز در هر دو قالب در آمپر یکسان و در حدود ۰/۷ kA رخ می‌دهد. این امر نشان می‌دهد که سنتز وابسته به شدت جریان الکتریکی (آمپر) است و به چگالی جریان الکتریکی (آمپر بر سطح) وابسته نمی‌باشد. بنابراین با تأمین جریانی ثابت، می‌توان سنتز را در قالب با قطرهای متفاوت انجام داد. بر اساس معادله‌ی (۳) در جریان الکتریکی ثابت، با توجه به تفاوت مساحت سطح دو قالب استفاده شده و نیز تفاوت ارتفاع دو نمونه، مقاومت الکتریکی نمونه در قالب به قطر ۱/۵ cm حدود ۲/۷ برابر بیشتر از نمونه در قالب به قطر ۳ cm بود. در نتیجه دمای سنتز بیشتری برای نمونه سنتز شده در قالب ۱/۵ cm انتظار می‌رود. این امر منطبق بر داده‌های تجربی به دست آمده و ارایه شده در این مقاله است.

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (3)$$

در معادله‌ی (۳)، R مقاومت الکتریکی (بر حسب Ω)، مقاومت ویژه (بر حسب Ω.m)، L طول (بر حسب m) و A مساحت سطح (بر حسب m²) می‌باشد.

شکل (۴) الگوی XRD نمونه سنتز شده در قالب ۳ cm و سپس اسید شویی شده را نشان می‌دهد. در این الگو، هیچ گونه ماده باقیمانده‌ای دیده نمی‌شود. این آنالیز نشان می‌دهد که سنتز در قالب ۳ cm به صورت کامل انجام شده‌است. در الگوی XRD شکل (۴)، افزایش پیک‌های کاربید بور و کاهش پهنای پیک‌های کاربید بور و کاربید سیلیسیم در مقایسه‌ی الگوی XRD پس از اسید شویی

میانگین اندازه بلورک کاربید بور و کاربید سیلیسیم به ترتیب ۱۹ و ۲۱ nm محاسبه شد. ریز شدن ذرات مواد اولیه بواسطه‌ی انجام آسیاکاری و سرعت بالای واکنش احتراقی (انجام واکنش در کمتر از ۳ دقیقه از شروع گرمادهی) سبب سنتز کامپویت با اجزای نانومتری شد. قابل توجه است که میانگین اندازه بلورک کاربید سیلیسیم سنتز شده، کمتر از سیلیسیم آسیا شده‌است. این امر به دلیل بسیار ریز دانه بودن کربن آسیا شده است. میانگین اندازه بلورک‌های کربن در نمونه آسیا شده، با تحلیل الگوی XRD شکل (۲-ب) ۱۰ nm محاسبه شد. اندازه ذرات کربن، کمتر از اندازه ذرات سیلیسیم است. ذرات کربن حول هر ذره سیلیسیم شروع به نفوذ به درون ذره سیلیسیم کرده و جداگانه، تشکیل بلورکی از کاربید سیلیسیم می‌دهند.

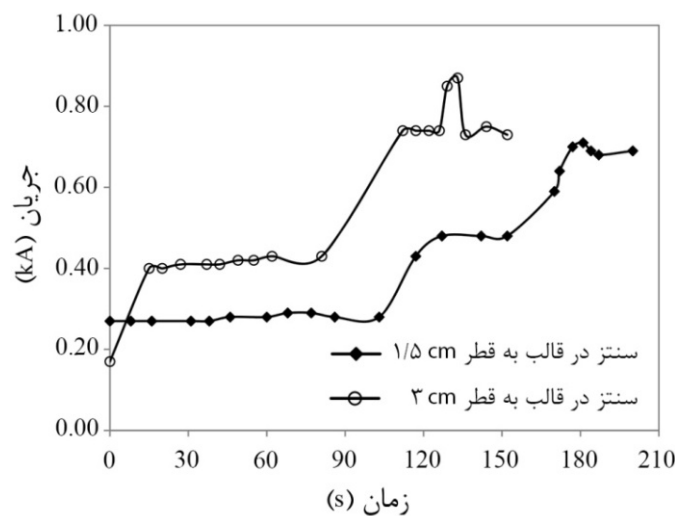
به منظور برطرف کردن تأثیر منفی اتلاف حرارت، حجم نمونه افزایش داده شد تا گرمای بیشتری ایجاد شود. بدین منظور ۱۳/۰۹g مخلوط مواد اولیه آسیا شده در قالب با قطر ۳cm ریخته شد. با این مقدار پودر، ارتفاع نمونه از مواد اولیه با چگالی ۱۰۰٪، ۸/۴۶۰mm محاسبه شد. همچنین، حجم نمونه نسبت به نمونه سنتز شده در قالب ۱/۵ cm حدود ۶ برابر افزایش یافت. سنتز این نمونه، پس از ۲ دقیقه و ۳۰ ثانیه از اعمال جریان به قالب، پایان یافت. حداکثر دمای اندازه‌گیری شده بوسیله ترموکوپل حدود ۲۱۰°C بود. به دلیل اندازه‌گیری دمای پوسته بیرونی قالب توسط ترموکوپل، دمای درون قالب را می‌توان تا ۳۰۰°C در نظر گرفت.

شکل (۳)، نمودار جریان-زمان را برای مواد اولیه نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم، آسیا شده به مدت ۹ ساعت و سپس سنتز شده در دستگاه جرقه پلاسما با قالب

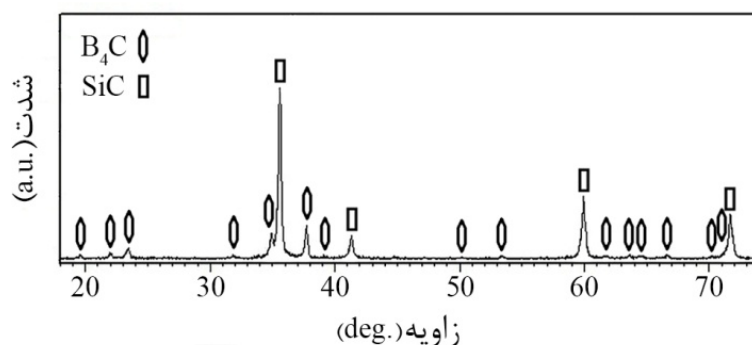


قالب $1/5$ cm نشان می‌دهند. همان طور که بیان شد، افزایش حجم گرمای تولید شده سبب رشد بلور در نمونه شده‌است. افزایش میانگین اندازه بلورک برای کاربید بور به علت کامل تر شدن سنتز، بیشتر است. بدین ترتیب، افزایش حجم نمونه سبب کاهش تأثیر اتلاف حرارت از دیواره‌های قالب و سنتز کامل نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم شد.

نمونه سنتز شده در قالب $1/5$ (شکل ۲-ب) مشهود است. افزایش پیک‌های کاربید بور ناشی از سنتز کامل تر این ترکیب است. کاهش پهنای پیک به دلیل ایجاد حجم بیشتر گرما در نمونه است. میانگین اندازه بلورک‌های کاربید بور و کاربید سیلیسیم برای این نمونه به ترتیب 68 و 57 nm اندازه گیری شد. این مقادیر، رشد بلور چشم‌گیری را (حدود ۳ برابر) نسبت به نمونه سنتز شده در



شکل ۳- نمودار جریان در برابر زمان برای نمونه‌های آسیا شده به مدت ۹ ساعت و سپس سنتز شده در دستگاه جرقه پلاسما با قالب به قطر $1/5$ و 3 cm، به منظور سنتز در جای کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی حجمی.



شکل ۴- الگوی XRD پس از اسید شویی نمونه آسیا شده (به مدت ۹ ساعت) و سپس سنتز شده در دستگاه جرقه پلاسما با قالب به قطر 3 cm، به منظور سنتز در جای کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی حجمی.

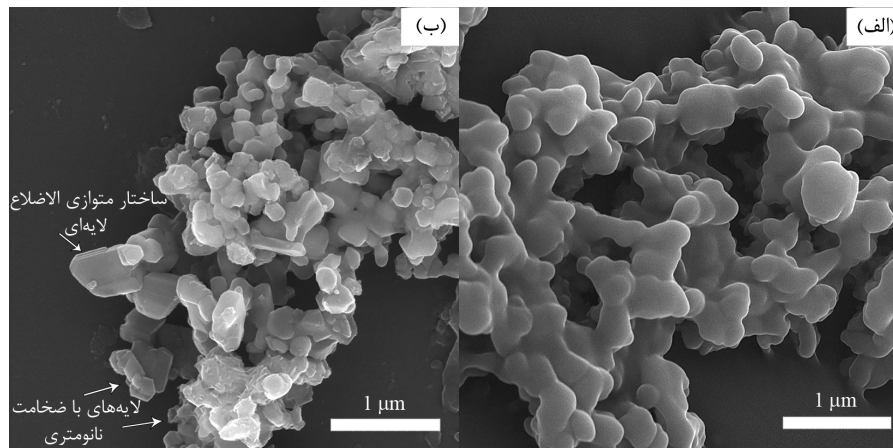
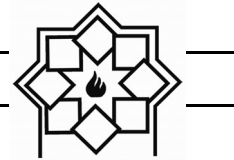


۳-۲- بررسی و مقایسه ریزساختار

شکل (۵) تصویر SEM پس از اسید شویی نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم سنتز شده در قالب به قطر ۱/۵ و ۳ cm را نشان می‌دهد. در تصویر SEM نانوکامپوزیت سنتز شده در قالب ۱/۵ cm (نمونه با حجم کمتر) دیده می‌شود که نمونه از ذرات ۱۰۰ تا ۴۰۰ nm آگلومره شده تشکیل شده است. شکل ذرات به دلیل احاطه شدن بوسیله‌ی ماده‌ای آمورف قابل تشخیص نیست. با توجه به نتایج آنالیز XRD (شکل ۲) این ماده آمورف، اکسید بور است که از واکنش ناقص احیای اکسید بور بوسیله منیزیم، باقی مانده است. تصویر SEM پس از اسید شویی نمونه سنتز شده در قالب ۳ cm (نمونه با حجم بیشتر) نیز دارای ساختاری مشابه اما با تفاوت‌های قابل توجه است. در این نمونه که آنالیز XRD آن (شکل ۴) هیچ گونه ماده باقیمانده و ناخالصی شناسایی نشد، لایه آمورف در سطح ذرات وجود ندارد. به همین دلیل آگلومراسیون ذرات کمتر بوده و ذرات قابل تشخیص از هم هستند. در این نمونه ذرات نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم، در شکل‌های چند ضلعی، شش ضلعی و متوازی‌الاضلاع با ابعاد ۱۰۰ تا ۶۰۰ nm دیده می‌شوند. حذف لایه آمورف و رشد ذرات در شکل‌های مشخص چند ضلعی، به دلیل سنتز بلوری و کامل‌تر اجزای نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم است. ضخامت این ذرات کم بوده و به شکل لایه‌ای و نانوپلیت از ضخامت ۱۰ تا ۱۰۰ nm در تصویر SEM قابل شناسایی هستند. دو دلیل برای ایجاد ذرات با ضخامت نانومتری می‌توان در نظر گرفت. یکی از دلایل این امر، ترجیح رشد بلورها در جهت‌های مرجح بلوری است. دلیل

دیگر این امر، ایجاد محدودیت فضایی بواسطه‌ی سنتز در زمینه اکسید منیزیم می‌باشد. زیرا با توجه به معادله‌ی (۱)، ابتدا اکسید منیزیم بواسطه‌ی احیای اکسید بور بوسیله‌ی منیزیم ایجاد می‌شود و در ادامه با گرمای ایجاد شده، ترکیب‌های کاربید بور و کاربید سیلیسیم شکل می‌گیرند. با شکل‌گیری این محدودیت فضایی، رشد محدود در صفحه‌ای خاص بر رشد حجمی اولویت می‌یابد.

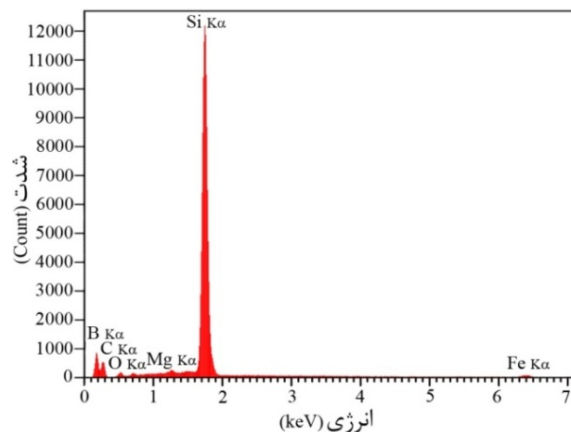
آنالیز XRD پس از اسیدشویی، از نمونه سنتز شده با حجم بیشتر (قالب با قطر ۳ cm - شکل ۴) نشان داد که نمونه کاملاً خالص است. به منظور تأیید این آنالیز، آنالیز عنصری EDS از این نمونه به عمل آمد. به منظور کاستن از تأثیر بستر پودر بر روی نتیجه آنالیز و نیز به دست آوردن نتیجه جامع‌تر و قابل استنادتر، نمونه بالک با ابعاد حدود ۰/۵ cm از پودر نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم سنتز و سپس اسید شویی شده جهت آنالیز EDS تهیه شد. شکل (۶) نتیجه آنالیز EDS را نشان می‌دهد. در این آنالیز علاوه بر عناصر تشکیل دهنده نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم، عناصر آهن، اکسیژن و منیزیم نیز دیده می‌شوند. منشأ آهن می‌تواند ناخالصی مواد اولیه و یا آسیاکاری بوسیله کاپ و گلوله فولادی باشد. اکسیژن و منیزیم می‌توانند از اسید شویی محصول واکنش احتراقی، باقی مانده باشند. در آنالیز EDS پیک‌های قالب مربوط به بور، کربن و سیلیسیم است. مجموع عناصر ناخالصی آهن، اکسیژن و منیزیم، کمتر از ۲٪ جرمی است. این مقدار قابل شناسایی توسط XRD نبوده و در نتیجه، خلوص ۹۸٪ جرمی به دست آمده از آنالیز EDS، خلوص آنالیز XRD را تأیید می‌کند.



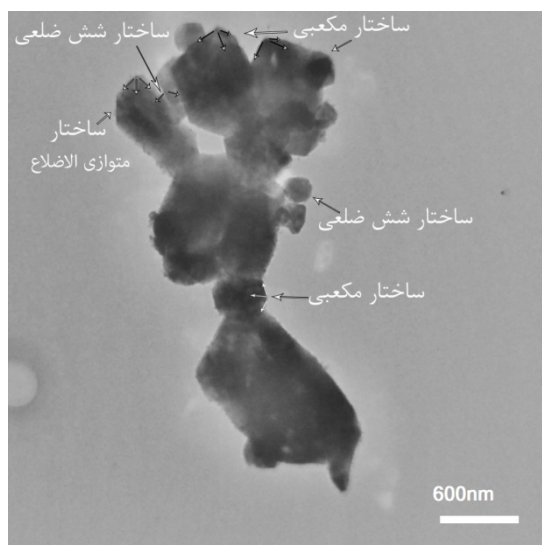
شکل ۵- تصویر SEM پس از اسید شویی از نمونه‌های آسیا (به مدت ۹ ساعت) و سپس سنتز شده در دستگاه جرقه پلازما با قالب به قطر ۱/۵ (الف) و ۳ cm (ب) به منظور ایجاد درجای کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی حجمی.

می باشند. با توجه به بررسی‌های انجام شده بر روی الگوی XRD شکل (۴)، کاربید بور سنتز شده دارای شبکه رومبهدرال با زوایای ۹۰، ۹۰ و ۱۲۰° و اضلاع ۵/۶ و ۵/۶ A است. بنابراین ذرات شش ضلعی و متوازی الاضلاع شکل را می‌توان به کاربید بور نسبت داد. همچنین با توجه به الگوی XRD شکل (۴)، کاربید سیلیسیم سنتز شده دارای شبکه‌ی مکعبی با زوایای ۹۰° و طول اضلاع ۴/۳۶A است. بنابراین شکل‌های مکعبی و چندضلعی را می‌توان به کاربید سیلیسیم نسبت داد.

به منظور بررسی دقیق‌تر ریزساختار، از نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم سنتز شده در حجم بیشتر (سنتز شده در قالب با قطر ۳ cm) و سپس اسید شویی شده، آنالیز TEM به عمل آمد. شکل (۷) تصویر آنالیز TEM را نشان می‌دهد. در این تصویر نیز همانند آنالیز SEM دیده می‌شود که، نانو کامپوزیت از ذرات بین ۱۰۰ تا ۶۰۰ nm تشکیل شده‌است. هیچ‌گونه فاز آمورفی دیده نمی‌شود. در تصویر TEM شکل (۷) و تصویر SEM شکل (۵-ب) ذرات سنتز شده به صورت شش ضلعی، متوازی الاضلاع، مکعبی و چند ضلعی



شکل ۶- الگوی آنالیز EDS پس از اسید شویی نمونه آسیا و سپس سنتز شده در دستگاه جرقه پلازما با قالب به قطر ۳ cm.



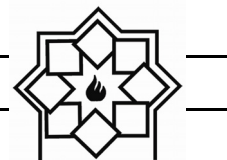
شکل ۷- تصویر TEM از نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم سنتز شده در حجم بیشتر (سنتز شده در قالب با قطر ۳ cm و سپس اسید شویی شده)

مراجع

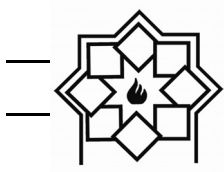
- [1] T. Kobayashi, K. Yoshida, T. Yano, "Effects of addition of seed grains on morphology and yield of boron carbide powder synthesized by carbothermal reduction", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 3849-3856, 2013.
- [2] P. Rai, J.-S. Park, G.-G. Park, W.-M. Lee, Y.-T. Yu, S.-K. Kang, S.-Y. Moon, B.-G. Hong, "Influence of carbon precursors on thermal plasma assisted synthesis of SiC nanoparticles", *Advanced Powder Technology*, Vol. 25, pp. 640-646, 2014.
- [3] X. Zhang, Z. Zhang, W. Wang, H. Che, X. Zhang, Y. Bai, L. Zhang, Z. Fu,

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به صورت نانوساختار و ذرات زیر میکرون و با ترکیبی همگن، به صورت کاملاً درجا سنتز شدند. این پژوهش نشان داد که روش سنتز احتراقی حجمی روشی کارآمد و مناسب جهت سنتز نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم است. بر طبق نتایج آنالیز XRD، افزایش حجم نمونه (افزایش همزمان قطر و ارتفاع نمونه)، سبب کاهش هدر رفت انرژی و سنتز کامل تر نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی شد. بنابر داده‌های آنالیز XRD و EDS، نمونه از مواد اولیه آسیا شده با وزن ۱۳ g (حجم $5/977 \text{ g/cm}^3$) سنتز شده در قالب با قطر ۳ cm خلوص بیش از ۹۸٪ جرمی داشت. بنابر آنالیز SEM و TEM پس از اسید شویی از نمونه سنتز شده در قالب با قطر ۳ cm، ذرات نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به شکل ذرات چند ضلعی و صفحه‌ای با اندازه ۱۰۰ الی ۶۰۰ nm سنتز شدند.



- Kazemzadeh, L. Nikzad, "Effect of Mg/B₂O₃ molar ratio and furnace temperature on the phase evaluation and morphology of SiC–B₄C nanocomposite prepared by MASHS method", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 161, pp. 162-169, 2015.
- [8] A. Varma, A. Mukasyan, "Combustion synthesis of advanced materials: Fundamentals and applications", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 21, pp. 527-536, 2004.
- [9] J. J. Moore, H. J. Feng, "Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters", *Progress in Materials Science*, Vol. 39, pp. 243-273, 1995.
- [10] S. M. Emami, E. Salahi, M. Zakeri, S. A. Tayebifard, "Effect of composition on spark plasma sintering of ZrB₂–SiC–ZrC nanocomposite synthesized by MASPSyn", *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 111-115, 2017.
- [۱۱] حامد روغنی ممقانی، سیدعلی طیبی فرد، اصغر کاظم زاده، لیلا نیکزاد، "شناسایی فازهای نامطلوب و تخلیص نانوکامپوزیت کاربید بور - کربیدسیلیسیم تهیه شده به روش سنتز خود احتراقی فعال شده‌ی
- "Densification behaviour and mechanical properties of B₄C–SiC intergranular/intragranular nanocomposites fabricated through spark plasma sintering assisted by mechanochemistry", *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 1904-1910, 2017.
- [4] Q. Wen, Y. Tan, Z. Zhong, H. Zhang, X. Zhou, "High toughness and electrical discharge machinable B₄C–TiB₂–SiC composites fabricated at low sintering temperature", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 701, pp. 338-343, 2017.
- [5] Lin, Y.-J. and C.-M. Chuang, "The effects of transition metals on carbothermal synthesis of β -SiC powder", *Ceramics International*, Vol. 33, pp. 779-784, 2007.
- [6] Zhang, Z., et al., "Synthesis and structural evolution of B₄C–SiC nanocomposite powders by mechanochemical processing and subsequent heat treatment", *Powder Technology*, Vol. 254, pp. 131-136, 2014.
- [7] H. Roghani, S. A. Tayebifard, A.



مکانیکی"، مجله مواد و فناوری‌های پیشرفته، جلد
۳، صفحه ۱۹-۲۵، ۱۳۹۳.

- [12] H. Roghani, S. A. Tayebifard, A. Kazemzadeh, L. Nikzad, "Phase and morphology studies of B₄C-SiC nanocomposite powder synthesized by MASHS method in B₂O₃, Mg, C and Si system", *Advanced Powder Technology*, Vol. 26, pp. 1116-1122, 2015.

مطالعه تاثیر افزودنی‌های CuO و CeO_2 بر خواص الکتریکی پیزوسرامیک‌های عاری از سرب $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$

نوع مقاله: علمی پژوهشی

راضیه حیاتی^۱، مینا توانگر^۲، محمد فیاضی^۳

^۱ مهندسی مواد، الکتروسرامیک، دانشگاه یاسوج

^۲ مهندسی مواد، شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه یاسوج

^۳ مهندسی مواد، متالورژی استخراجی، دانشگاه یاسوج

* r.hayati@yu.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش پیزوسرامیک‌های $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ (BCZT) با استفاده از روش متداول زینتر سرامیک‌ها سنتز شدند. به منظور کاهش دمای زینتر و بهبود خواص الکتریکی از افزودنی‌های CeO_2 و CuO استفاده گردید و برای وارد کردن این اکسیدها به ترکیب BCZT دو حالت بکار گرفته شد. در حالت اول ۰/۱٪ مولی CeO_2 با مواد اولیه سازنده BCZT ترکیب و موازنه ترکیب مورد نظر طوری انجام شد که Ce^{4+} در مکان A ساختار پروسکایت BCZT قرار بگیرد $[(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_{0.999}\text{Ce}_{0.001}]$ (BCCeZT): $(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ و در حالت دوم، ۰/۱٪ مولی CuO با مواد اولیه ترکیب شد و با در نظر گرفتن اینکه Cu^{+2} وارد مکان B ساختار می‌شود، فرمول $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})[(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})_{0.999}\text{Cu}_{0.001}]\text{O}_3$: BCCuZT نوشته شد. بعد از انجام فرایند کلسیناسیون، مقدار ۰/۰۴٪ وزنی از افزودنی‌های CeO_2 و CuO به ترکیب‌های سنتز شده فوق افزوده شد. اولی به ترکیب BCCeZT اضافه و ترکیب CuO BCCeZT + 0.04 wt.% ایجاد شد و دومی با اضافه شدن به ترکیب BCCuZT + CeO_2 0.4 wt.% را تشکیل داد. این چهار ترکیب در دمای 1350°C زینتر شدند و ریزساختار و ترکیب شیمیایی آن‌ها توسط آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه X بررسی گردید. تغییرات قطبش و کرنش با میدان الکتریکی توسط مدار ساینر-تاوور اصلاح شده در فرکانس ۱Hz اندازه‌گیری شد. تغییرات نفوذپذیری با دما نیز با استفاده از دستگاه LCR متر مجهز به ستاپ ثبت دما اندازه‌گیری گردید. طبق نتایج بدست آمده، این افزودنی‌ها ضمن کاهش دمای زینتر باعث بهبود رفتار دی الکتریک سرامیک BCZT شدند. ترکیب $\text{BCCuZT} + 0.04 \text{ wt.} \% \text{ Ce}$ دارای بهترین خواص دی الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک $\epsilon_r = 3585$ ، $S_{\text{max}} = 0.1047$ (در میدان 0.5 kV/mm)، $P_r = 15 \text{ C/cm}^2$ و $d_{33}^* = 967 \text{ pm/V}$ بود که در مقایسه با نمونه BCZT خالص خواص الکتریکی بهبود قابل ملاحظه‌ای داشت.

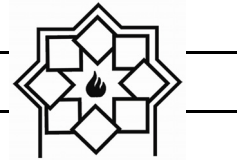
اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۷ دی ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۲ مرداد ۱۳۹۸

کلید واژه:

پیزوسرامیک BCZT، اکسید مس، سریا، زینتر، خواص دی الکتریک



۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، ترکیب‌های بر پایه تیتانات زیرکونات سرب (PZT, $(\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3)$) به خاطر خواص پیژوالکتریک و الکترومکانیکی عالی بیشترین کاربرد را در میان مواد پیژوالکتریک داشته‌اند. به خاطر سمی بودن سرب و نگرانی‌های زیست محیطی، تلاش‌های گسترده‌ای برای یافتن ترکیب‌های بدون سرب با خواص الکتریکی مشابه انجام گرفته است [۱]. علی‌رغم این که تیتانات باریم $(\text{BaTiO}_3, \text{BT})$ اولین ترکیب پیژوالکتریک بدون سرب است که در سال‌های ۴۳-۱۹۴۰ معرفی شد [۲]، در سال‌های اخیر بیشترین حجم مطالعات به خانواده‌های نایوبات‌های قلیایی-سدیم-پتاسیم $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ و تیتانات بیسموت-سدیم $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ اختصاص یافته است. با این که این دو گروه از خواص پیژوالکتریک بهتری نسبت به تیتانات باریم برخوردار می‌باشند، همچنان در مقایسه با ترکیب‌های بر پایه PZT خواص پیژوالکتریک ضعیف‌تری از خود نشان می‌دهند [۳].

محلول جامد $(\text{Ba},\text{Zr})\text{TiO}_3-x(\text{Ba},\text{Ca})\text{TiO}_3(\text{BZT}-x\text{BCT})$ از خانواده تیتانات باریم، ترکیب نوپایی است که با داشتن خواص پیژوالکتریک معادل با PZT به یک رقیب جدی برای پیژوالکتریک‌های پایه سرب تبدیل شده است. در سال ۲۰۰۹، لیو و رن با دستیابی به خواص دی‌الکتریک، پیژوالکتریک و فروالکتریک قابل توجه برای ترکیب $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{O}_3$ (Ti_{0.9}Zr_{0.1})، موج جدیدی در توسعه پژوهش در این خانواده از ترکیب‌های بدون سرب ایجاد کردند [۴]. ضرایب پیژوالکتریک معادل و حتی بزرگتر از انواع PZT نرم $d_{33} > 500 \text{pC/N}$ و $d_{33}^*(0.5 \text{ kV/mm}) \approx 1100 \text{ pm/V}$ نشان

از توان بالای این ترکیب برای رقابت با ترکیب‌های پایه‌ی سربی دارد. سیستم BCZT نیز همانند سایر پروسکایت‌های فروالکتریک از یک سری معایب برخوردار است که تاکنون نتوانسته جایگزین سیستم‌های فروالکتریک پایه سربی شود. بر خلاف سیستم‌های پایه سربی، ناحیه‌ی مرز فازی PPT^۱ در سیستم BZT-BCT شدیداً وابسته به دما است. سایر مشکلات مربوط به این سیستم دمای کوری پایین ($\sim 85^\circ\text{C}$) و دمای زینتر بالای آن ($\sim 1500^\circ\text{C}$) می‌باشند. کمک زینترهایی چون CeO₂ [۵-۷]، Y₂O₃ [۸] و CuO [۹] علاوه بر کاهش دمای زینتر تا 1350°C ، ضرایب d_{33} ترکیب BZT-50BCT را نیز حفظ کرده‌اند.

در این تحقیق افزودنی‌های سریم و مس به دو صورت آلاینده و کمک زینتر به ترکیب BCZT اضافه شدند و تاثیر آن‌ها بر کاهش دمای زینتر و ریزساختار و خواص دی‌الکتریک، فروالکتریک و پیژوالکتریک ترکیب BCZT بررسی گردید.

۲- فعالیت‌های تجربی

ترکیب BCZT با استفاده از روش متداول سنتز حالت جامد تهیه شد. مواد اولیه‌ی مورد استفاده که همگی متعلق به شرکت Alfa-Aesar بودند، عبارتند از: کربنات باریم (۹۹/۸٪)، کربنات کلسیم (۹۹/۵٪)، اکسید تیتانیوم (۹۹/۶٪)، اکسید زیرکونیوم (۹۹/۵٪)، اکسید مس (۹۹/۵٪) و اکسید سریم (۹۹/۹٪). مواد اولیه طبق فرمولاسیون مورد نظر توزین شدند. در حالت اول ۰/۱٪ مولی CeO₂ با مواد اولیه سازنده BCZT ترکیب و موازنه ترکیب مورد نظر طوری انجام شد

¹ Polymorphic Phase Transition



استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (SEM; TESCAN, Vega 3, Czech Republic) سطوح پولیش شده و سونش حرارتی شده نمونه‌های موجود مورد بررسی قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری خواص الکتریکی، سطوح نمونه‌ها با استفاده از خمیر نقره (Silver paste, Gwent group of companies, Gwent, United Kingdom) الکتروگذارای و برای حصول اطمینان از اتصال اهمیک در دمای 800°C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت دهی شدند. تغییرات کرنش تک قطبی و دوقطبی با میدان الکتریکی توسط مدار ساینر-تاو^۱ اصلاح شده و مجهز به یک سنسور جابجایی نوری (Model D63, Philtec Inc., Annapolis, USA) با استفاده از سیگنال‌های مثلی یک قطبی و دوقطبی 0.5 و 3 kV/mm و در فرکانس ۱ هرتز بررسی گردید. تغییرات نفوذپذیری با دما با استفاده از دستگاه ال سی آر متر (LCR Meter 6020, GW Instek, Taiwan) مجهز به ستاپ اندازه‌گیری دما در محدوده دمایی $150-250^{\circ}\text{C}$ اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعه‌ی X نمونه‌های BCZT آلابیده شده با سریم و مس در دمای تف جوشی 1350°C را نشان می‌دهد. تمام پیک‌ها بر اساس الگوی پراش استاندارد تیتانات باریم با ساختارهای تتراگونال، رموهدرال و ارتورمبیک و گروه‌های فضایی $R\bar{3}m$ ، $P4mm$ و $A2m$ مشخصه‌یابی شدند. تمام نمونه‌ها از فاز پروسکایت BCZT تشکیل شده و هیچ فاز ثانویه‌ای در الگوی پراش مشاهده نشد. در نتیجه می‌توان

که Ce^{4+} در مکان A ساختار پروسکایت BCZT قرار بگیرد: $[(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_{0.999}\text{Ce}_{0.001}] (\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ (BCCeZT) و در حالت دوم، 0.1% مولی CuO با ماده اولیه ترکیب شد و با در نظر گرفتن اینکه Cu^{+2} وارد مکان B ساختار می‌شود، فرمول $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}) [(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})_{0.999}\text{Ce}_{0.001}] \text{O}_3$: BCCuZT نوشته شد. بعد از انجام فرایند کلسیناسیون در دمای 1250°C ، مقدار 0.4% وزنی از افزودنی‌های CuO و CeO_2 به ترکیب‌های سنتز شده افزوده شد. اولی به ترکیب BCCeZT اضافه و ترکیب $\text{BCCeZT} + 0.04 \text{ wt.}\% \text{ CuO}$ ایجاد شد و دومی با اضافه شدن به $\text{BCCuZT} + 0.4 \text{ wt.}\%$ ترکیب CeO_2 را تشکیل داد. مخلوط سازی و خردایش توسط آسیاب سیاره‌ای درون ظروف استوانه‌ای پلی اتیلنی با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی و در محیط اتانول به مدت ۵ ساعت انجام شد. سپس محتویات ظروف در خشک کن با دمای 90°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و پودرهای سنتز شده با اعمال فشار اولیه به صورت قرص‌هایی با قطر 10 mm و ضخامت حدود $1/5 \text{ mm}$ شکل‌دهی شدند و با استفاده از دستگاه اعمال فشار ایزواستاتیک سرد (KCIP303, Iran)، فشار نهایی 300 MPa بر نمونه‌ها اعمال شد. نمونه‌ها در بوتله‌های زیرکونیایی در پوشیده در دمای 1350°C به مدت ۴ ساعت تف جوشی شدند.

شناسایی ساختار بلوری فازهای موجود با استفاده از تکنیک پراش اشعه‌ی X (D8 Advance, Bruker Inc., Germany) با تابش $\text{Cu } K\alpha$ ، گام‌های 0.2° و زمان نگهداری ۱ ثانیه انجام و به کمک نرم افزار X-pert high score فازهای موجود و ساختار بلوری آن‌ها ارزیابی شد. با

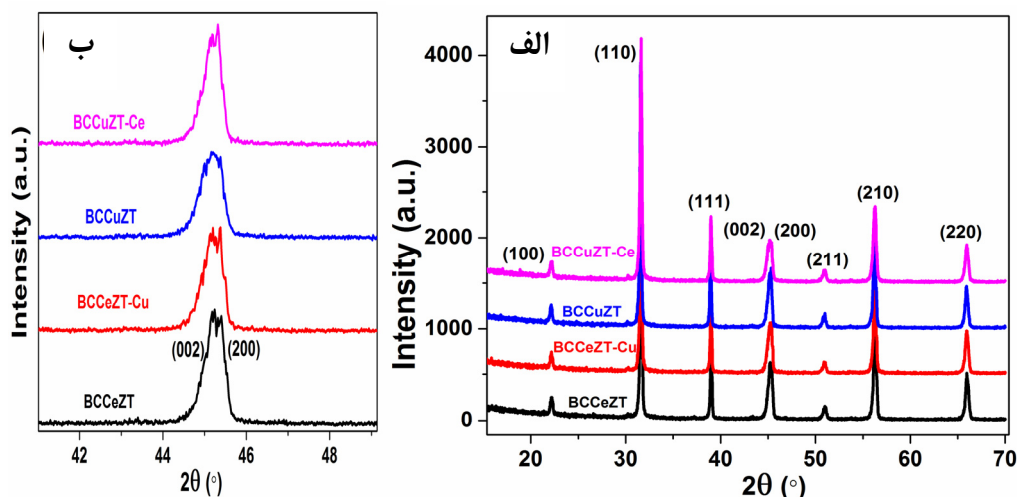
¹ Sawyer Tower



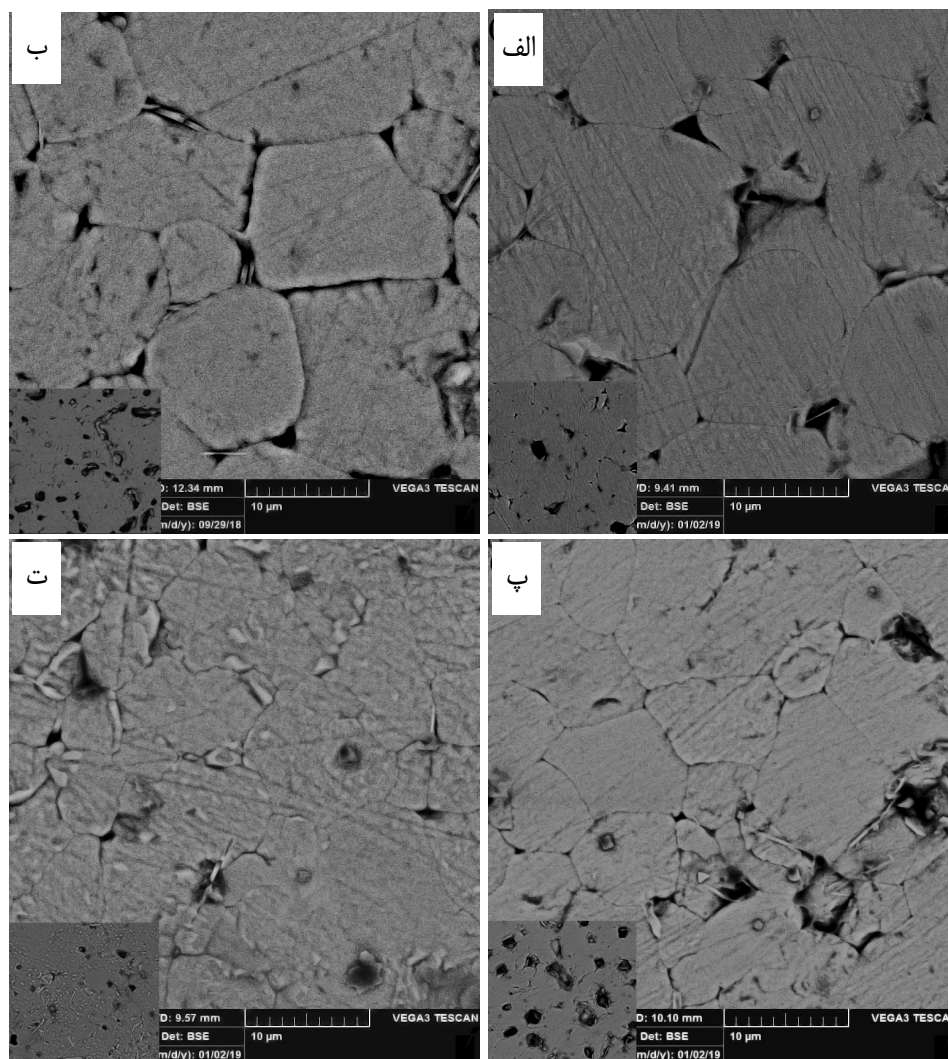
کویی و همکاران [۹]، تاثیر افزودن مقادیر کمتر از ۱/۰٪ وزنی سریم بر خواص الکتریکی BCZT بررسی شد. طبق نتایج XRD در این ترکیب‌ها در همه مقادیر دو فاز تتراگونال و رهموهدرال همزمان در ساختار وجود دارند که با نتایج بدست آمده در این تحقیق هم خوانی دارد.

شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های BCZT آلاییده شده با سریم و مس را با هم مقایسه می‌کند. تصاویر با بزرگنمایی کمتر در داخل اشکال برای مقایسه میزان تخلخل‌ها نشان داده شده‌اند. این تصاویر از سطوح پولیش و سونش حرارتی شده‌ی این نمونه‌ها تهیه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های BCCeZT و BCCeZT-Cu در مقایسه با نمونه‌های بر پایه مس ریزساختار دانه درشت‌تری دارند. طبق شکل ۲-b، اضافه کردن مس به نمونه BCCeZT باعث افزایش تخلخل‌های ساختار شده است، اما شکل ۲-d نشان می‌دهد که با اضافه شدن سریم به نمونه BCCuZT تخلخل‌های ریزساختار کمتر شده است و یک سرامیک متراکم ایجاد شده است.

استنباط کرد که حلالیت Ce و Cu در ترکیب BCZT بیش از مقادیر استفاده شده در این مطالعه می‌باشد. در شکل ۱-b به منظور بررسی دقیق‌تر پیک‌های مشخصه‌ی ساختار، الگوی پراش در بازه $44-47^\circ$ بسط داده شده است و شکافت این پیک‌ها موید فروالکتریک بودن ترکیب‌ها و هم پوشانی چند پیک در این منطقه می‌باشد که نشان می‌دهند ترکیب BCZT در دمای اتاق از ترکیب حداقل دو ساختار مختلف که معمولاً رهموهدرال-تتراگونال یا اورتورمیک-تتراگونال است، تشکیل شده است. به جز نمونه BCCuZT در سه نمونه دیگر به وضوح شکافت پیک 45° قابل رویت می‌باشد. در مورد ترکیب $\text{BCCu}_{0.1}\text{ZT}$ طبق اظهارات کویی و همکاران اضافه کردن مقادیر ۰/۰۸-۰/۰۶٪ وزنی مس به ساختار BCZT باعث تغییر ساختار به رهموهدرال می‌شود و در اطراف زاویه $2\theta=45^\circ$ تنها می‌توان صفحات (۲۰۰) را شناسایی کرد [۷]. اما در نمونه $\text{BCCe}_{0.1}\text{ZT}+0.04\text{Cu}$ تنها ۰/۰۴٪ وزنی مس وارد شده است و حضور همزمان دو فاز فروالکتریک در دمای اتاق با شکافت پیک زاویه 45° تایید می‌گردد. در بررسی دیگر توسط



شکل ۱- الف) الگوی پراش اشعه‌ی X نمونه‌های BCZT حاوی سریم و مس که در دمای 1350°C تف جوشی شدند، ب) پیک گسترده شده زاویای $44-47^\circ=2\theta$



شکل ۲- تصاویر SEM سطوح سونش حرارتی شده نمونه‌های

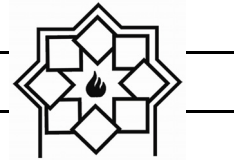
(الف BCCeZT، ب) BCCeZT+Cu، پ) BCCuZT و ت) BCCuZT+Ce زینتر شده در دمای 1350°C .

نمونه‌های بر پایه سربیم (BCCeZT و BCCeZT+Cu) دماهای کوری بالاتری دارند. این رفتار بخاطر جانشینی مس بعنوان یک آلاینده پذیرنده^۱ در مکان‌های B ساختار و ریزساختار دانه ریزتر نمونه‌های بر پایه مس می‌باشد [۱۰ و ۱۱]. در مقابل افزودن سربیم در مکان‌های A ساختار BCZT با ایجاد یک پیزوالکتریک نرم^۲ باعث افزایش نسبی

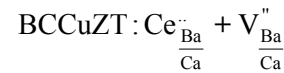
شکل ۳ تغییرات خواص دی‌الکتریک ϵ و $\tan\delta$ با دما برای نمونه‌های BCZT اصلاح شده با سربیم و مس در بازه‌ی دمای محیط تا 150°C و در فرکانس ۱kHz را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود ماکزیمم مقدار ثابت دی‌الکتریک به جز ترکیب BCCuZT+Ce برای تمام نمونه‌های تقریباً یکسان است. از طرفی مقادیر دمای کوری با افزودن مس به ترکیب اولیه BCZT کاهش یافته است و

¹ Acceptor

² Soft Piezoelectric

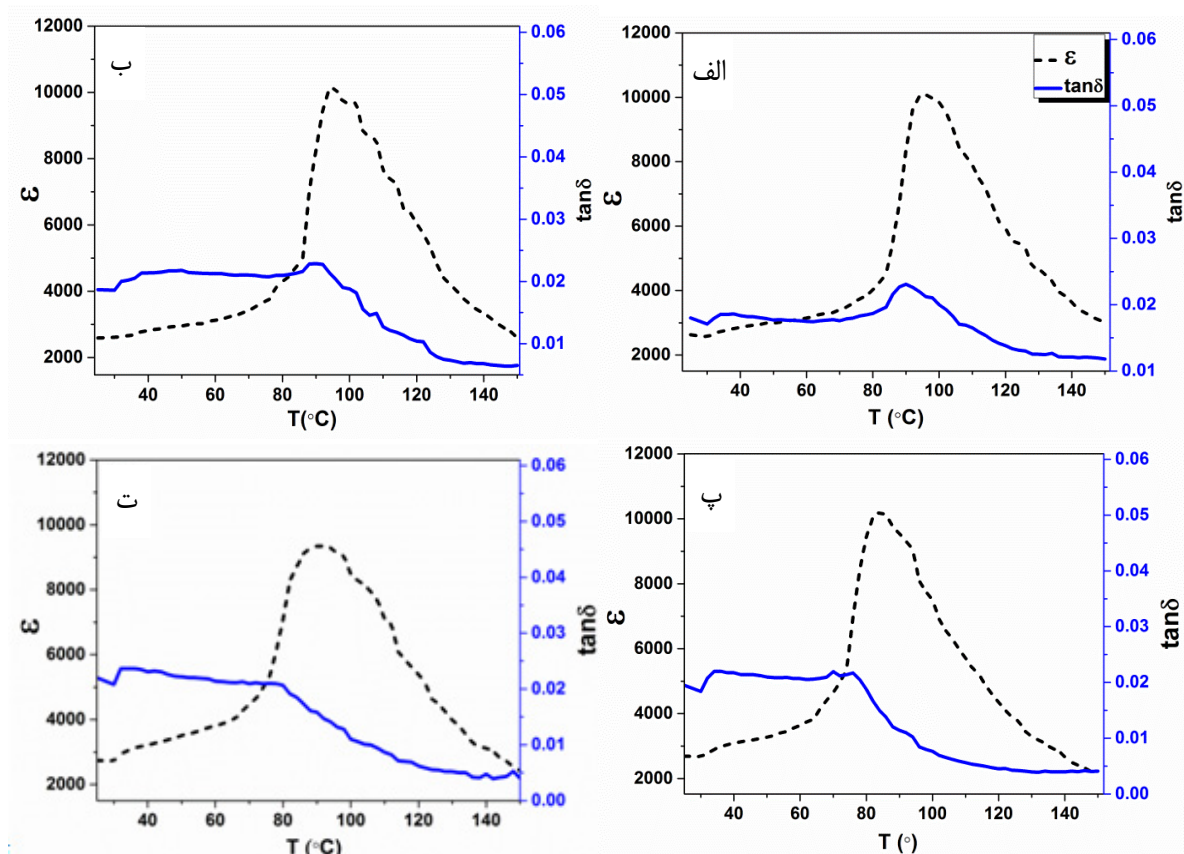


اندازه دانه و بیشتر شدن دمای کوری شده است. معادلات تعادل بار بصورت زیر می‌باشند:

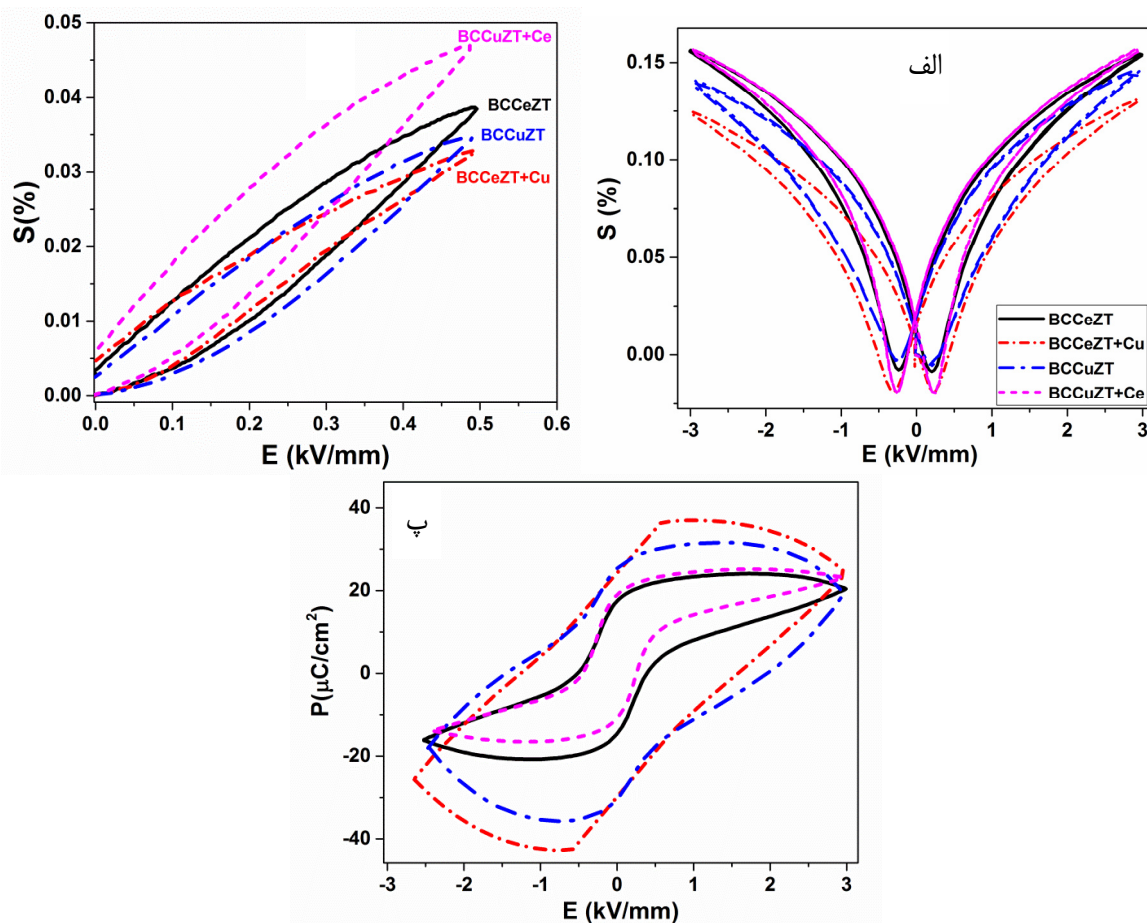


در نمونه آلائیده شده با مس، پس از جانشینی Cu²⁺ در مکان‌های B ساختار BCZT، جاهای خالی اکسیژنی برای جبران بار ایجاد می‌شود که باعث القای رفتار پیروالکتریک سخت می‌شود و در نمونه‌های آلائیده شده با Ce³⁺ با جانشینی سریم در محل‌های A ساختار، جاهای خالی باریوم یا کلسیم ایجاد می‌شود که باعث ایجاد خاصیت

پیروالکتریک نرم می‌شود. شکل ۴ (الف تا ت) منحنی‌های کرنش-میدان تک قطبی و دو قطبی و منحنی‌های هیستریزس قطبش-میدان در حالت دو قطبی برای نمونه‌های BCZT آلائیده شده با سریم و مس را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود افزودن مس به نمونه BCCeZT باعث کاهش ماکزیمم مقدار کرنش تک قطبی و دو قطبی شد، اما در مقابل اضافه کردن سریم به ترکیب BCCuZT باعث بهبود قابل توجه رفتار ماده گردید و کرنش ماکزیمم برای این ترکیب با افزایش قابل ملاحظه‌ای همراه بود.



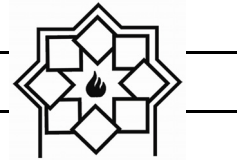
شکل ۳- تغییرات نفوذپذیری دی الکتریک و فاکتور اتلاف با دما در فرکانس اندازه گیری ۱ kHz برای ترکیب‌های (الف) BCCeZT، (ب) BCCeZT+Cu، (پ) BCCuZT و (ت) BCCuZT+Ce در دمای زینتر ۱۳۵۰ °C.



شکل ۴- نمودارهای هیستریزیس کرنش-میدان در حالت تک قطبی (الف) و دو قطبی (ب) و قطبش-میدان دو قطبی (پ) در فرکانس اندازه گیری ۱ Hz برای نمونه های BCZT اصلاح شده با سریم و مس در دمای زینتر 1350°C .

که قبلاً با جانشینی سریم در مکان های A ساختار به یک پیزوالکتریک نرم تبدیل شده بود، باعث افت خواص پیزوالکتریک شده است. منحنی های هیستریزیس قطبش شکل ۴-ب در نمونه های BCCeZT+Cu و BCCuZT به حالت اشباع نرسیده اند که این امر حکایت از هدایت الکتریکی ناشی از وجود تخلخل ها و جاهای خالی اکسیژنی در این سرامیک ها دارد که باعث عبور جریان از نمونه و مانع از رسیدن قطبش به حالت اشباع شده است. همین امر باعث کم شدن مقدار کرنش تک قطبی در این نمونه ها در مقایسه با دو نمونه دیگر گردیده است.

همان طور که در قسمت قبل گفته شد، حضور آلاینده های پذیرنده مثل مس، با ایجاد جاهای خالی اکسیژنی باعث سخت شدن رفتار ماده می شود و انتظار می رود مقادیر کرنش با کاهش همراه باشد، که در مورد نمونه BCCuZT این رفتار مشاهده شد. اما اضافه کردن یک افزودنی دهنده مثل سریا شرایط را بهبود داده و با حذف جاهای خالی اکسیژنی از ترکیب BCCuZT یک پیزوالکتریک نرم ایجاد کرده است و افزایش کرنش ماکزیمم در نمونه BCCuZT+Ce به خوبی موید این رفتار می باشد. در مقابل افزودن یک آلاینده پذیرنده (مس) به ترکیب BCCeZT



جدول ۱- خلاصه خواص الکتریکی نمونه‌های BCZT آلائیده شده با سریم و مس در دمای زینتر ۱۳۵۰°C.

مرجع	d_{33}^* @ 0.5 kV	S_{max} @ 0.5 kV	T_c (°C)	$\tan\delta$ @ R.T	ϵ_r @ R.T	نام ترکیب
[۱۲]	۷۷۰	۰/۰۳۷	۹۱	۰/۰۲۸	۲۶۶۲	BCZT
این کار	۷۹۳	۰/۰۴۱	۹۶	۰/۰۱۹	۲۷۲۲	BCCeZT
این کار	۶۶۶	۰/۰۳۳	۹۲	۰/۰۴	۲۸۷۵	BCCeZT+Cu
این کار	۷۱۶	۰/۰۳۵	۸۴	۰/۰۲۶	۲۷۱۲	BCCuZT
این کار	۹۶۷	۰/۰۴۷	۸۸	۰/۰۲۷	۳۵۸۵	BCCuZT+Ce

شده با سریم و مس با استفاده از روش متداول سرامیک‌ها سنتز شدند. اثر افزودن سریم و مس به تنهایی و همزمان بر ریزساختار، خواص دی الکتریک، فروالکتریک و پیژوالکتریک این سرامیک‌ها مطالعه شد. بررسی ساختار فازها با استفاده از آنالیز پراش اشعه‌ی X، وجود فاز پروسکایت خالص بدون هیچ گونه فاز ثانویه را تایید کرد. نتایج SEM نشان داد که نمونه‌های آلائیده شده با سریم در مقایسه با نمونه‌های بر پایه مس ساختار دانه درشت تر و متراکم‌تری داشتند و افزودن سریم به ترکیب BCCuZT ضمن اصلاح ریزساختار باعث افزایش ثابت دی الکتریک در دمای اتاق، بهبود کرنش ماکزیمم در حالت تک قطبی و افزایش ضریب پیژوالکتریک سیگنال بزرگ d_{33}^* گردید. بالاترین ضرایب دی الکتریک، فروالکتریک و پیژوالکتریک $\epsilon_r=3585$ ، $S_{max}=0.47\%$ (در میدان $P_f=15C/cm^2$)، $d_{33}^*=967pm/V$ و $P_f=15C/cm^2$)، برای ترکیب BCCuZT+Ce در دمای زینتر ۱۳۵۰°C حاصل شد که نسبت به BCZT خالص در همین دما بهبود قابل ملاحظه‌ای داشته است.

جدول ۱ خلاصه خواص الکتریکی نمونه‌های BCZT اصلاح شده با سریم و مس را نشان می‌دهد. طبق این جدول بیشترین مقدار ثابت دی الکتریک در دمای اتاق به نمونه BCCuZT+Ce تعلق داشت که به خوبی با اطلاعات مربوط به رفتار فروالکتریک این نمونه موافق می‌باشد و این نمونه دارای بیشترین مقدار کرنش تک قطبی و بالاترین ضریب پیژوالکتریک معکوس d_{33}^* بود. دمای کوری این ترکیب اگرچه از دمای کوری BCZT خالص کمی کمتر می‌باشد، اما در مقایسه با ترکیب BCCuZT مقدار بالاتری داشته است. این امر نشان می‌دهد که اضافه کردن مقدار بسیار کمی سریم (۰/۰۴٪) به ترکیب BCCuZT باعث بهبود رفتار دی الکتریک، فروالکتریک و پیژوالکتریک این ترکیب شده است. از طرفی افزودن مس به ترکیب BCCeZT ضمن کاهش دمای کوری باعث کاهش خواص فروالکتریک و پیژوالکتریک این ترکیب شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش پیژوسرامیک‌های بدون سرب BCZT آلائیده



- Materials Science: Materials in Electronics, 2013. 24(2): p. 654-657.
- [9] Cui, Y., et al., Lead-free $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-xwt}\%$ CuO ceramics with high piezoelectric coefficient by low-temperature sintering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012. 23(7): p. 1342-1345.
- [10] C. A. Randall, N. Kim, J.-P. Kucera, W. Cao, and T. R. Shrout, "Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 677-688, 1998.
- [11] Jigong Hao, Wangfeng Bai, Wei Li, and J. Zhai, "Correlation between the microstructure and electrical properties in high-performance $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, pp. 1998-2006, 2012.
- [12] Hayati, R., et al., Effects of Bi_2O_3 additive on sintering process and dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016. 36(14): p. 3391-3400.
- [1] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, "Perspective on the development of lead-free piezoceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, pp. 1153-1177, 2009.
- [2] L. E. Cross and R. E. Newnham, "History of Ferroelectrics," in *Ceramics and civilization: High-technology ceramics-Past, present and future vol. III*, W. D. Kingery, Ed., ed. USA: The American Ceramic Society Inc., 1986.
- [3] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, and D. Damjanovic, "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, pp. 1659-1681, 2015.
- [4] W. Liu and X. Ren, "Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics," *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 257602, 2009.
- [5] Chandrakala, E., et al., Strain-Induced Structural Phase Transition and its Effect on Piezoelectric Properties of (BZT-BCT)-(CeO₂) Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016. 99(11): p. 3659-3669.
- [6] Chandrakala, E., J.P. Praveen, and D. Das, Effect of poling process on piezoelectric properties of BCZT – 0.08 wt.% CeO₂ lead-free ceramics. *AIP Conference Proceedings*, 2016. 1728(1): p. 020502.
- [7] Cui, Y., et al., Lead-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. *Ceramics International*, 2012. 38(6): p. 4761-4764.
- [8] Cui, Y., et al., Lead-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics with large piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. *Journal of*

بررسی تأثیر دوپنت‌های اکسید تیتانیوم و اکسید مولیبدن بر خواص پیزوسرامیک نیوبات سدیم پتاسیم

نوع مقاله: علمی پژوهشی

هاجر احمدی مقدم*

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

* hajar.ahmadi@sku.ac.ir

چکیده:

پیزوسرامیک‌های نیوبات سدیم پتاسیم به عنوان پیزوالکتریک عاری از سرب به دلیل خواص مناسب مورد توجه هستند. در این تحقیق تأثیر دوپنت‌های اکسید تیتانیوم و اکسید مولیبدن بر رفتار چگالش، خواص پیزوالکتریک و دی‌الکتریک پیزوسرامیک نیوبات سدیم پتاسیم دوپ شده با لیتیم (($K_{0.5}Na_{0.5}Li_{0.06}NbO_3$, KNNL) بررسی گردید. به این منظور ترکیبات ($K_{0.5}Na_{0.5}Li_{0.06}NbO_3$, KNNL-X, X= Mo, Ti) با روش حالت جامد سنتز شد. نتایج نشان داد که استفاده از این دوپنت‌ها منجر به بهبود چگالش سرامیک KNNL می‌گردد که می‌تواند به دلیل افزایش سرعت نفوذ ناشی از ایجاد عیب جای خالی اکسیژن باشد. کاهش در ضریب پیزوالکتریک KNNL در حضور دوپنت‌ها می‌تواند به سخت شدن رفتار پیزوسرامیک به دلیل وجود جاهای خالی اکسیژن نسبت داده شود. افزایش در ثابت دی‌الکتریک و کاهش در تلفات دی‌الکتریک نمونه‌های دوپ شده را می‌توان ناشی از افزایش چگالی و کاهش تخلخل دانست. نمونه‌های KNNL-Mo کمترین مقادیر ضریب پیزوالکتریک و بیشترین مقادیر ثابت دی‌الکتریک را نشان دادند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲ آذر ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۸ دی ۱۳۹۸

کلید واژه:

نیوبات سدیم پتاسیم؛ اکسید تیتانیوم؛ اکسید مولیبدن؛ ضریب پیزوالکتریک؛ خواص دی‌الکتریک

۱- مقدمه

سازمان‌های بین‌المللی می‌باشد. بنابراین در دهه‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای برای معرفی مواد پیزوسرامیک‌های عاری از سرب برای جایگزین شدن به جای پیزوسرامیک‌های بر پایه سرب متمرکز شده است و ترکیباتی مانند تیتانات بیسموت و نیوبات‌های قلیایی معرفی شده‌اند [۱-۳]. در میان پیزوسرامیک‌های عاری از سرب، ترکیبات نیوبات سدیم پتاسیم (($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, KNN) به دلیل خواص پیزوالکتریک

زیرکونات تیتانات سرب ($PbTiO_3$ - $PbZrO_3$, PZT) به عنوان مهم‌ترین پیزوسرامیک شناخته شده به دلیل خواص فروالکتریک عالی خود به صورت گسترده در دی‌الکتریک‌ها، مبدل‌ها و سنسورها استفاده می‌شوند. کاربرد پیزوسرامیک‌های بر پایه سرب به دلیل سمی بودن عنصر سرب و مضرات آن بر سلامتی و محیط زیست در حال محدود شدن از طرف



O_3 با مقادیر متفاوت دوپنت Sr و Ba بررسی گردید و مقدار $x=0.025$ به عنوان مقدار بهینه با بیشترین مقادیر ضریب پیزوالکتریک و دی الکتریک معرفی گردید [۸].

وندل و همکارانش گزارش دادند که استفاده از دوپنت TiO_2 در مقادیر کم منجر به بهبود چگالش و در نتیجه افزایش خواص پیزوالکتریک KNN می‌گردد [۱۴] و استفاده از دوپنت‌های سه ظرفیتی مانند لانتانیم باعث ایجاد ریزی ساختار یکنواخت در پیزوسرامیک KNN می‌شود [۱۲]. بنابراین در تحقیق حاضر اکسید تیتانیوم و اکسید مولیبدن (سه ظرفیتی) به عنوان دوپنت انتخاب شدند و تأثیر این دوپنت‌ها بر خواص پیزوالکتریک و دی الکتریک پیزوسرامیک KNNL-6 مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به جدول ۱ شعاعی یونی کاتیون‌ها، کاتیون‌ها Ti^{4+} و Mo^{3+} در مکان B ساختار پروسکایت نیوبات سدیم پتاسیم می‌توانند قرار بگیرند.

جدول ۱ - شعاع یونی یون‌های اصلی و جایگزین در

مکان‌های A و B ساختار KNN [۱۵].

مکان B		مکان A			یون	
Mo^{3+}	Ti^{4+}	Nb^{5+}	Li^+	Na^+		K^+
۸۳	۷۲/۵	۶۴	۹۴	۱۳۹	۱۶۴	شعاع یونی (pm)

۲ - فعالیت‌های تجربی

سرامیک‌های عاری از سرب حاوی یک درصد دوپنت با فرمول شیمیایی $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}Nb_{0.99}X_{0.01}O_3$ (KNNL-X, $X=Mo, Ti$) با روش حالت جامد سنتز گردید. کربنات سدیم (Na_2CO_3 , 99.9% purity)، کربنات پتاسیم (K_2CO_3 , 99.5% purity)، کربنات لیتیم (Li_2CO_3 , 99.5% purity)، اکسید نیوبوم (Nb_2O_5 , 99.9% purity)، اکسید

عالی و هم چنین دمای کیوری نسبتاً بالا بهترین گزینه می‌باشند. نیوبات سدیم پتاسیم محلول جامدی از نیوبات پتاسیم فروالکتریک و نیوبات سدیم آنتی فروالکتریک می‌باشد [۴،۵]. کاربرد این پیزوسرامیک به دلیل چگالش ضعیف آنها در طی تف جوشی و وابستگی زیاد خواص آنها به ترکیب استوکیومتریشان محدود می‌شود. دمای تف جوشی بالای پیزوسرامیک‌های KNN (بالای $1000^\circ C$) نه تنها منجر به تبخیر عناصر قلیایی و در نتیجه تغییر ترکیب استوکیومتری می‌گردد بلکه هم چنین باعث رشد دانه افراطی نیز می‌شود [۲، ۶].

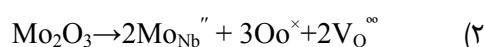
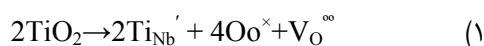
دوپ کردن KNN با عناصر مختلف برای جانشینی در مکان‌های A و B ساختار پروسکایت آن (ABO_3) مورد بررسی قرار گرفته است [۷-۱۱]. دوپ کردن Li در مکان A نیوبات سدیم پتاسیم $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ (KNNL-6) خواص پیزوالکتریک آن را بهبود می‌دهد [۵]. وندل و همکارانش تأثیر عناصر گروه لانتانیدها را بر خواص پیزوسرامیک KNN $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-3x}La_xNbO_3$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm and Eu) مورد بررسی قرار دادند. نتایج به دست آمده نشان داد که لانتانیم منجر به افزایش ثابت دی الکتریک، کاهش دمای کیوری و کاهش اندازه دانه ریزساختار KNN می‌گردد و هم چنین مشخص شد که با کاهش شعاع یونی دوپنت لانتانیدها، خواص پیزوالکتریک سرامیک KNN بهبود می‌یابد [۱۲]. چاو و همکارانش نشان دادند با جایگزینی همزمان Ba در مکان A و Mg در مکان B ساختار پروسکایت نیوبات سدیم پتاسیم، ثابت دی الکتریک و پلاریزاسیون باقی مانده به دلیل ریزدانه شدن ریزساختار کاهش می‌یابد [۱۳]. خواص پیزوسرامیک $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-2x}(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_x]_{0.93}Li_{0.07}Nb_{0.93}Bi_{0.07}$



پوشش داده شد. میدان الکتریکی 5 kV/mm در محیط روغن سیلیکون با دمای 120°C به مدت 20 دقیقه بر نمونه‌ها اعمال گردید. ضریب پیزوالکتریک نمونه‌ها با دستگاه d₃₃ meter مدل Berlincourt در فرکانس 100 Hz اندازه گیری شد. خواص دی الکتریک نمونه‌ها با دستگاه LCR meter در دمای محیط در فرکانس 1 kHz محاسبه گردید.

۲- نتایج و بحث

در شکل ۱ تغییرات چگالی نمونه‌ها بر حسب دمای تف جوشی آورده شده است. با افزایش دمای تف جوشی چگالی نمونه‌ها به دلیل افزایش سرعت نفوذ افزایش می‌یابد [۱۶]. هم‌چنین طبق نتایج، استفاده از دوپنت‌ها منجر به بهبود در چگالی پیزوسرامیک KNNL می‌گردد. در دمای تف جوشی بالاتر از 1075°C چگالی نمونه‌ها کاهش می‌یابد و این کاهش در چگالی به فراریت اکسیدهای قلیایی در دماهای بالا نسبت داده می‌شود [۱۰]. بنابراین دمای 1075°C به عنوان دمای بهینه تف جوشی در نظر گرفته می‌شود. چگالی نمونه KNNL-Ti در دمای بهینه حدود 98 درصد چگالی تئوری به دست آمد که به مقدار 4 درصد بیشتر از چگالی نمونه KNNL می‌باشد. با توجه به واکنش ۱ و ۲ به دلیل ظرفیت کمتر Ti^{4+} و Mo^{3+} نسبت به Nb^{5+} ، در اثر جایگزینی این کاتیون‌ها برای حفظ خنثایی الکتریکی، جای خالی اکسیژن ایجاد می‌شود و جای خالی اکسیژن از طریق افزایش نفوذ می‌تواند منجر به بهبود چگالش سرامیک نیوبات سدیم پتاسیم گردد [۱۷، ۱۵].



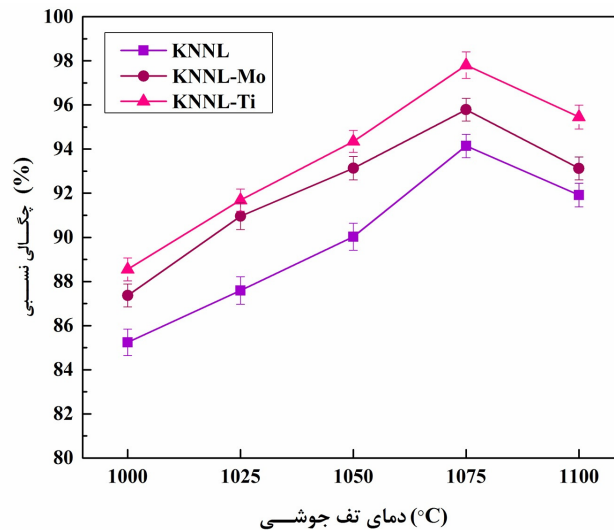
تیتانیوم (TiO₂, 99.9% purity) و اکسید مولیبدن (Mo₂O₃, 99.9% purity) با مارک مرک به عنوان مواد اولیه استفاده شدند. بعد از توزین مواد اولیه طبق ترکیب استوکیومتری، در آسیاب سیاره‌ای درون محفظه پلاستیکی فشرده با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی به قطر 5 mm درون محیط ایزوپروپانول به مدت 6 ساعت با سرعت 300 دور بر دقیقه مخلوط گردیدند. دوغاب حاصل پس از خشک شدن در آون، در دمای 850°C به مدت 4 ساعت کلسینه شدند. بعد از کلسیناسیون به منظور کاهش اندازه ذرات و دستیابی به پودر مناسب برای پرس، پودر کلوخه حاصل از کلسیناسیون، تحت آسیاب سایشی در محیط ایزوپروپانول به مدت 2 ساعت با سرعت 400 دور بر دقیقه با نسبت وزنی گلوله‌های زیرکونیایی به پودر 10 به 1 قرار گرفت. پودر حاوی کمی رطوبت الکل حاصل، از الکل مش 100 برای گرانوله کردن عبور داده شد و برای یکنواختی رطوبت آن به مدت 24 ساعت در ظرف دربسته نگهداری شد. نمونه‌های دیسکی شکل به قطر 10 mm و ضخامت 2 mm با استفاده از روش پرس تک محوره با فشار پرس 300 MPa تهیه گردید. نمونه‌ها در رنج دمایی 1000-1100°C با فاصله 25°C به مدت 2 ساعت تف جوشی شدند.

چگالی نمونه‌های تف جوشی شده طبق استاندارد ASTM C-373 با استفاده از روش ارشمیدس تعیین گردید. با دستگاه پراش اشعه x (XRD) مدل Asenware AW-XDM 300 تشعشع Cu-ka با طول موج 1.542 Å، بررسی فازهای نمونه‌ها صورت گرفت. مورفولوژی و ریز ساختار نمونه‌های تف‌جوشی شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM مدل Leica Cambridge S-360) بررسی گردید. برای فرآیند قطبی کردن، ابتدا سطح نمونه‌ها با چسب نقره

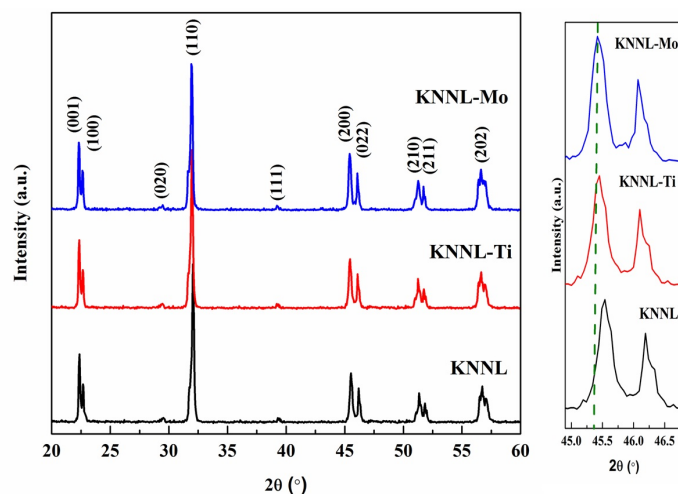


پراش KNNL، به سمت زاویه‌های کمتر جابه جا شده‌اند. با توجه به جدول ۱، شعاع یونی Ti^{4+} و Mo^{3+} بزرگتر از Nb^{5+} می‌باشند، بنابراین در اثر جایگزینی یون‌های دوپنت به جای Nb^{5+} ، فاصله بین صفحات اتمی در ساختار KNNL افزایش یافته و منجر به جابجایی پیک‌ها به سمت زوایای کمتر می‌گردد. با توجه به این که شعاع یونی Mo^{3+} بزرگتر از Ti^{4+} می‌باشد، بنابراین مقدار جابجایی پیک‌ها در نمونه KNNL-Mo بیشتر مشاهده می‌شود [۸، ۱۸].

الگوهای پراش اشعه X مربوط به نمونه‌های مختلف تف جوشی شده در دمای $1075^{\circ}C$ در شکل ۲ نشان داده شده است. در نمونه‌ها دوپ شده فاز ثانویه یا ناخالصی مشاهده نگردید که می‌تواند به دلیل مقدار کم دوپنت و تشکیل شدن محلول جامد باشد [۱۲]. پیک‌های (۲۰۰) و (۰۲۲) در الگوهای پراش در محدود زاویه ۴۵ تا ۴۷ درجه بیان‌گر ساختار اورتورمبیک نمونه‌ها است [۱۰، ۱۲]. پیک‌های مربوط به نمونه‌های دوپ شده نسبت به پیک‌های الگوی



شکل ۱- تغییرات چگالی نمونه‌ها بر حسب دمای تف جوشی.

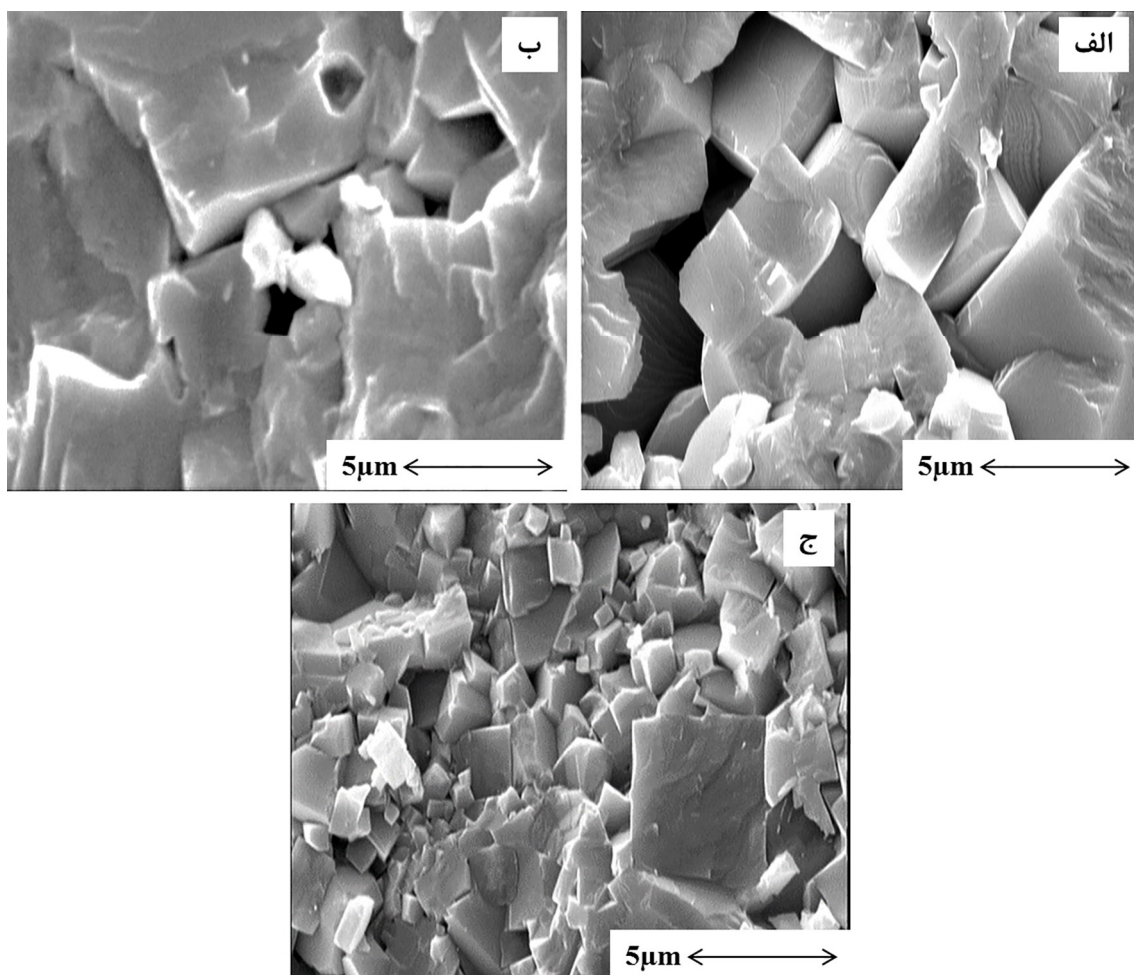


شکل ۲- الگوهای پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ها تف جوشی شده در دمای $1075^{\circ}C$.



شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌های مختلف تفجوشی شده در دمای 1075°C را نشان می‌دهد. طبق شکل ۳ دوپنت‌ها تاثیر چشم گیری بر ریزساختار پیزوسرامیک KNNL دارند. دانه‌های مکعبی شکل که مشخصه ریزساختار سرامیک‌های نیوبات سدیم پتاسیم می‌باشد، در نمونه‌ها مشاهده می‌گردد [۶]. متراکم بودن ریزساختار نمونه‌های KNNL-Ti و KNNL-Mo نسبت به نمونه KNNL نیز در تصاویر SEM مشخص است که با نتایج چگالی نیز مطابقت دارد. اندازه دانه‌های نمونه

شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌های مختلف تفجوشی شده در دمای 1075°C را نشان می‌دهد. طبق شکل ۳ دوپنت‌ها تاثیر چشم گیری بر ریزساختار پیزوسرامیک KNNL دارند. دانه‌های مکعبی شکل که مشخصه ریزساختار سرامیک‌های نیوبات سدیم پتاسیم می‌باشد، در نمونه‌ها مشاهده می‌گردد [۶]. متراکم بودن ریزساختار نمونه‌های KNNL-Ti و KNNL-Mo نسبت به نمونه KNNL نیز در تصاویر SEM مشخص است که با نتایج چگالی نیز مطابقت دارد. اندازه دانه‌های نمونه



شکل ۳- تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌ها تفجوشی شده در دمای 1075°C (الف) KNNL، (ب) KNNL-Mo و (ج) KNNL-Ti.



پلاریزاسیون بار فضایی منجر به افزایش ثابت دی‌الکتریک می‌گردد [۲۳-۲۱،۱۰]. نمونه KNNL-Mo با وجود دانسیته کمتر نسبت به KNNL-Ti ثابت دی‌الکتریک بیشتری دارند که دلیل این رفتار را می‌توان با مقایسه ریزساختار نمونه‌ها توجیه نمود. ریزساختار نمونه KNNL-Ti به صورت دو مدلی حاوی دانه‌های ریز و درشت کنار هم می‌باشد و وجود دانه‌های ریز منجر به کاهش ثابت دی‌الکتریک می‌گردد [۲۴]. مکانیزم جلوگیری از رشد دانه در حضور دوپنت‌ها به توزیع غیر یکنواخت دوپنت‌ها در دانه و مرز دانه نسبت داده می‌شود که غلظت بالاتر دوپنت در مرزهای دانه می‌تواند از رشد دانه جلوگیری کند [۱۴]. نتایج تحقیق ماکووس و همکارانش نشان داد که مقدار افزودنی TiO_2 در دانه‌های سرامیک $KNbO_3$ کمتر از مرزهای دانه می‌باشد و هم چنین TiO_2 در مرزهای دانه نیز به صورت غیر یکنواخت توزیع شده است [۲۵]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این احتمال وجود دارد که دوپنت TiO_2 به صورت غیر یکنواخت در مرزهای دانه سرامیک KNNL-Ti توزیع شده باشد. توزیع غیر یکنواخت دوپنت منجر می‌شود که برخی از دانه‌ها رشد کمتری نسبت به دانه‌هایی که مرزهای آنها TiO_2 کمتری دارند، داشته باشند و به این ترتیب دوپنت TiO_2 می‌تواند از رشد برخی از دانه‌ها که مقدار TiO_2 در مرزهای دانه آنها زیاد است، جلوگیری کند و در نتیجه منجر به ایجاد ریزساختار دو مدلی حاوی دانه‌های ریز و درشت گردد [۱۴،۲۵]. هم چنین دلیل ایجاد ریزساختار دو مدلی حاوی دانه‌های با اندازه بزرگ و ریز در کنار هم، به توزیع غیر یکنواخت فاز مذاب در طی تف جوشی نسبت داده شده است [۶]. در جدول ۲ خواص

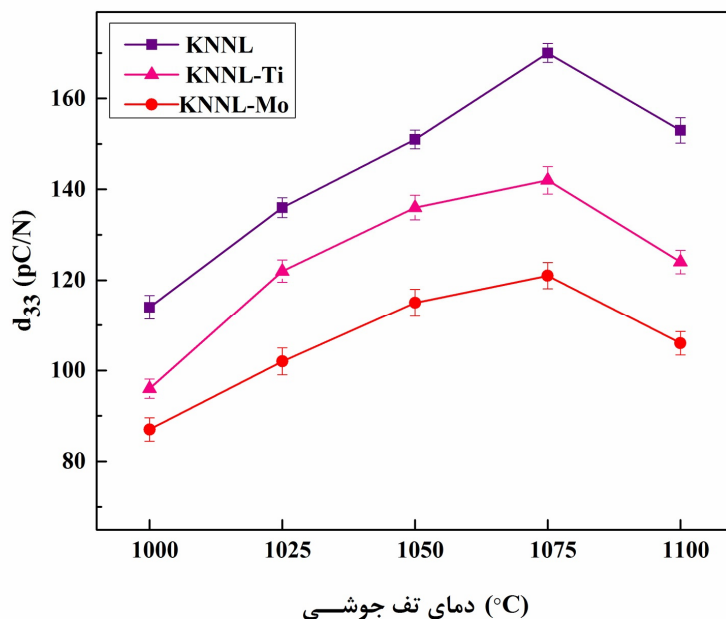
در شکل ۴ تغییرات ضریب پیزوالکتریک نمونه‌ها بر حسب دمای تف جوشی آنها آورده شده است. روند تغییرات ضریب پیزوالکتریک مشابه تغییرات چگالی با دمای تف جوشی (شکل ۱) می‌باشد. با افزایش دمای تف جوشی و در نتیجه افزایش چگالی و کاهش درصد تخلخل ضریب پیزوالکتریک افزایش می‌یابد [۴،۱۸]. نمونه‌های دوپ شده ضریب پیزوالکتریک کمتری نسبت به نمونه KNNL دارند. گزارش شده است که وجود عیب جاهای خالی اکسیژن در پیزوسرامیک‌ها به صورت مانعی در برابر چرخش و حرکت دومین‌ها عمل می‌کنند و منجر به کاهش ضریب پیزوالکتریک و رفتار پیزوالکتریک سخت در آنها می‌گردد [۱۹،۲۰]. بنابراین وجود جاهای خالی اکسیژن می‌تواند همزمان باعث بهبود چگالش و کاهش ضریب پیزوالکتریک گردند و کاهش در ضریب پیزوالکتریک به دلیل وجود این عیب و رفتار سخت پیزوسرامیک غالب بر افزایش ضریب پیزوالکتریک در نتیجه افزایش چگالی می‌باشد. با توجه به واکنش‌های ۱ و ۲ مقدار جاهای خالی اکسیژن ایجاد شده در نمونه KNNL-Mo نسبت به نمونه KNNL-Ti بیشتر می‌باشد. بنابراین به دلیل چگالی کمتر و مقدار جاهای خالی اکسیژن بیشتر نمونه‌های KNNL-Mo ضریب پیزوالکتریک کمتری خواهند داشت.

در شکل ۵ و ۶ تغییرات خواص دی‌الکتریک نمونه‌ها بر حسب دمای تف جوشی مشخص شده است. افزایش در ثابت دی‌الکتریک (شکل ۵) و کاهش در تلفات دی‌الکتریک (شکل ۶) پیزوسرامیک KNNL در حضور دوپنت‌ها مشاهده می‌شود. خواص دی‌الکتریک پیزوسرامیک‌ها وابستگی زیادی به مقدار تخلخل موجود در ریزساختار آنها دارد. کاهش مقدار تخلخل از طریق افزایش

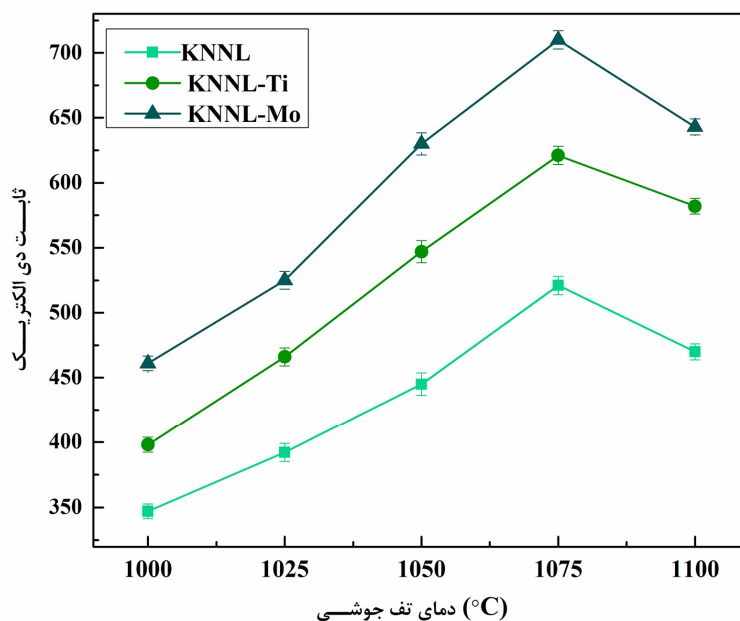


شده به وسیله اکسید منگنز [۲۶]، اکسید آنتیموان [۲۷]،
اکسید زیرکونیوم [۱۴] و گروه اکسیدها لانتانیدها [۱۲]
گزارش شده توسط دیگران محققان بهبود داشته‌اند.

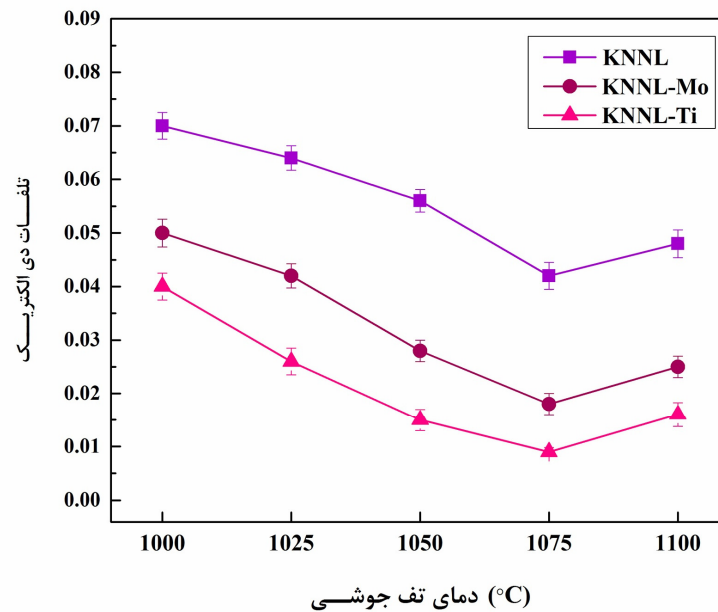
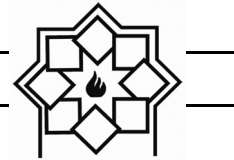
نمونه‌ها در دمای تف جوشی 1075°C خلاصه شده است.
خواص دی الکتریک نمونه‌های دوپ شده با اکسید تیتانیوم
و اکسید مولیبدن در این تحقیق نسبت به نمونه‌های دوپ



شکل ۴- تغییرات ضریب پیزوالکتریک نمونه‌ها بر حسب دمای تف جوشی.



شکل ۵- تغییرات ثابت دی الکتریک نمونه‌ها بر حسب دمای تف جوشی.



شکل ۶- تغییرات تلفات دی الکتریک نمونه‌ها بر حسب دمای تف جوشی.

شکل ۷- خواص نمونه‌ها در دمای تف جوشی ۱۰۷۵°C.

نمونه	چگالی نسبی (%)	ضریب پیزوالکتریک d_{33} (pC/N)	ثابت دی الکتریک	تلفات دی الکتریک
KNNL	۹۴/۰۴	۱۷۰	۵۲۱	۰/۰۴۲
KNNL-Ti	۹۷/۸	۱۴۲	۶۱۸	۰/۰۰۹
KNNL-Mo	۹۵/۷	۱۲۱	۷۱۰	۰/۰۱۸

خالی اکسیژن باشد. بهبود در خواص دی الکتریک، افزایش ثابت دی الکتریک و کاهش تلفات دی الکتریک، نمونه‌های KNNL-Mo و KNNL-Ti را می‌توان به چگالی بالاتر آنها نسبت داده شود.

مراجع

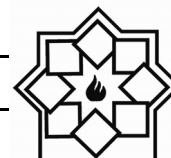
- [1] J. Fuentes, J. Portelles, A. Pérez, M. D. Durruthy-Rodríguez, C. Ostos, O. Raymond, J. Heiras, M. P. Cruz, and J. M. Siqueiros, "Structural and dielectric properties of La-and Ti-modified $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics," *Applied Physics A*, vol. 107, pp. 733-738, 2012.

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر تأثیر دوپنت‌های اکسید تیتانیوم و اکسید مولیبدن به مقدار ۱ درصد مولی بر خواص پیزوسرامیک نیوبات سدیم پتاسیم دوپ شده با لیتیم $((K_{0.5}Na_{0.5})_{0.094}Li_{0.06}NbO_3, KNNL-6)$ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شعاع یونی تیتانیوم و مولیبدن، این کاتیون‌ها در موقعیت B ساختار پروسکایت نیوبات سدیم پتاسیم قرار می‌گیرند. بهبود در چگالش و کاهش مقدار ضریب پیزوالکتریک KNNL-6 در نمونه‌های دوپ شده می‌تواند ناشی از ایجاد



- $\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ -based piezoelectric ceramics," *Journal of the European ceramic society*, vol. 34, pp. 2249-2257, 2014.
- [10] E. Shafiee, M. D. Chermahini, A. Doostmohammadi, M. R. Nilforoushan, and B. Zehipour, "Influence of sintering temperature on densification, microstructure, dielectric and ferroelectric properties of Li/Sb Co-doped KNN piezoceramics," *Ceramics International*, vol. 45, pp.22203-22206, 2019.
- [11] Y. Liu, G. Xu, J. Liu, D. Yang, and X. Chen, "Dielectric, piezoelectric properties of MnO_2 -doped $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{LiNbO}_3$ crystal grown by flux-Bridgman method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 603, pp.95-99, 2014.
- [12] Vendrell, J. E. García, E. Cerdeiras, D. A. Ochoa, F. Rubio-Marcos, J. F. Fernández, and L. Mestres, "Effect of lanthanide doping on structural, microstructural and functional properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics," *Ceramics International*, vol. 42, pp.17530-17538, 2016.
- [13] X. Chao, X. Ren, X. Zhang, Z. Peng, J. Wang, P. Liang, D. Wu, and Z. Yang, "Excellent optical transparency of potassium-sodium niobate-based lead-free relaxor ceramics induced by fine grains," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, pp.3684-3692, 2019.
- [14] X. Vendrell, J. E. García, X. Brill, D. A. Ochoa, L. Mestres, and G. Dezanneau, "Improving the functional properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ piezoceramics by acceptor doping," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, pp.125-130, 2015.
- [15] M. Barsoum and M.W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, CRC press, 2002.
- [16] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, New York, Marcel Dekker, 1995.
- [2] J. J. Zhou, L. Q. Cheng, K. Wang, Z. W. Zhang, J. F. Li, H. Liu, and J. Z. Fang, "Low-temperature sintering of $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoceramics with addition of LiF," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp.1161-1167, 2014.
- [3] J. Du, G. Z. Zang, X. J. Yi, D. F. Zhang, and Z. F. Huang, "Effects of $\text{W}_{2/3}\text{Bi}_{1/3}$ substitute on piezoelectric properties of KNN-based ceramics," *Materials Letters*, vol. 70, pp.23-25, 2012.
- [4] F. Rubio-Marcos, J. J. Romero, M. G. Navarro-Rojero, and J. F. Fernandez, "Effect of ZnO on the structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp.3045-3052, 2009.
- [5] Z. Fu, J. Yang, P. Lu, L. Zhang, H. Yao, F. Xu, and Y. Li, "Influence of secondary phase on polymorphic phase transition in Li-doped KNN lead-free ceramics," *Ceramics International*, vol. 43, pp.12893-12897, 2017.
- [6] J. J. Zhou, L. Q. Cheng, K. Wang, X. W. Zhang, J. F. Li, H. Liu, and J. Z. Fang, 2014. "The phase structure and electric properties of low-temperature sintered $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ -based piezoceramics modified by CuO ," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 2927-2931, 2014.
- [7] B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, and M. Kosec, "Alkaline-earth doping in $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ based piezoceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp.2707-2711, 2005.
- [8] Z. Geng, K. Li, D. Shi, L. Zhang, and X. Shi, "Effect of Sr and Ba-doping in optical and electrical properties of KNN based transparent ceramics," *Journal of materials science: materials in electronics*, vol. 26, pp. 6769-6775, 2015.
- [9] L. Ramajo, M. Castro, A. Del Campo, J.F. Fernandez, and F. Rubio-Marcos, "Influence of B-site compositional homogeneity on properties of $(\text{K}_{0.44}$



- additive for KNbO_3 ceramics," *Ceramics International*, vol. 34, pp.89-94, 2008.
- [26] Y. Liu, G. Xu, J. Liu, D. Yang, and X. Chen, "Dielectric, piezoelectric properties of MnO_2 -doped ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 - 0.05LiNbO_3 crystal grown by flux-Bridgman method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 603, pp. 95–99, 2014.
- [27] E. Shafiee, M. Delshad Chermahini, A. Doostmohammadi, M. R. Nilforoushan, and B. Zehipour, "Influence of sintering temperature on densification, microstructure, dielectric and ferroelectric properties of Li/Sb Co-doped KNN pizoceramics," *Ceramics International*, vol.45, pp.22203-22206, 2019.
- [17] X. Wei, Y. Cao, L. Lu, H. Yang, and X. Shen, "Synthesis and characterization of titanium doped sodium beta"-alumina," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 6222–6226, 2011.
- [18] J. Du, J. Wang, G. Zang, and X. Yi, "Phase transition behavior and piezoelectric properties of low-Li and high-Sb modified KNN based piezoceramics," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, pp.4077-4079, 2011.
- [19] H. Ahmadi moghadam, and M. Abdolghafar, "Low-temperature sintering of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead free ceramics using nano CuO sintering aid," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, pp.13161-13167, 2017.
- [20] E. M. Alkoy, and M. Papila, "Microstructural features and electrical properties of copper oxide added potassium sodium niobate ceramics," *Ceramics International*, vol. 36(6), pp.1921-1927, 2010.
- [21] Z. Hou, F. Ye, and L. Liu, "Effects of pore shape and porosity on the dielectric constant of porous β -SiAlON ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35(15), pp.4115-4120, 2015.
- [22] B. P. Kumar, H. H. Kumar, and D. K. Kharat, "Effect of porosity on dielectric properties and microstructure of porous PZT ceramics," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 127(2-3), pp.130-133, 2006.
- [23] H. I. Hsiang, F. S. Yen, and C. Y. Huang, "Effects of porosity on dielectric properties of BaTiO_3 ceramics," *Japanese journal of applied physics*, vol. 34(4R), pp.1922-1925, 1995.
- [24] R. Hayati and A. Barzegar, "Microstructure and electrical properties of lead free potassium sodium niobate piezoceramics with nano ZnO additive," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 172, pp. 121–126, 2010.
- [25] D. Makovec, I. Pribošič, and M. Drogenik, 2008. " TiO_2 as a sintering

سینتر سرد: مروری بر فرآیند جدید سینتر نانو سرامیک‌ها در دمای کمتر از ۳۰۰°C

نوع مقاله: علمی پژوهشی

هادی برزگر بفرولی*، مهدی فیض‌پور

استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده‌ی فنی و مهندسی، دانشگاه میبد، یزد

* hadi.barzegar@meybod.ac.ir

چکیده:

شاید استفاده از دو کلمه‌ی «سینتر» و «سرد» در کنار یکدیگر برای یک مهندس سرامیک یک تناقض آشکار به حساب آید چرا که در مهندسی سرامیک، فرآیند سینتر همواره با یک نوع فرآیند گرمادهی به ویژه در دماهای بالا همراه بوده است. اما اخیراً فرآیندی برای سینتر فوق دمای پایین سرامیک‌ها معرفی و توسعه یافته است که به فرآیند سینتر سرد (Cold Sintering Process (CSP)) معروف است. با کمک این فرآیند محدوددهی وسیعی از مواد سرامیکی را می‌توان تحت فشار ۵۰۰-۱۰۰ MPa و در دمای کمتر از ۳۰۰°C سینتر کرد. توسعه‌ی این تکنیک به کاهش چشمگیر زمان و دمای فرآیند سینتر کمک می‌کند. همچنین استفاده از این روش می‌تواند نویدبخش کاهش قابل توجه هزینه‌های اقتصادی، میزان مصرف انرژی و اثرات مخرب زیست محیطی ناشی از استفاده از فرآیندهای متداول سینتر سرامیک‌ها باشد. همچنین به دلیل دمای بسیار پایین سینتر، می‌توان انتظار ریزساختار و خواص ویژه‌ای از ترکیب را نیز داشت. این مقاله‌ی مروری در نظر دارد تا جدیدترین یافته‌های گزارش شده در مورد روش سینتر سرد برای ساخت نانو سرامیک‌ها را به صورت خلاصه ارائه نماید. در این مقاله تاریخچه‌ی فرآیند سینتر سرد، معرفی تجهیزات و اجزاء فرآیند، مکانیزم‌های پیشنهادی ارائه شده برای چکالاش و نیز فرصت‌ها و چالش‌های این روش مورد بررسی و بحث قرار می‌گیرد. در انتها، برخی سرامیک‌های تولید شده با استفاده از این روش به طور مختصر با شرح پارامترهای فرآیندی معرفی خواهند شد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۸ خرداد ۱۳۹۸

پذیرش: ۷ دی ۱۳۹۸

کلید واژه:

فرآیند سینتر سرد؛ محلول گذرا؛ چکالاش؛ مکانیزم؛ سرامیک‌ها

۱- مقدمه

سرامیک‌های پیشرفته بسیاری توسعه یافته‌اند اما هنوز

مباحث زیادی دیگری وجود دارد که شاید دهه‌ها باید در

مورد آن تحقیق صورت بگیرد.

به دلیل ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی خاص

مواد سرامیکی، تولید آنها به وسیله‌ی تغییر شکل پلاستیک،

تحقیقات اخیر در زمینه‌ی سرامیک‌ها منجر به سنتز و تولید

مواد جدید با ویژگی‌های کاربردی عالی و متنوعی شده است

که توانسته بسیاری از چالش‌های مورد نیاز قرن بیست و

یکم را برآورده سازد [۱-۲]. اگرچه در دهه‌های گذشته



منجر به کاهش دما و زمان سینتر شود، مسیر چالش‌های تحقیقاتی آینده در این زمینه را نشان می‌دهد.

علاوه بر مسایل مربوط به انرژی و محیط زیست، تحقیقات در زمینه سینتر نیز از جمله انگیزه‌های فنی جهت توسعه و بهبود فرآیند و تکنیک‌های سینتر بوده است. به طور مثال، توسعه‌ی کاربیدها، نیتريد‌ها و بُریدها با ویژگی‌های دیرگدازی بالا نشان داد که استفاده از کوره‌های مرسوم و روش‌های متداول سینتر، دستیابی به ویژگی‌های مورد نظر در ساخت این نوع سرامیک‌ها را بسیار سخت و در برخی موارد عملاً غیرممکن ساخته است. از طرف دیگر، استفاده از تکنیک‌های مرسوم گرمادهی موجب می‌شود برخی از مواد در حین فرآیند سینتر، دچار تغییرات فازی ناخواسته در دمای بالا شوند که از این قبیل موارد می‌توان به ترکیبات حاوی فسفات کلسیم به عنوان یک ترکیب بیوسرامیک و یا شیشه‌های مورد استفاده جهت دفع زباله‌های هسته‌ای را نام برد. از آنجا که در بسیاری از سرامیک‌ها و به ویژه در الکتروسرامیک‌ها، کنترل ریزساختار از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است، در فرآیندهای گرمادهی متداول دستیابی به چنین ریزساختارهایی از دغدغه‌های اصلی محققان است به ویژه اینکه در حین سنتز و سینتر به علت وجود برخی عناصر با فشار بخار بالا، ترکیب استوکیومتری آنها دستخوش تغییراتی خواهد شد [۴].

می‌توان دو استراتژی اساسی با هدف دستیابی به چگالش سریع‌تر در دماهای پایین را در نظر گرفت. از آنجایی که سرعت فرآیند سینتر با عکس اندازه‌ی ذرات ارتباط مستقیم دارد بنابراین اولین استراتژی می‌تواند کاهش اندازه‌ی ذرات پودر مورد استفاده در فرآیند سینتر باشد. استراتژی دوم،

ماشینکاری و ریخته‌گری بسیار دشوار و در برخی موارد عملاً غیرممکن است. بنابراین روش رایج در تولید آنها شکل‌دهی به روش پرس، ریخته‌گری دوغابی و روش‌های شکل‌دهی پلاستیک و در نهایت پخت آنها در دماهای بالا می‌باشد که در سرامیک‌ها به فرآیند سینتر معروف است [۱]. لازمی فرآیند سینتر، فعال کردن مکانیزم‌های انتقال جرم است تا با ایجاد گرده بین ذرات، سبب چگالش و رشد دانه‌ها شود.

شکل‌دهی و پخت سرامیک‌ها تا قبل از آغاز عصر مس و ذوب فلزات (۵۰۰۰-۳۰۰۰ سال قبل از میلاد) توسعه یافته بود. قدیمی‌ترین مصنوعات سرامیکی به حدود ۲۳۰۰۰ سال قبل از میلاد می‌رسد و شامل قطعات رسی پخته شده می‌باشد. برخی از شواهد باستان‌شناسی نشان می‌دهد که اولین محصولات سفالی به حدود ۱۰۰۰۰ قبل از میلاد بر می‌گردد [۲].

فرآیند سینتر، از آنجایی که معمولاً در دماهای بالا انجام می‌شود، مستلزم مصرف انرژی بالایی نیز هست و منجر به تولید گازهای مخرب گلخانه‌ای از جمله CO₂ می‌شود که منشا از بین رفتن گیاهان و طبیعت است. در سال ۲۰۰۷ م، کمیسیون انرژی اروپا، «اسناد مرجع در مورد بهترین تکنیک‌های موجود در صنعت سرامیک» را مصوب کرد که در آن میزان مصرف انرژی برای تولید سرامیک‌های مختلف را شرح داده است [۳]. از اینرو تحقیقات در مورد فناوری‌های تولید دوستدار محیط زیست هدفی چالش برانگیز برای صنعت قرن بیست و یکم است. بنابراین کاهش هزینه‌های انرژی مرتبط با فرآیند سینتر مواد سرامیکی و به تبع آن توسعه‌ی روش‌های فرآیندی جدید که



جهت این نامگذاری را انجام دادند که در فرآیند پیشنهادی آنها سرامیک‌ها و فلزات در فشار بسیار بالا (در حد گیگا پاسکال) و دمای نسبتاً پایین مترکم می‌شدند. در سال ۱۹۸۶ م. مفهوم پرس گرم- هیدروترمال ارائه شد که این روش مبتنی بر ترکیب دو روش پرس گرم و فرآیند هیدروترمال بود. با استفاده از این روش سرامیک‌هایی با دانسیته‌ی نسبی حدود ۹۰٪ ساخته شد. برای مثال قطعات آلفا - کوارتز نانومتری با استفاده از ماده‌ی سیلیکا ژل به طور موفقیت‌آمیزی در دمای پایین تهیه شد [۳۱]. در سال ۲۰۱۶ م. گروه تحقیقاتی Randall در دانشگاه ایالتی پنسیلوانیا با الهام از پژوهش‌های قبلی، نوع جدیدی از فرآیند سینتر سرد برای سرامیک‌ها ارائه کرد [۱۹]. در این فرآیند از طریق اضافه کردن حلال گذرا به پودر و اعمال دما ($25-300^{\circ}\text{C}$) و فشار ($100-500\text{ MPa}$) انتقال جرم صورت گرفته و فرآیند سینتر در قطعه اتفاق می‌افتد.

۳- مراحل فرآیند سینتر سرد

همانطور که در شکل‌های ۱ و ۲ مشاهده می‌شود فرآیند سینتر سرد را می‌توان در مقیاس‌های میکرو و ماکرو شرح داد. با توجه به شکل ۱، در ابتدا حلال گذرا در فصل مشترک بین ذرات قرار می‌گیرد به طوری که سطح همه‌ی ذرات توسط این حلال تر می‌شود. سپس پودر با اعمال فشار مترکم می‌شود. در اینجا حلال به عنوان روان کننده، فرآیند مترکم شدن را تسهیل می‌کند. در نهایت، تحت تأثیر فشار و گرمای اعمالی، لبه‌های تیز ذرات توسط حلال حل می‌شود و در تخلخل‌ها یا فضاهای خالی بین ذرات رسوب می‌کند. در نهایت پس از حذف کامل محلول، سینتر قطعه به اتمام می‌رسد [۳۲].

استفاده از کمک سینتر است که چگالش را از طریق تشکیل فاز مذاب و اصلاح شیمی عیوب بهبود می‌دهد. از منظر فنی نیز چگالش را می‌توان با تغییر سرعت گرمایش [۵]، اعمال نیروی خارجی، میدان مغناطیسی یا جریان و میدان الکتریکی تسریع کرد [۶-۱]. با توجه به مباحث خاص مطرح شده در زمینه‌ی تکنیک‌های جدید سینتر از ابتدای قرن بیست و یکم تا کنون تلاش‌های زیادی در این زمینه صورت گرفته است و روش‌های جدید سینتر شامل Spark [۷-۱۰] Microwave Sintering (MS) و Plasma Sintering (SPS) [۱۱-۱۵] Flash Sintering (FS) [۱۶-۱۸] گسترش پیدا کرده‌اند. از سال ۲۰۱۶، فرآیند سینتر جدیدی با عنوان سینتر سرد (Cold Sintering) توسعه پیدا کرده است و به ویژه در یک سال گذشته به شدت مورد توجه و برای تعداد قابل توجهی از ترکیبات سرامیکی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۹-۲۹].

در این مقاله، مرور کلی از فرآیند سینتر سرد ارائه شده است تا محدودیت‌ها و پتانسیل‌های کاربرد صنعتی این روش مشخص شود. برای اینکه این مقاله مورد استفاده کسانی که با این روش آشنا نیستند نیز قرار بگیرد، در ابتدا تاریخچه‌ای از این فرآیند آورده شده است. در ادامه، مراحل فرآیند سینتر سرد و پارامترهای تأثیرگذار در این روش به تفصیل شرح داده شده و مکانیزم‌های چگالش مورد بحث قرار می‌گیرد. در انتها، برخی تلاش‌های صورت گرفته در این زمینه نیز ارائه خواهد شد.

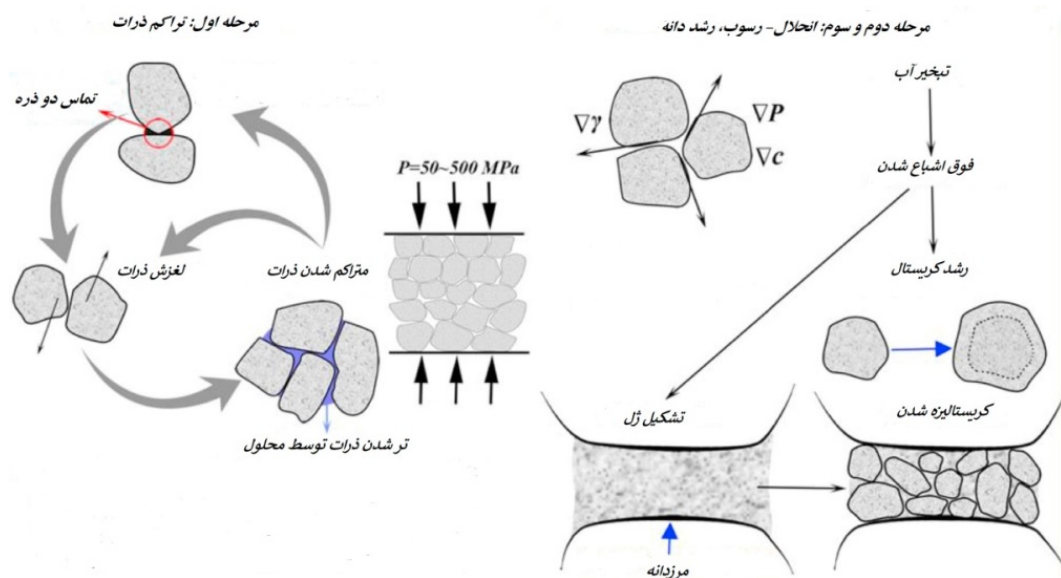
۲- تاریخچه‌ی فرآیند سینتر سرد

اصطلاح سینتر سرد برای اولین بار در سال ۱۹۷۸ م. توسط گروه تحقیقاتی Gutmanas معرفی شد [۳۰]. آنها از این

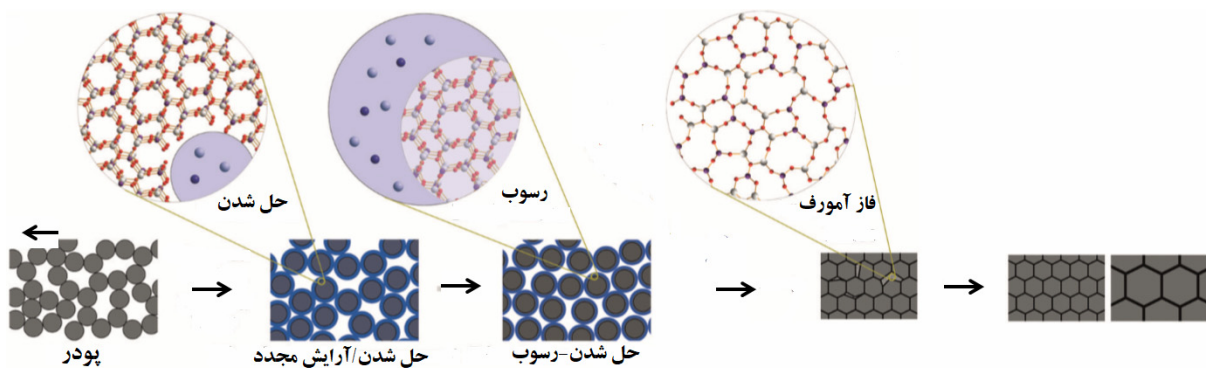


نواحی دور از تماس دو ذره یعنی در تخلخل‌ها یا فضاهای خالی بین ذرات رسوب می‌کنند. در نهایت، ممکن است پس از پایان سینتر در نواحی مرزدانه فاز آمورف تشکیل شود که منجر به جلوگیری از نفوذ یا حرکت مرزدانه می‌شود. این امر سبب محدود شدن رشد دانه می‌شود. از این رو با توجه به این مکانیزم امکان ساخت قطعات سرامیکی نانوساختار فراهم می‌شود [۲۱].

با توجه به مشاهدات ریزساختاری، مراحل تغییرات ریزساختاری (میکرو) را می‌توان مطابق شکل ۲ نشان داد. در مرحله اول پس از تر شدن سطح ذرات توسط محلول گذرا، انحلال و آرایش مجدد آنها در سطح کریستال‌ها اتفاق می‌افتد. در مرحله ی بعد فرآیند انحلال- رسوب در اثر فوق اشباع شدن محلول اتفاق می‌افتد. در این مرحله یون‌ها یا اتم‌ها از طریق فاز مایع نفوذ می‌کنند و روی ذرات در



شکل ۱- مراحل فرآیند سینتر سرد در مقیاس ماکرو [۳۲].



شکل ۲- مکانیزم فرآیند سینتر سرد در مقیاس میکرو [۲۱].



۴- پارامترهای موثر بر فرآیند سینتر سرد پارامترهای موثر بر فرآیند سینتر سرد

شده‌ای از ترکیب مورد نظر تهیه گردد و به عنوان محلول گذرا مورد استفاده قرار گیرد تا فرآیند آرایش مجدد ذرات، رشد و چگالش بتواند اتفاق بیافتد.

۳- برای موادی که قابلیت حل شدن در آب یا سایر حلال‌های گذرا را ندارند، ایجاد محلولی حاوی اجزاء شیمیایی ماده‌ی اولیه، مشابه شرایط دوم، پیشنهاد می‌شود.

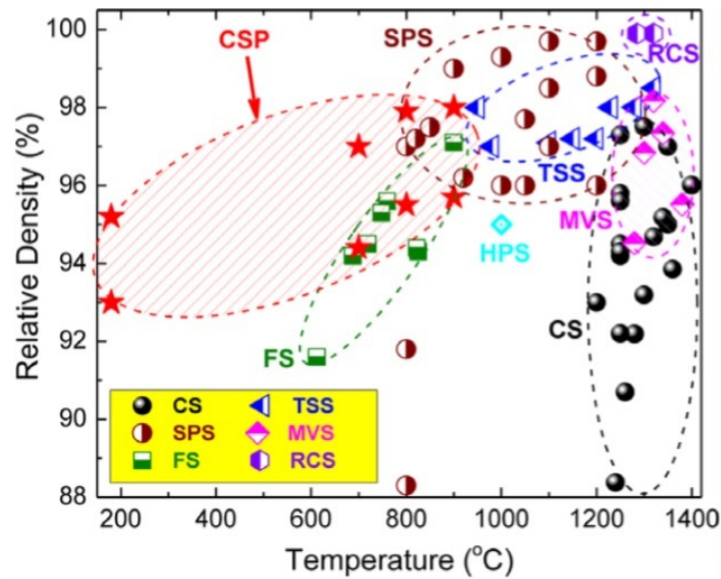
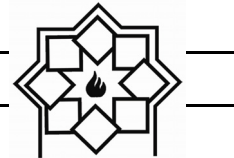
در مقایسه با فرآیندهای سینتر متداول، سینتر سرد در محدوده‌ی دمایی نسبتاً پایینی اتفاق می‌افتد. برای درک این مطلب، همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، برای ترکیب $BaTiO_3$ ، دمای مورد نیاز برای سینتر سرد تنها $120^\circ C$ است و نمونه‌ها در ادامه برای دستیابی به ریزساختار و خواص بهینه در دمای نه چندان بالای $900^\circ C$ به مدت دو ساعت عملیات حرارتی شده‌اند. با این حال، حتی با احتساب دمای مورد نیاز برای انجام عملیات حرارتی، دمای سینتر نمونه‌ها در سایر روش‌های سینتر در مواردی تا $300^\circ C$ بالاتر از این دما می‌باشد [۳۷].

از آنجایی که با استفاده از تکنیک سینتر سرد می‌توان به سرامیک‌هایی با دانسیته بالا در دماهای سینتر پایین دست یافت، این مسأله به وضوح نشان می‌دهد مسیری که برای کاهش انرژی آزاد گیبس در فرآیند سینتر سرد طی می‌شود باید مسیری کوتاه‌تر، ساده‌تر و با پیچیدگی‌های کمتر نسبت به سایر مسیرهای طی‌شده در دیگر فرآیندهای سینتر متداول باشد. همانطور که به صورت شماتیک و در شکل ۴ نیز آورده شده است، کاهش انرژی آزاد گیبس در روش سینتر سرد به علت تبدیل سد انرژی سینتر متداول به سدهای انرژی کوچک‌تر، راحت‌تر انجام می‌گیرد [۳۲].

چندین عامل فیزیکی و شیمیایی از قبیل مواد اولیه، حلال و پارامترهای فیزیکی از قبیل دما، فشار و زمان بر روی نتیجه‌ی نهایی در فرآیند سینتر سرد تاثیرگذار است. مهمترین مرحله در این فرآیند انتخاب مناسب سیستم محلول است که بتواند محیطی برای واکنش‌های شیمیایی ایجاد کند [۳۶-۳۳]. با توجه به ماهیت انحلال مواد اولیه سه شرایط متفاوت به صورت تجربی به دست آمده است [۳۸-۳۷]:

۱- اگر مواد اولیه جهت سینتر سرد دارای حلالیت کامل یا جزئی در آب باشند (مانند $NaCl$ ، NaF ، K_2CO_3 و KH_2PO_4 و ...)، فرآیند نسبتاً ساده است و از آب می‌توان به عنوان حلال گذرا استفاده نمود. در این حالت، ابتدا سطح پودرها و گوشه‌های ذرات توسط آب حل می‌شود. انحلال بیشتر این ذرات در آب باعث می‌شود تا محلول از آنها غنی‌تر گردد. این ذرات در نهایت و پس از فوق اشباع شدن محلول، در فضاهای خالی مابین ذرات رسوب می‌کنند و بدین گونه فرآیند سینتر عملاً آغاز می‌شود و ادامه می‌یابد.

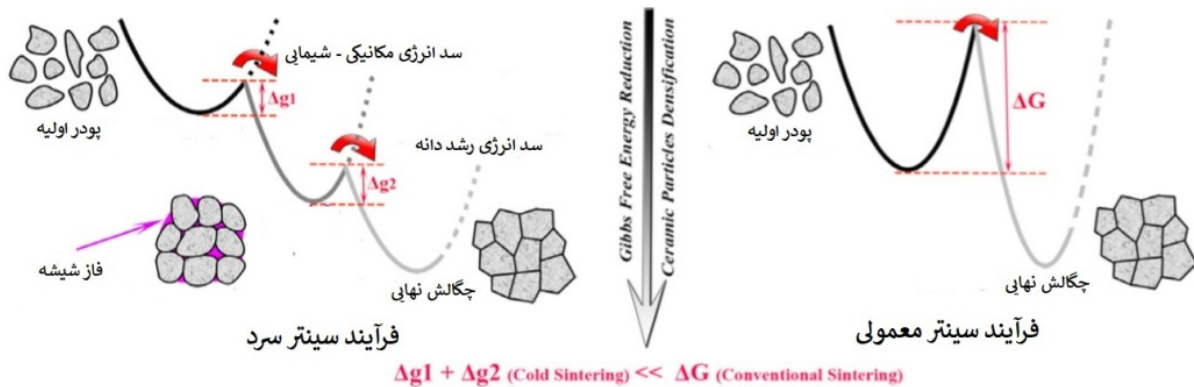
۲- در شرایطی که فرآیند سینتر سرد برای موادی اعمال شود که دارای حلالیت بسیار کمی در آب هستند از قبیل ترکیباتی با ساختار پروسکایت و اسپینل و به ویژه زمانی که اندازه‌ی ذرات پودر اولیه میکرونی باشد، فرآیند حلالیت و رسوبدهی بسیار محدود خواهد بود و عملاً چگالش و رشد دانه‌ای رخ نخواهد داد. پیشنهاد شده تا برای حل این مسأله، محلول استوکیومتری و اشباع



شکل ۳- دانسیته نسبی $BaTiO_3$ تهیه شده با استفاده از روش سینتر سرد در مقایسه با روش های دیگر؛

MVS: Microwave sintering, SPS: Spark Plasma Sintering, TSS: Two Step Sintering, CS: Conventional Sintering

RCS: Rate Controlled Sintering, FS: Flash Sintering, sintering [۳۷].



شکل ۴- تغییرات انرژی آزاد گیبس در طول فرآیند سینتر سرد [۳۲].

از مقایسه سد انرژی سینتر و تغییر انرژی آزاد گیبس در روش سینتر سرد با سایر روش های سینتر می توان پی برد که فرآیند کاهش انرژی آزاد گیبس در روش سینتر سرد نه در یک مرحله بلکه به صورت پله کانی و در چند مرحله صورت می گیرد. بنابراین، سد انرژی در هر مرحله مقدار آن چنان زیادی نخواهد بود که برای غلبه بر آن لزوماً به

به بیان ساده تر، سد انرژی لازم برای سینتر که همواره و در تمام روش های سینتر قطعات سرامیکی وجود دارد، در روش سینتر سرد به چند سد انرژی کوچک تر تبدیل می شود. در نتیجه، برای عبور از این سدهای انرژی به انرژی کمتری نیاز است که سبب می شود بتوان قطعات سرامیکی را در دماهای پایین تر نسبت به دمای مورد نیاز در سایر روش ها سینتر کرد.



خود، مکانیزم نسبتاً کاملتری را نسبت به سایر محققین ارائه کرده است. این مکانیزم به صورت شماتیک در شکل ۵ نمایش داده شده است. بر اساس این مکانیزم، مرحله ی اول مرحله متراکم شدن یعنی فشرده شدن پودر و محلول گذرا می باشد. این مرحله مشابه با فرآیندی است که در پرس تک محوره نیز اتفاق می افتد. همانطور که در شماتیک مکانیزم پیشنهادی نیز نمایش داده شده است، این مرحله شامل آرایش مجدد ذرات، لغزش پودرها روی یکدیگر به کمک محلول گذرا و خزش مرزدانه ای می باشد. علاوه بر این، در این مرحله گوشه های تیز ذرات نیز با کمک فشار و گرادیان دمایی ایجاد شده حل می شود. در عین حال حلال محلول اضافی نمونه ی پرس شده به علت آب بند نبودن کامل قالب تبخیر می شود و از سیستم خارج می شود. در ادامه و با تبخیر حلال، فاز مایع به حالت فوق اشباع درآمده و فرآیند رسوب آغاز می شود. در همین مرحله، انتقال جرم تحت تأثیر گرادیان های فشار و انحناء در مرزدانه ها افزایش می یابد. سرانجام پس از تبخیر کامل مایع، کریستال ها در سطح ذرات و نیز در مرزدانه ها شروع به جوانه زنی می کنند.

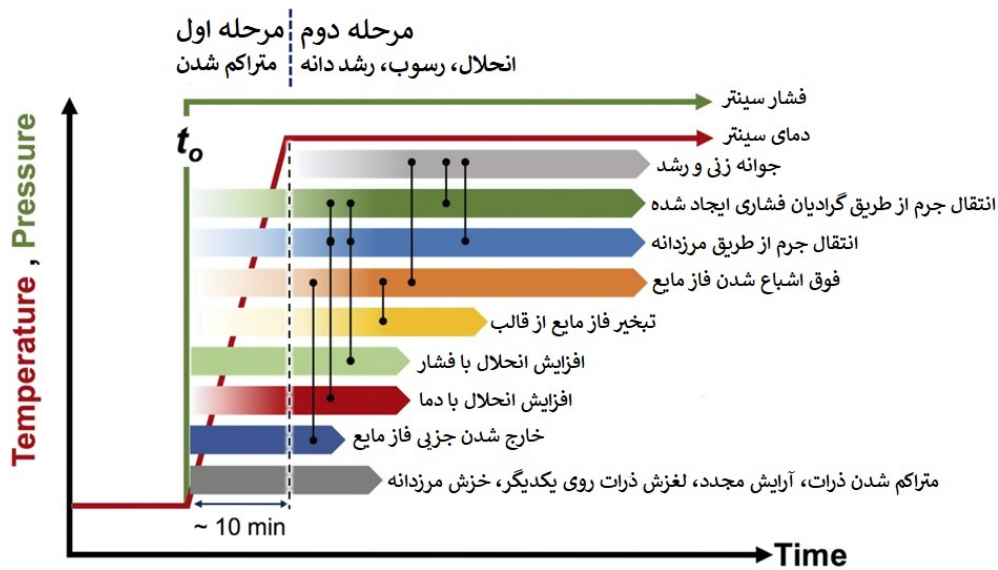
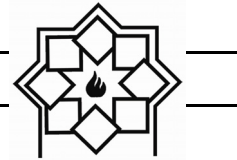
مکانیزم پیشنهادی توسط Randall با کار تحقیقاتی Sebastian و همکارانش برجسته شد و مورد تأیید قرار گرفت [۳۹]. آنها نشان دادند که برای کامپوزیت Al_2O_3 -NaCl به علت ماهیت هیدروکسیلی NaCl می توان به دانسیته نسبتی ۹۶٪ رسید. همچنین مشاهده شد که ترکیبات بین فازی نیز مطابق با پیش بینی مکانیزم ایجاد شده است.

دماهای بالا نیاز باشد؛ بلکه به راحتی می توان با کمک اثرات مکانیکی - شیمیایی و واکنش هایی مشابه با آن چه در فرآیند هیدروترمال رخ می دهد، در دماهای پایین بر این سدهای انرژی کوچک غلبه کرد.

در واقع، انرژی آزاد گپس در فرآیند سینتر سرد به دلیل ترکیب دو پدیده ی لغزش ذرات روی یکدیگر به کمک محلول گذرا و سینتر ذرات که شامل ایجاد گلوئی و جوش خوردن ذرات با یکدیگر و در نهایت چگالش قطعه می شود، کاهش می یابد. پایه و اساس روش سینتر سرد همان روش سنتز پودر به روش هیدروترمال است. در فرآیند سنتز هیدروترمال، به علت وجود فشار بالا در محفظه، فرآیند نفوذ در دماهای پایین رخ می دهد و ترکیب مورد نظر سنتز می شود. در فرآیند سینتر سرد نیز به توجه به اعمال فشار بالا، مکانیزمی مشابه با مکانیزم سنتز ذرات به روش هیدروترمال اتفاق می افتد با این تفاوت که در اینجا فشار اعمالی بیشتر بر روی میزان انحلال، سرعت فوق اشباع شدن و میزان رسوب دهی تأثیر گذار است.

۵- مکانیزم های پیشنهادی برای فرآیند سینتر سرد

در حال حاضر، استفاده از فرآیند سینتر سرد برای چندین ماده سرامیکی و پلیمری گزارش شده است. با این حال تاکنون مکانیزم اثبات شده ای برای این فرآیند ارائه نشده است. در ادامه مروری بر مکانیزم های پیشنهادی توسط محققان مختلف خواهیم داشت. گروه تحقیقاتی Randall [۳۶]، بر اساس یافته های قبلی



شکل ۵- تصویر شماتیکی از مکانیزم‌های موجود در فرآیند سینتر سرد [۳۶].

بوده است. از طرفی، در فشارهای اعمالی بالا در محدوده ی ۲۰۰-۳۰۰ MPa، آنها تغییر شکل مکانیکی را فاکتور مؤثر در مترکم شدن پودرهای NaCl می‌دانند. به علت سختی پایین کریستال‌های NaCl، ذرات می‌توانند در فشارهای اعمالی بالا به راحتی آرایش مجدد پیدا کرده و تغییر شکل دهند. بنابراین، به عنوان یک مکانیزم جدید که به ویژه در فشارهای بالا می‌تواند در سینتر سرد فعال شود، افزایش دانسیتهٔ سرامیک NaCl را می‌توان به توانایی تغییر شکل پلاستیک آن در حین فرآیند سینتر سرد مرتبط دانست.

اگرچه فرآیند سینتر سرد بر روی تعدادی از مواد سرامیکی آزمایش شده است اما این روش هنوز در مراحل اولیه ی تحقیق و بررسی قرار دارد. بنابراین هنوز نمی‌توان مکانیزم قطعی برای این روش ارائه کرد. انتظار می‌رود با افزایش تحقیقات و دستیابی به یافته‌های بیشتر این امر محقق شود.

اخیراً Guillon و همکارانش مشاهده کردند که در فرآیند سینتر سرد ZnO، مکانیزم حلالیت - رسوب پیشنهادی توسط گروه Randall برای فرآیند چگالش کافی نیست و مکانیزم سینتر در این نوع سرامیک‌ها متفاوت است [۴۰]. آنها مکانیزم پیشنهادی خود را به این صورت ارائه دادند: به علت نفوذ یون‌های H^+ و OH^- در کریستال ZnO، غلظت بالایی از عیوب در مرزدانه‌ها پدید می‌آید. بنابراین، عیوب ایجاد شده مسیرهای نفوذ زیادی را برای تسهیل انتقال جرم در دماهای پایین ایجاد می‌کنند.

Chen و همکارانش با مقایسه ی رفتار مکانیکی نمونه ی NaCl تهیه شده توسط روش سینتر سرد و روش پرس معمولی فرضیه ی جدیدی را برای مکانیزم فرآیند سینتر سرد ارائه نمودند [۴۱]. آنها مشاهده نمودند که در فشارهای اعمالی پایین، دانسیته ی نمونه ی تهیه شده با استفاده از پرس سرد به دلیل تأثیر فرآیند انحلال-رسوب، بالاتر از دانسیتهٔ نمونهٔ تهیه شده با روش پرس معمولی



۶- مروری بر سرامیک‌های تهیه شده به روش سینتر سرد

تاکنون تعداد زیادی از ترکیبات سرامیکی جهت کاربردهای مختلف با استفاده از روش سینتر سرد تهیه شده‌اند. در بیشتر پژوهش‌های انجام‌شده، فشار، دما و زمان فرآیند به ترتیب در محدوده‌ی ۱۰۰-۵۰۰ MPa، ۳۰۰-۶۰۰°C و ۱۵-۶۰ دقیقه گزارش شده است. در جدول ۱ نمونه‌ای از سرامیک‌هایی که با استفاده از روش سینتر سرد تهیه شده‌اند

به همراه کاربردهای مختلف آنها آورده شده است.

۷- مزایا و معایب روش سینتر سرد

با توجه به تحقیقاتی که تاکنون انجام شده است، مزایا و معایب روش سینتر سرد در جدول ۲ جمع‌بندی شده است. نباید از نظر دور داشت که گسترش این روش جهت استفاده در کاربردهای صنعتی، مستلزم تقویت مزایای آن و بر طرف کردن یا کاهش معایب آن در آینده خواهد بود.

جدول ۱- معرفی سرامیک‌های تهیه شده با روش سینتر سرد به همراه کاربردهای مختلف آنها

مرجع	کاربرد	زمان (min)	فشار (MPa)	دما (°C)	ترکیب
۴۲	فوتوولتائیک	-	۲۵۰-۵۰۰	۱۵۰	TiO ₂ (Anatase)
۴۳	پیزوالکتریک	۱۵-۷۵	۲۵۰-۵۵۰	۱۸۰	Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃
۴۴	نیمه‌هادی	۴۵	۳۵۰	۷۰-۲۶۵	SnO ₂
۴۵	سنسور	۴۵	-	۱۴۰	V ₂ O ₅ -PEDoT:PSS
۴۶	الکترولیت-پیل سوختی	۶۰	۳۰۰	۱۲۰-۲۰۰	CsH ₂ PO ₄
۴۷	بایومترال	۱۰	۵۰۰	۲۰۰	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)
۴۸	مایکروویو دی الکتریک	۶۰	۳۰۰	۱۸۰	Li ₂ Mg ₃ TiO ₆
۴۹	سلول خورشیدی	۶۰	۳۵۰	۲۵۰	ZnO
۵۰	تارگت	۱۰	۱۰۰-۳۵۰	۲۵-۱۸۰	InGaZnO ₄
۵۱	کاتد-باتری	۱۰	۲۴۰	۱۸۰	LiFePO ₄

جدول ۲- مزایا و معایب استفاده از روش سینتر سرد

مزایا	معایب
دمای سینتر بسیار پایین (۷۰۰-۱۰۰°C) و زمان سینتر کوتاه	امکان ایجاد فازهای آمورف و غیر کریستالی در مرزخانه
امکان تولید کامپوزیت‌های پلیمر-سرامیک	محدودیت در حلالیت ذرات
امکان تولید مواد با عناصر فرآر و دارای استحاله‌های فازی	باقی ماندن تخلخل در قطعه در صورت استفاده از ذرات درشت
تولید مواد نانو ساختار	سرعت انحلال متفاوت برای مواد مختلف
تجهیزات نسبتاً ساده و امکان صنعتی کردن سیستم	تغییر یون‌های سطح ذرات به دلیل حل شدن و رسوب کردن



۸- نتیجه گیری

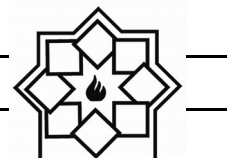
روش سینتر سرد روشی بسیار جدید، ساده، دوستدار محیط زیست و کم هزینه برای تولید انواع سرامیک‌ها در زیر دمای 300°C می‌باشد. با طراحی و مهندسی صحیح فرآیند و انتخاب محلول گذرای مناسب، تمام سرامیک‌ها را می‌توان با استفاده از این روش ساخت. اگرچه تاکنون مکانیزم مشخصی برای چگالش در این روش ارائه نشده اما مکانیزم‌های پیشنهادی غالب جهت انتقال جرم که منجر به چگالش می‌شود ترکیبی از مکانیزم‌های موجود در سینتر فاز مایع، پرس گرم و سنتز پودر به روش هیدروترمال می‌باشد. تاکنون نزدیک به پنجاه ترکیب تک فازی، دو فازی و چند فازی با کاربردهای گوناگونی از قبیل مکانیکی، الکتریکی، حرارتی و شیمایی با استفاده از روش پرس سرد تولید شده است. گرچه بسیاری از جنبه‌های تکنیکی و فنی این روش هنوز شفاف بیان نشده اما توسعه و کاربردی شدن آن منجر به کاهش مصرف انرژی، امکان ساخت قطعات با اندازه دقیق، تولید مدارهای مجتمع الکتریکی و طراحی کامپوزیت‌های سرامیک-پلیمری در دماهای نزدیک به دمای اتاق خواهد شد.

مراجع

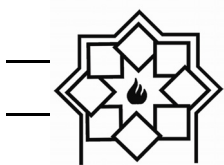
- European Ceramic Society, Vol. 39, pp. 115-143, 2019.
- [5] H. H. Zhang, Y. L. Xu, B. Wang, X. Zhang, J. F. Yang, K. Niihara, "Effects of heating rate on the microstructure and mechanical properties of rapid vacuum sintered translucent alumina", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 12499-12503, 2015.
- [6] S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza, "Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008", *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 10, pp. 53001, 2009.
- [7] Morteza Oghbaei, Omid Mirzaee, "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 494, pp. 175-189, 2010.
- [8] M. Feizpour, H. Barzegar Bafrooei, R. Hayati, T. Ebadzadeh, "Microwave-assisted synthesis and sintering of potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 871-877, 2014.
- [9] H. Barzegar Bafrooei, E. Taheri Nassaj, C. F. Hu, Q. Huang, T. Ebadzadeh, "Microwave sintering of nanopowder ZnNb_2O_6 : Densification, microstructure and microwave dielectric properties", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 454, pp. 35-41, 2014.
- [10] M. Maleki Shahraki, P. Mahmoudi, M. Abdollahi, T. Ebadzadeh, "Fine-grained SnO_2 varistors prepared by microwave sintering for ultra-high voltage applications", *Materials Letters*, Vol. 230, pp. 9-11, 2018.
- [11] O. Guillon, C. Elsässer, O. Gutfleisch, J. Janek, S. Korte-Kerzel, D Raabe, C.A. Volkert, "Manipulation of matter by electric and magnetic fields: Toward novel synthesis and processing routes of inorganic materials", *Materials Today*, Vol. 21, pp. 527-536, 2018.
- [12] M. Karimi-Jafari, K. Kowal, E. Ul-Haq, S. A. M. Tofail, *Comprehensive*
- [1] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, Marcel Dekker, New York, USA, 1996.
- [2] C. B. Carter, M. G. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*, 2007.
- [3] European Commission, "Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry", pp. 210-211, 2007.
- [4] M. Biesuz, V. M. Sglavo, "Flash sintering of ceramics", *Journal of the*



- Lanagan, E. R. Kupp, G. L. Messing, C.A. Randall, "Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 55, pp. 11457-11461, 2016.
- [22] W. B. Hong, L. Li, H. Yan, X.M. Chen, "Cold sintering and microwave dielectric properties of dense HBO₂□II ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 102, pp. 5934-5940, <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/toc/15512916/0/ja2019>.
- [23] L. Li, W. B. Hong, X. J. Yan, X. M. Chen, "Preparation and microwave dielectric properties of B₂O₃ bulk", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 16, pp. 2047-2052, 2019.
- [24] L. Li, W. B. Hong, Sh. Yang, H. Yan, X.M. Chen, " Effects of water content during cold sintering process of NaCl ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 787, pp. 352-357, 2019.
- [25] S. S. Faouri, A. Mostaed, J. S. Dean, D. Wang, D. C. Sinclair, Sh. Zhang, W.G. Whittow, Y. Vardaxoglou, I.M. Reaney, "High quality factor cold sintered Li₂MoO₄BaFe₁₂O₁₉ composites for microwave applications", *Acta Materialia*, Vol. 166, pp. 202-207, 2019.
- [26] S. Venkatesan, M. Hassan, H. J. Ryu, "Adsorption and immobilization of radioactive ionic-corrosion-products using magnetic hydroxyapatite and cold-sintering for nuclear waste management applications", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 514, pp. 40-49, 2019.
- [27] T. Charoonsuk, U. Sukkha, T. Kolodiazhnyi, N. Vittayakorn, "Enhancing the densification of ceria ceramic at low temperature via the cold sintering assisted two-step sintering process", *Ceramics International*, Vol. 44, pp. s54-s57, 2018.
- [28] H. Leng, J. Huang, J. Nie, J. Luo, "Cold sintering and ionic conductivities of Materials Finishing, Spark Plasma Sintering of Lead-Free Ferroelectric Ceramic Layers, Elsevier, 2017.
- [13] R. Kali, A. Mukhopadhyay, "Spark plasma sintered/synthesized dense and nanostructured materials for solid-state Li-ion batteries: Overview and perspective", *Journal of Power Sources*, Vol. 247, pp. 920-931, 2014.
- [14] B. Raju, G. B. Basu, *Spark Plasma Sintering of Nanoceramic Composites, Comprehensive Hard Materials*, Elsevier, 2017.
- [15] L. Wang, J. Zhang, W. Jiang, "Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 39, pp. 103-112, 2013.
- [16] Jian Luo, "The scientific questions and technological opportunities of flash sintering: From a case study of ZnO to other ceramics", *Scripta Materialia*, Vol. 146, pp. 260-266, 2018.
- [17] M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon, Th. Saunders, M.J. Reece, "Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling", *Advances in applied ceramics*, Vol.116, pp.24-60, 2017.
- [18] M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj, "Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850 °C", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 93, pp. 3556-3559, 2010.
- [19] H. Guo, J. Guo, A. Baker, C. A. Randall, "Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low-Temperature Ceramic Sintering", *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 8, pp. 20909-20915, 2016.
- [20] J. Guo, S. S. Berbano, H. Guo, A. L. Baker, M. T. Lanagan, C. A. Randall, "Cold Sintering Process of Composites: Bridging the Processing Temperature Gap of Ceramic and Polymer Materials", *Advanced Functional Materials*, Vol. 26, pp. 7115-7121, 2016.
- [21] J. Guo, H. Guo, A. L. Baker, M. T.



- Nanotechnology and the Cold Sintering Process", ACS Nano, Vol. 10, pp. 10606-10614, 2016.
- [38] H. Guo, T. J. M. Bayer, J. Guo, A. Baker, C.A. Randall, "Cold sintering process for 8 mol%Y₂O₃-stabilized ZrO₂ ceramics", Journal of European Ceramic Society, Vol. 37, pp. 2303-2308, 2017.
- [39] I. J. Induja, M. T. Sebastian, "Microwave dielectric properties of cold sintered Al₂O₃-NaCl composite", Materials Letters, Vol. 211, pp. 55-57, 2018.
- [40] J. Gonzalez-Julian, K. Neuhaus, M. Bernemann, J. Pereira da Silva, A. Laptev, M. Bram, O. Guillon, "Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250 °C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy", Vol. 144, pp. 116-128, 2018.
- [41] Y. Liu, Q. Sun, D. Wang, K. Adair, J. Liang, X. Sun, "Development of the cold sintering process and its application in solid-state lithium batteries", Journal of Power Sources, , Vol. 393, pp.193-203, 2018.
- [42] V. Medri, F. Servadei, R. Bondoni, A.N. Murri, A. Vaccari, E. Landi, "Nano-to-macroporous TiO₂ (anatase) by cold sintering process", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 39, pp. 2453-2462, 2019.
- [43] H. Q. Huang, J. Tang, J. Liu, "Preparation of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics by hydrothermal-assisted cold sintering", Ceramics International, Vol. 45, pp. 6753-6758, 2019.
- [44] S. H. Bang, Th. Herisson, D. Beauvoir, C. A. Randall, "Densification of thermodynamically unstable tin monoxide using cold sintering process", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 39, pp. 1230-1236, 2019.
- [45] Y. Zhao, S. S. Berbano, L. Gao, K. Wang, J. Guo, K. Tsuji, J. Wang, C.A. Randall, "Cold-sintered V₂O₅-PEDOT:PSS nanocomposites for negative temperature coefficient Na_{3.256}Mg_{0.128}Zr_{1.872}Si₂PO₁₂ solid electrolytes", Journal of Power Sources, Vol. 391, pp. 170-179, 2018.
- [29] H. Guo, T. J. M. Bayer, J. Guo, A. Baker, C.A. Randall, "Current progress and perspectives of applying cold sintering process to ZrO₂-based ceramics", Scripta Materialia, Vol. 136, pp.141-148, 2017.
- [30] E. Gutmanas, A. Rabinkin, M. Roitberg, "Cold sintering under high pressure", Scripta Metallurgica, Vol. 13, pp. 11-15, 1979.
- [31] N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka, S. Kanahara, "A hydrothermal hot-pressing method: Apparatus and application", Journal of Materials Science letters, Vol. 5, pp. 355-356, 1986.
- [32] H. Guo, A. Baker, J. Guo, C. A. Randall, D. Johnson, " Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low - Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 99, pp. 3489-3507, 2016.
- [33] H. Guo, J. Guo, A. Baker, C. A. Randall, "Cold sintering process for ZrO₂-based ceramics: significantly enhanced densification evolution in yttria-doped ZrO₂", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 100, pp. 491-495, 2017.
- [34] J. Guo, A. L. Baker, H. Guo, M. Lanagan, C. A. Randall, "Cold sintering process: A new era for ceramic packaging and microwave device development", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 100, pp. 669-677, 2017.
- [35] J.-P. Maria, X. Kang, R. D. Floyd, E. C. Dickey, H. Guo, J. Guo, A. Baker, S. Funihashi, C.A. Randall, "Cold sintering: Current status and prospects", Journal of Materials Research, Vol. 32, pp. 3205-3218, 2017.
- [36] C. A. Randall, J. Guo, A. Baker, M. Lanagan, H. Guo, in, Google Patents, 2017. Google Scholar.
- [37] H. Guo, A. Baker, J. Guo, C. A. Randall, "Protocol for Ultralow-Temperature Ceramic Sintering: An Integration of



- materials", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 39, pp. 1257-1262, 2019.
- [46] H. Nakaya, M. Iwasaki, Th. H. Beauvoir, C. A. Randall, "Applying cold sintering process to a proton electrolyte material: CsH_2PO_4 ", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 39, pp. 396-401, 2019.
- [47] M. Hassan, H. J. Ryu, "Cold sintering and durability of iodate-substituted calcium hydroxyapatite (IO-HAp) for the immobilization of radioiodine", Journal of Nuclear Materials, Vol. 514, pp.84-89, 2019.
- [48] Y. Liu, P. Liu, Ch. Hu, "Low-temperature preparation and microwave dielectric properties of cold sintered $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$ nanocrystalline ceramics", Ceramics International, Vol. 44, pp. 21047-21052, 2018.
- [49] Y. Jing, N. Luo, Sh. Wu, K. Han, X. Wang, L. Miao, Y. Wei, "Remarkably improved electrical conductivity of ZnO ceramics by cold sintering and post-heat-treatment", Ceramics International, Vol. 44, pp. 20570-20574, 2018.
- [50] J.-A. Liu, C.-H. Jing-Jing, Sh.J.Ming, W.R. Feng, G. Yu, Sh. Shi, "Preparation of high-density InGaZnO_4 target by the assistance of cold sintering", Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 84, pp. 17-23, 2018.
- [51] J.-H. Seo, K. Verlinde, J. Guo, D.S. BabaHeidary, R. Rajagopalan, Th.E. Mallouk, C.A. Randall, "Cold sintering approach to fabrication of high rate performance binderless LiFePO_4 cathode with high volumetric capacity", Scripta Materialia, Vol. 146, pp. 267-271, 2018.

پوشش اسپینل مس و منگنز روی فولاد زنگ‌نزن فریتی به منظور کاربرد در پیل سوختی اکسید جامد

نوع مقاله: علمی پژوهشی

آرین نوروزی، منصور سلطانیه*، سعید رستگاری

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* Mansour_soltanieh@just.ac.ir

چکیده:

نیاز بشر به انرژی پاک سبب توسعه روش‌های نو همچون پیل‌های سوختی اکسید جامد برای تولید انرژی شده است. امروزه فولادهای زنگ‌نزن فریتی به عنوان اتصال‌دهنده برای پیل‌های سوختی اکسید جامد شناخته شده‌اند. رشد بیش‌ازحد پوسته اکسیدی و مسمومیت کروی، مهمترین موانع بر سر راه استفاده از اتصال‌دهنده‌های فولادی در پیل سوختی اکسید جامد به شمار می‌آیند. برای رفع این مشکلات پوشش‌های مختلفی معرفی شده و روش‌های گوناگونی برای ایجاد آن‌ها توسعه یافته است. در سال‌های اخیر استفاده از پوشش‌های اسپینلی منگن‌دار به واسطه‌ی هدایت الکتریکی بالای آن، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش به منظور ایجاد پوشش اسپینلی مس-منگنز، با روش رسوب‌دهی الکتروفوریک هم‌زمان اکسیدهای مس و منگنز و به دنبال آن عملیات حرارتی اکسیدی برای سنتز اسپینل روی فولاد زنگ‌نزن ۴۳۰ انجام شد. عملیات حرارتی سنتز به مدت ۴۰ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. بررسی‌های فازی و میکروسکوپی از سطح مقطع و سطح پوشش، نشان داد که اسپینل مس-منگنز با موفقیت روی زیرلا به سنتز شد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۶ مهر ۱۳۹۸
پذیرش: ۲۳ آذر ۱۳۹۸

کلید واژه:

پیل سوختی اکسید جامد؛ پوشش اسپینلی مس-منگنز؛ رسوب‌دهی الکتروفوریک؛ عملیات حرارتی اکسیدی

۱- مقدمه

زمانی که سوخت و اکسنده برای سیستم تأمین شود، با استفاده از واکنش‌های الکتروشیمیایی، انرژی شیمیایی سوخت را به طور پیوسته به انرژی الکتریکی (و مقداری حرارت) تبدیل می‌کند. وقتی هیدروژن خالص به عنوان سوخت در پیل سوختی استفاده شود، فقط آب و انرژی از سیستم خارج می‌شوند. به همین دلیل یک روش تولید انرژی پاک با بازدهی بالا است [۱].

پیل‌های سوختی و انرژی پاک در دنیای امروزی توجه زیادی را به خود جلب کردند. کاهش روزافزون ذخایر سوخت‌های فسیلی و بروز مشکلات زیست محیطی ناشی از مصرف آن‌ها، مانند آلودگی هوا در اثر انتشار گازهای گلخانه‌ای و گرمایش زمین علت اصلی این افزایش توجه است. پیل سوختی یک دستگاه الکتروشیمیایی است که تا



پیل‌های سوختی انواع گوناگونی دارند و به طرق مختلف دسته‌بندی می‌شوند. اساس این دسته‌بندی‌ها نوع الکترولیت، دمای کاری پیل (پایین، متوسط و بالا) و نوع یون حامل بار (کاتیون و آنیون) است. در واقع نوع الکترولیت مورد استفاده در پیل است که دمای کاری و یون عبوری را تعیین می‌کند و از این رو می‌توان گفت که اصلی‌ترین و رایج‌ترین نوع طبقه‌بندی نیز بر همین اساس است. پیل سوختی اکسید جامد از یک اکسید سرامیکی به‌عنوان الکترولیت بهره می‌برد، از نوع دما بالا و آنیونی (O^{2-}) محسوب می‌شود [۲].

به منظور افزایش توان تولیدی، پیل‌های سوختی به صورت توده طراحی و استفاده می‌شوند. اتصال‌دهنده علاوه بر برقراری مسیری برای عبور الکترون‌ها از کاتد یک سلول به آند سلول مجاور، مانع اختلاط مستقیم هیدروژن و اکسیژن می‌شود [۳]. کاهش ضخامت الکترولیت بدون تاثیر بر مقاومت نفوذی آن، سبب کاهش دمای کاری پیل سوختی اکسید جامد به بازه ۶۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و امکان استفاده از اتصال‌دهنده فلزی به جای پروسکایت‌های سرامیکی شد [۴]. هدایت الکتریکی و حرارتی عالی، مهم‌ترین علت جایگزینی این مواد است. در میان تمام گزینه‌های موجود برای اتصال‌دهنده‌های فلزی، فولادهای زنگ‌نزن فریتی به دلیل هزینه کم، ساخت آسان، تطابق خوب ضریب انبساط حرارتی با سایر اجزا و مقاومت به اکسید شدن خوب، مناسب‌ترین گزینه هستند. این دسته از آلیاژها به علت داشتن درصد وزنی بالای کروم، با تشکیل لایه نازکی از کرومیا (Cr_2O_3) روی سطح از آن در برابر اکسید شدن محافظت می‌کنند [۵ و ۶]. فولادهای زنگ‌نزن فریتی نیز با وجود ویژگی‌های امیدوارکننده خود، با

چالش‌های جدی در شرایط کاری پیل سوختی اکسید جامد مواجه هستند [۶ و ۷]:

- نرخ بالا و غیر قابل قبول اکسید شدن و در نتیجه افزایش مقاومت ویژه سطحی^۱ (ASR)
- کماتش و پوسته شدن^۲ لایه اکسیدی در اثر اعمال چرخه‌های حرارتی و تخریب اتصال‌دهنده
- تبخیر گونه‌های با ظرفیت بالای کروم با تشکیل اجزای فراری چون CrO_3 و یا $Cr(OH)_2O_2$ و تشکیل رسوب Cr_2O_3 در سمت کاتد (مسمومیت کاتدی^۳)

با وجود تلاش‌هایی که تا کنون برای بهبود عملکرد این اتصال‌دهنده‌ها از طریق عملیات سطحی و اصلاح آلیاژی انجام شده، امکان رفع کامل مشکلات ذکر شده (به‌ویژه مسمومیت کاتدی) از این روش‌ها وجود نداشته است. این مسئله پژوهشگران را ناگزیر به سمت پوشش‌دهی اتصال‌دهنده‌های فولاد زنگ‌نزن فریتی سوق داده است. از میان پوشش‌های متداولی که برای این منظور توسعه یافتند، پوشش‌های اسپینلی بهترین عملکرد را از خود نشان داده‌اند. اسپینل‌ها علاوه بر هدایت الکتریکی مناسب و تطابق قابل قبول ضریب انبساط حرارتی با زیرلایه، در جلوگیری از نفوذ کروم و بهبود رفتار اکسید شدن نیز موفق عمل کرده‌اند [۶ و ۸]. پتربیک و لینگ [۹] اسپینل‌های مختلف را از لحاظ هدایت الکتریکی و ضریب انبساط حرارتی مقایسه کرده‌اند. بر اساس این پژوهش Co_3O_4 ، $CuFe_2O_4$ ، $Mn_xCo_{3-x}O_4$ و $Cu_xMn_{3-x}O_4$ (x بین ۱ تا ۱/۵) به‌عنوان بهترین گزینه‌ها در میان اسپینل‌ها برای این منظور معرفی شدند. اسپینل $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$ با $225 S.cm^{-1}$

¹ Area Specific Resistance

² Spalation

³ Cathode Poisoning



بیشترین هدایت الکتریکی در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد را به خود اختصاص داده است و اختلاف چشم‌گیری با سایر اسپینل‌های موجود و خود لایه کرومیا دارد. هم‌چنین ضریب انبساط حرارتی آن $10^{-6} \text{K}^{-1} \times 12/2$ در بازه ۱۰۰۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است که تطابق خوبی با زیرلایه $(10^{-6} \text{K}^{-1} \times 11/5 - 14/0)$ دارد [۹].

پوشش‌های اسپینلی منگن‌دار تا کنون از روش‌های گوناگونی بر زیرلایه‌های فولاد زنگ‌نزن فریتی ایجاد شدند و همگی در برطرف کردن چالش‌های ذکر شده موفق عمل کردند. در این میان می‌توان به روش‌های رسوب‌دهی فاز بخار با پرتو الکترونی [۱۰]، کندوپاش مگنترون [۱۱]، اسکرین پرینت [۱۲ و ۱۳]، سل-ژل [۱۴]، روش‌های اسپری (پلاσμα) [۱۵] و ایروسول [۱۶]، رسوب‌دهی الکتریکی (آبکاری) [۲۰-۱۷] و الکتروفوریتیک [۴ و ۲۸-۲۱] اشاره نمود. در سال‌های اخیر به دلیل آسان بودن فرایند، هزینه کم، نرخ بالای رسوب‌گذاری و کیفیت بالای پوشش ایجاد شده، توجه بیشتری به روش‌های رسوب‌دهی الکتریکی شده است. یکی از مزایای این روش‌ها قابلیت استفاده برای پوشش زیرلایه‌های با شکل هندسی پیچیده است. روش الکتروفوریتیک در مقایسه با روش آبکاری، امکان انتخاب گستره وسیع‌تری از مواد را در اختیار می‌گذارد و علاوه بر این می‌توان اکسیدهای عناصر واکنش‌زا را نیز به سادگی در بستر لایه اکسیدی محافظ قرار داد [۷].

باطنی و همکاران [۱۷ و ۱۸]، سبزیلیان و همکاران [۱۹] و رنجبر و همکاران [۲۰] همگی پوشش اسپینلی مس-منگنز را با آبکاری لایه‌ای و در پی آن عملیات حرارتی اکسیدی با موفقیت بر فولاد AISI-430 ایجاد نمودند و به

صورت‌های گوناگون در شرایط کاری پیل آزمودند. با وجود موفقیت کاربردی این پوشش‌ها در زمینه‌های مورد بحث، مشکلاتی چون چسبندگی ضعیف مس به زیرلایه، حساسیت شدید فرایند آبکاری منگنز به pH و چگالی جریان الکتریکی، و هم‌چنین امکان تشکیل ترک و جدا شدن پوشش از زیرلایه به علت عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی زیرلایه و لایه‌های فوقانی در این روش وجود دارد [۱۹]. سان و همکاران [۴ و ۲۱] پس از سنتز پودرهای اسپینل مس-منگنز با ابعاد زیرمیکرونی با استفاده از فرایند سنتز احتراقی گلايسن-نیترات (GNP)، آن را به روش رسوب‌دهی الکتروفوریتیک بر زیرلایه فولادی Crofer 22 APU نشان‌دادند و در ادامه برای دستیابی به یک لایه پوششی متراکم، نمونه‌ها را تحت عملیات ترمومکانیکی قرار دادند. در این روش نیز با وجود نتایج کاربردی موفقیت‌آمیز، انجام یک مرحله سنتز پودر اسپینل پیش از پوشش‌دهی اجتناب‌ناپذیر است.

یکی از چالش‌های ایجاد پوشش به روش رسوب‌دهی الکتروفوریتیک انجام انواع عملیات حرارتی روی پوشش و زیرلایه است. معمولاً پس از رسوب‌دهی، یک یا چند مرحله عملیات حرارتی به منظور تف‌جوشی یا متراکم‌تر شدن پوشش ایجاد شده، انجام می‌شود. در این پژوهش سعی شده است که با انجام یک مرحله رسوب‌دهی هم‌زمان اکسیدهای مس و منگنز به جای آبکاری لایه‌ای این عناصر و انجام تنها یک مرحله عملیات حرارتی به منظور سنتز فاز اسپینل و متراکم کردن آن پس از رسوب‌دهی، روشی ساده‌تر و متفاوت برای ایجاد این پوشش ابداع گردد. پتريک و همکارانش [۲۹] شرایط تشکیل انواع اسپینل مس-منگنز از



پژوهش شامل توزین، کوانتومتری، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) و تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) بود.

سوسپانسیونی پایدار با غلظت ۲۰g/L از اکسیدهای مس و منگنز (CuO و MnO₂) با نسبت وزنی ۱:۱، در بستر آلی اتانول-استون با نسبت حجمی ۱:۱، پس از آماده‌سازی با امواج فراصوت (با فرکانس ۳۵ کیلوهرتز) به مدت ۳۰ دقیقه و با استفاده از Poly vinyl pyrrolidone (PVP) و (MW=۳۰۰۰۰Da) به عنوان پراکنده‌ساز تهیه شد. ورق فولادی AISI-430 (با ضخامت ۱ میلی‌متر) به عنوان زیرلایه برگزیده شد. پس از آماده‌سازی زیرلایه (برش، پوساب‌زنی و چربی‌زدایی) و با استفاده از این سوسپانسیون، پوششی متشکل از اکسیدهای مس و منگنز، به روش رسوب‌دهی الکتروفوریتیک هم‌زمان، بر آن ایجاد شد. رسوب‌دهی الکتروفوریتیک با ولتاژ اعمالی ۱۰۰ ولت، فاصله الکترودها ۱۰ میلی‌متر و زمان ۸ دقیقه انجام شد. کیفیت سطحی و ترکیب شیمیایی عنصری این پوشش با میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل VEGA II ساخت شرکت TESCAN در کشور جمهوری چک) مجهز به آنالیز EDS بررسی شد.

برای اطمینان از حذف کامل PVP، نمونه‌های پوشش داده شده ابتدا به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. معمولاً پس از رسوب‌دهی الکتروفوریتیک عملیات حرارتی تفجوشی به منظور متراکم‌تر شدن پوشش و کاهش تخلخل و ترک‌های احتمالی انجام می‌گیرد. اما در

اکسیدهای آن‌ها را بررسی کردند. پودرهای اسپینلی با ترکیب اسمی گوناگون $Cu_xMn_{3-x}O_4$ به روش واکنش حالت جامد بین پودرهای CuO و MnO₂، پس از آسیاکاری و پرس سنتز شدند. طبق نتایج این پژوهش فاز اسپینل در دماهای بالاتر از ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌گردد. البته بسته به ترکیب شیمیایی اسپینل، دمای تشکیل و فازهای پایدار در کنار آن متغیر خواهد بود.

برای $x = 1/1$ فاز اسپینل در بازه دمایی ۷۰۰ تا ۸۲۵ درجه سانتی‌گراد موجود است؛ در دمای کمتر از ۷۰۰ درجه Mn_2O_3 و بیشتر از ۹۵۰ درجه فاز روموهدرال $CuMnO_2$ در کنار اسپینل وجود دارد. نتایج مشابهی برای $x = 0/8$ به دست آمده است. با این تفاوت که بازه دمایی اسپینل تک‌فاز ۷۷۵ تا ۹۷۵ درجه سانتی‌گراد بود و بالاتر از ۱۱۲۵ درجه سانتی‌گراد فاز $CuMnO_2$ به کلی از بین می‌رود. برای $x = 1/3$ که هدف اصلی پژوهش حاضر در ایجاد پوشش است، بازه دمایی اسپینل تک‌فاز ۴۲۵ تا ۵۷۵ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است. در دمای کمتر از آن Mn_2O_3 و بیشتر از آن CuO در کنار اسپینل مورد انتظار است. البته بدیهی است که کاهش دمای سنتز نیاز به زمان‌های بسیار طولانی‌تری برای سنتز کامل را به همراه دارد. در همین مقاله گزارش شده که در دماهای کمتر از ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد رسیدن به تعادل و فازهای نهایی عملاً ممکن نبوده است [۲۹].

۲- فعالیت‌های تجربی

تمام مواد مصرفی در این پژوهش از درجه آزمایشگاهی و با خلوص بیشتر از ۹۹/۵٪ بود. روش‌های آنالیز در این



۳- نتایج و بحث

ترکیب شیمیایی این فولاد پس از انجام کوانتومتری و طبق استاندارد ASTM A240 در جدول ۱ آورده شده است. مقایسه نتیجه این آنالیز با درصد عناصر موجود در استاندارد، تطابق قابل قبول این آلیاژ را با فولاد AISI-430 نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، عناصر آهن و کروم مهم‌ترین عناصر فولادهای زنگ‌نزن فریتی هستند. مقدار کروم در این آلیاژ ۱۷/۰ درصد وزنی است. همین درصد بالای کروم در فولادهای زنگ‌نزن فریتی است که سبب تشکیل لایه کرومیا در شرایط اکسیدی و محافظت از آن می‌گردد.

جرم لایه رسوب حاصل از رسوبدهی الکتروفوریتیک با شرایط مذکور، ۲/۸ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع اندازه‌گیری شد. نتایج EDS نشان داد، هر دو اکسید مس و منگنز به صورت همگن در این فرایند بر سطح زیرلایه نشانده شد. نقشه توزیع عناصر در شکل ۱ آورده شده است. طبق این شکل تمام عناصر به صورت یکنواخت در سطح نمونه پخش شده‌اند. عناصر کربن و نیتروژن مربوط به PVP به کار رفته در سوسپانسیون است. همچنین تعداد و تراکم نقاط مربوط به عناصر آهن و کروم که در زیرلایه هستند بسیار کمتر از این نقاط برای عناصر مس، منگنز و اکسیژن است. این امر

این پژوهش، عملیات حرارتی علاوه بر اهداف ذکر شده، با هدف تولید اسپینل مس-منگنز از اکسیدهای آن‌ها انجام شد. با توجه به تاثیر دو متغیر دما و زمان در پایداری فازها و کیفیت پوشش، بررسی شرایط مناسب برای عملیات حرارتی با ثابت گرفتن عوامل زمان و دما انجام شد. برای این کار دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۴۰ ساعت در نظر گرفته شد. عملیات حرارتی، با کوره مافل مقاومتی با ترموکوپل نوع K در اتمسفر هوا انجام شد. لازم به ذکر است برای جلوگیری از بروز ترک و جدا شدن پوشش از زیرلایه، نمونه در کوره با نرخ گرمایش ۷/۵ درجه بر دقیقه گرم و در همان محیط کوره تا دمای محیط سرد شد. بررسی مورفولوژی سطحی و سطح مقطع پوشش اسپینلی با استفاده از تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. همچنین آنالیز فازی و عنصری پوشش با روش طیفسنجی پراش پرتو ایکس (EDS و XRD) انجام شد. در انجام آنالیزهای XRD از دستگاه مدل DRON-8 ساخت شرکت Bouvestnik در کشور روسیه مجهز به لامپ مس ($k_{\alpha} = 1/54.60 \text{ \AA}$) استفاده شد. نمونه‌ها در محدوده زاویه‌ای $2\theta = 10-80$ درجه با گام‌هایی به فواصل ۰/۰۴ درجه و زمان نگهداری ۰/۵ ثانیه در هر گام، تحت تابش پرتو ایکس قرار گرفتند.

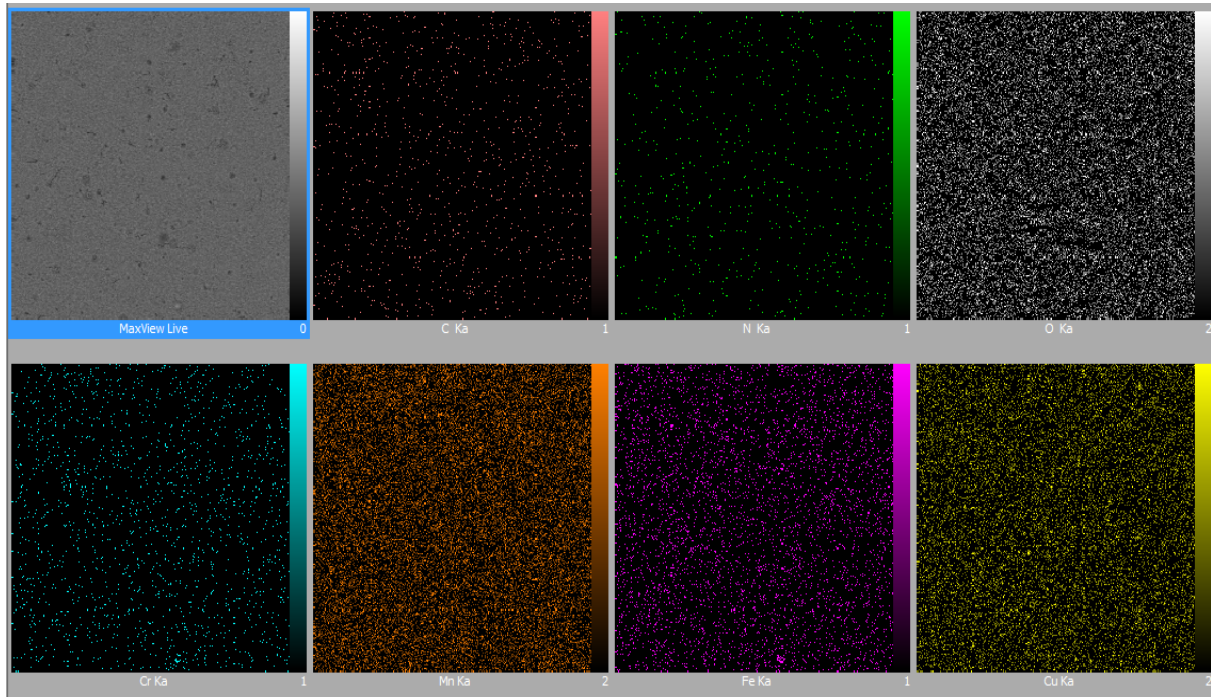
جدول ۱- ترکیب شیمیایی عنصری زیرلایه بر اساس درصد وزنی

درصد عنصر	Fe	Cr	Mn	C	P	S	Si	Ni	سایر
نتیجه کوانتومتری	باقی	۱۷/۰	۰/۵۷	۰/۰۵	۰/۰۳۷	۰/۰۰۶	۰/۲۷	۰/۱۳	<۰/۲
ASTM A240 [۳۰]	باقی	۱۶/۰-۱۸/۰	۱/۰۰	۰/۱۲	۰/۰۴۰	۰/۰۳۰	۱/۰۰	۰/۷۵	-



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی حاصل از الکترون‌های ثانویه از سطح پوشش خام را نشان می‌دهد. یکنواختی و کیفیت سطحی پوشش قابل قبول است. با توجه به ریزدانه بودن پودرهای اکسیدی در سوسپانسیون، ساختار پوشش نیز متشکل از ذرات بسیار ریز با ابعاد زیر میکرونی است. همین مسئله سبب شده که در این تصاویر تخلخل قابل ملاحظه‌ای به چشم نخورد. البته میکروترک‌هایی با چگالی سطحی کم در سطح مشاهده می‌گردد که قابل چشم‌پوشی است.

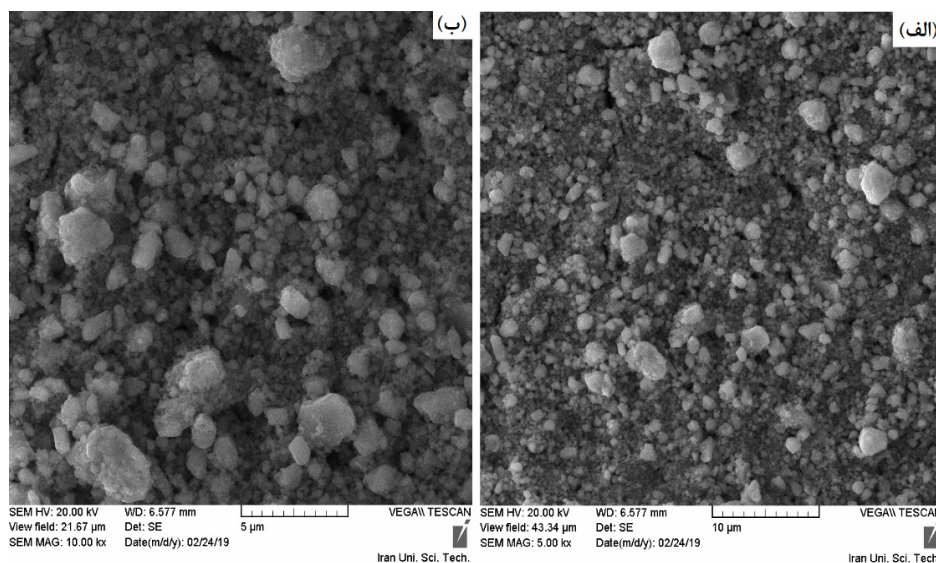
نشان‌دهنده ضخامت نسبتاً زیاد لایه پوششی است که سبب شده اطلاعات کمتری از زیرلایه بدست آید. این امر در آنالیز عنصری EDS که در جدول ۲ آورده شده، نیز مشخص است. درصد وزنی آهن و کروم به ترتیب ۱/۵ و ۰/۴ اندازه‌گیری شد. هم‌چنین درصد وزنی برابر مس و منگنز در پوشش، تمایل یکسان اکسیدهای این دو عنصر در رسوبدهی الکتروفوریتیک را نشان می‌دهد. مقدار کسر اتمی در پوشش با توجه به این جدول ۰/۴۷ است و ترکیب اسپینل مورد انتظار $Cu_{1/4}Mn_{1/6}O_4$ خواهد بود.



شکل ۱- نقشه توزیع عناصر از سطح پوشش خام پس از رسوبدهی الکتروفوریتیک با استفاده از EDS

جدول ۲- ترکیب شیمیایی عنصری پوشش خام پس از رسوبدهی الکتروفوریتیک با استفاده از EDS

عنصر	مس	منگنز	اکسیژن	آهن	کروم	کربن	نیتروژن
درصد وزنی	۲۲/۸	۲۲/۵	۴۲/۴	۱/۵	۰/۴	۶/۱	۴/۳
درصد اتمی	۸/۴	۹/۶	۶۲/۰	۰/۶	۰/۲	۱۲/۰	۷/۲



شکل ۲- تصاویر SEM از سطح پوشش خام پس از رسوب‌دهی الکتروفور تیک

شکل ۳ نتیجه بررسی فازی در آزمایش سنتز اسپینل را نشان می‌دهد. طبق پژوهش پتريک و همکارانش [۲۹]، در کنار فاز اسپینلی مقداری فاز CuO به عنوان واکنش دهنده اضافه مورد انتظار بود. در این نمونه پوشش تک‌فاز اسپینلی $Cu_{1/4}Mn_{1/6}O_4$ بر زیرلایه تشکیل شده است و اثری از اکسید مس در پوشش دیده نمی‌شود. البته این موضوع می‌تواند به علت کمتر بودن مقدار CuO در این نمونه باشد.

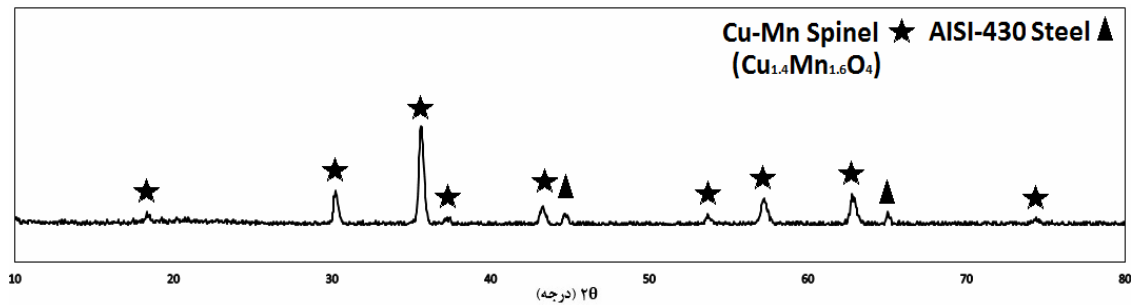
زیرا با کاهش درصد یک فاز از شدت پیک‌های مربوط به آن فاز کم می‌گردد و در این صورت امکان حذف پیک‌های مربوط به آن فاز در زمینه وجود دارد. به علت زمان بسیار طولانی‌تر عملیات حرارتی نسبت به پژوهش مذکور، واکنش در این حالت پیشروی بیشتری کرده و از مقدار فاز CuO کاسته و به مقدار فاز اسپینل افزوده شده است. برای اسپینل‌های مس-منگنز با مقدار کسر اتمی $\frac{Cu}{Cu+Mn}$ بین ۰/۴ تا ۰/۵، دمای ذوب بین ۱۴۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد عنوان شده است. با این فرض که دمای تف‌جوشی پودر

شکل ۴ تصاویر SEM از سطح مقطع و سطح پوشش عملیات حرارتی شده را نشان می‌دهد. مطابق این شکل پوشش تشکیل شده پس از عملیات حرارتی ساختاری همگن و تک لایه‌ای دارد. ضخامت میانگین این پوشش به صورت تقریبی ۲۸ میکرون اندازه‌گیری شد. جدول ۳ نتایج آنالیز عنصری در سطح مقطع این پوشش را نشان می‌دهد. از این جدول برای محاسبه مقدار کسر اتمی $\frac{Cu}{Cu+Mn}$ در پوشش استفاده شد. مقدار آن ۰/۴۷ و بنابراین همان‌طور که انتظار می‌رفت ترکیب اسپینل $Cu_{1/4}Mn_{1/6}O_4$ محاسبه می‌گردد. با توجه به درصد بسیار کم عناصر آهن و کروم

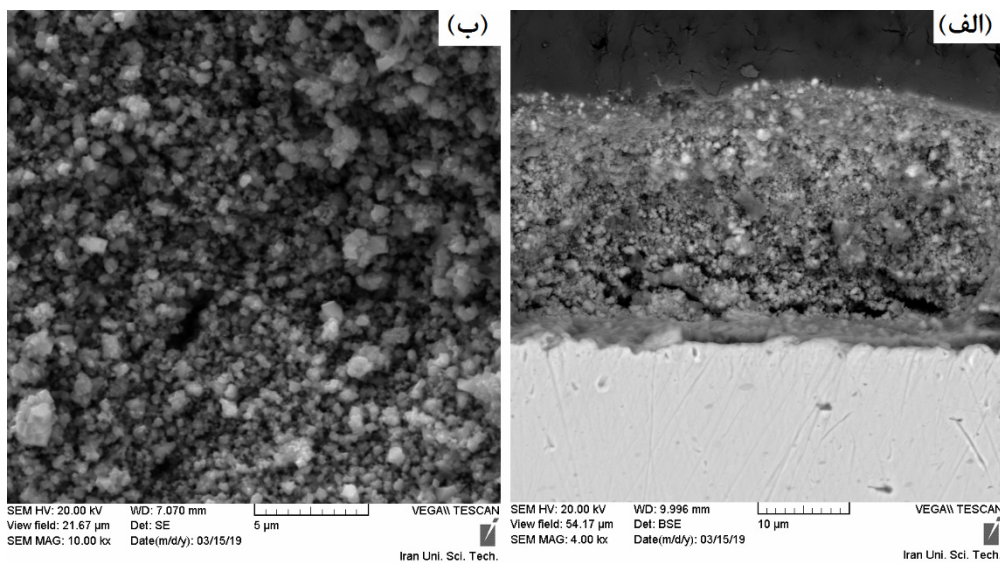


یک لایه غنی از کروم در سطح مقطع پوشش نشان از موفقیت پوشش در جلوگیری از مسمومیت کاتدی است. این امر در نقشه توزیع عناصر در این نمونه که در شکل ۵ آورده شده، به خوبی مشهود است.

(کمتر از ۵ درصد وزنی) در این جدول، پوشش ایجاد شده پس از ۴۰ ساعت عملیات حرارتی در شرایط کاری پیل سوختی اکسید جامد، به خوبی از خروج کروم از زیرلایه و مسمومیت کاتدی جلوگیری نموده است. به علاوه وجود



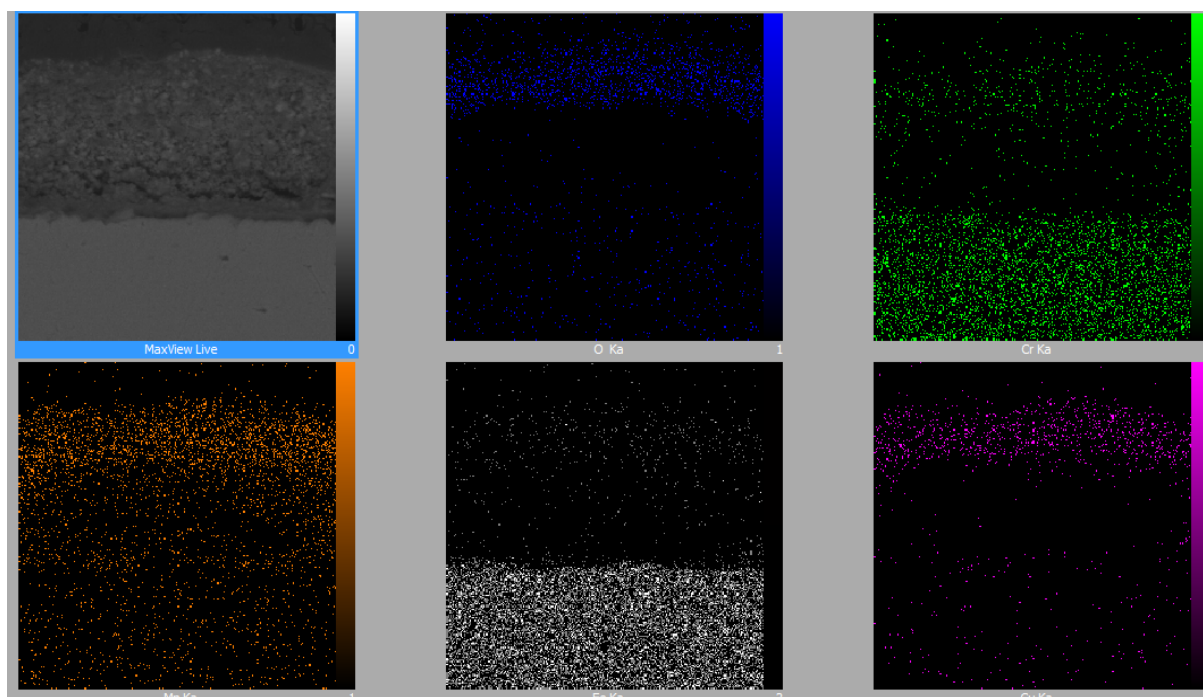
شکل ۳- نتیجه آنالیز XRD از نمونه پوشش دار پس از عملیات حرارتی سنتز اسپینل در ۷۵۰°C به مدت ۴۰ ساعت



شکل ۴- تصویر SEM از (الف) سطح مقطع و (ب) سطح پوشش عملیات حرارتی شده در دمای ۷۵۰°C به مدت ۴۰ ساعت

جدول ۳- نتایج آنالیز عنصری EDS از سطح مقطع پوشش

عناصر	مس	منگنز	اکسیژن	آهن	کروم
درصد وزنی	۲۴/۷	۲۴/۰	۴۱/۴	۴/۶	۵/۳
درصد اتمی	۱۰/۸	۱۲/۲	۷۱/۹	۲/۳	۲/۸



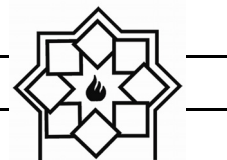
شکل ۵- نقشه توزیع عناصر از سطح مقطع پوشش عملیات حرارتی شده در دمای 750°C به مدت ۴۰ ساعت

۴- نتیجه گیری

مراجع

- [1] G. Hoogers and E. Chen, G. Hoogers, Ed. Fuel Cell Technology handbook. CRC Press LLC, 2003.
- [2] S. Revankar and P. Majumdar, Fuel Cells: Principles, Design, and Analysis. CRC Press LLC, 2014.
- [3] B. Stambouli and E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy," Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 6, no. 5, pp.433-455, 2002.
- [4] Z. Sun, S. Gopalan, U. B. Pal, and S. N.

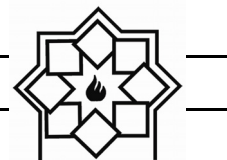
این پژوهش موفقیت روش نوین رسوبدهی الکتروفوریتیک همزمان اکسیدهای مس و منگنز، و به دنبال آن عملیات حرارتی اکسیدی برای سنتز پوشش اسپینلی را نشان داد. عملیات حرارتی سنتز اسپینل در دمای 750°C درجه سانتی گراد به مدت ۴۰ ساعت در محیط اکسیدی، منجر به تشکیل پوشش تکفاز اسپینلی $\text{Cu}_{1/4}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_4$ شد. بالا بردن دمای تفجوشی، به علت نفوذ شدید عناصر آهن و کروم از زیرلایه منجر به تشکیل ترکیبی از اسپینل‌های گوناگون از عناصر آهن، کروم، مس و منگنز خواهد شد که به علت افزایش مقاومت ویژه سطحی نامطلوب است. بنابراین برای عملیات حرارتی سنتز اسپینل و یا تفجوشی آن مناسب نیست. هم‌چنین ارزیابی کاربردی پوشش، نشان از جلوگیری از مسمومیت کاتدی پس از ۴۰ ساعت عملیات حرارتی اکسیدی در شرایط کاری پیل داشت.



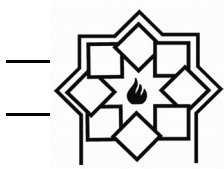
- [9] Petric and H. Ling, "Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinels at Elevated Temperatures", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 5, pp. 1515-1520, 2007.
- [10] P. Gannon, V. Gorokhovskiy, M. Diebert, R. Smith, A. Kayani, P. White, S. Sofie, Z. Yang, D. McCready, and S. Visco, "Enabling inexpensive metallic alloys as SOFC interconnects: An investigation into hybrid coating technologies to deposit nanocomposite functional coatings on ferritic stainless steels", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 16, pp. 3672-3681, 2007.
- [11] S. Geng, Q. Zhao, Y. Li, J. Mu, G. Chen, F. Wang, and S. Zhu, "Sputtered MnCu metallic coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects application", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.
- [12] Z. Yang, G. Xia, and J. W. Stevenson, "Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, no. 3, p. A168, 2005.
- Basu, "Cu_{1.3}Mn_{1.7}O₄ spinel coatings deposited by electrophoretic deposition on Crofer 22 APU substrates for solid oxide fuel cell applications", *Surface and Coatings Technology*, 2016.
- [5] W. Z. Zhu and S. C. Deevi, "Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 348, no. 2-1, pp. 227-243, 2003.
- [6] J. Wu and X. Liu, "Recent Development of SOFC Metallic Interconnect", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 26, no. 4, pp. 239-305, 2010.
- [7] J. C. W. Mah, A. Muchtar, M. R. Somalu, and M. J. Ghazali, "Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016.
- [8] N. Shaigan, W. Qu, D. G. Ivey, and W. Chen, "A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects", *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 6, pp. 1529-1542, 2010.



- Petric, "Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 8, pp. 4677-4684, 2007.
- [18] P. Wei, X. Deng, M. R. Bateni, and A. Petric, "Oxidation and Electrical Conductivity Behavior of Spinel Coatings for Metallic Interconnects of Solid Oxide Fuel Cells", *CORROSION*, vol. 63, no. 6, pp. 529-536, 2007.
- [۱۹] س. سبزعلیان، "بررسی اثر پوشش‌های اسپینلی مس-منگنز و کبالت-منگنز بر ممانعت از آلودگی الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد توسط کروم زیرلایه"، کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ۱۳۹۶.
- [20] Z. Ranjbar-Nouri, M. Soltanieh, and S. Rastegari, "Applying the protective CuMn_2O_4 spinel coating on AISI-430 ferritic stainless steel used as solid oxide fuel cell interconnects", *Surface and Coatings Technology*, vol. 334, pp. 365-372, 2018.
- [21] Z. Sun, R. Wang, A. Y. Nikiforov, S. Gopalan, U. B. Pal, and S. N. Basu, " $\text{CuMn}_{1.8}\text{O}_4$ protective coatings on metallic interconnects for prevention of
- [13] Z. Yang, G. Xia, X. Li, and J. Stevenson, " $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 16, pp. 3648-3654, 2007.
- [14] J. Xiao, W. Zhang, C. Xiong, B. Chi, J. Pu, and L. Jian, "Oxidation behavior of Cu-doped MnCo_2O_4 spinel coating on ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnects", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 22, pp. 9611-9618, 2016.
- [15] S. J. Han, Z. Pala, and S. Sampath, "Plasma sprayed manganese-cobalt spinel coatings: Process sensitivity on phase, electrical and protective performance", *Journal of Power Sources*, vol. 304, pp. 234-243, 2016.
- [16] Y. Z. Hu, L. L. Yun, T. Wei, C. X. Li, Z. Qi, G. J. Yang, C. J. Li, M. Liu, "Aerosol sprayed $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ protective coatings for metallic interconnect of solid oxide fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 44, pp. 20305-20313, 2016.
- [17] M. R. Bateni, P. Wei, X. Deng, and A.



- in Solid Oxide Fuel Cells", vol. 11, no. 2, pp. 332-341, 2014.
- [26] F. Smeacetto, A. D. Miranda, S. C. Polo, S. Molin, D. Boccaccini, M. Salvo, A. R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition of $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ on metallic interconnect and interaction with glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells application", *Journal of Power Sources*, vol. 280, pp. 379-386, 2015.
- [27] M. Mirzaei, A. Simchi, M. A. Faghihi-Sani, and A. Yazdanyar, "Electrophoretic deposition and sintering of a nanostructured manganese-cobalt spinel coating for solid oxide fuel cell interconnects", *Ceramics International*, vol. 42, no. 6, pp. 6648-6656, 2016.
- [28] D. Szymczewska, S. Molin, V. Venkatachalam, M. Chen, P. Jasinski, and P. V. Hendriksen, "Assesment of $(Mn,Co)_3O_4$ powders for possible coating material for SOFC/SOEC interconnects", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 39th International Microelectronics and Packaging IMAPS Poland 2015 Conference, vol. 104, 2015.
- Cr-poisoning in solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, vol. 378, pp. 125-133, 2018.
- [22] J. Yoo, S. K. Woo, J. Yu, S. Lee, and G. W. Park, " $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ and $(Mn_{1.5}Co_{1.5})O_4$ double layer coated by electrophoretic deposition on Crofer 22 APU for SOEC interconnect applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 1542-1547, 2009.
- [23] H. Zhang, Z. Zhan, and X. Liu, "Electrophoretic deposition of $(Mn,Co)_3O_4$ spinel coating for solid oxide fuel cell interconnects", *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 19, pp. 8041-8047, 2011.
- [24] H. Abdoli and P. Alizadeh, "Electrophoretic deposition of $(Mn,Co)_3O_4$ spinel nano powder on SOFC metallic interconnects", *Materials Letters*, vol. 80, pp. 53-55, 2012.
- [25] Y. Zhang, A. Javed, M. Zhou, S. Liang, and P. Xiao, "Fabrication of Mn-Co Spinel Coatings on Crofer 22 APU Stainless Steel by Electrophoretic Deposition for Interconnect Applications



- [29] P. Wei, M. Bieringer, L. M. D. Cranswick, and A. Petric, "In situ high-temperature X-ray and neutron diffraction of Cu-Mn oxide phases", *Journal of Materials Science*, vol. 45, no. 4, pp. 1056-1064, 2010.
- [30] Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications, ASTM A240/A240M-09a, 2009.
- [31] X. Chen, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, "Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties", *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 5, pp. 425-433, 2005.
- [32] B. Hua, J. Pu, W. Gong, J. Zhang, F. Lu, and L. Jian, "Cyclic oxidation of Mn-Co spinel coated SUS 430 alloy in the cathodic atmosphere of solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, vol. 185, no. 1, pp. 419-422, 2008.

بررسی عوامل موثر بر ساخت قطعات خام کلسیم فسفاتی

به روش چاپ سه بعدی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

فهیمة دینی^{*}، جعفر جواد پور، سید امیر غفاری، حمیدرضا رضایی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

F_dini95@metalleng.iust.ac.ir

چکیده:

سرامیک‌های کلسیم فسفاتی دسته‌ای از مواد زیست فعال هستند که به دلیل شباهت شیمیایی به ترکیب مینرالی استخوان، به صورت گسترده‌ای در مهندسی بافت مورد استفاده قرار می‌گیرند. فناوری ساخت افزایشی به دلیل توانایی تولید مدل‌های سه بعدی با ساختار کنترل شده متناسب با بدن بیمار، روشی کارآمد در تولید داربست‌های استخوانی است. فرآیند بایندر جت یکی از روش‌های ساخت افزایشی است که در آن قطعه از طریق واکنش بین بایندر اسپری شده در مناطق انتخابی یک بستر پودر ایجاد می‌شود. هدف از این پژوهش، درک ارتباط بین ویژگی‌های پودر شامل جریان‌یابی، اندازه و توزیع اندازه ذرات و کیفیت محصول نهایی است. بستر پودر اولیه در این تحقیق شامل هیدروکسی آپاتیت و کربوکسی متیل کیتوسان به ترتیب به عنوان جزء معدنی و آلی داربست است، بدین منظور کربوکسی متیل کیتوسان که یکی از مشتقات کیتوسان و در آب محلول است، سنتز شد. پودر هیدروکسی آپاتیت با کربوکسی متیل کیتوسان با نسبت ۶۰ به ۴۰ ترکیب شده و جریان‌یابی پودر برای رسیدن به یک پودر قابل پرینت، بهینه سازی شد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۳ اردیبهشت ۱۳۹۸

کلید واژه:

کلسیم فسفات؛ ساخت افزایشی؛ بایندر جت؛ بهینه سازی پودر

۱- مقدمه

برای درمان نقایص استخوانی معمولاً از روش پیوند استخوان استفاده می‌شود اما به دلیل محدودیت‌های ناشی از این پیوندها همچون ایجاد جراحات، حساسیت و سرطان، استفاده از استخوان‌های سنتزی مصنوعی یا همان داربست‌ها روش جایگزین مؤثرتری به شمار می‌رود [۱ و ۲]. سرامیک‌های کلسیم فسفاتی از جمله هیدروکسی آپاتیت به دلیل مشابهت شیمیایی به ترکیب مینرالی استخوان، زیست سازگاری بالا در

محیط فیزیولوژیکی و سازگاری با پلیمرهای سنتزی و طبیعی، به صورت گسترده‌ای در مهندسی بافت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. کربوکسی متیل کیتوسان یکی از مشتقات کیتوسان و محلول در آب است. با نشان دادن گروه‌های کوچک کربوکسی متیل در ساختار کیتوسان بدون تغییر خواص آن، حالیتش در محیط قلیایی و خنثی افزایش می‌یابد. به دلیل بهبود زیست سازگاری، توانایی بالای جذب آب و ویسکوزیته‌ی بیشتر کربوکسی متیل کیتوسان نسبت به



جریان‌یابی پودر در این روش بسیار مهم است. جریان‌یابی مناسب باعث ایجاد لایه‌های با دقت بالا شده و از طرفی اگر جریان‌یابی مناسب نباشد غلظت توزیع پودر نمی‌تواند ذرات پودر را به حرکت درآورده و در این صورت ساخت لایه‌ها امکان پذیر نخواهد بود [۶]. در مقایسه با پودرهای ریز با یک اندازه‌ی منفرد، استفاده از پودری متشکل از چند اندازه متفاوت باعث بهبود تراکم پودر تا ۸/۲٪ جریان‌یابی تا ۱۰/۵٪ و افزایش دانسیته‌ی پس از زینتر تا ۴٪ و کاهش انقباض پس از زینتر تا ۶/۴٪ می‌شود [۸].

پژوهش‌های انجام گرفته در حوزه مهندسی بافت با استفاده از روش بایندر جت تاکنون، عمدتاً با استفاده از بستر پودری از جنس تری کلسیم فسفات (TCP) و یا هیدروکسی آپاتیت (HA) و یک محلول بایندر پلیمری بوده است (جدول ۱) [۹].

جدول ۱- مروری بر مطالعات انجام شده [۹].

محققین	پودر	بایندر
Castiho et al	تری کلسیم فسفات	فسفریک اسید
Detsch et al	هیدروکسی آپاتیت/تری کلسیم فسفات	-----
Khalyfa et al	تترا کلسیم فسفات	سیتریک اسید
Rath et al	تری کلسیم فسفات + هیدروکسی آپاتیت	دکسترین
Warnke et al	تری کلسیم فسفات، هیدروکسی آپاتیت	بایندر پلیمری
El-Ghannam et al	کلسیم فسفات + سیلیکا	بایندر پایه شکر
Strobel et al	تری کلسیم فسفات + هیدروکسی آپاتیت + دکسترین	بایندر پایه آبی

کیتوسان، استفاده از آن در تولید داربست‌های استخوانی گسترش یافته است [۴]. استفاده از کیتوسان در مهندسی بافت و تولید داربست، منجر به واکنش پذیری شیمیایی بالا و توانایی بالای آن در ایجاد پیوندهای یونی و هیدروژنی می‌شود [۳]. کامپوزیت‌های متشکل از پلیمرهای طبیعی نظیر کیتوسان و مشتقات آن به همراه یک سرامیک زیست فعال همچون هیدروکسی آپاتیت منجر به درمان اختلالات استخوانی می‌شود. در این کامپوزیت‌ها کیتوسان معمولاً به عنوان یک عامل اتصال دهنده و یا عامل برقراری ارتباط با مولکول زیستی عمل می‌کند [۳]. روش‌های رایج برای ساخت داربست دارای محدودیت‌هایی از جمله کنترل اندازه حفرات و ایجاد حفرات به هم مرتبط است اما روش ساخت افزایشی به دلیل توانایی در کنترل دقیق ریزساختار داربست بر این محدودیت‌ها غلبه کرده است [۱]. فرآیند بایندر جت در ساخت افزایشی، روشی بسیار کارآمد برای تولید داربست استخوانی و متشکل از یک بستر پودر و یک بایندر برای اتصال ذرات پودر به یکدیگر است [۵]. با توجه به اهمیت خواص پودر و تاثیر آن بر کیفیت قطعه نهایی، اطلاعات کمی در این زمینه وجود دارد [۶].

در یک بستر پودر، ذرات ریز جریان‌یابی کمتری دارند و نمی‌توانند به راحتی حرکت کنند تا با قرار گرفتن بین ذرات درشت‌تر، دانسیته تراکمی پودر را بالا ببرند و از طرفی استحکام خام شدیداً با افزایش اندازه‌ی ذرات کاهش می‌یابد و این نتیجه درست برعکس تراکم پودر به دست آمده که برای ذرات بزرگتر مقدار بزرگتری را نشان می‌دهد، است. در واقع تراکم پودر بیشتر، استحکام خام کمتری ایجاد می‌کند که با مطالعاتی که تا کنون انجام شده متفاوت است [۷].



۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه و آماده سازی بستر پودر

پودر هیدروکسی آپاتیت با فرمول $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ و میانگین اندازه ذرات $2-20 \mu\text{m}$ از شرکت Merck، کیتوسان با وزن مولکولی متوسط از شرکت Sigma Aldrich، پلی وینیل پیرولیدون (PVP) از شرکت ره آورد تامین و دکسترین نیز از شرکت کیمیا بن فوژان خریداری شد. کربوکسی متیل کیتوسان طبق روش ارائه شده توسط Lu et al سنتز شد [۱۰]. پودر هیدروکسی آپاتیت به میزان ۶۰ درصد وزنی و بایندر مورد استفاده ترکیبی از کربوکسی متیل کیتوسان، دکسترین و پلی وینیل پیرولیدون به میزان ۴۰ درصد وزنی استفاده شد و از روش پوشش دهی ذرات پودر هیدروکسی آپاتیت توسط بایندر [۱۱] به منظور افزایش استحکام اتصال بهره گرفته شد. بدین صورت که ابتدا ترکیب سه جزئی از پلیمرها در آب مقطر حل و پودر هیدروکسی آپاتیت به آن اضافه شد و یک دوغاب حاصل شد. سپس این دوغاب خشک شد و در نهایت جامد حاصل از آن توسط آسیاب، خرد و دانه بندی شد.

۲-۲- آزمون طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

به منظور اطمینان از سنتز کامل کربوکسی متیل کیتوسان از دستگاه آنالیز طیف سنجی مادون قرمز مدل S ۸۴۰۰ استفاده شد.

۲-۳- مشخصه یابی پودر

برای ارزیابی جریان یابی پودر حاصل، از فاکتور Hausner استفاده شد [۸]. از آنجایی که توزیع اندازه ذرات پودر به

منظور دستیابی به یک صافی سطح و تراکم مناسب و همچنین دقت قطعه پرینت شده بسیار مهم است، در این تحقیق از رابطه دینگر فانک^۱ برای بهینه سازی دانه بندی ذرات پودر نهایی استفاده شد.

۲-۴- پرینت قطعه

برای پرینت قطعه از یک مدل سه بعدی شش ضلعی در یک دستگاه بایندر جت ساخت ایران استفاده شد. حلال مورد استفاده در دستگاه نیز یک حلال پایه آبی بوده که از طریق نازل دستگاه بر روی بستر پودر به منظور ساخت لایه‌ها استفاده شد. از آنجایی که روش پرینت این قطعه به نفع حضور پلیمرها در قطعه نهایی، روش دما پایین [۲] بود نیاز به عملیات پخت وجود نداشت.

۲-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای مشاهده ریزساختار قطعه‌ی کلسیم فسفات پرینت شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

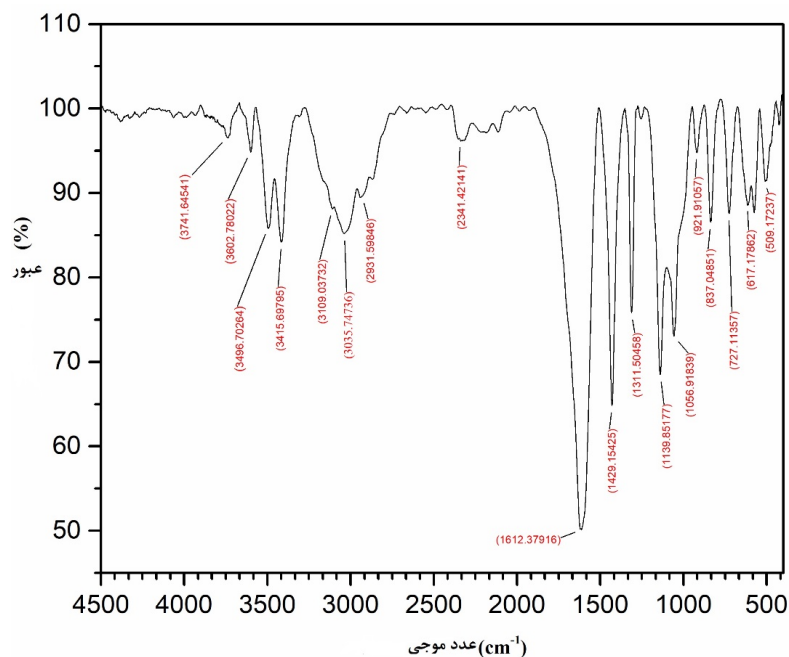
در شکل ۱ نمودار FTIR مربوط به سنتز کربوکسی متیل کیتوسان نشان داده شده است. پیک ظاهر شده در عدد موجی 1612 cm^{-1} متعلق به تغییر شکل متقارن گروه کربوکسیلیک اسید (-COO-) بوده و دلیل ایجاد آن تبدیل گروه -COOH به نمک کربوکسیلیک اسید (-COONa) و در نتیجه تغییر مکان پیک است. علت ظهور پیک موجود

¹ Dinger Funk



پودر اول به دلیل بزرگ‌تر بودن اندازه ذرات و همچنین عدم وجود توزیع در اندازه ذرات، نسبت به پودر دوم دارای کمترین نرخ هاسنر و در نتیجه بیشترین جریان-یابی است. با کاهش در اندازه ذرات، امکان آگلومره شدن ذرات به دلیل نیروی واندروالس بین آن‌ها وجود داشته و در نتیجه همانطور که در پودر نهایی قابل مشاهده است، نرخ هاسنر افزایش یافته و جریان‌یابی کاهش می‌یابد. در واقع پودرهای با جریان‌یابی بالا، دانسیته ظاهری بیشتری داشته و افزایش در دانسیته آن‌ها پس از tapping، نسبت به پودرهای با جریان‌یابی کمتر، کمتر خواهد بود [۱۳].

در عدد موجی 1429 cm^{-1} نیز تغییر شکل نامتقارن -COO- است. برای ارزیابی جریان‌یابی ذرات پودر در بستر پودر دستگاه از فاکتور نرخ هاسنر استفاده شد. این فاکتور حاصل تقسیم دانسیته ضربه‌ای (Tapping) به دانسیته ظاهری (Apparent) است. افزایش نرخ HR به معنی افزایش نیروی چسبندگی بین ذرات پودر و در نهایت کاهش جریان‌یابی است. بیشترین جریان‌یابی برای نرخ هاسنری معادل با $1/21$ حاصل می‌گردد [۱۲]. جدول ۲ به مقایسه جریان‌یابی و چگالی دو بیج پودری اولیه و نهایی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است، می‌پردازد.



شکل ۱- نمودار FTIR کربوکسی متیل کیتوسان

جدول ۲- مقایسه جریان‌یابی دو بیج پودری

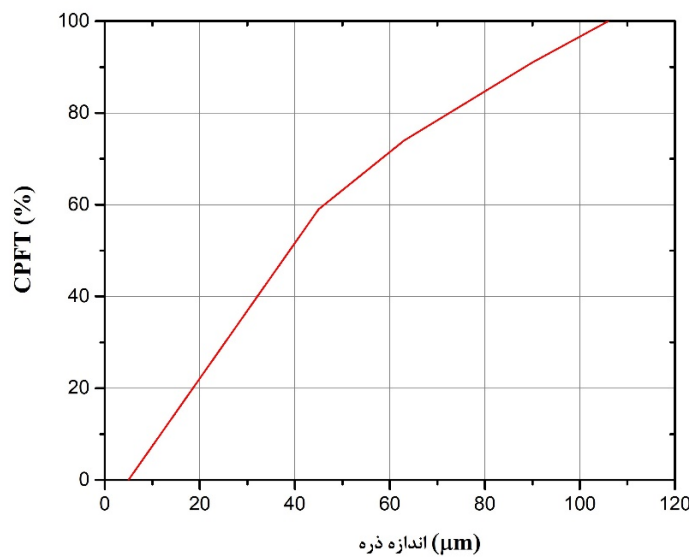
پودر	نرخ هاسنر	دانسیته ضربه‌ای gr/cm^3	دانسیته ظاهری gr/cm^3	اندازه ذرات
P ₁	۱/۲۲	۰/۹۹۹	۰/۸۱۷	۱۴۹ μm
P ₂	۱/۴۵	۱/۱۹۱	۰/۸۱۶	۱۰۶-۵ μm



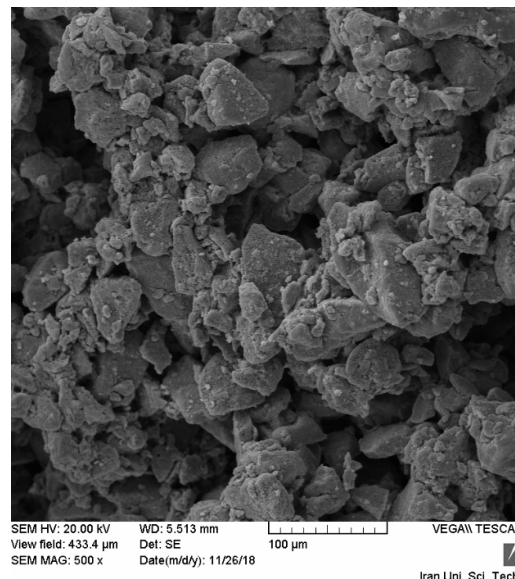
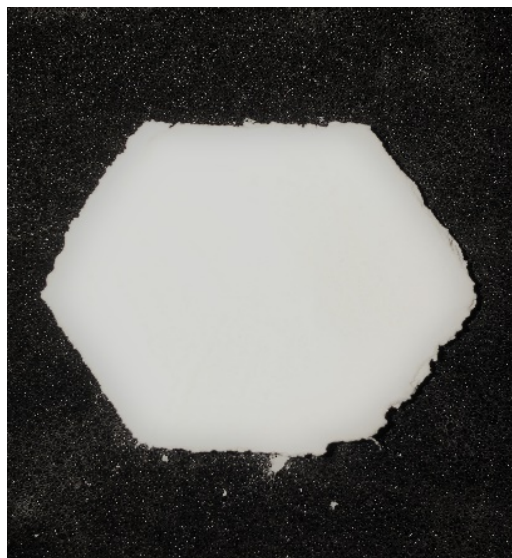
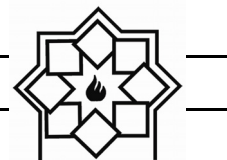
دوم نشان داده شده است. بر اساس این منحنی، ۱۰۰٪ ذرات دارای اندازه‌ی زیر $106 \mu\text{m}$ بوده و هیچ ذره‌ای زیر $5 \mu\text{m}$ وجود ندارد.

شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع قطعه پرینت شده با پودر نهایی را نشان می‌دهد. با توجه به عدم پخت نمونه‌ها به منظور ایجاد یک کامپوزیت سرامیکی-پلیمری، اتصال بین ذرات هیدروکسی آپاتیت پوشش داده شده با ترکیب پلیمری که توسط حلال پایه آبی توزیع شده از نازل دستگاه ایجاد شده است، به خوبی قابل مشاهده است. شکل ۴ تصویر قطعه پرینت شده را نشان می‌دهد. با توجه به این تصویر قطعه از دقت ابعادی مناسبی برخوردار است.

در پودر اول علی‌رغم جریان‌یابی بالا، به دلیل عدم توزیع در اندازه ذرات، این پودر قابلیت پرینت پذیری را ندارد. بنابراین برای رسیدن به بیشترین تراکم برای پودر و با استفاده از رابطه دینگر-فانک از توزیع اندازه ذرات به منظور ایجاد یک پودر قابل پرینت بهره گرفته شد [۱۴]. با استفاده از توزیع اندازه ذرات پهن و بهینه شده، ذرات ریزتر در فضای خالی بین ذرات درشت‌تر قرار گرفته و بدین ترتیب دانسیته لایه‌های پودری به هنگام پرینت افزایش یافته و جریان‌یابی در مقایسه با ذرات بزرگتر کاهش می‌یابد [۱۵]. در شکل ۲ منحنی درصد تجمعی ذرات ریزتر از بزرگ‌ترین اندازه ذره (CPFT)، بر اساس رابطه‌ی دینگر-فانک برای پودر



شکل ۲- منحنی CPFT برای پودر دارای توزیع اندازه ذرات



شکل ۴- تصویر قطعه پرینت شده با فرآیند بایندر جت

شکل ۳- تصویر SEM از سطح مقطع قطعه پرینت شده

پودر، کاهش می‌یابد. بهینه سازی هر دو پارامتر جریان‌یابی و تراکم لایه‌ی پودری و ایجاد یک تعادل بین آن‌ها در این فرآیند، از اهداف این پژوهش بوده است.

۴- نتیجه‌گیری

در فرآیند بایندر جت، به منظور دستیابی به یک پودر قابل پرینت، اندازه ذرات از پارامترهای بسیار مهم است. جریان‌یابی با افزایش اندازه ذرات، افزایش و با کاهش اندازه ذرات، کاهش می‌یابد. به دلیل توزیع پودر توسط غلتک در این فرآیند، جریان‌یابی مناسب ذرات از اهمیت زیادی برخوردار است. با افزایش جریان‌یابی، نرخ هاسنر کاهش می‌یابد. در این پژوهش برای پرینت یک قطعه هیدروکسی آپاتیتی با فرآیند بایندر جت، پلیمر مورد استفاده به عنوان بایندر، روی ذرات پودر هیدروکسی آپاتیت پوشش داده شد و از پودری با توزیع اندازه ذرات پهن استفاده و مقدار بهینه برای اندازه‌ی ذرات به دست آمد. با استفاده از توزیع اندازه ذرات در مقایسه با ذراتی با اندازه منفرد، چگالی ضربه‌ای افزایش و در نهایت نرخ هاسنر افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر در این شرایط، جریان‌یابی به نفع افزایش تراکم ذرات

مراجع

- [1] TURNBULL, G., CLARKE, J., PICARD, F., RICHES, P., JIA, L., HAN, F., LI, B. & SHU, W. J. B. M. 2017. 3D bioactive composite scaffolds for bone tissue engineering.
- [2] INZANA, J. A., OLVERA, D., FULLER, S. M., KELLY, J. P., GRAEVE, O. A., SCHWARZ, E. M., KATES, S. L. & AWAD, H. A. J. B. 2014. 3D printing of composite calcium phosphate and collagen scaffolds for bone regeneration. 35, 4026-4034.
- [3] PIGHINELLI, L. & KUCHARSKA, M. J. C. P. 2013. Chitosan-hydroxyapatite composites. 93, 256-262.
- [4] UPADHYAYA, L., SINGH, J., AGARWAL, V. TEWARI, R. P. J. C. P. 2013. Biomedical applications of



2013. A comparative analysis of the flow properties between two alumina-based dry powders. 2013.
- [12] ZOCCA, A., GOMES, C. M., MÜHLER, T. & GÜNSTER, J. J. A. I. M. E. 2014. Powder-bed stabilization for powder-based additive manufacturing. 6, 491581.
- [13] BREWE, J. E. PARTICLE SIZE OPTIMIZATION FOR REDUCED CEMENT HIGH STRENGTH CONCRETE.
- [14] SILVA, A. P., PINTO, D. G., SEGADÃES, A. M. & DEVEZAS, T. C. J. J. O. T. E. C. S. 2010. Designing particle sizing and packing for flowability and sintered mechanical strength. 30, 2955-2962.
- carboxymethyl chitosans. 91, 452-466.
- [5] FARZADI, A., WARAN, V., SOLATI-HASHJIN, M., RAHMAN, Z. A. A., ASADI, M. & OSMAN, N. A. A. J. C. I. 2015. Effect of layer printing delay on mechanical properties and dimensional accuracy of 3D printed porous prototypes in bone tissue engineering. 41, 8320-8330. 6- BUTSCHER, A., BOHNER, M., ROTH, C., ERNSTBERGER, A., HEUBERGER, R., DOEBELIN, N., VON ROHR, P. R. & MÜLLER, R. J. A. B. 2012. Printability of calcium phosphate powders for three-dimensional printing of tissue engineering scaffolds. 8, 373-385.
- [6] LU, K., HISER, M. & WU, W. J. P. T. 2009. Effect of particle size on three dimensional printed mesh structures. 192, 178-183.
- [7] BAI, Y., WAGNER, G., WILLIAMS, C. B. J. J. O. M. S. & ENGINEERING 2017. Effect of particle size distribution on powder packing and sintering in binder jetting additive manufacturing of metals. 139, 081019.
- [8] TROMBETTA, R., INZANA, J. A., SCHWARZ, E. M., KATES, S. L. & AWAD, H. A. J. A. O. B. E. 2017. 3D printing of calcium phosphate ceramics for bone tissue engineering and drug delivery. 45, 23-44.
- [9] LUO, Y., TENG, Z., WANG, X. & WANG, Q. J. F. H. 2013. Development of carboxymethyl chitosan hydrogel beads in alcohol-aqueous binary solvent for nutrient delivery applications. 31, 332-339.
- [10] DU, W., REN, X., MA, C. & PEI, Z. Binder Jetting Additive Manufacturing of Ceramics: A Literature Review. ASME 2017 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 2017. American Society of Mechanical Engineers, V014T07A006-V014T07A006.
- [11] DE CAMPOS, M. M., FERREIRA, M. D. C. J. A. I. M. S. & ENGINEERING

بررسی عوامل موثر بر شکل‌گیری رفتار شهروندی برند کارمندان فروش و بازاریابی در صنعت کاشی و سرامیک ایران

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سحر گلکاری حق*

دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد

* sgolkarihagh@gmail.com

چکیده:

از دیرباز کارمندان و مدیران فروش و بازاریابی به عنوان یکی از شایستگی‌های کلیدی صنایع ساختمانی هستند که می‌توانند برای آنها در دستیابی به مزیت رقابتی موثر باشند. تاکنون تمرکز تحقیقات رفتار شهروندی برند بیشتر بر بهبود رابطه میان مشتریان و سازمان‌ها متمرکز بوده است، با این حال رفتار شهروندی برند کارکنان می‌تواند از دیدگاه کارمندان نیز مورد بررسی قرار بگیرد. در این پژوهش داده‌های مورد نیاز از طریق پرسشنامه بین ۲۱۰ نفر از کارمندان و مدیران شرکت‌های کاشی و سرامیک از زیرمجموعه صنعت ساختمان و عضو انجمن صنفی کاشی و سرامیک ایران، به صورت توزیع اتفاقی جمع‌آوری شده است. جهت بررسی روایی پرسشنامه از روایی محتوایی و روایی همگرا و برای پایایی آن از روش آلفای کرونباخ (۰/۸۳) و پایایی مرکب استفاده شده است و برای آزمون فرضیه‌ها از روش مدل سازی معادلات ساختاری و نرم‌افزار آموس استفاده شد. نتایج این پژوهش حاکی از ارتباط معنادار بین دانش کارکنان و اعتماد کارکنان نسبت به برند با رفتار شهروندی برند کارمندان است. همچنین ارتباط بین رفتار شهروندی برند و ارزش ویژه برند بر مبنای کارمندان نیز تأیید شد. این پژوهش همچنین نشان داد که بین رفتار شهروندی از دید کارمندان و برندسازی داخلی ارتباط معناداری وجود دارد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ دی ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۱ تیر ۱۳۹۸

کلید واژه:

ارزش ویژه برند بر مبنای کارمندان؛ اعتماد کارمندان نسبت به برند؛ برندسازی داخلی؛ دانش کارمندان نسبت به برند؛ رفتار شهروندی برند کارمندان.

۱- مقدمه

شرکت‌های کاشی و سرامیک بخش قابل توجهی از صنعت ساختمانی هستند که کارمندان فروش و بازاریابی آنها در ارائه خدمات به مشتریان عمده و جزیی، نقش کلیدی ایفا می‌کنند. خدمات ارائه شده توسط کارمندان می‌تواند تجارب مثبت و

حس خوب برای مشتریان در هنگام انتخاب و سفارش و خرید ایجاد کند (پچریک، ۲۰۰۲). امروزه با وجود رکود در بازار مسکن و صنعت ساختمان رقابت شدیدی در میان شرکت‌های کاشی و سرامیک وجود دارد و مهم‌ترین مسئله مالکین و مدیران عالی این است که چگونه کارمندان آنها می‌توانند بهترین خدمات را به مشتریان ارائه دهند تا بیشترین



سه‌م بازار برای آنان رقم بخورد (سور و همکاران، ۲۰۰۴). در گذشته شرکت‌های موفق در این حوزه از رویکرد مبتنی بر مشتری برای برندسازی استفاده می‌کردند و این رویکرد بر مبنای تبلیغات بیرونی برای ساختن یک برند قوی تاکید می‌کرد و نقش کارکنان را در ساختن و گسترش برند نادیده می‌انگاشت. در سالهای اخیر رویکردی نوین با تاکید بر نقش کارمندان در برندسازی مورد توجه قرار گرفته و این رویکرد تحت تاثیر برندسازی داخلی، اعتماد کارمندان نسبت به برند، دانش کارمندان نسبت به برند و رفتار شهروندی برند و ارزش ویژه برند بر مبنای کارکنان شکل گرفته است. در شرکت‌های کاشی و سرامیک محصول نهایی با همکاری مشترک کارمندان فروش و بازاریابی و نمایندگان سراسری به مشتریان نهایی فروخته می‌شود و بنابراین باید به نقش کارمندان به عنوان یک کانال در ایجاد روابط با مشتریان تاکید شود (ژونگ و همکاران، ۲۰۱۳). از آنجایی که دستیابی به مزیت رقابتی رفتار شهروندی برند بر مبنای کارمندان از طریق دستیابی و تقویت ارزش ویژه درون سازمانی بر مبنای کارمندان و برندسازی داخلی امکان‌پذیر است (حسینی و همکاران، ۱۳۹۲). به منظور ایجاد ارتباط موثر و ماندگار با جامعه مصرف‌کنندگان و مشتریان، کارمندان نیاز دارند که ارزش ویژه برند خود را درک کرده و به سفیران برند تبدیل شوند. جهت‌گیری راهبردی شرکت‌های کاشی استان یزد در سال‌های اخیر به عنوان بزرگترین واحدهای صنعتی تولید کاشی و سرامیک کشور، تمرکز بر اخذ سیاست‌های استراتژیک بازاریابی می‌باشد و یکی از اهداف استراتژیک این کارخانجات در سال‌های آتی استقرار و تکمیل سیستم برندسازی است. تلاش‌های اولیه در اغلب سازمان‌ها در این

زمینه با این چالش عمده مواجهند که علی‌رغم سرمایه‌گذاری روی مدیریت برند گسترش نفوذ کاربردهای آن به‌کندی صورت می‌پذیرد. عوامل متعدد و بی‌شماری در موفقیت برندسازی نقش دارند، یکی از این عوامل برندسازی داخلی با تمرکز بر کارکنان این شرکت‌ها است. لذا در این تحقیق برآنیم تا به شناسایی عوامل موثر بر رفتار شهروندی برند، که باعث به‌روز رفتارهای حامیانه و داوطلبانه در حمایت از برند می‌شود، در جهت افزایش موفقیت برندسازی در این صنعت استفاده کنیم.

افراد دانشگاهی و فعالین در صنعت، هر دو در خصوص این موضوع اتفاق نظر دارند که کارکنان در بخش فروش و بازاریابی نقش حیاتی برای ساخت برند و موفقیت‌های آتی آن ایفا می‌کنند. ادراک مشتریان از یک برند وابستگی شدیدی به رفتار کارکنانی دارد که به‌طور مستقیم و مکرر با مشتریان تعامل دارند. بنابراین تصور مشتریان و تجربیات آنها از برند اغلب تحت تاثیر نحوه رفتار کارمندان و انجام وظایف آنها می‌باشد. رفتار شهروندی برند از جدیدترین مفاهیمی است که با نگاهی ویژه به کارکنان سازمان سعی در بهبود جایگاه برند سازمان در ذهن مشتریان و کارکنان دارد.

هدف از مطالعه حاضر بررسی تاثیر متغیرهای اعتماد به برند کارمندان، وضوح نقش و تعهد، در ایجاد ارزش ویژه برند از دید کارمندان است که در نهایت می‌تواند به بروز رفتار شهروندی برند منجر شود. مطابق با مطالعات پیشین، تاکنون کمتر تحقیقی در حوزه رفتار شهروندی برند از دیدگاه کارمندان و نقش آنها به عنوان سفیران برند با ترکیب متغیرهای ارائه شده، در مدل این پژوهش و بویژه در شرکت‌های کاشی و سرامیک کشورمان انجام شده است.



شوند و لازم است تا از سازگاری این اطلاعات با مفاهیم مورد نظر مدیریت ارشد به منظور درک مفاهیم برند سازمان اطمینان حاصل شود (کندی^۱، ۱۹۷۷). همین نوع نگرش امروزه کارمندان را به هسته ی فرایند ساخت برند مبدل ساخته است، و رفتار آنان را به عنوان عاملی جهت تقویت ارزش‌های تبلیغ شده برند تبدیل کرده است، نکته‌ی قابل توجه این‌که در صورت ناسازگاری رفتار کارکنان با این ارزش‌ها، زمینه تضعیف اعتبار پیام تبلیغ شده مهیا می‌شود. بنابراین مهم‌ترین نکته این است که سازمان مورد بررسی قرار گیرد تا راهکارهای هماهنگی و همراستایی رفتار کارکنان و ارزش‌های نهادینه شده در این رفتارها با ارزش‌های مورد نظر هم آوا تر شوند (هریس و دی شرناتونی^۲، ۲۰۰۱).

تا پیش از دهه ی ۹۰ میلادی محققان در مطالعات مربوط به رفتارهای شغلی و اثربخشی سازمانی تنها بیشتر بر عملکرد درون نقشی کارکنان تمرکز داشتند و عملکرد درون نقشی را رفتارهای شغلی مورد انتظار در شرح وظایف رسمی سازمان می‌دانستند. اما امروزه محققان بین عملکرد درون نقشی و عملکرد فرا نقشی تفاوت قائل هستند و عملکرد فرا نقشی را رفتارهای شغلی فراتر از نقش‌های رسمی کارکنان تعریف می‌کنند که اختیاری است و معمولاً پاداش رسمی به دنبال ندارد (کینگ و گریس^۳، ۲۰۱۰).

در حوزه مدیریت برند با تلفیق دسته‌ای از مفاهیم همچون رفتار شهروندی سازمانی با مفاهیم بازاریابی، مفهوم جدیدی به نام رفتار شهروندی برند تولد یافت. کارکنان به عنوان اصلی‌ترین پارامترهای نقاط تماس مشتریان با سازمان و به

بنابراین با توجه به اینکه صنعت کاشی و سرامیک در استان یزد از صنایع بسیار رقابتی است و مدیران این کسب و کارها ناگزیر به شناسایی مزیت رقابتی خود و تقویت آن هستند. بنابراین سوال پژوهش حاضر این است که عوامل مؤثر بر رفتار شهروندی برند کارمندان فروش و بازاریابی چیست و هدف از پژوهش حاضر بررسی عوامل مؤثر بر شکل‌گیری رفتار شهروندی برند کارمندان فروش و بازاریابی در صنعت کاشی و سرامیک می‌باشد.

۲- مبانی نظری

۲-۱- رفتار شهروندی برند

امروزه علم بازاریابی نوین مدعی است که الگوی رفتار برندها بسیار به رفتار انسان‌ها شباهت دارد. این شباهت در واقع بیان‌کننده‌ی این مسئله است که برندها همانند انسان‌ها علاوه بر نمودهای ظاهری و بیرونی، دارای شخصیت و هویت منحصر به فرد باطنی نیز می‌باشند تا کسب و کارها را در جهت رسیدن به ارزش ویژه برند و مزیت رقابتی یاری کنند (ضیاء، ۱۳۹۴). بر اساس آخرین نظرات محققان حوزه برند مشخص شده است که ارزش‌های احساسی یک برند، تنها از طریق تبلیغات - که زمانی تنها راه ارسال پیام بود - منتقل نمی‌شود، بلکه از طریق تعاملات بین کارمندان با سهامداران و ذینفعان مختلف نیز منتقل می‌شود؛ برندها در ذهن بازار موجودیت می‌یابند و از این رو مدیریت برند، مدیریت ادراکات و رفتارهاست (روستا، ۱۳۹۲).

کارمندان در حکم یک منبع اطلاعات و حافظه‌ی برند هستند که برای نحوه‌ی تعامل مشتریان با برند باید در نظر گرفته

¹ Kennedy, S.H

² Harris, F

³ King



کندی در سال ۱۹۹۷ با بیان اینکه ارزش‌های احساسی برند دیگر تنها از راه تبلیغات مورد گفتگوی میان مخاطبین برند قرار نمی‌گیرند سعی نمود نقش تعاملات کارکنان با ذینفعان مختلف را در توسعه‌ی برند پررنگ نماید. وی معتقد بود که کارکنان سازمان از بهترین منابع اطلاعاتی در مورد نگرش مشتریان و مخاطبین سازمان هستند و باید مدیران اقداماتی را اتخاذ کنند که این کانال ارتباطی بتواند تاثیر مطلوب سازمان بر مخاطبین را از طریق کارکنان سازمان هدایت کند. این گونه نگرش به نقش کارکنان در مدیریت برند سازمان‌ها توانسته است مدیریت برند را به عنوان اهری اثرگذار برای قدرتمندتر کردن ارزش‌های مورد تبلیغ برند سازمان را از طریق پاسخ به این سوال که چگونه ارزش‌های کارکنان و رفتار آن‌ها می‌توانند با ارزش‌های مطلوب برند همگرایی بیشتری پیدا کنند (هریس و دچرناتونی، ۲۰۰۱).

رفتار شهروندی برند شامل تمامی رفتارهایی است که از جانب ذینفعان داخلی سازمان و برای قدرت بخشیدن به شخصیت برند سازمان انجام می‌پذیرد (ریوانس، ۲۰۱۴)؛ از نظر زیلین (۲۰۰۶) رفتار شهروندی برند به عنوان یک وظیفه خارج از شرح شغل تعریف می‌شود اما در مطالعات بعدی رفتار شهروندی برند، نه تنها به رفتارهای خارج از شرح شغل بلکه به رفتارهای درون شغلی نیز توسعه یافت (بورمن ۲۰۰۷، ۲۰۰۹).

بورمن و زیلین (۲۰۰۵) رفتار شهروندی برند را اینگونه تعریف کردند: "یک ساختار کلی از مجموعه رفتارهای ذاتی و برخاسته از دل که کارکنان به صورت کاملاً خودخواسته و داوطلبانه که با ابراز آن در رفتارهای ماورا نقش سازمانی و شغلی خود به قدرتمند شدن هویت برند کمک می‌کنند."

جا آوردگان تعهدات و پیام‌های برند، ملزم به آشنایی با هویت برند و هم‌طنینی با ارزش‌های برند هستند تا بتوانند برند داخلی و برند خارجی را زنده نگه دارند. بنابراین برای ساختن یک هویت برند قدرتمند، برند خارجی مبتنی بر بازار نیاز به ایفای نقش مکمل توسط مدیریت برند داخلی دارد. برمن و زیلین (۲۰۰۵) مفهومی تحت عنوان رفتار شهروندی برند تعریف نمودند که به واقع با تغییر تمرکز از مشتریان بیرونی به مشتریان داخلی (کارکنان و ذینفعان) برای ساخت مفهوم رفتار شهروندی برند از هفت بعد رفتار شهروندی سازمانی (نوع دوستی^۱، جوانمردی^۲، وفاداری سازمانی^۳، انطباق سازمانی^۴، ابتکار فردی^۵، فضیلت مدنی^۶، پیشرفت نفس^۷) شناسایی شده توسط پدسکف و همکاران (۲۰۰۰) استفاده نمودند.

عملکرد شغلی به طور ناقص اندازه‌گیری و یا حتی گاهی اوقات، مورد غفلت قرار می‌گرفتند، در بهبود اثربخشی سازمانی مؤثر بودند (بوید و همکاران^۸، ۲۰۰۶). رفتار شهروندی سازمانی رفتارهایی اختیاری هستند که اثر بخشی کلی سازمان را تحت تاثیر قرار می‌دهند و منتج به پاداش رسمی افرادی که آن را انجام می‌دهند نمی‌شوند. این مجموعه رفتارها اغلب به عنوان فعالیتی است که پایین‌تر یا ماورای الزامات هنجار شغل شناخته می‌شوند (کلیفتون ۲۰۰۸). اکثر پژوهشگران رفتار شهروندی سازمانی را ساختاری چند بعدی شامل: نوع دوستی یا رفتارهای مفید، با وجدان بودن، مردانگی، اخلاق مدنی و تواضع می‌دانند (لارسن، ۲۰۰۳).

¹ Helping Behavior

² sportsmanship

³ Organizational loyalty

⁴ Organizational compliance

⁵ Individual initiative

⁶ Civic virtue

⁷ Self-development

⁸ Boid



در ادامه در سال، ۲۰۱۱ بورمن و کینگ رفتار شهروندی برند را ساختاری تعریف کردند که از سه بعد تشکیل می‌شود: ۱- پذیرش برند، ۲- تبلیغ برند ۳- توسعه برند. در همان سال کوپلیزور و گرفت و دزیوک رفتار شهروندی برند را پارامتری توصیف کردند که منجر به غرور برند می‌شود و کارکنانی که به سازمان خود می‌بالند بیشتر به سازمان متعهد هستند و احساس بهتری با کار در سازمان خود دارند (محمودی، ۱۳۹۳).

بر اساس بررسی مطالعات انجام شده رفتارهای شامل برند یا معطوف از برند تحت دو شاخه ۱- رفتارهای شامل نقش برند ۲- رفتارهای مافوق نقش برند تقسیم می‌شوند. کیم پاکورن و تاکور (۲۰۰۹)، کینگ و گریس (۲۰۰۸) و پونجایسری و ویلسون (۲۰۰۷) رفتارهای معطوف برند را در قالب رفتارهای شامل نقش برند که در حیطه‌ی آن از کارکنان انتظار می‌رود فراخور نقش و وظیفه‌شان طبق اصول برندی سازمان شان عمل کنند. و اندیشمندان دیگری نظیر مورهارت، هرزگ و تمزاک (۲۰۰۸) و بورمن و همکاران (۲۰۰۸) بر این باور هستند رفتار شهروندی برند می‌بایست علاوه بر رفتارهای شامل نقش برند در رفتارهای مافوق نقش برند نیز تجلی پیدا کند.

رفتارهای شامل نقش برند در اصل اشاره دارند به توانایی و توانمندی کارکنان سازمان به انتقال موجه وعده‌های برند و تاکید عمده بر به جا آوردن نقش تجویزی برند به مشتریان توسط کارکنان سازمان می‌کند. (مورهارت و همکاران، ۲۰۰۸) که هم زمان بورمن و همکاران (۲۰۰۸) از عبارت انطباق یا متابعت از اصول برند استفاده می‌کنند. رفتارهای مافوق نقش برند، اشاره دارد بر تمایل و اشتیاق خود خواسته‌ی کارکنان به برداشتن گام‌های اساسی بلند و ورائی وظایف‌شان در قبال

توسعه و موفقیت برند سازمانشان. که این گام فراتر می‌تواند شامل رفتارهای موثر تر از رفتارهای تعیین شده سازمانی از قبیل ادبیات مثبت کلامی، مشارکت فعال در گسترش هویت و ارزش‌های برند در داخل و خارج از سازمان، رفتارهای مددگرایانه و جوانمردانه و رفتارهای حاکی از غرور و اشتیاق از ابراز وابستگی به برند سازمان باشد (بورمن و همکاران ۲۰۰۸، مورهارت ۲۰۰۸). بر اساس مفروضات، سازمان‌هایی که مزیت رقابتی پایدار خود را بر اساس استراتژی تمایز قرار داده‌اند این نقش‌های مافوق وظایف برند می‌تواند بهترین دستاورد برای تمایز برند در بازار رقابتی باشد زیرا که تشریح مساعی کارکنان با برند سازمان از طریق بروز این رفتارها که در مجموع رفتار شهروندی برند نامیده می‌شوند، منبع بسیار گراندردی برای سازمان است که به راحتی در سایر سازمان‌ها یافت نمی‌شود. رفتار شهروندی برند به عنوان یکی از جدیدترین مفاهیم عملی مدیریت برند توضیح می‌دهد که چگونه کارکنان می‌توانند عملکرد کاری خود در قبال انتقال برند به منظور کسب اعتماد و احترام و برندآگاهی بیشتر به وسیله هم سان کردن نگرش و رفتارهای خود با هویت و ارزش برند سازمان بالا ببرند. در اساس، رفتار شهروندی برند اشاره دقیقی دارد به رفتارهای داوطلبانه‌ی کارکنان که به صورت خودجوش برای تجلی هویت پذیرفته شده برند صورت می‌پذیرد (بورمن و زپلین، ۲۰۰۵).

۲-۱-۱- تئوری‌های مرتبط با رفتار شهروندی برند

در بررسی‌های انجام شده در ادبیات تحقیق، تئوری هویت اجتماعی^۱، که بیان می‌دارد که کارکنان در صورتی با اهداف

^۱ Social Identification theory



سازمان همخوانی پیدا می‌کنند که به نوعی هویت فردیشان با هویت سازمان همراستا بوده باشد (اشفورت و هیل ۱۹۸۹). در مبحث رفتار شهروندی برند می‌تواند از پایه‌های تئوریک بحث قلمداد شود که بنابراین، تئوری "رفتار شهروندی برند" حاصل همگرایی هویت کارکنان با هویت سازمان و نیز نگرش حامیانه از برند سازمان می‌باشد (ریکتا ۲۰۰۵).

تئوری نفوذ اجتماعی^۱ کلمن (۱۹۷۴) از جمله تئوری‌های قابل بررسی در حوزه‌ی رفتار شهروندی برند است که، تأثیرات اجتماعی بر رفتار فرد را حاصل تلاش فرد به حصول چنین تغییری می‌داند و به این دلیل که این تئوری بر نفوذ یا تأثیرات از منظر فردی معتقد است و تغییر در نگرش و عقاید فرد را نوعی بازتاب بیرونی از همسان شدن ارزش‌های بیرونی و ارزش‌های درونی فرد می‌داند، در مبحث رفتار شهروندی برند، در صورتی که هویت اصلی برند و ارزش‌هایش با هم سنخیت داشته باشند و بتوانند با ارزش‌های درونی فرد نیز ارتباط برقرار کنند، فرد انگیزه‌ی بالایی برای تغییر رفتار در جهت تقویت ارزش‌های برند خواهد داشت.

از دیگر تئوری‌های مطرح شده در حوزه‌ی برندسازی داخلی، تئوری مبادلات اجتماعی^۲ است که ایزنبرگ و همکاران^۳ (۲۰۰۳) و فلین (۲۰۰۵) و آلن و همکاران^۴ (۲۰۰۳) به آن اشاره کرده‌اند و روابط میان کارکنان و سازمان توسط تئوری مبادلات اجتماعی قابل تشریح و تجویز قرار گرفت. مفهوم این تئوری بر اساس نظریات بالو (۱۹۶۴) و هومنس (۱۹۶۱) اهمیت روابط مبادلاتی میان سازمان و کارکنان را تشریح کرد. به طور مثال این تئوری می‌تواند توضیح دهد که

اهداف سازمانی برای برآورده شدن توسط کارکنان به پرسنلی با انگیزه احتیاج دارد و کیفیت مناسب تعاملات میان سازمان و کارکنان زمانی بهبود می‌یابد که وفاداری به سازمان نیز مورد توجه قرار گرفته باشد (چن^۵ و کلیموسکی ۲۰۰۳) و یا اینکه در جریان برند سازی داخلی، فرایندی که نام و نشان تجاری را برای کارکنان با ارزش می‌کند و آنها را به ارزش واقعی برند واقف می‌سازد و هویت برند را برای آنها درونی می‌سازد به نگرش کارکنان و رفتار سازمان با آنها ارتباط مستقیم دارد. در این فرایند اگر نیازهای کارکنان به وسیله‌ی این تعاملات پاسخ داده شود می‌تواند نتایج مثبتی بر نگرش برند، حس مالکیت برند روانی برند، رفتارهای نوع دوستانه که به طور مستقیم بر رضایت مشتری از رفتار معطوف به برند تأثیر می‌گذارد، اثر خواهد داشت.

از دیگر تئوری‌های مطرح در مبحث رفتار شهروندی برند می‌تواند تئوری رفتار شهروندی برند (OCB) اشاره کرد که بیان می‌دارد سازمان‌ها نیاز دارند به کارکنانی که خود را در رفتارها و وظایف فرا شغلی درگیر نموده و صرفاً نسبت به شرح شغلشان انجام مسئولیت نمایند. مفهوم واژگانی رفتار شهروندی برند توسط اوراگان در سال ۱۹۶۴ مبتنی بر ایده‌ی برند که "اشتیاق برای همکاری کردن"^۶ و "رفتارهای خلاقانه و خودانگیز"^۷ (کیتز ۱۹۶۴). محققان هفت بعد شامل: ۱- رفتارهای کمک کننده ۲- جوانمردی ۳- وفاداری سازمانی ۴- اجابت سازمانی ۵- ابتکارات فردی ۶- تقوا و پرهیزکاری متمدنانه ۷- توسعه و بهبود شخصی را به عنوان رفتار شهروندی سازمانی و عوامل نظیر

¹ social impact theory

² social Exchange Theory

³ Eisenberger, R

⁴ Allen, D. G

⁵ Chen

⁶ Willingness to cooperate

⁷ Innovative and spontaneous behaviors



ویژگی‌های شخصیتی کارکنان (رضایت شغلی، تعهد سازمانی) و ویژگی‌های سازمانی و ارزش‌های رهبری را از عوامل پیش‌بینی‌کننده رفتار شهروندی سازمانی معرفی کرده‌اند. (بتنکورت و همکاران،^۱ ۲۰۰۱) و اخیراً این مفاهیم به صورت گسترده‌ای در مفاهیم بازاریابی و مدیریت برند مورد استفاده‌ی محققان قرار گرفته است. بنابراین رفتار شهروندی سازمانی در مبحث گسترده‌ی مدیریت برند تحت عنوان رفتار شهروندی برند به یاری محققان برای توصیف و توضیح روابط بین متغیرها شتافته است. اصلی‌ترین هدف فعالیت‌های برند سازی مصرف‌کنندگان آن هستند زیرا که دلیل اصلی تلاش‌های کسب و کارها برای یک نام و نشان تجاری به منظور افزایش مخاطبین وفادار آن برند است. در ادبیات برند سازی، یک برند به نوعی همان قول و تعهدی است که سازمان از طریق نام و نشان تجاری خود به مشتریان سازمان می‌دهد (آمبر و استایل، ۱۹۹۶). برندسازی به میزان موفقیت یک برند در ایجاد فرصت برای کارکنانش برای درک بیشتر هویت و ارزش‌های برند به منظور انتقال بهتر آنها از طریق رفتارشان در برخورد با مشتریان و نحوه‌ی تعامل با آنهاست (پیچرلی، ۲۰۱۴). بنابراین برندسازی خصوصاً در صنایع برای افزایش تمایزات و توسعه‌ی مزیت رقابتی در بازار و میان رقبا اهمیت ویژه‌ای دارد. زیرا که قسمتی از کیفیت ادراک شده توسط مشتریان بستگی به نحوه‌ی برخورد و رفتار کارکنان با مشتریان دارد.

بورمن و زپلین (۲۰۰۵) با استفاده از این هفت بعد و متمرکز کردن آن بر روی برند به جای سازمان به این نتایج رسیدند:

۱- رفتار کمکی: خلق و خوی مثبت، دوستانه، کمک‌کننده

و یکدل با مشتریان داخلی و خارجی، مسئولیت‌پذیری در خصوص کارهای بیرون از حوزه خود در صورت لزوم، مثلاً پیگیری شکایات

۲- در نظر گرفتن برند: پایبندی به دستورالعمل‌های رفتاری مربوط به نام تجاری و انعکاس تاثیر نام تجاری قبل از ارتباط و یا اقدام متناسب در شرایط مختلف.

۳- اشتیاق نام تجاری: نشان دادن ابتکارعمل در عین پیروی از رفتارهای مرتبط با برند.

۴- مردانگی: عدم شکایت، حتی در مواردی که تلاش برای برند موجب مزاحمت برای کارمند می‌شود؛ اشتیاق برای برند حتی در مواردی که دارای هزینه‌های احتمالی زیادی باشد.

۵- تایید نام تجاری: توصیه برند به دیگران حتی در موقعیت‌های غیرشغلی، به عنوان مثال به دوستان؛ انتقال دادن هویت برند به افراد تازه وارد در سازمان

۶- خودسازی: تمایل برای بهبود مهارت‌های مرتبط با برند به طور مستمر

۷- پیشرفت برند: مشارکت در تطبیق مفهوم هویت برند با نیازهای بازار در حال تغییر، یا شایستگی‌های جدید سازمانی. به عنوان مثال: بازخوردگیری از مشتریان و یا تولید ایده‌های جدید. (بورمن و زپلین، ۲۰۰۵)

بعد از آزمون تجربی توسط بورمن، زپلین و رایلی (۲۰۰۸) هفت بُعد رفتار شهروندی برند ذکر شده، به سه بعد کاهش پیدا کرد که عبارتند از:

۱- تبلیغ برند

۲- پذیرش برند

۳- تمایل برای توسعه بیشتر (هم برای فرد و هم برای برند).

¹ Bettencourt, L. A

² Porricelli



جدول ۱- خلاصه تحقیقات صورت گرفته در زمینه رفتار شهروندی برند

نویسندگان	صنعت	نوع پژوهش	خلاصه یافته‌ها
بورمن و زپلین ۲۰۰۵	شرکت‌های خدماتی	کیفی	توسعه ابعاد رفتار شهروندی برند در شرکت‌های خدماتی، شناسایی ابعاد مؤثر بر تعهد کارکنان نسبت به برند، شناسایی ابعاد زمینه‌ای سازمانی مؤثر در شکل‌گیری مدیریت برند داخلی، تأیید رابطه بین تعهد کارکنان نسبت به برند و رفتار شهروندی برند
ارگمن و هانجر ۲۰۱۴	هواپیمایی	کمی	تأثیر معنادار اثر مستقیم اعتماد کارکنان نسبت به برند بر رفتار شهروندی برند، تأثیر غیرمستقیم تعهد کارکنان نسبت به برند از طریق متغیر میانجی اعتماد کارکنان نسبت به برند بر روی رفتار شهروندی برند
شاری و همکاران ۲۰۱۲	هتل	کمی	تأثیر مستقیم دانش کارکنان نسبت به برند و پاداش‌های برند بر روی تعهد کارکنان نسبت به برند و رفتار شهروندی برند، تأثیر غیرمستقیم دانش کارکنان نسبت به برند و پاداش‌های برند بر روی رفتار شهروندی برند از طریق متغیر میانجی تعهد کارکنان نسبت به برند، تأثیر مستقیم تعهد کارکنان نسبت به برند بر روی رفتار شهروندی برند
بورمن و همکاران ۲۰۰۹	خودروسازی، خدمات	کمی و کیفی	تأیید رابطه میان تعهد کارکنان نسبت به برند و رفتار شهروندی برند، تأثیر مدیریت برند داخلی در رابطه میان تعهد کارکنان نسبت به برند و رفتار شهروندی برند
پوریچلی ۲۰۱۴	خرده فروشی	کمی	تأیید رابطه میان تعهد کارکنان نسبت به برند و رفتار شهروندی برند، تأیید رابطه بین مدیریت برند داخلی بر رفتار شهروندی برند، تأیید رابطه بین رضایت شغلی و رفتار شهروندی برند

۳- برندسازی داخلی

برندسازی داخلی مجموعه‌ای از فرایندهای راهبردی است که کارکنان را هماهنگ کرده و به آنها اختیار می‌دهد تا برای مشتری تجربه درستی را به صورت پایدار ارایه کنند. این فرآیند شامل، و البته نه محدود به، ارتباطات داخلی، پشتیبانی آموزشی، فعالیت‌های رهبری، برنامه‌های شناسایی و پاداش، فعالیت‌های استخدام و عوامل ماندگاری است (مک لاورتی^۱، ۲۰۰۸).

^۱ MacLaverty

اگر پیام برند به وسیله رفتار یکپارچه کارکنان پشتیبانی نشود، اعتبار خود را از دست می‌دهد (اسچیفنبائر، ۲۰۰۱). پیمان خارجی برند باید به طور صحیحی با عملکرد واقعی در داخل سازمان یکپارچه شود و کارکنان مهمترین به جا آورندگان عهد و پیمان برند در داخل سازمان باشند (شولتز، ۲۰۰۰). پیامی که به کارکنان یک سازمان می‌رسد نیز به اندازه پیامی که به مشتریان می‌رسد مهم است. زمانی که تلاش‌های برندسازی داخلی انجام می‌شود احتمال زیادی دارد که کارکنان برند را درک کنند و در برند احساس مالکیت کنند و آثاری از برند را



در مسئولیت‌های سازمانی خود ایجاد کنند (جوودسون و کیمبرلی، ۲۰۰۶). در سال ۲۰۰۵ انجمن بازاریابی کانادا به منظور مطالعه فعالیت‌های برندسازی داخلی، بازارها را مورد بررسی قرار داد در این تحقیق تعریفی از برندسازی داخلی ارائه شد که به این صورت بود: "ارتقاء ارزش‌های برند شرکت در میان کارکنان". انجمن مذکور در سال ۲۰۰۶ با بازاریاران بزرگ در تمام بخش‌های کسب و کار مصاحبه‌هایی کیفی انجام داد. این مصاحبه‌های عمیق و گسترده و وسیعی از مفاهیم را پیرامون برندسازی داخلی آشکار کرد. علی‌رغم این که بسیاری از شرکت‌ها با واژه برندسازی داخلی آشنا نبودند تمامی مصاحبه شونده‌ها قادر بودند تا فعالیت‌هایی را که پلی بین راهبرد و اجرا بود توصیف کنند.

مک لاورتیو همکاران در سال ۲۰۰۷، بر اساس این مصاحبه بها و مطالعاتی که در انجمن بازاریابی کانادا انجام دادند، تعریف زیر را برای برندسازی داخلی ارائه کردند که با بررسی و تفحص در ادبیات موضوع می‌توان گفت یکی از جامع‌ترین تعاریف مفهوم برندسازی داخلی است: برندسازی داخلی مجموعه از فرایندهای راهبردی است که کارکنان را هماهنگ کرده و به آنها اختیار می‌دهد تا برای مشتریان تجربه درستی را به صورت پایدار حاصل کنند. این فرایند شامل ارتباطات داخلی، پشتیبانی آموزشی، فعالیت‌های رهبری، برنامه‌های شناسایی و پاداش، فعالیت‌های استخدام و عوامل ماندگاری است. حس تعلق کارکنان با سازمان و برند به طور فزاینده‌ای برای هر کسب و کاری حیاتی به نظر می‌رسد. به ویژه در زمینه برندهای خدمات شرکت که نگرش‌ها و رفتارهای کارکنان می‌تواند برند را بسازد و یا

بشکند (مک لاورتی، ۲۰۰۸).

بورمن و زپلین از مدیریت برند داخلی به عنوان یک مفهوم سه بخشی یاد می‌کنند. بخش اول، مدیریت منابع انسانی^۱ مبتنی بر برند که تضمین کننده هویت کارکنان است. برند از طریق استخدام، گزینش و ارتقا کارکنان شکل می‌گیرد. این مهم به وسیله جامعه پذیری کارکنان و از طریق جهت دهی، آموزش، وظایف اجتماعی و برنامه‌های مربیگری سبب انتقال غیررسمی هویت برند می‌شوند. بخش دوم، تقویت برند میان کارکنان به وسیله آگاهی از برند از طریق ارتباطات داخلی^۲ و به عنوان یک نقش سنتی بازاریابی داخلی است. بخش سوم، رهبری برند^۳ می‌باشد. رهبری برند تمامی سطوح سازمانی را تشویق می‌نماید که کارکنان حیات بخش برند هستند. آنها بیان نمودند که این سه بخش سبب می‌شوند که مدیریت برند داخلی بر تعهد کارکنان نسبت به برند و در نتیجه بر رفتار شهروندی برند تأثیرگذار باشد.

بورمن و همکاران مدیریت برندسازی داخلی را دارای سه بعد هویت برند^۴، ارتباطات برند^۵ و رهبری برند معرفی کردند (بورمن و همکاران، ۲۰۰۹).

بخش اول، مدیریت منابع انسانی مبتنی بر برند که تضمین کننده هویت کارکنان است. برند از طریق استخدام، گزینش و ارتقا کارکنان شکل می‌گیرد. این مهم به وسیله جامعه‌پذیری کارکنان و از طریق جهت دهی، آموزش، وظایف اجتماعی و برنامه‌های مربیگری سبب انتقال

¹ Brand-centred HR Management

² Internal Communications

³ Brand leadership

⁴ Brand Identity

⁵ Brand Communication



غیررسمی هویت برند می‌شوند. بخش دوم، تقویت برند میان کارکنان به وسیله آگاهی از برند از طریق ارتباطات داخلی و به عنوان یک نقش سنتی بازاریابی داخلی است. بخش سوم، رهبری برند می‌باشد. رهبری برند تمامی سطوح سازمانی را تشویق می‌نماید که کارکنان حیات بخش برند هستند. آنها بیان نمودند که این سه بخش سبب می‌شوند که مدیریت برند داخلی بر رفتار شهروندی برند تأثیرگذار باشد.

جدول ۲- خلاصه تعاریف از برندسازی داخلی

انجمن بازاریابی کانادا ۲۰۰۵	برند سازی داخلی	ارتقا ارزش‌های برند شرکت در میان کارکنان
مک لاورتی و همکاران ۲۰۰۷	برند سازی داخلی	برند سازی داخلی مجموعه‌ای از فرایندهای راهبردی است که کارکنان را هماهنگ کرده و به آنها اختیار می‌دهد تا برای مشتری تجربه درستی را به صورتی پایدار حاصل کنند. این فرایند شامل ارتباطات داخلی، پشتیبانی آموزشی، فعالیت‌های رهبری، برنامه‌های شناسایی و پاداش، فعالیت‌های استخدام و عوامل ماندگاری است. حس تعلق کارکنان با سازمان و برند به طور فزاینده‌ای برای هر کسب و کاری حیاتی است و در زمینه برندهای خدمات شرکت که نگرش و رفتارهای کارکنان می‌تواند برند را بسازد یا بشکند.
اوراگان ۱۹۹۸	رفتار شهروندی برند (بر اساس ایده رفتارهای فرا نقشی کتز)	مجموعه‌ای رفتارهای سومند، اختیاری و فرانقشی که به وسیله کارکنان نمایش داده می‌شود و به طور مستقیم و واضح با سیستم پاداش رسمی قابل تشخیص نیست؛ اثر کلی مثبتی بر فعالیت سازمان دارد. و ۵ بعد دارد: نوع دوستی یا رفتارهای مفید- با وجدان بودن- مردانگی- اخلاق مدنی- تواضع
بورمن و زپلین ۲۰۰۹	رفتار شهروندی برند	رفتار شهروندی برند ۷ بعد دارد: تمایل به کمک- آگاهی از برند- اشتیاق به برند- تمایل به فداکاری- رویکرد مبلغ بودن برای برند- تلاش برای توسعه و بهبود خود در کنار بهبود برند

۳-۱- اعتماد کارکنان نسبت به برند

به برند سبب افزایش بروز رفتار شهروندی برند کارمندان می‌شود. طبق مدل لوییکی و بونکر (۱۹۹۶) اعتماد در طول زمان توسعه می‌یابد. بر اساس این مدل، سه نوع اعتماد وجود دارد: اعتماد بازدارنده^۳، اعتماد مبتنی بر دانش^۴، اعتماد شناختی^۵، در این بین اعتماد شناختی بالاترین نوع اعتماد به

اعتماد مفهومی کلیدی در توصیف علت تمایل افراد برای حفظ یک رابطه بلندمدت است (مورگان وهانت^۱، ۱۹۹۴) اعتماد به معنای وجود اطمینان طرفین درگیر در رابطه است (ارگمن و هانجر^۲، ۲۰۱۴). همچنین اعتماد کارکنان نسبت

³ Deterrence-based trust

⁴ Knowledge-based trust

⁵ Identification-based trust

¹ Morgan & Hunt

² Erkmen Hancer



حساب می‌آید که بر مبنای وابستگی‌های عاطفی و ارزش‌های مشترک شکل می‌گیرد. به میزانی که یک شخص در تبادل با سازمان و یا همکارانش، به صداقت و اعتبار آنها اعتماد دارد، تعریف می‌شود (ارکمن و هانسر، ۲۰۱۴). اعتماد در ایجاد یک رابطه قدرتمند بین کارمند و مدیر تاثیر زیادی دارد، چرا که بدون پایه و اساسی از اعتماد در زمینه‌های کاری، روابط اجتماعی نمی‌تواند شکل بگیرد (ناکاته، ۲۰۱۱) همچنین اعتماد به افراد کمک می‌کند که در رابطه خود با دیگران متعهد باشند. ژئونگ و کینگ (۲۰۱۳) ارگمن و هانسر (۲۰۱۴) و علیجانپور و همکاران (۱۳۹۲) در مطالعه خود ارتباط بین اعتماد و تعهد به برند را بررسی کرده‌اند. داشتن اعتماد و اطمینان نسبت به سازمان، به افراد کمک می‌کند تا به یک رابطه متعهد شوند. اعتماد عاملی مهم جهت افزایش تعهد و افزایش ارتباطات در زمینه بروز رفتارهای داوطلبانه و حامیانه از برند است. بنابراین این استدلال منطقی است که اعتماد کارمندان به برند ممکن است به احتمال بروز بیشتر رفتارهای شهروندی برند منجر شود.

۳-۲- دانش کارکنان نسبت به برند

دانش کارکنان نسبت به برند را می‌توان به افزایش دانش، تعهد، شفافیت نقش و شغل در سازمان دانست. در اینجا دانش کارکنان بسیار پیچیده به حساب می‌آید. دانشی ضمنی، پویا و پیچیده که به واسطه‌ی موقعیت شغلی و استراتژی‌های مدیریتی سازمان قابل تعریف است. با این

برنامه‌ی افزایش دانش هدفمند، کارکنان جای خودشان در فعالیت سازمان را به خوبی درک می‌کنند و دانش کارکنان نسبت به برند به معنای آگاهی کارکنان از مأموریت سازمان، ارزش‌های سازمان و فهم تصویر مناسب از برند سازمان است (مایلز و منگولد^۱، ۲۰۰۵). از نظر پوریچلی^۲ و همکاران (۲۰۱۴) مدیریت برند داخلی زیرمجموعه‌ای از بازاریابی داخلی است ارتباطات داخلی از جمله ابزارهایی است که برای اجرایی نمودن برندسازی داخلی موفق، به وسیله بازاریابی داخلی فراهم گردیده است. یکی از اهداف نهایی ارتباط داخلی، حفظ و ایجاد دانش کارکنان نسبت به برند، تغییر رفتار و نگرش آنان نسبت به برند است (پونجایسری و ویلسون^۳، ۲۰۰۵)

دانش کارکنان نسبت به برند به معنای آگاهی کارکنان از مأموریت سازمان، ارزش‌های سازمان و فهم تصویر مناسب از برند سازمان است (مایلز و منگولد^۴، ۲۰۰۵) دانش درک شده کارمندان از برند، به عنوان اینکه تا چه حد کارمندان درک می‌کنند که آنها به عنوان نماینده برند شناخته شده‌اند و همچنین حدی که آنها قادرند وعده برند را به مشتریان خود ارائه دهند، تعریف شده است (ژئونگ و همکاران، ۲۰۱۳) در مقاله کیمپاکورن و توکور (۲۰۰۹)، باتینه^۵ و الفاله (۲۰۱۵) و ژئونگ و کینگ (۲۰۱۳) رابطه بین دانش درک شده کارمندان و تعهد به برند بررسی شده است. در مطالعه کینگ (۲۰۱۰) دانش برند بر تعهد کارمندان به برند تاثیرگذار است.

¹ Miles & Mangold

² Porricelli et al

³ Punjaisri & Wilson

⁴ Miles, S. J., & Mangold, W.

⁵ Bataineh



۴- توسعه فرضیه‌ها و مدل نظری

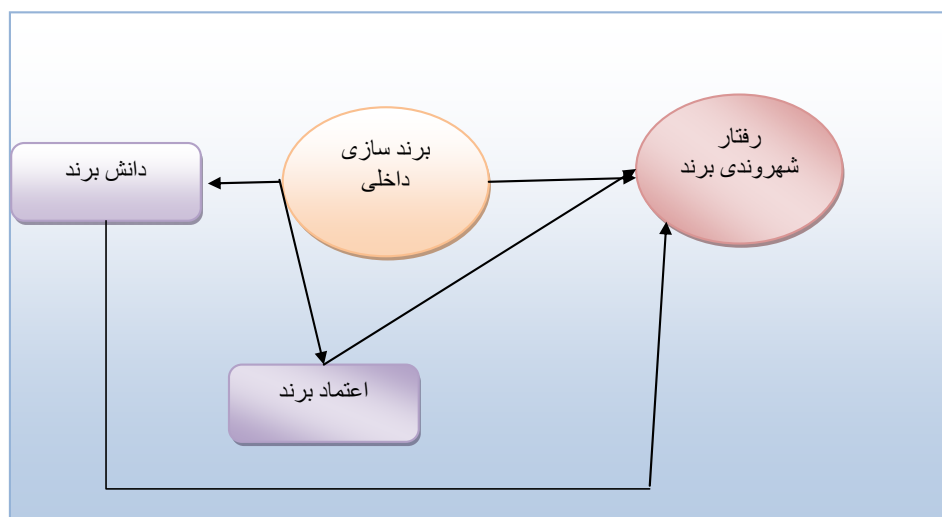
پژوهش

جدول ۳- پشتیبان فرضیه‌های پژوهش

منابع	فرضیه
Porricelli et al. (2014) King & Grace (2009) Burmamann & Zeplin (2005) King (2010) Burmamann & König (2011)	۱ برند سازی داخلی بر اعتماد کارکنان نسبت به برند تأثیرگذار است.
Miles & Mangold (2005) Miles & Mangold (2004) Punjaisri & Wilson (2007) Piehler (2011) King & Grace (2008)	۲ برند سازی داخلی بر دانش کارکنان نسبت به برند تأثیرگذار است.
King & Grace (2009) Porricelli et al. (2014)	۳ برند سازی داخلی بر رفتار شهروندی برند تأثیرگذار است.
Shaari et al. (2012) King & Grace (2010)	۴ دانش کارکنان نسبت به برند بر رفتار شهروندی برند تأثیرگذار است.
Erkmen & Hancer (2014)	۵ اعتماد کارکنان نسبت به برند بر رفتار شهروندی برند کارکنان تأثیرگذار است.

بر اساس فرضیه‌ها، مدل نظری پژوهش در شکل ۱ آورده

شده است.





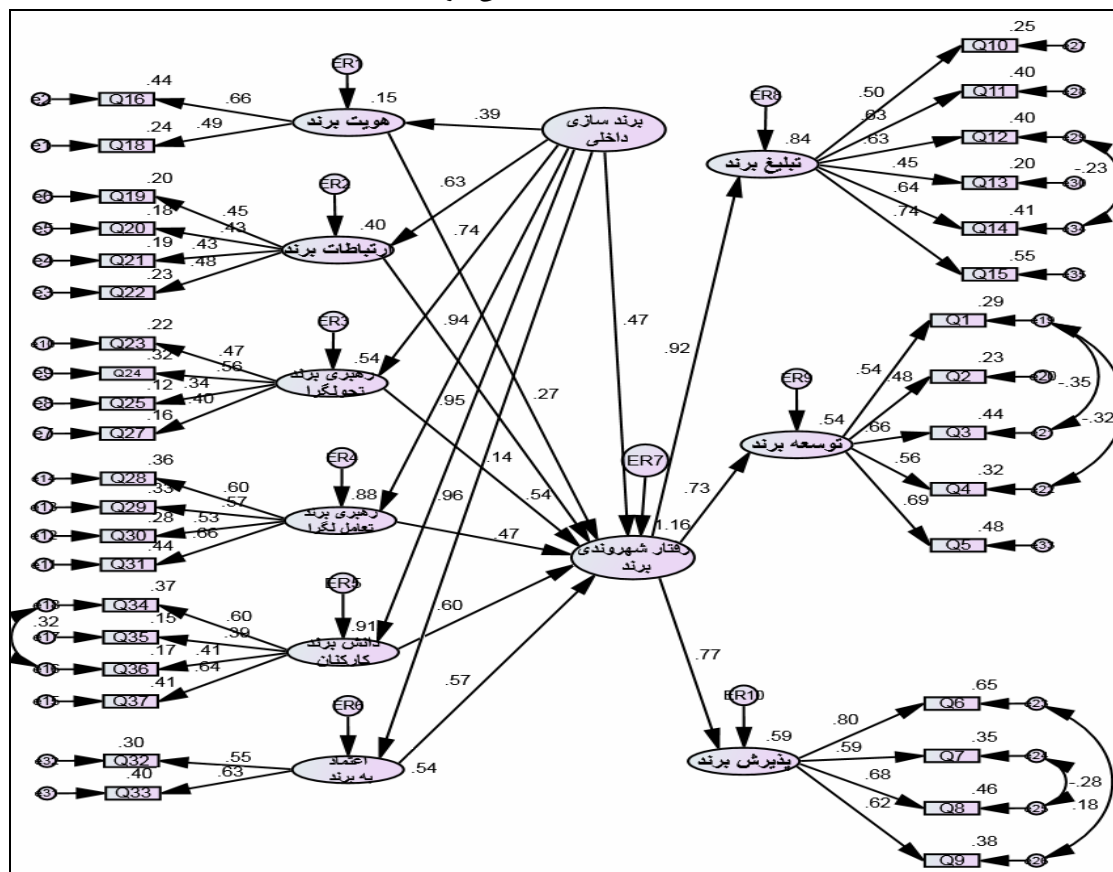
۵- روش‌شناسی تحقیق

روش تحقیق پژوهش حاضر در زمره پژوهش‌های پیمایشی و همبستگی - علی قرار می‌گیرد. همچنین این پژوهش از آن جهت که به بررسی داده‌های مرتبط با برهه‌ای از زمان می‌پردازد، از نوع پژوهش‌های مقطعی است. در این مطالعه، داده‌های مورد نیاز با استفاده از روش نمونه‌گیری اتفاقی و با استفاده از یک پرسشنامه در قالب مقیاس پنج رتبه‌ی لیکرت (۱=سیار کم تا ۵=سیار زیاد) تنظیم شده و با توجه به شرکت‌های کاشی و سرامیک شرکت‌کننده در بیست و یکمین نمایشگاه بین‌المللی کاشی و سرامیک ایران، از کارمندان فروش و بازاریابی جمع‌آوری شده است. در این

مطالعه از جدول مورگان و فرمول کوکران برای تعیین حجم نمونه استفاده شده است که مطابق با آنها ۲۱۲ پرسشنامه توسط کارمندان تکمیل شد. در این پژوهش ابزار گردآوری اطلاعات، در قالب پرسشنامه است که شامل اطلاعات دموگرافیک عمومی، ۳۰ سوال به صورت طیف پنج تایی لیکرت است.

۶- یافته‌های پژوهش

در این بخش سعی شده است تا ضمن مطالعه سیمای کلی آزمودنی‌ها، تحلیل‌های آماری حاصل از الگوی معادلات ساختار یافته و همچنین آزمون فرضیه‌های تحقیق تشریح و تبیین گردیده است.



شکل ۱- مدل عوامل موثر بر رفتار شهروندی برند با ضرایب استاندارد



جدول ۴- برآوردهای مدل

ضریب تعیین	ضریب استاندارد	سطح معناداری	نسبت بحرانی	خطای استاندارد	تخمین غیراستاندارد		
۰/۱۵۴	۰/۳۹۲	***	۳/۷۴۶	۰/۱۳۰	۰/۴۸۷	برندسازی داخلی	<---
۰/۳۹۷	۰/۶۳۰	***	۲/۶۹۶	۰/۲۵۰	۰/۶۷۴	برندسازی داخلی	<---
۰/۵۴۶	۰/۷۳۹	***	۲/۵۶۱	۰/۲۷۸	۰/۷۱۲	برندسازی داخلی	<---
۰/۱۸۹۹	۰/۹۴۸	***	۳/۹۱۲	۰/۱۲۵	۰/۴۸۹	برندسازی داخلی	<---
۰/۳۶۲	۰/۶۰۲	***	۲/۷۳۷	۰/۱۹۰	۰/۵۲۰	برندسازی داخلی	<---
۰/۳۶۱	۰/۶۰۱	***	۱/۷۴۳	۰/۲۳۰	۰/۴۰۱	برندسازی داخلی	<---
۰/۲۲۲	۰/۴۷۱	***	۳/۳۱۹	۰/۱۴۴	۰/۴۷۸	برندسازی داخلی	<---
۰/۰۷۵	۰/۲۷۳	***	۲/۸۰۵	۰/۱۹۰	۰/۵۳۳	هویت برند	<---
۰/۱۸۸۰	۰/۹۳۸	***	۶/۳۶۴	۰/۱۵۱	۰/۹۶۱	ارتباطات برند	<---
۰/۲۹۵	۰/۵۴۳	***	۴/۵۶۳	۰/۱۷۶	۰/۸۰۳	رهبری برند تحولگرا	<---
۰/۲۲۵	۰/۴۷۴	۰/۰۴	۲/۲۱۹	۰/۲۰۱	۰/۴۴۶	رهبری برند تعاملگرا	<---
۰/۳۲۹	۰/۵۷۴	***	۵/۳۳۳	۰/۱۶۲	۰/۸۶۴	اعتماد به برند	<---
۰/۳۶۰	۰/۶۰۰	***	۵/۳۹۱	۰/۱۳۳	۰/۷۱۷	دانش برند کارکنان	<---
۰/۱۸۴۱	۰/۹۱۷	***	۳/۵۱۹	۰/۱۳۱	۰/۴۶۱	رفتار شهروندی برند	<---
۰/۵۳۷	۰/۷۳۳	***	۴/۰۱۷	۰/۱۲۱	۰/۴۸۶	رفتار شهروندی برند	<---
۰/۵۹۳	۰/۷۷۰	***	۶/۳۴۳	۰/۱۳۴	۰/۸۵۰	رفتار شهروندی برند	<---



جدول ۵- فرضیات نهایی پژوهش

شماره	تشریح فرضیه	ضریب مسیر	t- test	نتیجه
۱	هویت برند بر تبلیغ برند تاثیر می‌گذارد.	۰/۲۷۳	۲/۸۰۵	تأیید
۲	هویت برند بر پذیرش برند تاثیر می‌گذارد.	۰/۳۸۵	۳/۷۶۵	تأیید
۳	هویت برند بر توسعه برند تاثیر می‌گذارد.	۰/۳۵۶	۴/۶۱۴	تأیید
۱	ارتباطات برند بر تبلیغ برند تاثیر می‌گذارد.	۰/۴۴۵	۴/۰۵۸	تأیید
۲	ارتباطات برند بر توسعه برند تاثیر می‌گذارد.	۰/۳۹۳	۴/۳۹۶	تأیید
۳	ارتباطات برند بر پذیرش برند تاثیر می‌گذارد.	۰/۹۳۸	۶/۶۳۴	تأیید
۴	رهبری تحول‌گرا بر تبلیغ برند تاثیر می‌گذارد.	۰/۵۴۳	۴/۵۶۳	تأیید
۵	رهبری تحول‌گرا بر پذیرش برند تاثیر می‌گذارد.	۰/۶۳۰	۵/۳۴۳	تأیید
۶	رهبری تحول‌گرا بر توسعه برند تاثیر می‌گذارد.	۰/۲۳۸	۳/۵۶۷	تأیید
۷	سبک رهبری تعاملگرا بر تبلیغ برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	-۰/۲۶۹	۲/۳۶۶	تأیید
۸	سبک رهبری تعاملگرا بر پذیرش برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	-۰/۲۰۷	۲/۰۱۱	تأیید
۹	سبک رهبری تعاملگرا بر توسعه برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	۰/۳۳۶	۴/۰۷۵	تأیید
۱۰	هویت برند بر دانش برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	-۰/۴۸۳	۲/۱۱۸	تأیید
۱۱	ارتباطات برند بر دانش برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	۰/۶۰۲	۲/۷۳۰	تأیید
۱۲	رهبری تحولگرا بر دانش برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	۰/۴۰۳	۳/۸۶۰	تأیید
۱۳	رهبری تعاملگرا بر دانش برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	-۰/۱۵۷	۱/۹۲۵	تأیید
۱۴	هویت برند بر اعتماد برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	-۰/۵۸۱	۲/۲۸۰	تأیید
۱۵	ارتباطات برند بر اعتماد برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	۰/۰۳۸	۴/۶۱۷	تأیید
۱۶	رهبری تحولگرا بر اعتماد برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	-۰/۳۸۳	۱/۸۹۱	تأیید
۱۷	رهبری تعاملگرا بر اعتماد برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	۰/۶۰۱	۱/۷۴۳	تأیید
۱۸	دانش برند بر توسعه برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	۰/۶۰۰	۱/۶۷۵	تأیید
۱۹	دانش برند بر تبلیغ برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	-۰/۰۷۳	۲/۷۴۰	تأیید
۲۰	دانش برند بر پذیرش برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	-۰/۲۹۴	۲/۰۸۱	تأیید
۲۱	اعتماد برند بر توسعه برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	۰/۲۳۶	۴/۶۶۱	تأیید
۲۲	اعتماد برند بر تبلیغ برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	-۰/۱۴۵	۲/۷۶۷	تأیید
۲۳	اعتماد برند بر پذیرش برند کارکنان تاثیر می‌گذارد.	۰/۵۷۴	۵/۳۳۳	تأیید



۷- نتیجه‌گیری

در این پژوهش محقق بر آن بود که عوامل موثر بر رفتار شهروندی برند در صنایع کاشی و سرامیک را شناسایی نماید. - از نخستین فرضیات این تحقیق تأثیر برند سازی داخلی بر رفتار شهروندی برند است. الگوی کاربردی پژوهش حاضر رفتار شهروندی برند را رفتاری داوطلبانه می‌داند که افراد نسبت به ارباب رجوع، همکاران و سازمان از خود بروز می‌دهند. هدف سازمان‌ها از مدیریت برند داخلی، برآوردن انتظارات کارکنان از برند سازمان است. به عبارت دیگر، به دنبال ایجاد و حفظ برند قوی سازمان است؛ بنابراین با ایجاد چنین فضایی در سازمان، رفتار شهروندی کارکنان نسبت به ارباب رجوع، همکاران و سازمان اثر می‌پذیرد. پس، برای ایجاد و تداوم رفتار شهروندی برند، مدیریت برند داخلی لازم به نظر می‌رسد، زیرا بر اساس پژوهش رحیم‌نیا و صادقی (۱۳۹۵) برندسازی داخلی بر توسعه، تقویت و تحکیم برند سازمان تأکید دارد و این مهم تلاش‌های فزاینده‌تر از الزامات شغلی رسمی است که همان رفتار شهروندی برند، را می‌طلبد. بنابراین، تأییدشدن فرضیه نیز این مطلب را تأیید می‌کند. یافته‌های پژوهش با نتایج پژوهش‌های هادی‌زاده^۱ مقدم و همکاران (۱۳۹۱)، خیری و همکاران (۱۳۹۳)، بوییل و همکاران (۲۰۱۶)، همسوست. بنابراین پیشنهاد می‌شود که مدیران سازمان‌ها، به مدیریت برند داخلی توجه بسیار کنند تا رفتار شهروندی برند را ایجاد کنند و در نهایت عملکرد سازمانی خود را بهبود بخشند. بر اساس جدول ۲- سطح معناداری برندسازی داخلی به عنوان متغیر اصلی و

متغیرهای هویت برند، ارتباطات برند، رهبری برند تحولگرا، رهبری برند تعاملگرا، اعتماد به برند و دانش برند کارکنان به عنوان ابعاد برند سازی داخلی همگی پایین تر از ۵٪ می‌باشد بنابراین احتمال وقوع فرضیه صفر با ۹۵ درصد اطمینان رد می‌شود بنابراین برندسازی داخلی با ضریب تاثیر ۰/۴۷۱ بر رفتار شهروندی برند اثر می‌گذارد یعنی برندسازی داخلی ۲۲/۲ درصد از رفتار شهروندی برند را تبیین و پیش بینی می‌کند. و متغیرهای هویت برند ۷/۵ درصد، ارتباطات برند ۸۸ درصد، رهبری برند تحولگرا ۲۹/۵ درصد، رهبری برند تعاملگرا ۲۲/۵ درصد، اعتماد به برند ۳۲/۹ درصد و دانش برند کارکنان ۳۶ درصد از رفتار شهروندی برند را تبیین و پیش‌بینی می‌کنند.

- فرضیه تاثیر اعتماد برند کارکنان بر رفتار شهروندی برند نیز، بر اساس نتایج ناشی از این تحقیق، می‌توان گفت در مدل نهایی مدیریت برند داخلی بر اعتماد کارکنان نسبت به برند با آماره $t=1/743$ و ضریب مسیر استاندارد ۰/۶۰۱ در سطح ۹۹ درصد مورد تأیید قرار گرفت. مدیریت برند، دارای دو بعد داخلی و خارجی می‌باشد. هدف نهایی برند سازی داخلی، بهبود ارتباط با مشتریان خارجی بر مبنای اعتماد است. ارتباط مشتری با سازمان در نقطه‌ای صورت می‌گیرد که کارکنان خط مقدم حضور دارند؛ بنابراین زمانی که اعتماد کارکنان خط مقدم بر اساس فعالیت‌های برندسازی داخلی شکل می‌گیرد، این اعتماد امکان انتقال به مشتریان خارجی سازمان را فراهم می‌نماید. (فوستر^۲، ۲۰۱۰ و چانگ و همکاران^۱،

¹ Foster et al

² Chang et al



کارکنان می‌باشد.² این تصور که قابلیت اعتماد براساس مجموعه رفتارهای گذشته است، اما اعتماد کارکنان نسبت به برند، اعتماد مفهومی کلیدی در توصیف علت تمایل افراد برای حفظ یک رابطه بلندمدت است (مورگان وهانت، ۱۹۹۴) اعتماد به معنای وجود اطمینان طرفین درگیر در رابطه است (ارگمن وهانجر، ۲۰۱۴) همچنین اعتماد کارکنان نسبت به برند سبب افزایش تعهد کارکنان نسبت به برند و بهبود ارتباط آنها با برند است (بوودن، ۲۰۰۹) طبق مدل لویبکی و بونکر (۱۹۹۶) اعتماد در طول زمان توسعه مییابد. بر اساس این مدل، سه نوع اعتماد وجود دارد: اعتماد بازدارنده^۲، اعتماد مبتنی بر دانش^۳، اعتماد شناختی^۴، در این بین اعتماد شناختی بالاترین نوع اعتماد به حساب می‌آید که بر مبنای وابستگی‌های عاطفی و ارزش‌های مشترک شکل می‌گیرد.

- بر اساس نتایج، می‌توان گفت در مدل نهایی، مدیریت برند داخلی بر دانش کارکنان نسبت به برند با آماره $t=5/391$ و ضریب مسیر استاندارد $0/60$ در سطح 99% درصد مورد تأیید قرار گرفت. نتیجه این فرضیه با پژوهش‌های ماینز و منگولد (۲۰۰۴) و کینگ و گریس (۲۰۰۸) و پیپلر (۲۰۱۱) همخوانی دارد. تاثیر دانش برند کارکنان بر رفتار شهروندی برند که در این مدل لحاظ گردیده است در این معنا که دانش کارکنان نسبت به برند به معنای آگاهی کارکنان از مأموریت سازمان، ارزش‌های سازمان و فهم تصویر مناسب از برند سازمان

۲۰۱۲ و پیچرلی^۱، ۲۰۱۴). همچنین رهبری برند به عنوان یکی از ابعاد برند سازی داخلی بر دو نوع است. رهبری در سطح کلان که به نقش مدیرعامل و هیئت مدیره در فرآیند مدیریت برند اشاره دارد. در این سطح روی ادراک از برند در داخل و خارج از سازمان تأکید می‌شود. کارکنان تنها در صورتی تلاش‌های برندسازی داخلی را جدی تلقی می‌کنند که این فعالیت‌ها توسط هیئت مدیره و مدیرعامل سازمان در حرف و عمل اجرا شود. رهبری در سطح خرد که به رهبری شخصی مدیران اجرایی در سرتاسر سازمان اشاره دارد. در این سطح مدیران اجرایی به عنوان الگوهایی برای برند به شمار می‌روند. بر اساس تئوری یادگیری اجتماعی مردم نگرش‌ها و رفتارهای جدید را به وسیله مشاهده کردن رفتار دیگران یاد می‌گیرند (بورمن و زپلین، ۲۰۰۵). با توجه به اینکه کارکنان، مدیران خود را به عنوان الگوی خود در نظر می‌گیرند، اگر مدیران رفتار مبتنی بر اعتماد را از خود بروز دهند (با توجه به اینکه مدیران نماینده برند هستند)، کارکنان نیز یاد می‌گیرند که رفتارهای مبتنی بر اعتماد از خود نشان دهند.

- بر اساس نتایج، می‌توان گفت در مدل نهایی تاثیر اعتماد برند کارکنان بر رفتار شهروندی برند اثر مستقیم با ضریب مسیر $0/574$ و معناداری $5/333$ بر رفتار شهروندی برند اثر مستقیم دارد. به عبارت دیگر رفتار شهروندی برند تحت تأثیر اعتماد برند قرار دارد. همانطور، کاپرر (۱۹۹۷) خاطر نشان می‌سازد، "حافظه زنده فعالیت‌های انجام شده توسط یک برند در ذهن

² Deterrence-based trust

³ Knowledge-based trust

⁴ Identification-based trust

¹ Porricelli et al



است (منگولد و مایلز، ۲۰۰۵). از نظر پوریچلی و همکاران (۲۰۱۴) نیز برند داخلی زیرمجموعه‌ای از بازاریابی داخلی است. ارتباطات داخلی از جمله ابزارهایی است که برای اجرایی نمودن برندسازی داخلی موفق، مورد استفاده قرار می‌گیرد. دانش برند کارکنان از برندسازی داخلی تاثیر مثبت می‌پذیرد.

۸- پیشنهادات

رفتار شهروندی برند، سازمان‌ها را قادر می‌کند که توانایی همکاران و مدیران را برای انجام کار از طریق برنامه‌ریزی، زمانبندی و حل مشکل، بهبود بخشد و در ارائه هرچه بهتر خدمات با کیفیت مشارکت کنند. همچنین سازمان‌هایی که پیشرو در رفتارهای شهروندی هستند، محیط کاری جذابی دارند و قادر به جذب و حفظ بهترین افراد هستند. در نتیجه می‌توان پیش‌بینی کرد که این نوع رفتار بر نوع نگرش و رفتارهای کارکنان اثر دارند و فعالیت‌های آن‌ها را در جهت اهداف سازمان هدایت می‌کند و در نهایت، بر کیفیت خدمات ارائه شده به مشتری و ایجاد یا توسعه برند قوی اثرگذار است.

به منظور افزایش احتمال بروز رفتارهای شهروندی برند کارکنان فروش و بازاریابی شاغل در صنعت کاشی و سرامیک ایران، مدیران می‌بایست تأکید بیشتری بر برندسازی داخلی داشته باشند. چراکه یافته‌های این پژوهش نشان می‌دهد که برندسازی داخلی بیشترین تأثیر را بر شکل‌گیری رفتار شهروندی برند دارد و تعهد کارکنان نسبت به برند از اعتماد کارکنان نسبت به برند شکل می‌گیرد. در ادامه با توجه یافته‌های پژوهش، پیشنهادهایی برای مدیران ارائه می‌گردد.

۱- با توجه به نقش برندسازی داخلی در شکل‌گیری دانش کارکنان نسبت به برند، برای تحت تأثیر قرار دادن مشتریان داخلی (کارکنان) همانند مشتریان خارجی، به مدیران توصیه می‌شود اقدام به برگزاری برنامه‌های تبلیغاتی داخلی نمایند تا دانش کارکنان نسبت به برند افزایش یابد؛ چراکه این امر سبب تعهد کارکنان نسبت به برند می‌گردد.

۲- برای افزایش اعتماد کارکنان نسبت به برند، پیشنهاد می‌شود قبل از آنکه اقدام به ایجاد تصویر برند در ذهن مشتریان خارجی گردد، تصویری مطلوب از برند سازمان در ذهن کارکنان ایجاد گردد. تصویر ادراک شده کارکنان از برند سازمان تحت تأثیر رفتارهای مدیریت شکل می‌گیرد.

۳- از آنجا که مشتریان خارجی ارزش‌های برند را از طریق کارکنان ادراک می‌کنند، با فعالیتهای مدیریت برند داخلی می‌توان ارزش‌های برند را به کارکنان انتقال داد. این امر سبب شکل‌گیری رفتارهای شهروندی برند کارکنان می‌گردد که در نهایت به سودآوری سازمان منتج می‌شود.

۴- برای افزایش تعهد کارکنان نسبت به برند و افزایش احتمال بروز رفتارهای مبتنی بر برند با ایجاد باشگاه کارکنان صنعت کاشی و سرامیک، علاوه بر توجه به نیازهای عاطفی کارکنان، می‌توان رضایت شغلی آنها را بهبود بخشید.

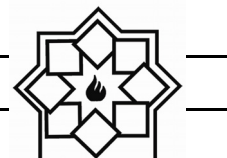
۵- به عنوان مدیر به نحوی با کارکنان ارتباط برقرار کنید که اعتماد آنها نسبت به برند جلب گردد؛ چراکه اعتماد مشتریان به برند از طریق کارکنانی که به برند اعتماد دارند، می‌تواند انتقال یابد.



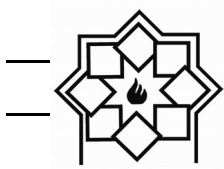
- Journal of Retailing, 52(3), 3-14.
- [4] Bowden, J. L. H. (2009). The process of customer engagement: a conceptual framework. *Journal of Marketing Theory and Practice*, 17(1), 63-74.
- [5] Burmann, C., & König, V. (2011). Does Internal Brand Management really drive Brand Commitment in Shared-Service Call Centers? *Journal of Brand Management*, 18(6), 374-393.
- [6] Burmann, C., & Zeplin, S. (2005). Building brand commitment: A behavioural approach to internal brand management. *The Journal of Brand Management*, 12(4), 279-300.
- [7] Burmann, C., Zeplin, S., & Riley, N. (2009). Key determinants of internal brand management success: An exploratory empirical analysis. *Journal of Brand Management*, 16(4), 264-284.
- [8] Chang, A., Chiang, H. H., & Han, T. S. (2012). A multilevel investigation of relationships among brand-centered HRM, brand psychological ownership, brand citizenship behaviors, and customer satisfaction. *European Journal of Marketing*, 46(5), 626-662.
- [9] De Chernatony, L., & Segal-Horn, S. (2001). Building on services' characteristics to develop successful services brands. *Journal of Marketing Management*, 17(7-8), 645-669.
- [10] Dibb, S., Simkin, L., Pride, W. M., & Ferrell, O. C. (2005). *Marketing: Concepts and strategies* (p. 850). Houghton Mifflin.
- [11] Erkmén, E., & Hancer, M. (2015). Linking brand commitment and brand citizenship behaviors of airline employees: "The role of trust". *Journal of Air Transport Management*, 42, 47-54.
- [12] Hwang, S., & Der-Jang, C. (2005). Relationships among internal marketing, employee job satisfaction and international hotel performance: An empirical study. *International Journal of Management*, 22(2), 285.
- [13] Keller, K. L. (1993). Conceptualizing,
- ۶- پیشنهاد می‌شود اطلاعات مربوط به رضایت مشتریان خود را به عنوان بازخوری برای آموزش و انگیزش کارکنان خود به طور مستمر جمع‌آوری گردد. این امر سبب افزایش دانش کارکنان نسبت به نیازهای مشتریان گشته و تعهد آنها نسبت به برنامه‌های آموزشی را افزایش می‌دهد. با افزایش رضایت کارکنان امکان افزایش بروز رفتارهای مبتنی بر برند نیز وجود دارد.
- ۷- پیشنهاد می‌شود کارکنان را به نحوی برانگیخته شوند که به عنوان سفیران برند سازمان در جامعه شناسایی شوند. در این صورت کارکنان معرف شخصیت برند سازمان خواهند بود.
- ۸- تعهد کارکنان نسبت به برند تنها حاصل فعالیت‌های برند سازی داخلی نیست. برنامه- امکان جذب مشتریان بالقوه داخلی و خارجی را نیز فراهم می‌آورند. های مدیریت منابع انسانی و ارائه خدمات بهتر از رقبا نیز در شکل‌گیری تعهد کارکنان نسبت به برند مؤثر است.

مراجع

- [۱] باقرسلیمی، سعید؛ رضایی کلیدیری، حمیدرضا و حسن پور، اکبر (۱۳۸۹). نقش رهبری خدمتگزار در ارتقای اعتماد سازمانی مبتنی بر نظرات کارکنان سازمان امور مالیاتی استان گیلان، مجله مدیریت توسعه و تحول، شماره ۵: ۲۲-۳۰.
- [۲] حسینی، سید یعقوب؛ موسوی، سید عباس و ضیایی بیده، علیرضا (۱۳۹۲). ارائه مدلی جهت تبیین ارزش ویژه برند بر مبنای کارمندان در بیمه‌های بازرگانی استان یزد، فصلنامه علمی پژوهشی تحقیقات بازاریابی نوین، سال سوم، شماره اول، شماره پیاپی (۸): ۱-۱۶.
- [3] Berry, L. L., Hensel, J. S., & Burke, M. C. (1976). Improving retailer capability for effective consumerism response.



- Markenführung: Theoretisches Konzept und fallstudienbasierte Evidenz. Springer-Verlag.
- [25] Podsakoff, P. M., MacKenzie, S. B., Paine, J. B., & Bachrach, D. G. (2000). Organizational citizenship behaviors: A critical review of the theoretical and empirical literature and suggestions for future research. *Journal of management*, 26(3), 513-563.
- [26] Porricelli, M. S., Yurova, Y., Abratt, R., & Bendixen, M. (2014). Antecedents of brand citizenship behavior in retailing. *Journal of Retailing and Consumer Services*, 21(5), 745-752.
- [27] Punjaisri, K., & Wilson, A. (2007). The role of internal branding in the delivery of employee brand promise. *Journal of Brand Management*, 15(1), 57-70.
- [28] Rafiq, M., & Ahmed, P. K. (2000). Advances in the internal marketing concept: definition, synthesis and extension. *Journal of services marketing*, 14(6), 449-462.
- [29] Ramani, G., & Kumar, V. (2008). Interaction orientation and firm performance. *Journal of Marketing*, 72(1), 27-45.
- [30] Ravens, C. (2013). *Internal Brand Management in an International Context* (Vol. 47). Springer Science & Business Media.
- [31] Roodt, G., Rieger, H. S., & Sempene, M. E. (2002). Job satisfaction in relation to organisational culture. *SA Journal of industrial Psychology*, 28(2), 23-30.
- [32] Shaari, H. (2012). Relationship between brand knowledge and brand rewards, and employees' brand citizenship behavior: The mediating roles of brand commitment. *International Journal of Business and Society*, 13(3), 335-354.
- [33] Silva, P. (2006). Effects of disposition on hospitality employee job satisfaction and commitment. *International Journal of Contemporary Hospitality Management*, 18(4), 317-328.
- [34] Tsai, M. C., Cheng, C. C., & Chang, Y. measuring, and managing customer-based brand equity. *Journal of Marketing*, 1-22.
- [14] Kimpakorn, N., & Tocquer, G. (2009). Employees' commitment to brands in the service sector: Luxury hotel chains in Thailand. *Journal of Brand Management*, 16(8), 532-544.
- [15] King, C. (2010). "One size doesn't fit all" Tourism and hospitality employees' response to internal brand management. *International Journal of Contemporary Hospitality Management*, 22(4), 517-534.
- [16] King, C., & Grace, D. (2008). Internal branding: Exploring the employee's perspective. *Journal of Brand Management*, 15(5), 358-372.
- [17] King, C., & Grace, D. (2009). Employee based brand equity: A third perspective. *Services Marketing Quarterly*, 30(2), 122-147.
- [18] King, C., & Grace, D. (2010). Building and measuring employee-based brand equity. *European Journal of Marketing*, 44(7/8), 938-971.
- [19] King, C., & Grace, D. (2012). Examining the antecedents of positive employee brand-related attitudes and behaviours. *European Journal of Marketing*, 46(3/4), 469-488.
- [20] Kolade, O. J., Ogunnaike, O. O., & Osibanjo, O. A. (2014). Organizational Citizenship Behaviour, Hospital Corporate Image and Performance. *Journal of Competitiveness*, 6(1), 36-49.
- [21] Lewick, R., & Bunker, B. B. (1996). Developing and maintaining trust in work relationships. *Trust in Organizations: Frontiers of Theory and Reach*, 114-139.
- [22] Miles, S. J., & Mangold, G. (2004). A conceptualization of the employee branding process. *Journal of relationship marketing*, 3(2-3), 65-87.
- [23] Miles, S. J., & Mangold, W. G. (2005). Positioning Southwest Airlines through employee branding. *Business horizons*, 48(6), 535-545.
- [24] Piehler, R. (2011). *Interne*



- Y. (2010). Drivers of hospitality industry employees' job satisfaction, organizational commitment and job performance. *African Journal of Business Management*, 4(18), 4118-4134.
- [35] Van Dyne, L., Graham, J. W., & Dienesch, R. M. (1994). Organizational citizenship behavior: Construct redefinition, measurement, and validation. *Academy of management Journal*, 37(4), 765-802.
- [36] Xie, L. S., Peng, J. M., & Huan, T. C. (2014). Crafting and testing a central precept in service-dominant logic: Hotel employees' brand-citizenship behavior and customers' brand trust. *International Journal of Hospitality Management*, 42, 1-8.

راهنمای تهیه مقاله

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

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

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

(۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

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

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

www.persianacademy.ir

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

(شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

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

(۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

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

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

مثال:

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

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

- مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

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

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

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

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

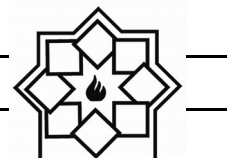
هیات تحریریه نشریه تلاش دارد تا با بررسی دقیق علمی و در کوتاه‌ترین زمان نسبت به بررسی مقالات ارسالی اقدام نماید.

واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

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

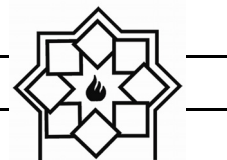
^۱ مترادف



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



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



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

The Study of Important Factors in Brand Citizenship Behavior in Sales and Marketing Department of Ceramic Tile Industry in IRAN

Sahar Golkarihigh

Department of Management, Islamic Azad University, Yazd

* sgolkarihigh@gmail.com

Abstract: In the area of organizational behavior, leadership as one of the most prominent factors influencing the behavior of the organization's members toward brand performance. The present study aims to investigate the role of transformational leadership style in promoting brand citizenship behavior with the mediating role of employee-based trust to brand. The current study method is descriptive and correlation research project is a type of structural equation modeling. The statistical population consists of all sales and marketing staff of tile and ceramic companies linked with Iran Tile and Ceramic Association. Using random stratified sampling method, 210 individuals had selected as the statistical sample for the study. To collect data, three self-made questionnaires had used to evaluate leadership, brand trust and brand citizenship behavior. The collected data were analyzed using SPSS and AMOS software.

The results of structural equation showed that direct effect of trust on brand citizenship behavior of employees is 0.574. The direct effect of leadership style on employee trust is 0.601, positive and significant, and the effect of trust mediator on relationship between leadership style and behavior Brand citizenship 0.84 is positive and significant.

Keywords: Brand citizenship behavior; Sales and marketing employees; Internal branding; Ceramic tile industry.

Investigation of the Effective Factors on Manufacturing Calcium Phosphates Prototypes Using 3D Printing

Fahimeh Dini*, Jafar Javadpour, Seyed Amir Ghaffari, Hamidreza Rezaie

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

* F_dini95@metaleng.iust.ac.ir

Abstract: Calcium phosphate ceramics has been widely used in the present due to their chemical similarity to bone and good biocompatibility in the physiological environmental and a compatibility with synthetic and natural polymers. Recent advancements in additive manufacturing have enabled the fabrication of 3D prototypes with controlled architecture resembling the natural bone. Binder jetting is a versatile method for production of bone scaffolds. In this method the solid is created by the reaction of a liquid selectively sprayed onto a powder bed. The article aims at understanding the link between powder parameters include flow ability, particle size and particle size distribution and printing quality. In this study the powder bed included hydroxyapatite and carboxymethyl chitosan as a mineral and organic constituent of bone respectively. For this purpose, we synthesized carboxymethyl chitosan which is a derivation of chitosan and it is soluble in water. Hydroxyapatite powder and carboxymethyl chitosan was mixed and the properties of the final mixture optimized.

Keywords: Calcium phosphates; Additive manufacturing; Binder jetting; Powder's optimization.

Copper Manganese Spinel Coating on a Ferritic Stainless Steel for SOFC Application

Arian Norouzi, Mansour Soltanieh^{*}, Saeed Rastegari

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

^{*} Mansour_soltanieh@iust.ac.ir

Abstract: Nowadays, Because of daily reduction of fossil fuels and environmental problems caused by using them, Fuel Cells attracted a major attention as clean and efficient way of generating electrical power. Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) have many advantages to other fuel cell types. High working temperature of SOFCs caused serious challenges including high oxidation rate of interconnects, Spallation and cracks in oxide scale due to mismatch of Thermal Expansion Coefficient (TEC), Cathodic Poisoning and high Area Specific Resistance (ASR) of oxide scale. Manganese containing coatings have overcome these challenges successfully, having unique properties. The purpose of this project is, coating AISI-430 ferritic stainless steel with Cu-Mn Spinel for using as SOFCs interconnects. The coating was done, using Electrophoretic codeposition of CuO and MnO₂ with subsequential oxidating thermal treatment for spinel synthesis. Thermal treatment for spinel synthesis was done in 40 hours at 750°C. Phase analysis and microscopic evaluation of coatings showed that Cu-Mn spinel synthesis was done successfully.

Keywords: SOFC; Cu-Mn Spinel Coating; Electrophoretic Deposition; Oxidation Thermal Treatment; Cathodic Poisoning.

Cold Sintering Process: New Sintering Technique for Fabrication of Nano-Structured Ceramics Below 300°C

Hadi Barzegar Bafroei*, Mahdi Feizpour

Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Meybod University,
89616-99557, Yazd, Iran

* hadi.barzegar@meybod.ac.ir

Abstract: Due to the conventional understanding of sintering phenomenon in ceramic materials, considering two words of “cold” and “sintering” together may arise a doubt to a ceramic engineer since the usual sintering process has been accompanied by a heating regime at elevated temperatures. Recently, a new technique called Cold Sintering Process (CSP) has been introduced and developed as an ultra-low temperature sintering technique for nano-structured ceramics. With the aim of this process, a variety of ceramic materials can be sintered under uniaxial pressure of 100-500 MPa and at temperatures up to 300 °C. The development of CPS helps to reduce the sintering time and temperature significantly. In addition, this is a promising method for reducing the economic costs, the amount of energy consumption and the environmental damages caused by the use of conventional sintering processes. Besides, some especial microstructures and properties can be expected from ceramics fabricated by CSP method due to such low-sintering temperatures. This review article aims to summarize the latest finding on the cold sintering process for the fabrication of nano-structured ceramics. The history of CPS, introduction of equipment and process components, proposed mechanisms for densification as well as opportunities and challenges are analyzed and discussed. Some ceramic materials which were produced using this method are briefly described with process parameters.

Keywords: Cold Sintering Process; Transient Solution; Densification; Mechanism; Nano-structured Ceramics.

The Effect of Titanium Dioxide and Molybdenum Oxide on the Properties of Sodium Potassium Niobate Piezoceramic

Hajar Ahmadimoghadam*

Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University,
Shahrekord, Iran

* hajar.ahmadi@sku.ac.ir

Abstract: Sodium potassium niobate piezoceramics are considered as lead-free piezoelectric due to their good properties. In this study, the effect of titanium dioxide and molybdenum oxide as dopant on the densification behavior, piezoelectric and dielectric properties of lithium doped sodium potassium niobate ($(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$, KNNL) was investigated. For this purpose, $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{Nb}_{0.99}\text{X}_{0.01}\text{O}_3$ (KNNL-X, X= Mo, Ti) ceramics were synthesized by solid state reaction method. The results showed that the use of these dopants improves the densification of KNNL ceramic, which could be attributed to the increased diffusion due to creating the oxygen vacancy defect. The decrease in the piezoelectric coefficient of KNNL ceramic in the presence of dopants can be attributed to the hardening behavior of the piezoceramic due to the existence of oxygen vacancies. The increase in dielectric constant and decrease in dielectric loss of doped samples can be attributed to the increase in density and decrease in porosity. KNNL-Mo samples showed the lowest piezoelectric coefficient and the highest dielectric constant values.

Keywords: Sodium potassium niobate; Titanium dioxide; Molybdenum oxide; Piezoelectric coefficient; Dielectric properties.

Studying the Effects of Adding CeO₂ and CuO on Electrical Properties of Lead Free (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ Piezoceramics

Raziye Hayati*, Mina Tavangar, Mohammad Fayazi

Department of Materials Science & Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran

* r.hayati@yu.ac.ir

Abstract: Lead-free (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ (BCZT) piezoceramics were synthesized using solid-state ceramic processing. In order to improve the electrical properties CeO₂ and CuO additives/dopants were used and two methods were employed to introduce these oxides; one, in which 0.1 mol.% CeO₂ was mixed with the raw materials and the composition was balanced for A-site substitution (BCCe_{0.1}ZT) and the other where CuO (0.1mol%) was added to the raw materials in the same manner (BCCu_{0.1}ZT) before calcination. After calcination at 1250°C, sintering additives of CuO and CeO₂ (0.04 wt.%) were added to the synthesized powders. The latter was added to BCCu_{0.1}ZT to produce BCCu_{0.1}ZT+0.04Ce and the former was used for BCCe_{0.1}ZT powder to make BCCe_{0.1}ZT+0.04Cu composition. These four samples together with pure BCZT were sintered at 1350°C for 4 h. The microstructure and phase composition were investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Polarization and strain measurements were done using a modified Sawyer-Tower circuit and an optical displacement sensor and temperature and frequency dependence of dielectric permittivity were measured using an impedance analyzer. Our results revealed that BCCuZT+ 0.04 CeO₂ sample had the best dielectric properties of $\epsilon_r=3585$, $P_r=15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $S_{\text{max}}=0.047$, and $d_{33}^*=967 \text{ pm}/\text{V}$, which was better than pure BCZT at this temperature. Accordingly, these ceramics can be regarded as good candidates to replace previous dielectric materials.

Keywords: Lead free BCZT; CeO₂; CuO; dielectric; ferroelectric.

Investigation of the Effect of Sample Volume on the Synthesis of B₄C/SiC Nanocomposite Powder by Mechanical Activation Volume Combustion Synthesis Method Assisted by Spark Plasma Instrument

Hamed Roghani, Seyed Ali Tayebifard*

Semiconductor Department, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

* a_tayebifard@yahoo.com

Abstract: In this study, B₄C/SiC nanocomposite powder with 1 to 1 molar ratio was synthesized completely in situ, with high purity and at low temperature by mechanical activation volume combustion synthesis method. At first, raw materials consist of B₂O₃, Mg, C and Si were weighed. The weighed materials were mixed and milled for 9 hours by planetary ball mill and under argon atmosphere. Milled materials were poured into cylindrical graphite molds with a diameter of 1.5 and 3 cm. The molds are placed in the plasma spark instrument. The synthesis in vacuum occurred at a temperature of less than 300°C and less than 3 minutes. After synthesis, a step of acid leaching by 1 molar HCl was applied to remove magnesium oxide. XRD, SEM and EDS analyzes were used to study the samples at different stages. The results of XRD and EDS analysis showed that the sample synthesized in a mold with a diameter of 3 cm (sample with greater volume) and then acid leached had a higher purity (more than 95%). The average crystalline size was calculated by the Scherrer equation for each of the components of B₄C and SiC, 68 and 57 nm, respectively. Particles of B₄C-SiC nanocomposite with a size between 100 and 600 nm were observed in SEM and TEM analysis.

Keywords: Combustion synthesis; Mechanical activation; B₄C; SiC; Nanocomposite; Spark plasma instrument.

Considering the Effect of Oxygen Group on the Magnetic Properties of Reduced Graphene Oxides (RGOs)

Mahnaz Enayati^{1*}, Ali Nemati², Ali Zarrabi³, Mohammad Ali Shokrgozar⁴

¹ Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

² Department of Materials Science & Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

³ Department of Biotechnology, Faculty of Advanced Science & Technologies, University of Isfahan, Isfahan, Iran

⁴ National Cell Bank of Iran, Pasteur Institute of Iran, Tehran, Iran

* mahnazenayati@yahoo.com

Abstract: Improved magnetic characters of graphene oxides besides its unique biocompatibility make this compound as a theranostics agent could be so practical in the medicine fields. Oxygen functionalities with disturbing the symmetry of graphene sublattices could induce magnetic moments and improve magnetic properties in these structures. While that, vacancies and distortions, created by oxygen release, are also considered as factor disturbing the symmetry of graphene structure and increase its magnetic characters. To consider the effect of oxygen functionalities and deoxygenated defects on the magnetic properties of graphene structure, graphene oxide was synthesized by modified-Hummer method, reduced by distilled water and finally annealed in Argon furnaces. The variation in oxygen bond intensities and level of structural defects was evaluated by Fourier Inferred Transformer and Raman spectroscopy, respectively. And then, their results was matched by vibrating sample magnetometer. The result revealed that the competition between the effect of oxygen groups and deoxygenated defects on the graphene symmetry determinates the magnetic properties of RGOs.

Keywords: Reduced graphene oxides; Oxygen functionalities; Structural defects; Magnetic moments; biocompatibility; Theranostics agent.

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. 9, No. 1, 2020

ISSN: 2322-2352

Published by: Iranian Ceramic Society (ICerS)

Editor in Charge:

Prof. V. K. Marghussian

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

Editor in Chief:

Prof. J. Javadpour

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

Editorial Board:

Prof. M. A. Bahrevar

Materials and Energy Research Center

Prof. A. Beitollahi

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

Prof. F. GolestaniFard

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

Prof. H. Sarpoolaky

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

Prof. A. Kianvash

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

Prof. F. MoztaZadeh

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

Prof. B. Eftekhari

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

Dr. M. A. Faghihi-Sani

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

Dr. A. Nemati

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

Dr. M. Solati

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

Dr. E. TaheriNassaj

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

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

P.O.Box: 16845-111

Tel.: +9821-77899399

Fax.: +9821-77899399

E-mail: Info@ijcse.ir

www.ijcse.ir

Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228