



نشریه علمی - پژوهشی

دوره‌ی نهم شماره‌ی ۲ تابستان ۱۳۹۹

ISSN: 2322-2352

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

صاحب امتیاز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول:

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سر دبیر:

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر 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، دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دفتر انجمن سرامیک ایران

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

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

داوران این شماره:

- ◀ دکتر مهدی شاهدی اصل - دانشگاه محقق اردبیلی
- ◀ دکتر امیر ارشاد لنگرودی - پژوهشگاه پلیمر
- ◀ دکتر حسین سرپولکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر محمد گل محمد - پژوهشگاه نیرو
- ◀ دکتر حمیدرضا احمدی مغاری - دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه
- ◀ دکتر هاجر قنبری - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ مهندس نرگس ناصحی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مهدی قهاری - پژوهشگاه رنگ

فهرست مقالات

- ۱ تعیین انرژی فعالسازی بلورینگی بر مبنای فرمول‌بندی‌های اوزاوا و کیسینجر و پایداری گرمایی شیشه‌های V_2O_5 -NiO- TeO_2 توسط گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)
داریوش سوری
- ۹ تأثیر متغیرهای مختلف تف جوشی بر ریزساختار و خواص دی الکتریکی تیتانات بیسموت
هاجر احمدی مقدم، محمد مالکی شهرکی
- ۲۱ تأثیر پارامترهای اِبکاری بر میکروساختار و مقدار نشست ذرات سرامیکی در پوشش کامپوزیتی $Ni-Co-CeO_2-ZrO_2$
فاطمه رحیمی اخوندزاده، مرتضی زند رحیمی، هادی ابراهیمی‌فر
- ۴۳ مطالعات آزمایشگاهی و شناسایی فرآیند تولید در آثار شیشه‌ای مکشوفه از مجموعه معماری دست‌کند ارزانفود - همدان
امید عودباشی، اسماعیل همتی ازندریانی، علی خاکسار
- ۶۵ سینترینگ بدنه YSZ با روش فلاش سینترینگ و بررسی اثر پارامترهای فرایندی
حامد محبی، سید محمد میر کاظمی
- ۷۵ ساخت نانو رنگدانه سرامیکی زرد بر پایه اکسید زیرکونیم (ZrO_2) و دوپه اکسید آهن (Fe_2O_3)
فریبا حاجی علیزاده، محسن خواجه امینیان، فاطمه شهبسواری
- ۸۷ سنتز پودر نیتريدبور به روش کربوترمال با استفاده از رزین فنولیک و کربن بلک و بررسی تاثیر افزودنی کربنات کلسیم
مهری مشهدی، امیر صدری قویدل
- ۹۹ مطالعات باستان‌سنجی سرامیک‌ها و سفال‌های عصر مفرغ تپه سیلوه پیرانشهر، شمال غرب ایران
پریسا رحمانی کرکوندی، اکبر عابدی، سید محمدامین امامی، مهدی رازانی

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 تعهدنامه" 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.

تعیین انرژی فعالسازی بلورینگی بر مبنای فرمول‌بندی‌های اوزاوا و کیسینجر و پایداری گرمایی شیشه‌های $V_2O_5-NiO-TeO_2$ توسط گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

داریوش سوری*

استاد فیزیک ماده چگال، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر

* d.souri@gmail.com

چکیده:

در کار پژوهشی حاضر، ترکیبات توده‌ای آمورف $V_2O_5-xNiO-40TeO_2$ (با درصد‌های مولی مختلف $0 \leq x \leq 20$)، با روش معروف فرونشانی سریع مذاب ساخته شدند. نمودارهای گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) برای این نمونه‌ها در نرخ‌های گرمایش مختلف مورد استفاده قرار گرفت تا بینش عمیق‌تری در مورد پایداری گرمایی، تمایل به شیشه‌ای شدن و سایر ویژگی‌های کالریمتری آنها حاصل شود. دماهای مشخصه‌ی گذار شیشه‌ای (T_g)، دمای شروع بلورینگی (T_x) و دمای بلورینگی (T_{cr}) در نرخ‌های گرمایش مختلف تعیین شده‌اند، تا با استفاده از آنها انرژی فعالسازی بلورینگی (E_c) نمونه‌ها با استفاده از مدل‌های اوزاوا و کیسینجر محاسبه شود. به‌طور کلی، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که شیشه‌ی با $x=10$ دارای بالاترین پایداری گرمایی و تمایل به شیشه‌ای شدن و در نتیجه دارای مقاومت بسیار خوب در مقابل تنش‌های گرمایی است؛ در نمونه‌های مورد بررسی، روند کاهش برای انرژی فعالسازی بلورینگی با افزایش درصد مولی اکسید نیکل مشاهده می‌شود، که می‌توان آنرا ناشی از افزایش تراکم اکسیژن‌های غیر پیوندی دانست.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳ شهریور ۱۳۹۸
پذیرش: ۱۲ بهمن ۱۳۹۸

کلید واژه:

مواد آمورف؛ روش اوزاوا؛ روش کیسینجر؛ انرژی فعالسازی بلورینگی؛ گرماسنجی روبشی تفاضلی.

۱- مقدمه

تلاش برای دستیابی به نمونه‌های با پایداری محیطی مناسب، سرعت عملکردی بالا و قیمت ارزانتر جهت استفاده در ادوات اپتیکی نظیر فیبرهای نوری، به کارهای گسترده‌ای در این خصوص منجر شده است، که می‌توان به گرماسنجی و بررسی خواص گرمایی و پایداری گرمایی در شیشه‌های

وانادیم-تلوریمی [۱ و ۲]، شیشه‌های لیتیومی [۳ و ۴] و شیشه‌های تلوریمی به‌عنوان مواد هوشمند در کاربرهای نوری [۵] اشاره کرد. در دهه اخیر، شیشه‌های تلوریمی به دلیل دارا بودن خواصی مانند دمای ذوب پایین، غیر نمگیری^۱، گذار فروسرخ خوب، ویژگی‌های الکتریکی و

^۱ No hygroscopy

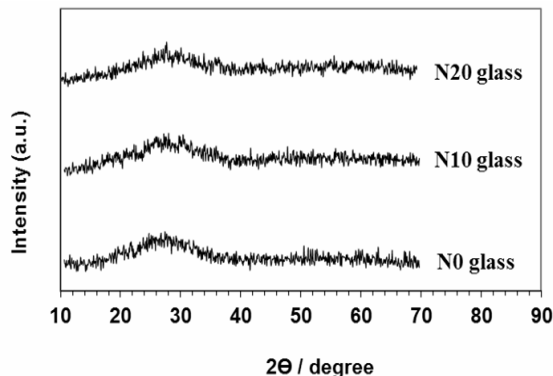


مراجع شماره ۹ و ۱۰ آمده است؛ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها توسط دستگاه XRD (Bruker diffractometer, AXS D8, Cu-K α , Germany) در دمای اتاق بدست آمده‌اند. بررسی گرمایی این نمونه توسط سامانه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC: Pyris1, USA) تحت گاز N₂ با فلوی ثابت 20 cm³/min در نرخ‌های گرمایش ϕ ,=3,6,9,10,12 K/min انجام شده است. با توجه به هدف از انجام آزمون گرماسنجی مبنی بر یافتن دماهای مشخصه‌ی بلورینگی، دمای شروع بلورینگی و دمای گذار شیشه‌ای نمونه‌ها و ظهور این دماها در پایین‌تر از ۵۰۰ درجه سلسیوس، آزمون از دمای اتاق تا دمای مذکور انجام شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- الگوی پراش پرتو X

الگوهای XRD پودر نمونه‌های بالک Nx در مرجع شماره ۹ آمده است (شکل ۱). عدم وجود پیک‌های براگ در این الگوها، موید ماهیت غیر بلوری و ساختار شیشه‌ای نمونه‌های مورد بررسی است [۹].



شکل ۱- الگوی پراش پودری پرتو ایکس نمونه‌های Nx [۹].

اِپتیکی مناسب و ساختاری مقاوم در برابر شوک‌های گرمایی توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند؛ تغییر در درصد مولی مولفه‌های تشکیل دهنده این شیشه‌ها می‌تواند در دستیابی به ترکیبات مناسب با خواص مطلوب و توانایی تحمل شوک‌های گرمایی بالا برای کاربردهای فناوری مورد استفاده قرار گیرد [۱۰-۵]. به طور کلی، گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و گرماسنجی تفاضلی (DTA) روش‌های مناسبی برای بررسی رفتار شیشه‌ها در دماهای مختلف با نرخ‌های گرمایش متنوع می‌باشند. می‌توان گفت دمای گذار شیشه‌ای (T_g)، دمای شروع بلورینگی (T_x) و دمای تبلور (T_{cr}) با اندازه‌گیری‌های DSC و DTA تعیین می‌شوند [۶ و ۷]، که از این اندازه‌گیری‌ها برای محاسبه‌ی انرژی فعالسازی بلورینگی در روش‌های اوزاوا و کیسینجر استفاده شده است [۷]. در کار حاضر، شیشه‌های V₂O₅-NiO-TeO₂ برای محاسبه‌ی انرژی فعالسازی بلورینگی و دستیابی به شیشه‌ای با پایداری گرمایی بالا و مناسب برای کاربردهای عملی، نظیر استفاده در فیبرهای نوری مطالعه شده‌اند.

۲- فعالیت‌های تجربی

شیشه‌های جزئی (60-x)V₂O₅-xNiO-40TeO₂ (که از این به بعد به اختصار Nx نامیده می‌شوند و x درصد مولی مولفه NiO با مقادیر x=0,10,20 mol% می‌باشد) به روش فرونشانی مذاب تهیه شده‌اند، و نقطه‌ی ذوب نمونه‌ها، با توجه به مشاهدات زمان ساخت نمونه‌ها در کوره الکتریکی، در گستره ۷۲۰ تا ۹۸۰ درجه سلسیوس است. جزئیات روش تهیه و مشخصه‌یابی نمونه‌ها از جمله پراش پرتو ایکس در



۳-۲- تحلیل گرماسنجی روبشی تفاضلی و پایداری گرمایی شیشه‌ها

$$\frac{d \ln(\varphi)}{d\left(\frac{1}{T_x}\right)} = -\frac{E_c}{R_g} \quad (۲)$$

نمودارهای مذکور برای شیشه‌های مورد مطالعه در شکل (۴) رسم شده‌اند که پس از محاسبه‌ی شیب نمودارهای خطی و ضرب آنها در ثابت جهانی گازها (R_g)، انرژی فعالسازی بلورینگی نمونه‌ها محاسبه می‌گردد. لازم به ذکر است که مدل اوزاوا برای دمای بلورینگی [۱۱] معرفی شده است که قابل اعمال به دمای شروع بلورینگی و حتی دمای گذار شیشه‌ای (مدبل موینیهان) نیز می‌باشد [۱۳].

آنچنان که ذکر شده است، در مدل‌های کیسینجر و اوزاوا به ترتیب مبتنی بر روابط (۱) و (۲) می‌توان انرژی فعالسازی بلورینگی را محاسبه کرد. با توجه به شیب نمودارهای کیسینجر و اوزاوا در شکل‌های (۳) و (۴) و ضرب آنها در مقدار ثابت گازها (R_g)، انرژی فعالسازی نمونه‌ها محاسبه شده و در جدول (۱) آمده است. شایان ذکر است که مدل اصلاح شده‌ی کیسینجر [۱۶-۱۴] برای همین نمونه‌ها در کار قبلی مولف [۱۱] جهت یافتن شاخص آورامی و بعد رشد بلورک‌ها در ماتریس آمورف نمونه‌ها بکار گرفته شده است و در آن نمودارهای $\ln(T_{cr}^2/\varphi^n)$ بر حسب $1000/T_{cr}$ رسم شده‌اند، نتایج کار مذکور حاکی از شاخص آورامی (n) در گستره‌ی ۰/۸۳ تا ۱/۲۳ (و بعبارت بهتر حول مقدار ۱) می‌باشند. این موضوع، عیلرغم تغییر پیوسته‌ی تعداد جوانه‌های بلوری با نرخ گرمایش در طول آزمایش DSC، استفاده از مدل کیسینجر را در نمونه‌های حاضر مجاز می‌نماید.

همچنین انرژی فعالسازی نمونه‌ها برحسب تراکم NiO در شکل (۵) رسم شده است. در کار حاضر، به طور کلی ضریب

شکل (۲) منحنی DSC نمونه‌های N_x را در نرخ گرمایش $۳K/min$ نشان می‌دهد. منحنی‌های DSC مذکور، یک ناحیه گرماگیر گذار شیشه‌ای را نشان می‌دهند که معمولاً میانه‌ی ناحیه‌ی گرماگیر به‌عنوان دمای گذار شیشه‌ای (T_g) لحاظ می‌گردد. همچنین نقطه شروع اولین و بلندترین قله گرمازا در منحنی‌های DSC را دمای شروع بلورینگی (T_x) در نظر می‌گیریم. این منحنی‌ها دارای یک پیک گرمایی مربوط به دمای بلورینگی T_{cr} بعد از T_x هستند. دماهای مشخصه T_g ، T_x و T_{cr} به‌صورت نوعی در شکل ۲-a نشان داده شده‌اند. به بیان دیگر ظهور پیک گرمایی مربوط به بلورینگی پس از دمای گذار شیشه‌ای، نشان دهنده‌ی طبیعت شیشه‌ای این نمونه‌ها در دماهای زیر دمای گذار شیشه‌ای است [۱۰].

مدل‌های گرماسنجی اوزاوا [۱۱] و کیسینجر [۱۲] رابطه‌هایی برای محاسبه انرژی فعالسازی بلورینگی ارائه می‌دهند. شکل (۳) نمودارهای $\ln(T_{cr}^2/\varphi)$ بر حسب $1000/T_{cr}$ را جهت ارزیابی مدل کیسینجر مبتنی بر رابطه (۱) نشان می‌دهد [۱۲].

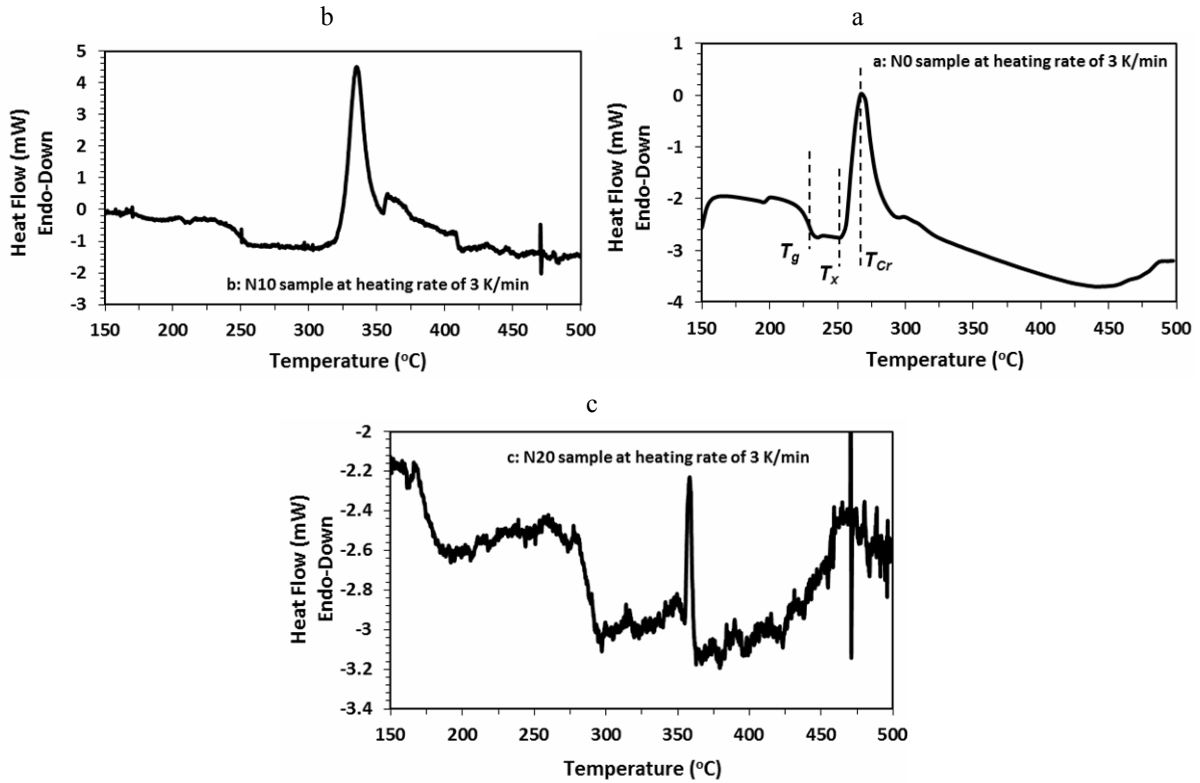
$$\ln \frac{T_{cr}^2}{\varphi} = \frac{E_c}{R_g T_{cr}} + \text{const} \quad (۱)$$

که در آن E_c و R_g به ترتیب ثابت جهانی گازها و انرژی فعالسازی بلورینگی هستند. همچنین در مدل اوزاوا [۱۱] بر اساس معادله (۲) از رسم نمودار $\ln(\varphi)$ برحسب $1/T_x$ و محاسبه شیب آن می‌توان انرژی فعالسازی بلورینگی را برای نمونه‌های مختلف محاسبه کرد. برای راحت بودن محاسبات می‌توان از $1000/T_x$ به جای $1/T_x$ استفاده کرد.

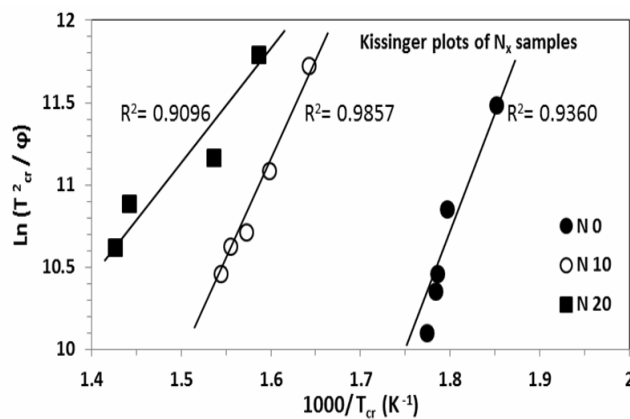


یک نزدیکتر است و این نشان می‌دهد که برای مطالعه این نمونه‌ها مدل کیسینجر مناسب‌تر است.

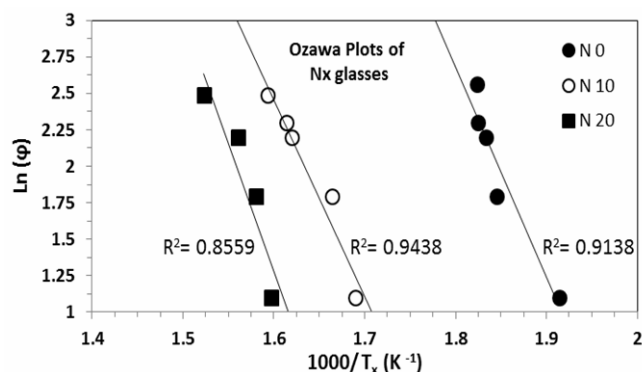
همبستگی خطی نمودارها (R^2) (آنچنان که روی نمودارها آمده است) برای مدل کیسینجر، در نمونه‌های متناظر، به



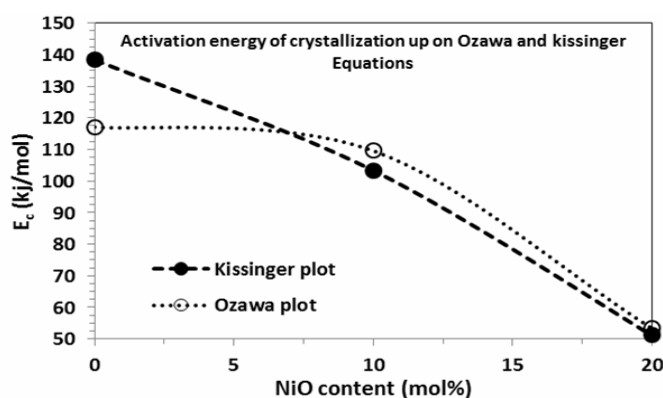
شکل ۲- ترموگراف‌های DSC برای نمونه‌های N_x در نرخ گرمایش ۳K/min؛
a: نمونه‌ی N0، b: نمونه‌ی N10، c: نمونه‌ی N20.



شکل ۳- نمودارهای مبتنی بر فرمول‌بندی کیسینجر برای نمونه‌های N_x .



شکل ۴- نمودارهای مبتنی بر فرمول بندی اوزاوا برای نمونه‌های Nx.



شکل ۵- نمودار وابستگی انرژی فعالسازی بلورینگی محاسبه شده در روش‌های اوزاوا و کسینجر به میزان مؤلفه‌ی NiO در شیشه‌های Nx.

شیشه‌هاست اما پایداری گرمایی و ساختاری آنها را باید با معیار دقیق‌تری بنام پایداری گرمایی $\Delta T = T_{cr} - T_g$ ارزیابی نمود که نتایج آن بصورت متوسط در نرخ‌های مختلف در جدول (۱) و شکل ۶ آمده است و نشان می‌دهد که نمونه N10 دارای پایداری گرمایی بیشتری است؛ باید توجه داشت که یکی از مهمترین ویژگی‌های یک شیشه در کاربردهای نوری و انتقال سیگنال پایداری گرمایی بالا است تا تغییر ساختار شیشه به آسانی صورت نگیرد و پراکندگی سیگنال به حداقل برسد؛ لذا، معیار انتخاب نمونه‌ی بهینه در کار حاضر پایداری گرمایی نمونه‌ها می‌باشد. بنابراین، استفاده شیشه‌ها در ادوات

با وجود تفاوت در مقدار انرژی فعالسازی در هر دو مدل، روند تغییرات این انرژی در هر دو مدل تقریباً مشابه است (شکل ۵ را ببینید). اختلاف در مقدار E_c ممکن است ناشی از اختلاف در تعیین مقدار دقیق دماهای مشخصه T_{cr} و T_x باشد. به طور کلی هر دو روش از نظر فیزیکی معادل هستند و اعتبار خوبی برای مطالعه مراحل تبلور دارند. در نمونه‌های مورد بررسی، در شکل (۵)، روند کاهشی برای انرژی فعالسازی بلورینگی با افزایش درصد مولی اکسید نیکل مشاهده می‌شود، که می‌توان آنرا ناشی از افزایش تراکم اکسیژن‌های غیر پیوندی دانست [۱۷]. از یک طرف، ظاهراً این موضوع به معنی افزایش تردی

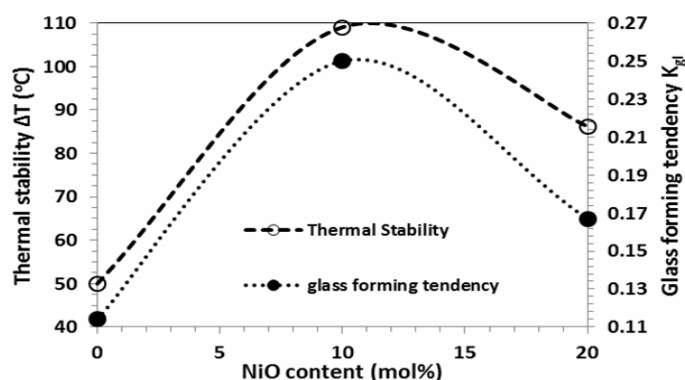


بنابراین، علیرغم بالاتر بودن انرژی فعالسازی نمونه‌ی N0 نسبت به سایر نمونه‌ها، نسبت مذکور برای نمونه‌های N0، N10 و N20 در یک نرخ گرمایش انتخابی مانند ۳K/min بترتیب برابر ۰/۶۲، ۰/۴۲ و ۰/۱۸ می‌باشد. این نتیجه به انضمام مقادیر پایداری گرمایی نمونه‌ها، همچنان نمونه‌ی N10 را بعنوان نمونه‌ی بهینه معرفی می‌نمایند. باید توجه داشت که اگر بتوان ویسکوزیته مذاب نمونه‌ها را در دماهای مختلف T در ناحیه‌ی گذار شیشه‌ای بدست آورد و منحنی $\text{Log}(\text{Viscosity})-(T_g/T)$ رسم گردد، نمونه‌های با تردی کمتر دارای روند خطی (شیب ثابت) در این نمودار می‌باشند و یا به عبارت بهتر، نسبت تغییر انرژی فعالسازی به دمای گذار شیشه‌ای آنها در دماهای مختلف ثابت می‌باشد [۱۸].

اپتیکی از قبیل فیبرهای نوری مستلزم پایداری گرمایی بالا و گاف نواری (E_g) کوچک (پذیرفتاری اپتیکی x^3 بالا) می‌باشد [۷]. با توجه به داده‌های پایداری گرمایی (جدول ۱) و گاف نوری این نمونه‌ها [۹]، نمونه N10 گزینه مناسب‌تری جهت استفاده‌های اپتیکی است. فاکتور مهم دیگری که در ارزیابی پایداری نمونه‌ها موثر است، فاکتور تمایل به شیشه‌ای شدن $K_{gl}=(T_{cr}-T_g)/(T_m-T_{cr})$ (عدم تمایل به بلوره شدن) است و معرف تحمل نمونه در برابر تغییر ساختار در مواجهه با تنش‌های گرمایی است [۷]. نتایج این پارامتر در جدول ۱ و شکل ۶ قابل مشاهده است و در مطابقت کامل با نتایج پایداری گرمایی دارد. شایان توجه است که شیشه‌ها در دو گروه ترد و سخت قابل طبقه‌بندی هستند و شیشه‌های ترد در ناحیه‌ی گذار شیشه‌ای با نسبت E_c/T_g بزرگتر معرفی می‌گردند [۱۸].

جدول ۱- مقادیر دمای ذوب (T_m)، دمای گذار شیشه‌ای (T_g)، دمای بلورینگی (T_{cr})، دمای شروع تبلور (T_x)، متوسط پایداری گرمایی در نرخ‌های گرمایش مختلف ($\Delta T=T_{cr}-T_g$)، متوسط تمایل به شیشه‌ای شدن (K_{gl})، انرژی فعالسازی به روش اوزاوا (E_c -Ozawa) و انرژی فعالسازی به روش کیسینجر (E_c -Kissinger) در نمونه‌های Nx.

sample	Φ (K/min)	$T_g(^{\circ}\text{C})$ [10]	$T_{cr}(^{\circ}\text{C})$ [10]	$T_x(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T=$ $T_{cr}-T_g \Delta(^{\circ}\text{C})$	$K_{gl}=$ $(T_{cr}-T_g)/$ (T_m-T_{cr})	ΔE_c -kissinger (kj/mol)	ΔE_c -ozawa (kj/mol)	E_g (eV) [9]
N0	3	227.70	267.15	249.261						
	6	232.68	283.20	268.755						
	9	234.40	286.80	272.302	720	49.95	0.114	141.40	119.71	2.02
	10	234.80	287.50	275.036						
N10	12	235.96	290.64	275.131						
	3	246.30	335.80	318.625						
	6	251.50	352.70	327.625						
	9	255.80	362.80	344.275	800	109.05	0.250	103.34	109.58	1.83
N20	10	258.08	392.90	346.672						
	12	261.90	374.60	354.575						
	3	287.80	357.30	354						
	6	287.00	377.90	355						
N20	9	291.70	342.60	416.925	890	86.20	0.167	51.14	53.33	1.75
	12	294.40	427.90	398						



شکل ۶- نمودار وابستگی پایداری گرمایی و تمایل به شیشه‌ای شدن میزان مؤلفه‌ی NiO در شیشه‌های Nx.

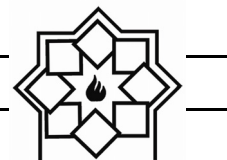
- glasses containing molubdenum", Measurement, Vol. 44, pp. 1904-1908, 2011.
- [2] D.Souri, "Glass transition and fragility of telluro-vanadate glasses containing antimony oxide", Journal of Materials Science, Vol. 47, pp. 625-631, 2012.
- [3] P. Simon, E. Jona, V. Pavlik, "Thermal properties of oxide glasses", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 94, Article no. 421, 2008.
- [4] F. A. Santos, J. R. J. Delben, A. A. S. T. Delben, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, "Thermal stability and crystallization behavior of TiO₂ doped ZBLAN glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 357, pp. 2907-2910, 2011.
- [5] R. El-Mallawany, "Some Physical Properties of Tellurite Glasses, Tellurite Glass Smart Materials", Springer, pp. 67-105, (ISBN: 978-3-319-76568-6; 978-331976567-6), 2018.
- [6] B. Wunderlich, "Thermal Analysis", New York: Academic Press, pp. 137, 1990.
- [7] D. Souri, "Crystallization kinetic of Sb-V₂O₅-TeO₂ glasses investigated by DSC and their elastic moduli and Poisson's ratio", Physica B: Condensed Matter, Vol. 456, pp. 185-190, 2015.
- [8] D. Souri, "DSC and elastic moduli studies on tellurite-vanadate glasses containing antimony oxide", The European Physical Journal B, Vol. 84, pp.47-51, 2011.

۴- نتیجه‌گیری

- در میان شیشه‌های تلوریمی-وانادیمی حاوی اکسید نیکل که به روش سرمایش سریع مذاب ساخته شده‌اند، شیشه‌ی N10 با ۱۰٪ اکسید نیکل دارای بیشترین پایداری گرمایی و تمایل به شیشه‌ای شدن است که آن را در مقابل شوک‌های گرمایی مقاوم می‌سازد و گزینه‌ی خوبی برای ساخت فیبرهای نوری با ساختار مقاوم در کاربردهای فناورانه است.
- در نمونه‌های مورد بررسی، روند کاهش برای انرژی فعالسازی بلورینگی با افزایش درصد مولی اکسید نیکل مشاهده می‌شود، که می‌توان آنرا ناشی از افزایش تراکم اکسیژن‌های غیر پیوندی دانست.
- نتایج به دست آمده برای انرژی فعالسازی بلورینگی نمونه‌ها نشان می‌دهد که روند تغییرات انرژی فعالسازی برای هر دو روش اوزاوا و کیسینجر مشابه است.

مراجع

- [1] D.Souri." Fragility, DSC and elastic moduli studies on tellurite-vanadate



Chemistry of Solids, Vol. 49, pp. 863-871, 1988).

- [9] D. Souri, S. A. Salehizadeh, " Effect of NiO content on the Optical band gap, refractive index and density of $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ glasses", Journal of Materials Science, Vol. 44, pp.5800-5805, 2009.
- [10] S. A. Salehizadeh, D. Souri, "The glassy state of the amorphous $\text{V}_2\text{O}_5\text{-NiO-TeO}_2$ samples", Journal of Physics and Chemistry of solids, Vol. 72, pp.1381-1385, 2011.
- [11] H. Yinnon, D. R. Uhlmann; Journal of Non-Crystalline Solids 54 (1983) 253.
- [12] H. E. Kissinger, "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis", Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 57, pp.217-221, 1956.
- [13] C. T. Moynihan, "Correlation between the width of the glass transition region and the temperature dependence of the viscosity of high- T_g glasses", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 76, pp.1081-1087, 1993.
- [14] K. Matusita, S. Sakka, "Kinetic study on non-isothermal crystallization of glass by thermal analysis", Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., Vol. 59, pp.159-171, 1981.
- [15] K. Matusita, S. Sakka, "Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot", Journal of Non-Crystalline Solids, Vols. 38 & 39, pp. 741-746, 1980.
- [16] S. Grujic, N. Blagojevic, M. Tosic, V. Zivanovic, J. Nikolic, "Crystallization kinetics of $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{TiO}_2\cdot 3\text{GeO}_2$ glass studied by DTA", Science of Sintering, Vol. 40, pp. 333-338, 2008).
- [17] D. Souri, "The study of crystallization kinetics and determination of Avrami index in $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ amorphous samples by calorimetric analysis", Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering, Vol. 5, No. 3, pp. 73-82, 2016.
- [18] C. Angell, "Perspective on the glass transition", Journal of Physics and

تأثیر متغیرهای مختلف تف جوشی بر ریز ساختار و خواص دی الکتریکی تیتانات بیسموت

نوع مقاله: علمی پژوهشی

هاجر احمدی مقدم^۱، محمد مالکی شهرکی^۲

^۱ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد
^۲ استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مراغه

* hajar.ahmadi@sku.ac.ir

چکیده:

در تحقیق حاضر، تأثیر پارامترهای مختلف تف جوشی شامل دما، زمان نگه‌داری و سرعت حرارت دهی بر چگالش، ریز ساختار و خواص دی الکتریک سرامیک تیتانات بیسموت ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) مورد بررسی قرار گرفت. تیتانات بیسموت با استفاده از روش حالت جامد و مواد اولیه اکسید تیتانیوم و اکسید بیسموت سنتز گردید. نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های تف جوشی در دماهای مختلف نشان می‌دهد که در دماهای تف جوشی بیشتر از 1075°C به دلیل اتلاف بیسموت از تیتانات بیسموت، فاز ثانویه‌ای پیروکلر ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) ایجاد می‌شود. بیشترین چگالی با مقدار ۹۷ درصد دانسیته نسبی با ریز ساختاری با مورفولوژی دانه‌های بشقابی، در شرایط بهینه تف جوشی دمای 1075°C ، زمان یک ساعت و سرعت حرارت دهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ حاصل می‌شود. نتایج مربوط به اندازه‌گیری خواص دی الکتریکی نشان داد که ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک تیتانات بیسموت وابستگی زیادی به چگالی آن دارد. با افزایش چگالی نمونه‌ها، ثابت دی الکتریک به صورت خطی افزایش و اتلاف دی الکتریک به صورت تابع نمایی کاهش یافت. بهترین خواص دی الکتریکی با ثابت دی الکتریکی ۲۹۰ و فاکتور اتلاف دی الکتریک ۰/۰۱۳ در نمونه تف جوشی شده در شرایط بهینه بدست آمد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ اسفند ۱۳۹۸
پذیرش: ۷ اردیبهشت ۱۳۹۹

کلید واژه:

تیتانات بیسموت؛ دمای تف جوشی؛
زمان تف جوشی؛ سرعت
حرارت دهی؛ خواص دی الکتریک.

۱- مقدمه

همسایگی ۱۲، B یون فلزی ۴، ۵ یا شش ظرفیتی با عدد همسایگی ۶ و m تعداد اکتاهدرال BO_6 در $(A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ در جهت عمود را تعیین می‌کند [۱،۲]. وقتی n عدد زوج است، پلاریزاسیون خود به خود در امتداد محور a گسترش می‌یابد اما هیچ گونه پلاریزاسیون عمود بر صفحات پروسکایت ایجاد نمی‌شود، چون تقارن از ایجاد

فروالکتریک‌های ساختار لایه‌ای بیسموت (BLSF) یکی از مهمترین ترکیبات فروالکتریک غیر سربی با فرمول کلی $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ هستند که لایه پروسکایت شکل $(A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ بین دو لایه $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ قرار می‌گیرد و A یون فلزی تک، دو یا سه ظرفیتی با عدد



خصوصاً سرامیک‌های فروالکتریک بدون سرب نظیر تیتانات بیسموت و نیوبات سدیم پتاسیم با کاربردهای ویژه اهمیت زیادی دارد چون بسیاری از خواص سرامیک‌ها مانند خواص مکانیکی و الکتریکی به شدت وابسته به چگالی و درصد تخلخل آنها می‌باشد [۳، ۱۴]. بادج و دشپاند در سال ۲۰۱۹ برای اولین بار به بررسی تأثیر دمای تف جوشی بر خواص دی الکتریک و فروالکتریک سرامیک BTO سنتز شده با دو روش حالت جامد و سل ژل پرداختند. در این پژوهش دماهای تف جوشی ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C مطالعه شد و نتایج به دست آمده نشان داد با افزایش دمای تف جوشی، چگالی سرامیک BTO افزایش یافته و منجر به افزایش در پلاریزاسیون باقی مانده و ثابت دی الکتریک می‌گردد [۱۴]. در تحقیقی دیگر اثر فشار در حین شکل‌دهی قرص خام بر چگالش و خواص دی الکتریک تیتانیوم بیسموت بررسی شده است و چگالی بالا و خواص دی الکتریک مناسب در فشارهای بسیار بالا بدست آمده است [۱۱].

در تحقیق حاضر، پارامترهای تف جوشی یعنی دما، زمان تف جوشی و سرعت حرارت دهی بر رفتار چگالش و خواص دی الکتریک سرامیک BTO سنتز شده به روش حالت جامد مورد بررسی قرار گرفت و محدوده دمای تف جوشی ۱۰۰۰-۱۱۵۰ °C انتخاب گردید.

۲- فعالیت‌های تجربی

تیتانات بیسموت ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) با روش حالت جامد سنتز گردید، به این منظور از اکسید بیسموت (شرکت مرک با درجه خلوص ۹۹٪) و اکسید تیتانیوم (شرکت مرک با درجه خلوص ۹۹٪) به عنوان مواد اولیه استفاده شد. بر

پلاریزاسیون جلوگیری می‌کند. در مقابل هنگای که n عدد فرد است، مقدار محدودی پلاریزاسیون عمود بر صفحات پروسکایت می‌تواند به وجود آید، البته قسمت عمده پلاریزاسیون در صفحه و در امتداد محور a گسترش می‌یابد. ناهمسانگردی شدید پلاریزاسیون منجر به ناهمسانگردی ضریب پیزوالکتریک در تک کریستال‌های این گروه از مواد می‌شود [۳]. مواد الکترونیک BLSF به دلیل ویژگی‌های ثابت دی الکتریک پایین، استحکام شکست دی الکتریک بالا، دمای کوری بالا و ضریب دمای فرکانس رزونانس پایین مورد توجه واقع شده‌اند [۴، ۵].

تیتانات بیسموت ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BTO, $m=3$) یکی از مواد شناخته شده BLSF با دمای کوری ۶۷۵ °C و پلاریزاسیون ذاتی ناهمسانگرد قوی می‌باشد و در قطعات پیزوالکتریک دما بالا و فرکانس‌های بالا، دستگاه‌های ذخیره حافظه، سنسورها، خازن‌ها و مبدل‌ها کاربرد دارد [۱۶]. هم‌چنین در سال‌های اخیر، هدایت یونی مناسب ترکیبات تیتانات بیسموت منجر به معرفی این ترکیبات برای استفاده به عنوان الکترولیت در پیل‌های سوختی مطرح شده است [۷]. روش متداول برای سنتز تیتانات بیسموت روش حالت جامد می‌باشد که با مخلوط و کلسینه کردن TiO_2 و Bi_2O_3 حاصل می‌شود [۸]. سنتز تیتانات بیسموت با روش‌هایی مانند سل-ژل، رسوب‌گیری هم‌زمان، هیدرولیز نمک‌های آلی فلزی و روش مکانیکی نیز بررسی شده است [۶، ۹-۱۱]. خواص سرامیک‌های BTO با جانشینی جزئی فلزات واسطه در مکان‌های A و B ساختار آنها مانند وانادیوم به جای تیتانیوم می‌تواند بهبود یابد [۱۳، ۱۲، ۵، ۲]. دست‌یابی به چگالی بالا در طی فرآیند تولید سرامیک‌ها به



حرارت دهی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. خواص دی‌الکتریکی شامل ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک با استفاده از دستگاه LCR-meter مدل OCT1010 در فرکانس ۱ kHz اندازه‌گیری شد.

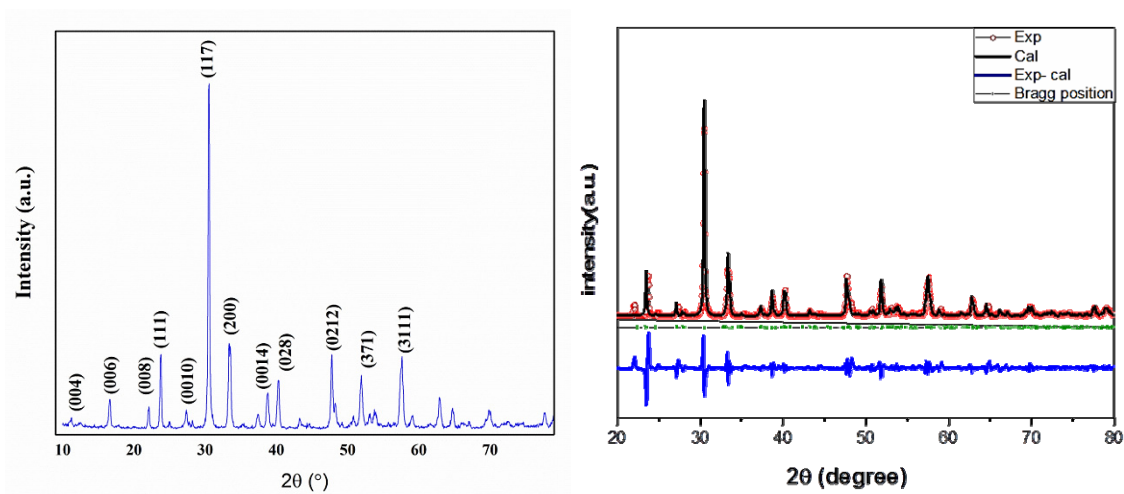
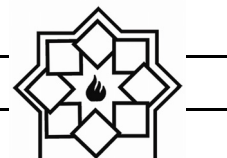
۳- نتایج و بحث

شکل ۱، الگوی XRD مربوط به پودر BTO سنتز شده را نشان می‌دهد. مقایسه XRD پودر سنتز شده با الگوهای مرجع با کد JCPDS No 35-0795، بیان‌گر تشکیل فاز تیتانات بیسموت خالص می‌باشد. شدت بالای پیک مشاهده شده در (۱۱۷) بیان‌گر این است که تیتانات بیسموت دارای ساختار لایه‌ای می‌باشد و هم‌چنین نشان‌دهنده تک‌فاز اورتورمبیک با درصد کریستالی بالا است [۹]. نتایج آنالیز Rietveld در شکل ۱ بیان‌گر تقارن اورتورمبیک با پارامترهای شبکه $a=5.4432 \text{ \AA}$, $b=5.3990 \text{ \AA}$, $c=31.7076 \text{ \AA}$, $V=931.81 \text{ \AA}^3$ می‌باشد. این مقادیر پارامترهای شبکه که مشابه نتایج گزارش شده دیگر محققان می‌باشد، بیان‌گر ساختار اورتورمبیک تیتانات بیسموت می‌باشد [۹، ۶].

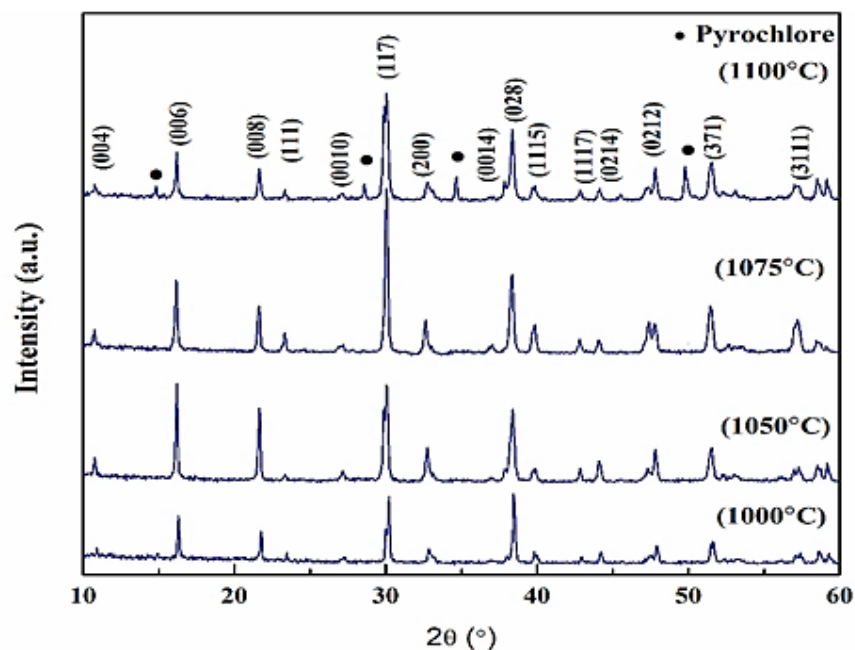
در شکل ۲ الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های تف‌جوشی شده در دماهای متفاوت نشان داده شده است. طبق نتایج شکل ۲، نمونه‌های تف‌جوشی شده در دماهای کمتر از 1075°C حاوی فاز خالص تیتانات بیسموت اورتورمبیک می‌باشد [۱۲]. با افزایش دمای تف‌جوشی از 1000°C به 1075°C پیک متعلق به صفحه کریستالی (۱۱۷) رشد کرده که می‌تواند ناشی از رشد ترجیحی در راستای این صفحات باشد. به‌طور کلی شدت بالای پیک (۱۱۷) در سرامیک‌های تیتانات بیسموت بیان‌گر ساختار لایه‌ای این فروالکتریک‌ها می‌باشد [۹].

اساس ترکیب شیمیایی تیتانات بیسموت، مواد اولیه در محیط اتانول با آسیاب سایشی و گلوله‌های زیرکونیایی مخلوط و بعد از خشک کردن دوغاب در خشک‌کن، در دمای 850°C به مدت ۳ ساعت کلسینه شدند. پس از سنتز پودر، به منظور کاهش اندازه ذرات، پودر حاصل به مدت ۲ ساعت تحت عملیات آسیاب سایشی با سرعت 300 دور بر دقیقه با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی به قطر 5 میلی‌متر و با نسبت وزنی گلوله به پودر 20 به 1 ، در محیط اتانول قرار گرفت. بعد از عبور پودر آسیاب شده از الک با مش 60 و گرانوله کردن آن، دیسک‌هایی با قطر 10 mm و ضخامت 1 mm با روش پرس تک‌محوره با اعمال فشار 300 MPa تهیه شد. نمونه‌ها در دماهای 1000°C ، 1050°C ، 1075°C و 1100°C به مدت ۲ ساعت تف‌جوشی گردید و با مشخص شدن دمای بهینه تف‌جوشی، بر اساس چگالی، نمونه‌ها در این دما برای زمان‌های مختلف (20 دقیقه، 1 ، 2 و 4 ساعت) تف‌جوشی شد و بعد از مشخص شدن زمان بهینه، نمونه‌ها در دما و زمان بهینه با سرعت‌های متفاوت حرارت دهی ($5^\circ\text{C}/\text{min}$ ، $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، $3^\circ\text{C}/\text{min}$) تف‌جوشی گردید.

آنالیز فازی پودر سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش اشعه x (XRD) مدل Asenware AW-XDM 300 تشعشع Cu-ka با طول موج 1.542 \AA صورت گرفت. با استفاده از روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTM-C-373 چگالی نهایی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. ریز ساختار نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, model 450 FEG, FEI QUANTA) بررسی گردید. برای اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریک در ابتدا الکتروود گذاری از طریق پوشش، سطح نمونه‌ها با چسب نقره و



شکل ۱- الگوی XRD مربوط به پودر BTO سنتز شده و نتایج آنالیز Rietveld الگوی XRD پودر سنتز شده BTO.



شکل ۲- الگوهای XRD مربوط به نمونه های تف جوشی شده در دماهای متفاوت.

در شکل ۳ می توان مشاهده نمود که ریز ساختار لایه ای نمونه تف جوشی شده در دمای 1075°C نسبت به نمونه های دیگر واضح می باشد، بنابراین شدت پیک (۱۱۷) در این نمونه بیشتر می باشد. در نمونه تف جوشی شده در دمای 1100°C ، پیک های مربوط به فاز مکعبی پیروکلر [۱۲]. کاهش در شدت پیک (۱۱۷) نمونه تف جوشی شده

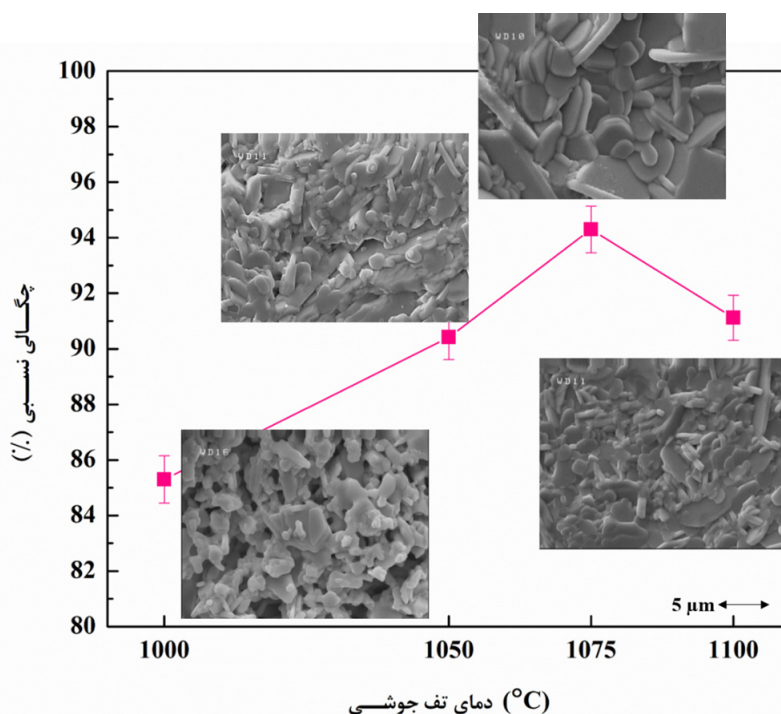
JCPDS: 32- مطابق با الگوری مرجع کد- $(\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)$ 0118 شناسایی گردید. دلیل تشکیل این فاز ناشی از فراریت اکسید بیسموت و کاهش مقدار آن در فاز تیتانات بیسموت در دماهای تف جوشی بالا نسبت داده می شود



افزایش بیشتر دمای تف جوشی، کاهش در چگالی نمونه‌ها مشاهده می‌گردد. بهبود در چگالی با افزایش دما به دلیل افزایش سرعت نفوذ از طریق دانه و در نتیجه غالب شدن مکانیزم چگالش در دماهای بالاتر تف جوشی می‌باشد [۱۴،۱۵]. کاهش در چگالی در دماهای تف جوشی بالاتر از 1075°C را می‌توان به تبخیر و اتلاف اکسید بیسموت در دماهای بالا و فرآیند رشد دانه بیش از حد نسبت داد [۲،۱۵]. در تصاویر FE-SEM در درون شکل ۳ تغییرات جالب مورفولوژیکی در شکل دانه‌های تیتانات بیسموت در دماهای مختلف تف جوشی دیده می‌شود. ریزساختار متخلخل با دانه‌های کروی در دمای تف جوشی 1000°C و ساختاری متراکم با مورفولوژی بشقابی دانه‌ها در دمای تف جوشی 1075°C قابل مشاهده است. این تغییرات مورفولوژی دانه‌ها و رشد جهت دار آنها با نتایج XRD مطابقت دارد.

در دمای 1100°C می‌تواند ناشی از تشکیل فاز ناخالصی ساختار مکعبی و غیر لایه‌ای پیروکلر باشد که الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه، این موضوع را تایید می‌کند [۱۳]. لازم به ذکر است که در ابتدا سه دمای 1000°C ، 1050°C و 1100°C درجه سانتیگراد به عنوان دماهای تف جوشی انتخاب شدند و سپس با توجه به تشکیل فاز ثانویه در دمای 1100°C ، دمای 1075°C نیز بررسی گردید.

شکل ۳ تغییرات چگالی و ریزساختار نمونه‌های تف جوشی شده در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت با سرعت حرارت دهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ را نشان می‌دهد. طبق نتایج، با افزایش دمای تف جوشی، چگالی نمونه‌ها افزایش یافته و بیشترین مقدار چگالی برای نمونه تف جوشی شده در دمای 1075°C حاصل شد. بنابراین این دما به عنوان دمای بهینه تف جوشی برای سرامیک تیتانات بیسموت در نظر گرفته می‌شود. با



شکل ۳- تغییرات چگالی و ریزساختار نمونه‌های تف جوشی شده در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت.



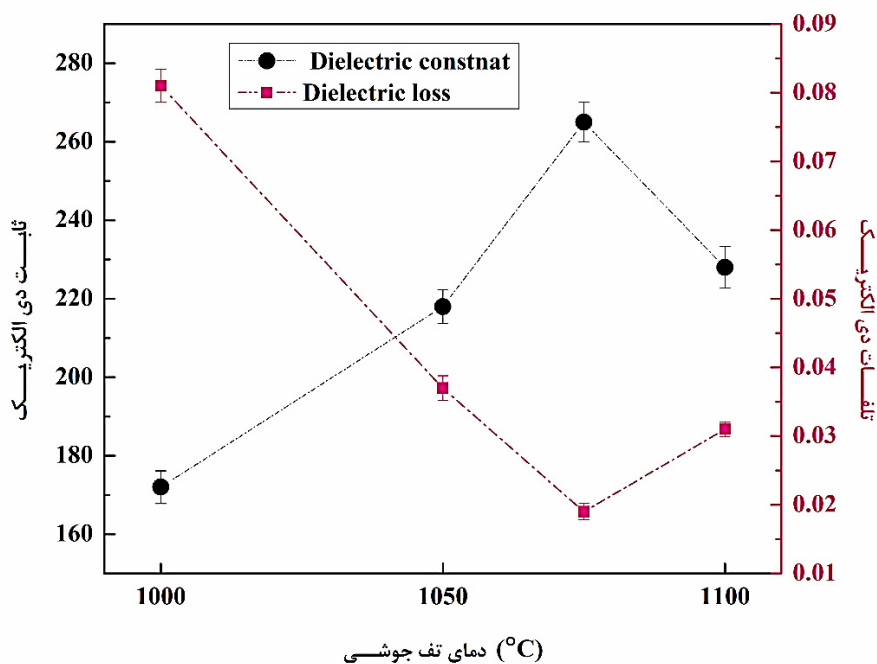
FE-SEM شکل ۵، ساختار متخلخل و ریز دانه که بیان گر عدم چگالش در زمان کوتاه ۲۰ دقیقه تف جوشی و ساختار درشت دانه و متخلخل که بیان گر رشد دانه همراه با ایجاد تخلخل در زمان تف جوشی طولانی ۴ ساعت می باشد، قابل مشاهده است [۱۴،۱۵]. فرآیند تف جوشی از طریق انتقال جرم و نفوذ اتم‌ها صورت می گیرد، بنابراین برای دست یابی به چگالی مناسب بایستی زمان کافی برای نفوذ اتم‌ها فراهم شود. در زمان کوتاه به دلیل انتقال جرم کم، امکان حذف شدن تخلخل‌ها در ریزساختار فراهم نمی شود. از طرف دیگر در زمان‌های طولانی به دلیل رشد دانه که اغلب به صورت رشد دانه‌های بزرگ به همراه حذف دانه‌های با اندازه کوچکتر می باشد و هم چنین افزایش فراریت عناصر فرار مانند بیسموت، می تواند همراه با ایجاد تخلخل در ریزساختار شود [۱۵]. در نمونه تف جوشی شده در مدت زمان ۱ ساعت در ریزساختار تعدادی دانه‌ی میله‌ای شکل بلند مشاهده می شود که به مکانیزم نفوذ سطحی نسبت داده می شود. با افزایش زمان به ۲ ساعت مکانیزم نفوذ تبخیر به ویژه برای سیستم‌های با فشار بخار بالا و حاوی جزء فرار نیز فعال می گردد که می تواند شکل دانه‌ها را از حالت میله‌ای تغییر دهد [۱۵].

در شکل ۶ که تغییرات خواص دی الکتریکی بر حسب زمان تف جوشی ارائه شده است، دیده می شود که بیشترین مقدار ثابت دی الکتریک به مقدار ۲۹۰ و کمترین مقدار تلفات دی الکتریک به مقدار ۰/۰۱۳ برای نمونه با بیشترین چگالی اندازه گیری گردید.

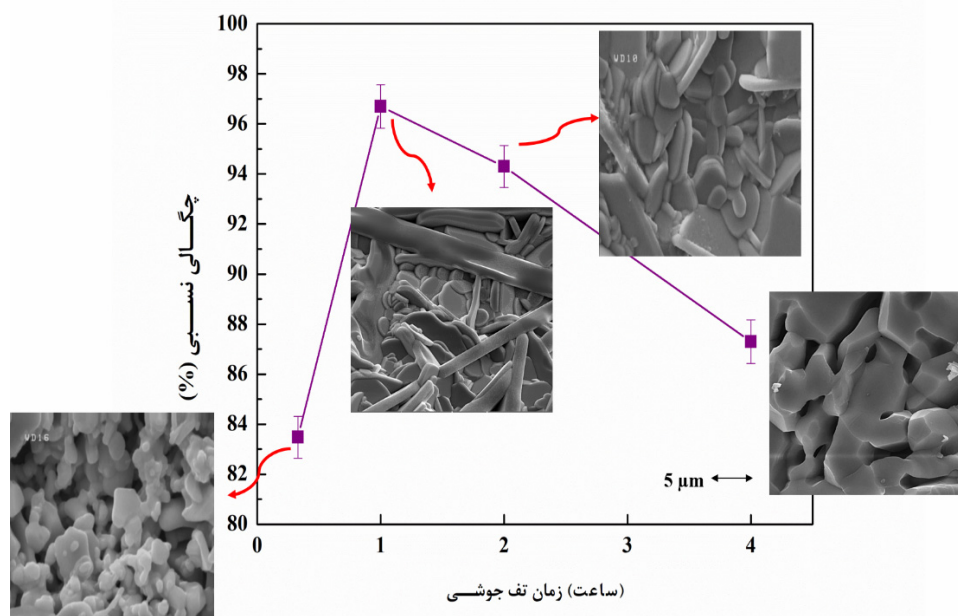
روند تغییرات ثابت دی الکتریک و تلفات دی الکتریک در فرکانس 1kHz بر حسب دمای تف جوشی در شکل ۴ ارائه شده است و دیده می شود که بیشترین مقدار ثابت دی الکتریک با مقدار ۲۶۰ و کمترین مقدار فاکتور اتلاف دی الکتریک با مقدار ۰/۰۲ در نمونه تف جوشی شده در دمای 1075°C بدست می آید. افزایش چگالی و کاهش مقدار تخلخل پیروسرامیک منجر به افزایش پلاریزاسیون بار فضایی آن می گردد و افزایش در پلاریزاسیون بارفضایی باعث افزایش ثابت دی الکتریک پیروسرامیک می شود [۶]. هم چنین اندازه دانه‌های بشقابی شکل در نمونه تف جوشی شده در دمای 1075°C بزرگتر از نمونه تف جوشی شده در دمای 1000°C می باشد. با افزایش اندازه دانه تعداد و اندازه دومین‌ها داخل دانه می تواند افزایش یابد و منجر به افزایش ثابت دی الکتریک می گردد [۱۷].

تغییرات چگالی و ریزساختار نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 1075°C برای مدت زمان‌های مختلف با سرعت حرارت دهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در شکل ۵ آورده شده است. طبق شکل ۵، بیشترین چگالی حدود ۹۷ درصد چگالی تتوری برای نمونه تف جوشی شده در دمای 1075°C به مدت ۱ ساعت حاصل گردید. کاهش در چگالی سرامیک‌ها با افزایش زمان تف جوشی را ناشی از پدیده بادکردن^۱ می دانند [۱۴،۱۵]. در این پدیده، در حین رشد دانه در زمان‌های تف جوشی زیاد دو حفره به یکدیگر متصل می شوند و یک حفره با حجمی بزرگتر از حجم دو حفره قبلی ایجاد می گردد که منجر به کاهش چگالی می گردد [۱۵]. در تصاویر

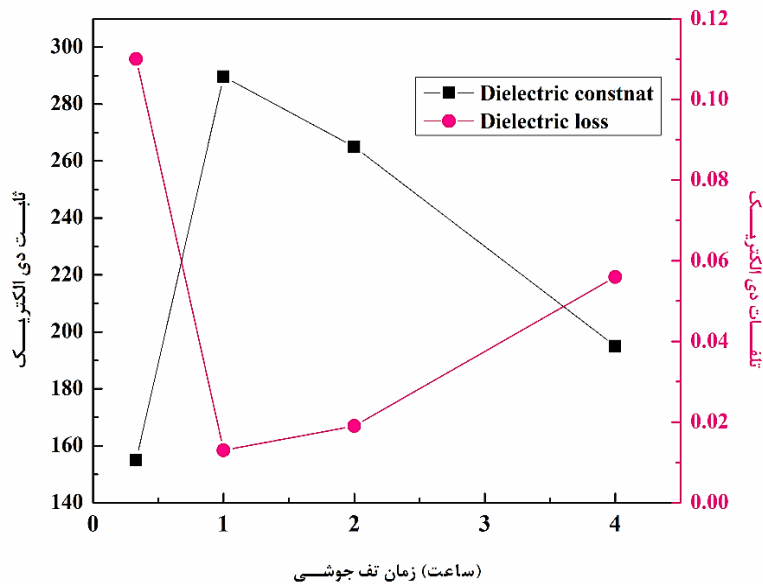
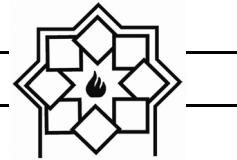
¹ Swelling



شکل ۴- تغییرات ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک نمونه‌های تف جوشی شده در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت.



شکل ۵- تغییرات چگالی و ریزساختار نمونه‌های تف جوشی شده در دمای ۱۰۷۵ °C برای مدت زمان‌های مختلف.



شکل ۶- تغییرات ثابت دی الکتریک و فاکتور اتلاف نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 1075°C برای مدت زمان‌های مختلف

در تصاویر FE-SEM سطح شکست سرامیک تیتانات بیسموت با سرعت حرارتی دهی متفاوت شکل ۷، ریزساختار متخلخل نمونه تف جوشی شده با سرعت حرارت دهی $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ کاملاً مشخص می‌باشد. با افزایش سرعت دهی تا $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ریزساختاری متراکم با دانه‌های بشقابی و میله‌ای شکل حاصل می‌شود. مورفولوژی بشقابی شکل دانه‌ها به دلیل ناهمسانگرد بودن رشد کریستال‌های ساختار BLSF نسبت داده می‌شود [۱۱]. در نمونه تف جوشی شده با سرعت حرارت دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، مورفولوژی میله‌ای شکل دانه‌ها قابل مشاهده می‌باشد. کاهش در چگالی در سرعت‌های حرارت دهی بالا ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) را می‌توان به تنش‌های داخلی ناشی از تفاوت زیاد سرعت رشد در جهت عمود بر صفحه و موازی صفحه ساختارهای لایه‌ای BLSF نسبت داد که این اختلاف سرعت زیاد در سرعت‌های حرارت دهی بالا می‌تواند منجر به ایجاد تنش‌های داخلی زیاد و در نتیجه میکرو ترک‌ها و در نتیجه کاهش چگالی گردد [۱۱].

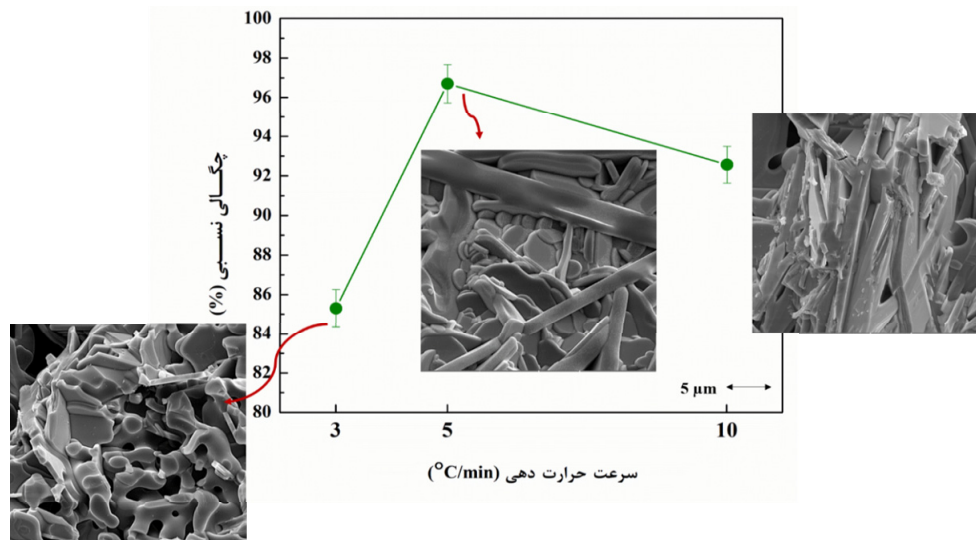
در شکل ۷ تغییرات چگالی نسبی و ریزساختار نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 1075°C به مدت ۱ ساعت با سرعت‌های حرارت دهی متفاوت مشخص شده است. طبق نتایج، چگالی سرامیک تیتانات بیسموت به شدت وابسته به سرعت حرارت دهی می‌باشد. به طوری که در سرعت‌های حرارت دهی کم ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$)، چگالی نسبی نمونه به شدت تا ۸۵ درصد کاهش می‌یابد. در سرعت حرارت دهی بالا ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) نیز چگالی نسبی تا ۹۲ درصد افت می‌نماید. در سرعت‌های حرارت دهی پایین، مکانیزم رشد دانه افراطی^۲ در طی تف جوشی غالب خواهد بود و در این حالت تخلخل موجود در بدنه خام نه تنها در طی تف جوشی حذف نمی‌شود بلکه اندازه تخلخل نیز افزایش می‌یابد و منجر به کاهش چگالی می‌گردد [۱۴، ۱۵].

² Coarsening

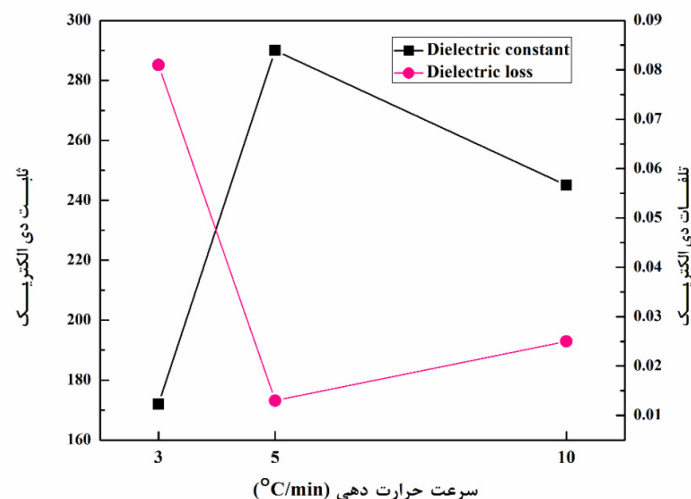


در شکل ۹ تغییرات دی الکتریک و تلفات دی الکتریک اندازه‌گیری شده نمونه‌ها در فرکانس ۱kHz بر حسب چگالی آنها نشان داده شده است. طبق شکل ۹الف، تلفات دی الکتریک نمونه‌ها به صورت تابعی نمایی با مقدار تطابق بالا وابسته به چگالی می‌باشد و افزایش در چگالی منجر به کاهش در فاکتور اتلاف دی الکتریک می‌گردد.

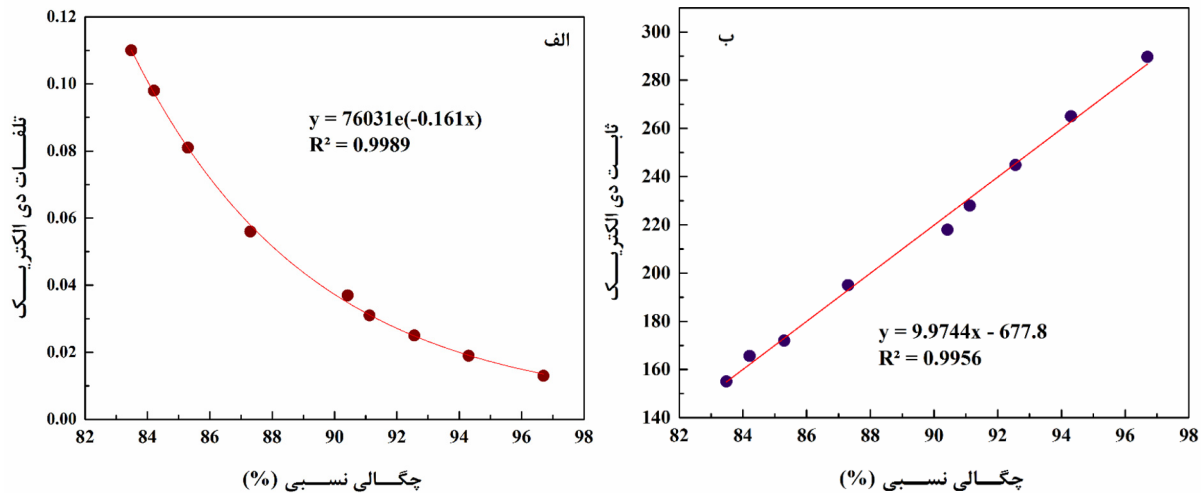
در شکل ۸ تغییرات ثابت دی الکتریک و فاکتور اتلاف دی الکتریک نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 1075°C به مدت زمان ۱ ساعت با سرعت حرارت دهی متفاوت ارائه شده است. همانطور که دیده می‌شود بیشترین ثابت دی الکتریک با کمترین مقدار فاکتور اتلاف در سرعت حرارت دهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بدست می‌آید.



شکل ۷- تغییرات چگالی نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 1075°C به مدت ۱ ساعت با سرعت‌های حرارت دهی متفاوت.



شکل ۸- تغییرات ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 1075°C به مدت زمان ۱ ساعت با سرعت حرارت دهی متفاوت.



شکل ۹- الف) تغییرات اتلاف دی الکتریک و ب) ثابت دی الکتریک اندازه‌گیری شده نمونه‌ها در فرکانس 1 kHz بر حسب چگالی.

افزایش ضخامت دیواره دومین منجر به افزایش اتلاف دی الکتریک خواهد شد [۱۷].

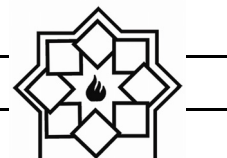
۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق تف جوشی سرامیک تیتانات بیسموت در دما، زمان و با سرعت‌های حرارت‌دهی متفاوت برای دست‌یابی به شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که رفتار چگالش این سرامیک به شده وابسته به پارامترهای فرآیند تف جوشی آن می‌باشد. چگالی سرامیک تیتانات بیسموت در دماهای بالاتر از 1075°C ، زمان بیش از یک ساعت و سرعت حرارت‌دهی پایین ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) و بالا ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) کاهش می‌یابد. بیشترین چگالی در شرایط بهینه با دمای تف جوشی 1075°C به مدت ۱ ساعت با سرعت حرارت‌دهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بدست آمد. هم‌چنین نتایج مربوط به خواص دی الکتریک نشان داد که ثابت دی الکتریک و تلفات دی الکتریک این

همان‌گونه که مشاهده می‌شود طبق شکل ۹ب، ارتباط خطی با تطابق بالا ($R^2=0.996$) بین ثابت دی الکتریک و چگالی سرامیک تیتانات بیسموت وجود دارد که این نتایج می‌تواند بیان‌گر وابستگی قابل توجه خواص دی الکتریک به چگالی باشد. وجود تخلخل در پیروسرامیک‌ها تأثیر زیادی بر خواص دی الکتریک آنها خواهد داشت و منجر به کاهش ثابت دی الکتریک و افزایش اتلاف دی الکتریک می‌گردد. تخلخل به عنوان فاز دوم (هوا) در نظر گرفته می‌شود که به دلیل ثابت دی الکتریک پایین هوا منجر به افت در ثابت دی الکتریک پیروسرامیک می‌گردد [۱۶-۱۹]. بنابراین با افزایش چگالی و کاهش تخلخل، خواص دی الکتریک بهبود قابل توجهی خواهد یافت. هم‌چنین گزارش شده است با افزایش تخلخل در پیروسرامیک‌ها، چگالی دومین‌ها کاهش و ضخامت عرض دیواره دومین‌ها افزایش می‌یابد که عامل کاهش چگالی دومین‌ها منجر به کاهش پلاریزاسیون و در نتیجه کاهش ثابت دی الکتریک و



- Vol. 334, pp.21-28, 2019.
- [7] F. Yang, P. Wu, and D.C. Sinclair, "Enhanced bulk conductivity of A-site divalent acceptor-doped non-stoichiometric sodium bismuth titanate", *Solid State Ionics*, Vol. 299, pp.38-45, 2017.
- [8] X.Q. Chen, F.J. Yang, W.Q. Cao, H. Wang, C.P. Yang, D.Y. Wang, and K. Chen, "Enhanced multiferroic characteristics in Fe-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics", *Solid State Communications*, Vol. 150, pp.1221-1224, 2010.
- [9] S.K. Badge, and A.V. Deshpande, "Effect of vanadium doping on structural, dielectric and ferroelectric properties of bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) ceramics", *Ceramics International*, Vol. 45, pp.15307-15313, 2019.
- [10] D. Thomazini, M.W. Gelfuso, and J.A. Eiras, "Microwave assisted hydrothermal synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanopowders from oxide as raw materials", *Powder technology*, Vol. 222, pp.139-142, 2012.
- [11] S.K. Badge, and A.V. Deshpande, "Effect of pressure of pelletization on dielectric properties of Bismuth Titanate prepared by sol-gel synthesis", *Advanced Powder Technology*, Vol. 29, pp.555-562, 2018.
- [12] Y. Chen, S. Xie, H. Wang, Q. Chen, Q. Wang, J. Zhu, and Z. Guan, "Dielectric abnormality and ferroelectric asymmetry in W/Cr co-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics based on the effect of defect dipoles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 696, pp.746-753, 2017.
- [13] C. Lavado, and M.G. Stachiotti, " $\text{Fe}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ co-doping effects on the properties of Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 731, pp.914-919, 2018.
- [14] M. Barsoum and M.W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, CRC press, 2002.
- [15] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, New York, Marcel Dekker, 1995.
- [16] R. Hayati and A. Barzegar, "Microstructure and electrical properties of lead free فروالکتريک به شدت وابسته به چگالی و شرایط تف جوشی می باشد. بیشترین ثابت دی الکتريک با مقدار ۲۹۰ با کمترین اتلاف دی الکتريک با مقدار ۰/۰۱۳ در نمونه تف جوشی شده در شرایط بهینه بدست آمد.
- ### مراجع
- [1] Z.P. Cao, C.M. Wang, T.L. Zhao, S.L. Yu, H.Z. Wu, Y.M. Wang, Q. Wang, Y. Liang, Y.N. Wei, Y. Zhang, and Y. Liu, "Piezoelectric properties and thermal stabilities of strontium bismuth titanate ($\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)", *Ceramics International*, Vol. 41, pp.13974-13982, 2015.
- [2] L. Sheng, X. Du, Q. Chao, P. Zheng, W. Bai, L. Li, F. Wen, W. Wu, and L. Zheng, "Enhanced electrical properties in Nd and Ce co-doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ high temperature piezoceramics", *Ceramics International*, Vol. 44, pp.18316-18321, 2018.
- [3] A. Safari, and E. K. Akdogan, *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, Springer Science, Business Media, 2008.
- [4] C. M. Wang, L. Zhao, Y. Liu, R. L. Withers, S. Zhang, and Q. Wang, "The temperature-dependent piezoelectric and electromechanical properties of cobalt-modified sodium bismuth titanate", *Ceramics International*, Vol. 42, pp.4268-4273, 2016.
- [5] Q. Wang, C. M. Wang, J. F. Wang, and S. Zhang, "High performance Aurivillius-type bismuth titanate niobate ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$) piezoelectric ceramics for high temperature applications", *Ceramics International*, Vol. 42, pp.6993-7000, 2016.
- [6] S.K. Badge, and A.V. Deshpande, "Study of dielectric and ferroelectric properties of Bismuth Titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) ceramic prepared by sol-gel synthesis and solid state reaction method with varying sintering temperature", *Solid State Ionics*,



- potassium sodium niobate piezoceramics with nano ZnO additive", *Materials Science and Engineering: B*, vol. 172, pp. 121–126, 2010.
- [17] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, "Effects of porosity on dielectric properties of BaTiO₃ ceramics", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 34, pp. 1922(1-3), 1995.
- [18] A. Yang, C. Wang, R. Guo, and Y. Huang, "Effects of porosity on dielectric and piezoelectric properties of porous lead zirconate titanate ceramics", *Applied Physics Letters*, Vol. 98, pp. 152904 (1-3), 2011.
- [19] Z. Hou, F. Ye, and L.Liub, "Effects of pore shape and porosity on the dielectric constant of porous β -SiAlON ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, pp. 4115-4120, 2015.

تأثیر پارامترهای ابکاری بر میکروساختار و مقدار نشست ذرات سرامیکی در

پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

نوع مقاله: علمی پژوهشی

فاطمه رحیمی اخوندزاده^۱، مرتضی زند رحیمی^۲، هادی ابراهیمی فر^{۳*}^۱ کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران^۲ استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران^۳ استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

* H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

چکیده:

فولادهای زنگ نزن آستنیتی از جمله فولادهای پر کاربردی هستند که کاربردهای مختلفی در پیل‌های سوختی اکسید جامد و لوله‌های دیگ بخار در شرایط کاری دمای بالا دارند. لایه اکسیدی Cr_2O_3 تشکیل شده روی سطح فولاد، در دماهای بالا ناپایدار شده و مقاومت به اکسیداسیون فولاد را کاهش می‌دهد. بنابراین محافظت از این فولادها در دماهای بالا امری ضروری می‌باشد. از این رو یکی از بهترین روش‌های مؤثر برای افزایش عمر این قطعات در مقابل اکسیداسیون اعمال پوشش‌های سطحی است. در این تحقیق پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ با روش ابکاری الکتریکی مستقیم بر روی سطح فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI 304 ایجاد شد. به منظور دستیابی به پوشش مناسب، تأثیر پارامترهای دانسیته جریان، pH و غلظت ذرات ZrO_2 در حمام مورد بررسی قرار گرفت. برای ایجاد رسوب بهینه، پارامترهای حمام ابکاری مورد بررسی قرار گرفتند. تأثیر مقدار ذرات ZrO_2 (۵، ۱۰ و 25g/L)، دانسیته جریان (۱۵، ۲۰، ۲۵ و 30mA/cm^2) و pH (۳، ۳/۵، ۴ و ۴/۵) بر روی مقدار نشست و میکروساختار پوشش ایجاد شده بررسی شد. جهت مشاهده مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و جهت تعیین ترکیب شیمیایی از آنالیز EDX استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار نشست ذرات ZrO_2 افزایش و مقدار نشست ذرات CeO_2 کاهش یافت. همچنین با افزایش دانسیته جریان و pH مقدار نشست ذرات ZrO_2 و CeO_2 کاهش یافت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۶ آبان ۱۳۹۸

پذیرش: ۷ اردیبهشت ۱۳۹۹

کلید واژه:

ابکاری الکتریکی، میکروساختار، CeO_2 ، ZrO_2 .

۱- مقدمه

سازی خواص سطوح که نقش بسیار مهمی در طراحی و ساخت قطعات دارند، می‌شوند. همانطور که هو^۱ و همکارانش هم تایید کرده‌اند، پوشش‌های کامپوزیتی هم

امروزه پوشش‌های سطوح نقش مهمی را در تکنولوژی و بهره‌برداری کارآمد از مواد مهندسی ایفا می‌کنند. پوشش‌ها به طور گسترده باعث بهبود خواص مواد از جمله بهینه

^۱ Hu



خواص زمینه وهم خواص فاز ثانویه را باهم دارند، قدرت دمایی بالا، مقاومت به خستگی بالا، هدایت حرارتی بالا و ضریب انبساط حرارتی پایین از جمله خواص پوشش‌های کامپوزیتی است [۱].

مطابق با نظر بورکار^۱ پوشش‌های کامپوزیتی زمینه نیکلی که شامل ذرات ثانویه WC, Si₃N₄, Al₂O₃ و SiC هستند به منظور بهبود ویژگی‌هایی مانند مقاومت به خوردگی، مقاومت سایشی و سایر خواص استفاده می‌شوند. ذرات ثانویه با جلوگیری کردن از حرکت نابجایی‌ها سبب بهبود در خواص مکانیکی پوشش‌های کامپوزیتی می‌شوند [۲].

پارامترهای زیادی در نشست ذرات ثانویه در زمینه پوشش‌های کامپوزیتی موثر هستند که مهمترین آنها شامل دانسیته جریان، غلظت ذرات سرامیکی و pH است.

دانسیته جریان یکی از پارامترهایی است که روی مورفولوژی و نحوه توزیع ذرات در پوشش اثر می‌گذارد. در پوشش‌های نانوکامپوزیتی مهمترین عامل در تعیین خواص، نحوه توزیع ذرات سرامیکی در زمینه کامپوزیت است. مشخص است که تجمع ذرات سرامیکی باعث کاهش پیوستگی فاز زمینه در آن مناطق می‌شود، که این باعث بروز خواص جهت دار و موضعی در آن مناطق خواهد شد و در نتیجه افت خواص مکانیکی نظیر میکروسختی، مقاومت به سایش و خوردگی را در اطراف این مناطق در بر خواهد داشت [۳].

زنگ^۲ و همکارانش [۴] تأثیر غلظت ذرات سرامیکی موجود در حمام آبکاری را در پوشش کامپوزیتی Ni-CeO₂ بررسی کرده‌اند. نتایج تحقیق آنها نشان داد که درصد وزنی نانوذرات CeO₂ به طور قابل توجهی با افزایش غلظت نانو

ذرات در حمام افزایش می‌یابد. در تحقیق یانگ^۳ و همکارانش [۵] نیز تأثیر غلظت ذرات سرامیکی موجود در حمام آبکاری بررسی شد. آنها پوشش کامپوزیتی Ni-CeO₂-ZrO₂ را با استفاده از روش آبکاری پالسی روی زیرلایه فولاد زنگ نزن ایجاد کردند. نتایج پژوهش آنها نشان داد با افزایش نانوذرات ZrO₂ در حمام، مقدار نانو ذرات در پوشش‌ها در ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد.

کیو^۴ و همکارانش [۶] نیز تأثیر دانسیته جریان را در پوشش نانو کامپوزیتی Ni-CeO₂ مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحقیق آنها نشان داد مقدار ذرات CeO₂ موجود در پوشش‌های کامپوزیتی با افزایش دانسیته جریان برای غلظت‌های ۱۰، ۳۰ و ۵۰ گرم بر لیتر از نانوذرات کاهش می‌یابد.

کومار^۵ و همکارانش [۷] پوشش نیکل-زیرکونیا را به روش آبکاری الکتریکی جریان مستقیم و جریان پالسی بر روی فولاد ساده کربنی ایجاد کردند. آنها تأثیر افزایش pH را بر ساختار و مورفولوژی پوشش نیکل-زیرکونیا بررسی کردند و نتایج حاکی از آن بود که علی‌رغم عدم تغییر ساختار پوشش نیکل، مورفولوژی تغییر کرد.

با توجه به مطالعات صورت گرفته و بررسی‌های انجام شده، تا کنون پوشش Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ تولید نشده است. انتظار می‌رود حضور اکسید سریم و اکسید زیرکونیوم، خواص پوشش‌های Ni-P را بهبود بخشد.

در تحقیق حاضر پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ بر روی زیرلایه فولاد زنگ نزن آستینیتی AISI304 به روش

³ Yang

⁴ Qu

⁵ Kumar

¹ Borkar

² Zeng



آماده سازی، به منظور جلوگیری از تشکیل لایه اکسیدی بلافاصله در محلول الکترولیت قرار داده شدند.

جدول ۲ ترکیب شیمیایی حمام برای ایجاد پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ را نشان می‌دهد. همچنین جدول ۳ شرایط حمام ابکاری جهت ایجاد پوشش را نشان می‌دهد. در این عملیات ابکاری ابتدا اجزا حمام به تفکیک، توسط ترازوی دیجیتال مدل GF-300 وزن شد. همه مواد ذکر شده در جدول ۲ جامد بودند که مقدار این مواد در جدول ۲ بر حسب گرم بر لیتر ذکر شده است. در این تحقیق مواد وزن شدند و سپس با افزودن آنها به یک بشر و افزودن آب مقطر، حجم ظرف به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسید. در وزن کردن مواد و اضافه کردن مواد به بشر ترتیب خاصی رعایت نشد. به عنوان مثال برای وزن کردن سولفات نیکل که مقدار آن ۳۰۰ گرم در یک لیتر ذکر شده است، ۳۰ گرم سولفات نیکل وزن شد و در بشر ریخته شد و بقیه مواد هم به همین ترتیب وزن شده و به بشر افزوده شدند. زیرکونیم اکسید و سریم اکسید نیز با استفاده از ترازو وزن شدند و به همراه بقیه مواد ذکر شده در جدول ۲ به داخل بشر افزوده شدند و با استفاده از یک همزن دستی مخلوط شدند. سپس به مواد موجود در بشر آب مقطر اضافه شد تا به حجم مواد به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسید و سپس با استفاده از یک همزن دستی مخلوط شدند. مخلوط حاصل را به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار داده شد تا مخلوط تولید شده همگن تر و یکنواخت تر شود. در ادامه محلول موجود در بشر به مدت ۴۵ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی مدل ALFA-HS860 همزده شد. لازم به ذکر است که در طول فرآیند ابکاری همواره حمام توسط همزن مغناطیسی همزده شد.

ابکاری الکتریکی رسوب داده شد. پس از آن تاثیر مقدار غلظت ذرات ZrO_2 ، دانسیته جریان اعمالی و مقدار pH محلول روی مقدار نشست ذرات در پوشش و مورفولوژی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. جهت مشاهده مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن AISI 304 تهیه شده از شرکت تکنو آلیاژ با ترکیب شیمیایی داده شده در جدول ۱ استفاده شد. برای تعیین ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیزور EDS استفاده شد. ابتدا نمونه‌های فولادی $3 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ با ابعاد $3 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ به عنوان کاتد و ورق نیکل خالص (خلوص بالای ۹۹٪) به ابعاد $2 \times 2 \times 20 \text{ mm}$ به عنوان آند (تهیه شده از شرکت تکنو آلیاژ) برای فرآیند ابکاری تهیه شدند. سیم‌های مسی به طول ۱۰ cm بریده شدند و توسط لحیم به یک طرف زیرلایه متصل و توسط چسب محکم گردیدند. عملیات آماده سازی نمونه‌ها قبل از ابکاری با توجه به استاندارد ASTM B 254 به این صورت انجام شد که در ابتدا صفحات فولادی با سمباده‌های شماره ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۵۰۰ پولیش شده و عملیات چربی‌گیری با استفاده از آب و صابون صورت گرفت. نمونه‌ها پس از شستشو با آب مقطر در محلول استون به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار داده شدند. پس از خروج مجدداً با آب مقطر شسته شده و در مرحله آخر به منظور فعالسازی سطح در محلول اسید سولفوریک ۱۰٪ به مدت ۹۰ ثانیه اچ شده و با آب مقطر تمیز گردیدند. نمونه‌ها بعد از



جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ (Wt.%)

Element	C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	Fe
Concentration (wt. %)	0.11	18.58	8.44	1.25	0.45	0.02	0.03	Bal

جدول ۲- ترکیب حمام جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂

Powders	Concentration
NiSO ₄ .6H ₂ O (Merck, 99.99%)	300.00 g/L
NiCl ₂ .6H ₂ O (Merck, 99.99%)	40.00 g/L
H ₃ BO ₃ (Merck, 99.99%)	30.00 g/L
CoSO ₄ .7H ₂ O (Merck, 99.99%)	6 g/L
ZrO ₂ (Sigma-Aldrich, 99.99%)	5, 10, 25 g/L
CeO ₂ (Merck, 99.99%)	10.00 g/L

جدول ۳- شرایط حمام ابکاری جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂

Electrodeposition parameters/materials	
Current density	15, 20, 25, 30 mA.cm ⁻²
pH	3, 3.5, 4, 4.5
Plating time	20 min
Plating temperature	55±5 °C
Cathode	AISI 304 stainless steel
Anode	Nickel plate

و یا سدیم هیدروکسید صورت گرفت و جهت کنترل آن از pH متر مدل AZ 8686 استفاده شد. pH محلول در دمای 55±5°C اندازه گیری شد.

آبکاری نمونه‌ها در غلظت‌های مختلف ذرات سرامیکی ZrO₂ شامل ۵، ۱۰ و ۲۵ g/L، دانسیته جریان‌های ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ mA/cm² و pH های ۳، ۳/۵، ۴ و ۴/۵ مطابق با شرایط جدول ۲ در حمام واتس صورت گرفت. انتخاب دامنه تغییرات پارامترهای ابکاری بر اساس نتایج سایر تحقیقات و بر اساس طراحی آزمایش انجام شد. با توجه به نتایج تحقیقات لی^۱ و

برای تهیه این پوشش از حمام وات استفاده شد که این حمام شامل اسید بوریک می‌باشد. اسید بوریک موجود در حمام‌های وات به منظور ثابت نگهداشتن pH در حدود ۴ و در نتیجه کاهش تمایل به هیدرولیز و کاهش ایجاد نمک‌های بازی استفاده می‌شود. همچنین اسید بوریک به عنوان پایدار کننده حمام جهت افزایش هدایت الکتریکی محلول و افزایش خواص تر کنندگی و فعال کنندگی سطح کاتد عمل می‌کند.

برای تولید جریان برق از منبع تغذیه مدل PROVA 8000 استفاده شد. تنظیم pH محلول با استفاده از اسید سولفوریک

¹ Li



۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت ذرات ZrO_2 بر نشست و میکروساختار

شکل ۱ تأثیر غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت را روی مقدار نشست ذرات ZrO_2 در پوشش کامپوزیتی $Ni-Co-CeO_2$ نشان می‌دهد. با توجه به شکل با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت، مقدار نشست ذرات در پوشش افزایش می‌یابد و در غلظت 25 g.L^{-1} درصد ذرات ZrO_2 موجود در پوشش به بیش‌ترین مقدار خود یعنی $5/45 \text{ wt.}\%$ می‌رسد.

شکل ۲ نمایانگر تغییرات غلظت ذرات CeO_2 موجود در پوشش کامپوزیتی $Ni-Co-CeO_2-ZrO_2$ در غلظت‌های متفاوت ذرات ZrO_2 در الکترولیت، pH برابر ۳ و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} است. با توجه به شکل با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت، درصد وزنی ذرات CeO_2 در پوشش به صورت پیوسته کاهش می‌یابد و بیش‌ترین مقدار ذرات CeO_2 موجود در پوشش در غلظت 5 g.L^{-1} از ذرات ZrO_2 ، روی می‌دهد که برابر $23/34 \text{ wt.}\%$ است.

جدول ۴ میزان نشست اجزای پوشش کامپوزیتی $Ni-Co-CeO_2-ZrO_2$ را در pH برابر ۳ و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و در غلظت‌های متفاوت ذرات ZrO_2 در الکترولیت نشان می‌دهد.

همکارانش [۸]، یانگ^۱ و همکارانش [۵] یک محدوده برای بررسی تأثیر غلظت ذرات ZrO_2 در نظر گرفته شد. برای تعیین محدوده pH از نتایج تحقیقات پژوهشگرانی مانند تیان^۲ و همکارانش [۹] و قاجاری و همکارانش [۱۰] استفاده شد. همچنین با توجه به نتایج تحقیقات پژوهشگرانی نظیر کیو^۳ و همکارانش [۶] یک محدوده برای بررسی تأثیر دانسیته جریان تعیین شد. سپس با استفاده از روش طراحی آزمایش یک سری آزمایش اولیه انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمده از طراحی آزمایش، بهترین شرایط برای پوشش‌دهی بدست آمد. سپس برای تعیین تأثیر پارامترهای آبکاری بر میکروساختار و مقدار نشست، با در نظر گرفتن نقطه بهینه، مقادیر بالاتر و پایین‌تر از نقطه بهینه در نظر گرفته شد.

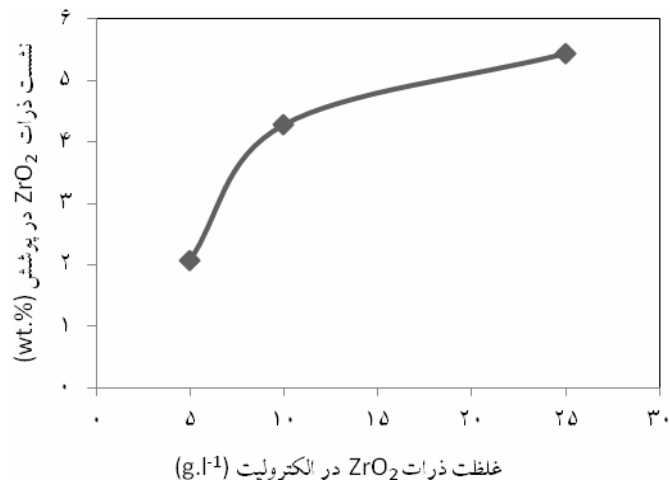
پس از انجام آبکاری نمونه‌ها با آب مقطر شسته شدند. در پایان نمونه‌ها با استفاده از خشک‌کن خشک شدند. سپس با توجه به نتایج SEM و بررسی و ارزشیابی پوشش‌ها، بهترین پوشش تعیین شد.

به منظور بررسی و آنالیز میکروساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cam Scan MV 2300 مجهز به آنالیز EDX استفاده شد. در بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط دستگاه SEM از ولتاژ 20 KV استفاده شد.

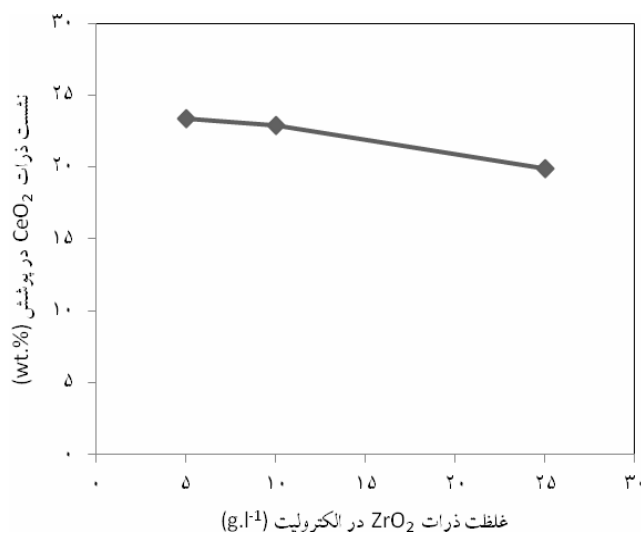
¹ Yang

² Tian

³ Qu



شکل ۱- تأثیر غلظت ذرات ZrO₂ در الکترولیت بر مقدار نشست ذرات ZrO₂ در پوشش تحت دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و $\text{pH}=3$.



شکل ۲- تأثیر غلظت ذرات ZrO₂ در الکترولیت بر مقدار نشست ذرات CeO₂ در پوشش تحت دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و $\text{pH}=3$.

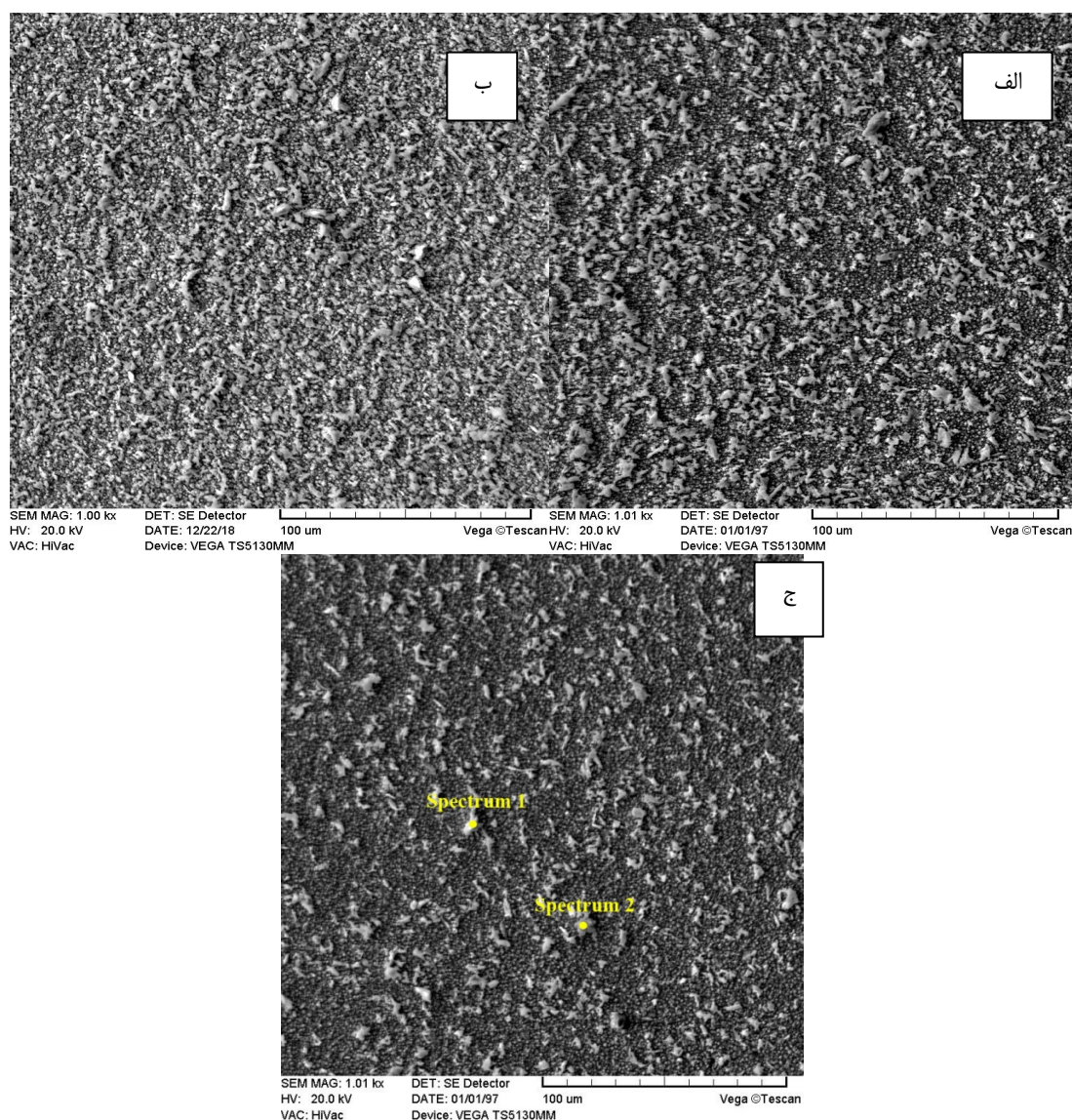
جدول ۴- میزان نشست اجزای پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ در غلظت‌های متفاوت ذرات ZrO₂

ZrO ₂ (wt.%)	CeO ₂ (wt.%)	Co (wt.%)	Ni (wt.%)	غلظت ZrO ₂ موجود در الکترولیت (g/L)
۲/۰۸	۲۳/۳۴	۱۵/۶۹	۵۵/۹۹	۵
۴/۲۹	۲۲/۹۲	۱۳/۹۹	۵۶/۵۳	۱۰
۵/۴۵	۱۹/۹۳	۱۳/۷۰	۵۸/۲۰	۲۵



یکنواخت بوده و هیچگونه عیبی از جمله ترک، تخلخل، آگومیراسیون مشاهده نمی‌شود و در غلظت 25 g.L^{-1} سطحی صاف و یکنواخت با بیش‌ترین میزان نشست ذرات ZrO_2 حاصل می‌شود. شکل ۴ آنالیز EDX از جزایر سفید رنگ از نقاط ۱ (spectrum1) و ۲ (spectrum2) از پوشش تشکیل شده در غلظت 25 g.L^{-1} (شکل ۳-ج) را نشان می‌دهد.

شکل ۳ مورفولوژی سطحی پوشش کامپوزیتی Ni-Co- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ رسوب داده شده در pH برابر ۳، دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و غلظت‌های ذرات ZrO_2 برابر 5 g.L^{-1} (شکل ۳-الف)، 10 g.L^{-1} (شکل ۳-ب) و 25 g.L^{-1} (شکل ۳-ج) را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-Co- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ در تمامی غلظت‌ها

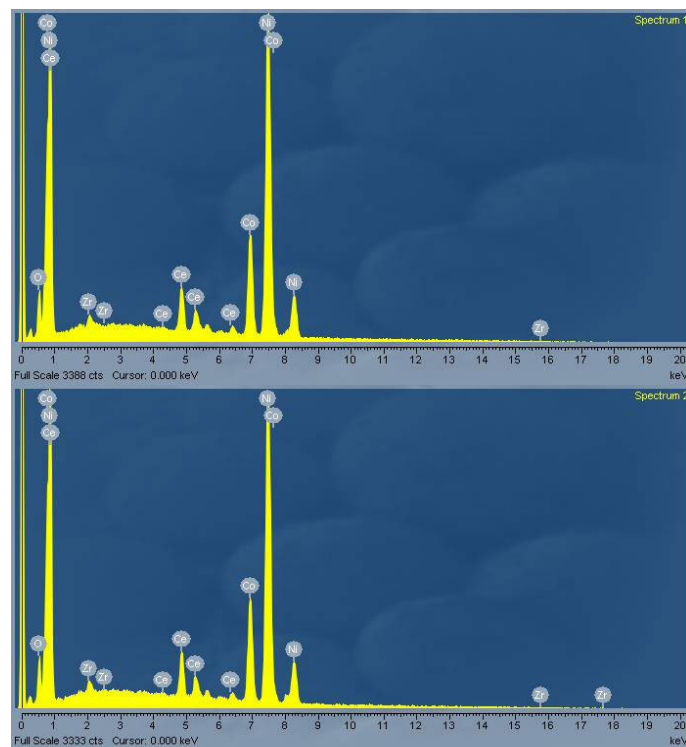


شکل ۳- مورفولوژی سطح پوشش $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ رسوب داده شده تحت غلظت‌های مختلف ذرات ZrO_2 (الف) 5 g.L^{-1} (ب) 10 g.L^{-1} (ج) 25 g.L^{-1} .



ذرات اکسیدی تمایل به آگلومره شدن در حمام را دارند و این تمایل به علت انرژی سطحی آزاد و غلظت بالای ذرات می باشد [۱۱]. به وسیله روش های فیزیکی و یا شیمیایی می توان فصل مشترک ذرات را تغییر داد و آگلومراسیون ذرات را کاهش داد. روش های شیمیایی شامل استفاده از افزودنی ها مانند سورفکتانت ها و روش فیزیکی شامل آلتراسونیک می باشد [۱۲]. در این تحقیق از روش فیزیکی استفاده شد و حمام در حین ابکاری همواره با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد که به کاهش آگلومره شدن کمک می کند. در واقع همزدن حمام اثر شایانی در رسوب ذرات بی اثر در رسوبگذاری الکتریکی فلز مشابه جذب یون دارد؛ به عبارت دیگر نرخ جذب یون با افزایش غلظت ذرات بی اثر در حمام بیشتر می شود؛ بدین ترتیب میزان نشست ذرات بیشتر می شود [۱۳].

همانگونه که مشاهده می شود در هر دو نقطه پیک های نیکل، کبالت، سریم و زیرکونیوم و اکسیژن مشاهده می شود. حضور این پیک ها نشست نیکل، کبالت، سریم و زیرکونیوم را تایید می کند. مقدار سریم و زیرکونیوم در spectrum1 (شکل ۴-الف) به ترتیب ۳۷/۳۱ و ۲۵/۳۴ درصد وزنی بود. همچنین مقدار سریم و زیرکونیوم در spectrum2 (شکل ۴-ب) به ترتیب ۴۱/۶۵ و ۲۷/۳۶ درصد وزنی بود. بیشتر سریم و زیرکونیوم در این جزایر سفید رنگ نشان دهنده این است که این جزایر اکسید سریم و اکسید زیرکونیوم می باشند. حضور بقیه عناصر در آنالیز ناشی از زمینه پوشش می باشد. به دلیل اینکه قدرت نفوذ اشعه ایکس زیاد است علاوه بر جزایر سفید رنگ مقداری از زمینه پوشش نیز تحت تاثیر آنالیز اشعه ایکس قرار می گیرد.



شکل ۴- آنالیز EDX از جزایر سفید رنگ در نقطه ۱ (شکل ۴-الف) و نقطه ۲ (شکل ۴-ب) بر روی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ ایجاد شده تحت غلظت ۰.۲۵ g.L⁻¹



می‌یابد. استفاده از امواج التراسونیک موجب کم شدن میزان آگلومره شدن ذرات رسوب کرده در داخل پوشش شده و سختی پوشش‌های کامپوزیتی را افزایش می‌دهد، هرچند این پوشش‌ها نسبت به پوشش‌های تهیه شده توسط همزن مغناطیسی، درصد حجمی کمتری از ذرات رسوب کرده دارند [۱۶].

ترکیب ذرات کامپوزیت در سطح پوشش به دو فاکتور برخورد ذرات کامپوزیت و زمان نفوذ ذرات در پوشش وابسته است [۱۷]. پایدار کننده‌ها و تر کننده‌ها اغلب برای کمک به جداسازی ذرات در حمام آبکاری استفاده می‌شود. پایدار کننده‌ها باعث افزایش ثبات و یکنواختی ذرات معلق می‌شود و همچنین آن‌ها جذب ذرات معلق را در کاتد با افزایش بار مثبت خالص خود بهبود می‌دهند. پایدار کننده بیش از حد توسط کاتد جذب خواهد شد و همواره نرخ رسوب ذرات Ni^{2+} و ZrO_2 و CeO_2 را تحت تأثیر قرار می‌دهد. پوشش رسوب داده شده در حضور پایدار کننده و تر کننده محکم‌تر و تخلخل کمتری دارد [۱۸]. همچنین به دلیل پراکندگی ذرات ZrO_2 و CeO_2 در زمینه نیکل باعث بهبود خواص مکانیکی از جمله مقاومت به سایش و میکروسختی، مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون در دمای بالا زیر لایه می‌گردد.

در طول دهه‌های گذشته تعدادی از مکانیزم‌های هم‌رسوبی ارائه شده است. سه مکانیزم کلی در این زمینه یعنی انتقال ذرات خنثی به سطح کاتد توسط عملیات الکتروفورتیک، به دام افتادن مکانیکی بوسیله به هم‌زدن یا نیروی هم‌زدن یا نیروی واندروالس و سپس دفن شدن ذرات در کاتد توسط رسوب‌دهی الکتریکی فلز بیان شده است [۱۹]. دو فرآیند

وقتی دو ذره در الکترولیت به هم نزدیک می‌شوند، انرژی‌هایی بین دو ذره وجود دارد که تعیین کننده جذب و یا جدا شدن آن‌ها از هم می‌باشد. وقتی که نیروی جاذبه بیشتر از دافعه باشد، آگلومراسیون رخ می‌دهد. نیروی خالص بین دو ذره وابسته به شرایط و طبیعت سیستم می‌باشد. به وسیله روش‌های فیزیکی و یا شیمیایی شامل استفاده از افزودنی‌ها و روش فیزیکی شامل هم‌زدن مغناطیسی می‌باشد [۱۴]. پخش ذرات در اثر هم‌زدن ناشی از ایجاد و از بین رفت حباب حفرات^۱ می‌باشد که به ویسکوزیته محلول و قابلیت فشرده شونده محلول و هدایت حرارتی حباب بستگی دارد. در حمام پوشش‌دهی الکترولیتی که آب جزء اصلی تشکیل دهنده می‌باشد و میدان فشاری صوتی در فرکانس‌های پایین دلیل اصلی تشکیل حفره می‌باشد و منجر به تشکیل میکرو جریان‌ها و امواج ضربه‌ای می‌شود. هرچه فرکانس پایین‌تر باشد، قطر این حباب‌ها بیشتر می‌شود و منجر به ایجاد تنش‌های برشی شده که می‌تواند ذرات موجود در محلول را از هم جدا کند [۱۵]. بکارگیری همزن مغناطیسی و التراسونیک در حین آبکاری منجر به کاهش آگلومراسیون ذرات شده که در این تحقیق نیز این موضوع مشاهده شد.

با افزایش سرعت تلاطم حمام آبکاری، میزان ذرات اکسید زیرکونیوم و اکسید سریم رسوب کرده در داخل پوشش به دلیل رسیدن ذرات بیشتر به سطح کاتد، افزایش پیدا می‌کند. ولی با افزایش بیشتر میزان تلاطم، به دلیل کاهش زمان تماس ذرات با کاتد همچنین جدا شدن ذرات دلیل نیروی هیدرودینامیکی از روی سطح، درصد حجمی ذرات کاهش

¹ Cavitation bubbles



افزایش یکنواخت سازی سطحی ذرات منجر به افزایش مقدار نشست ذرات ZrO_2 در پوشش می‌شود [۲۰]. از طرفی رابطه بین مقدار ذرات در الکترولیت و مقدار ذرات در پوشش به رقابت بین دو پارامتر بستگی دارد. اولین پارامتر، احتمال دریافت ذرات در سطح نمونه است و پارامتر دوم احتمال تماس بین ذرات در الکترولیت و آگلومراسیون ذرات سرامیکی است. با افزایش مقدار ذرات ZrO_2 در الکترولیت تا 25 g.L^{-1} ، اولین پارامتر بر دومین پارامتر غلبه می‌کند و مقدار ذرات رسوبی در پوشش افزایش می‌یابد [۲۱].

اما این تأثیر در مورد نشست ذرات CeO_2 در پوشش به گونه دیگری است. حضور بیشتر ذرات ZrO_2 در الکترولیت کاهش تدریجی ذرات CeO_2 موجود در پوشش را در پی دارد، به طوری که در غلظت 25 g.L^{-1} از ذرات ZrO_2 مقدار ذرات CeO_2 در پوشش به کمترین مقدار خود یعنی $\text{wt.}\%$ ۱۹/۹۳ می‌رسد (شکل ۲). تفاوت در میزان رسوب ذرات ZrO_2 و CeO_2 هم رسوب شده در پوشش می‌تواند به دلیل تفاوت در اکتیویته ذرات، خواص سطحی آنها و اثر متقابلشان با یونها در حمام اَبکاری باشد [۲۲]. همچنین تفاوت وزن و اندازه ذرات موجب می‌شود تا برای حرکت ذرات به سمت کاتد نیروی هیدرواستاتیکی متفاوتی لازم باشد که سبب متفاوت بودن احتمال رسیدن ذرات به سطح کاتد و نشست آنها می‌شود [۲۳].

تأثیر غلظت ذرات ZrO_2 روی مورفولوژی پوشش‌های کامپوزیتی $Ni-Co-CeO_2-ZrO_2$ بدین صورت است که با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت تا مقدار 25 g.L^{-1} میزان نشست ذرات ZrO_2 در پوشش افزایش می‌یابد و در

کلی در هم‌رسوبی ذرات در پوشش‌های فلزی یعنی توزیع فیزیکی ذرات در الکترولیت و مهاجرت الکتروفورتیک ذرات را می‌توان تشخیص داد. مکانیزم‌های هم‌رسوبی مربوط به توزیع ذرات در پوشش‌های کامپوزیتی برگرفته از تحقیقات انجام گرفته شده قبلی روی ذرات میکرو می‌باشد. تئوری‌های زیادی پیشنهاد شده است که این تئوری‌ها براساس انتقال ذرات خنثی به دلیل: (۱) الکتروفورز، (۲) به دام افتادگی مکانیکی، (۳) جذب، (۴) نفوذ هم‌رفتی می‌باشد.

با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت، مقدار نشست ذرات ZrO_2 در پوشش افزایش یافت و به یک مقدار بیشینه در 25 g.L^{-1} رسید که برابر $5/45 \text{ wt.}\%$ بود (شکل ۱). در واقع با افزایش غلظت ذرات درون الکترولیت احتمال برخورد آنها با کاتد افزایش یافته و درصد آنها در پوشش بالا می‌رود. افزایش نشست ذرات درون پوشش با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت با مدل جذب دومرحله‌ای گاگیلمی^۱ قابل توضیح است که مرحله اول جذب یون‌های فلزی بر روی ذرات سخت است که این مرحله جذب ضعیف است و ذرات به صورت فیزیکی بر روی کاتد جذب می‌شوند. مرحله دوم مرحله جذب قوی است که با میدان الکتریکی همراه است که به وسیله واکنش الکتروشیمیایی، جذب قوی ذرات سرامیکی روی کاتد انجام می‌شود. در این مرحله یون‌های فلزی در کاتد تخلیه بار شده و در نتیجه ذرات در زمینه فلزی نشست می‌کنند. از این رو افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت می‌تواند کمیت ذرات ZrO_2 جذب شده ضعیف بر روی سطح کاتد را افزایش داده که منجر به افزایش یکنواخت‌سازی سطحی ذرات ZrO_2 می‌شود.

^۱ Guglielmi



غلظت 25 g.L^{-1} سطحی صاف و یکنواخت با بیشترین میزان نشست ذرات ZrO_2 حاصل می‌شود (شکل ۳).

غلظت ذرات و دانسیته جریان دو فاکتور اساسی در مقدار همرسوبی ذرات می‌باشد [۲۴]. با افزایش مقدار ذرات در محلول، مقدار ذراتی که به سطح کاتد می‌رسند بیشتر می‌شود. فقط ذراتی که برای مدت زمان کافی به سطح کاتد می‌چسبند احتمال همرسوبی آنها بیشتر می‌باشد. بنابراین به دام افتادگی ذرات ZrO_2 در زمینه نیکل در حال رشد وابسته به نرخ ذرات ZrO_2 که به سطح کاتد می‌رسند و نرخ رسوب نیکل دارد. با افزایش محتوای ذرات ZrO_2 مقدار همرسوبی به ماکزیمم مقدار خود یا در واقع حالت تعادلی خود می‌رسد. حالت تعادلی زمانی رخ می‌دهد که تعداد ذرات ZrO_2 که رسوب می‌کنند با مقدار ذراتی که به سطح کاتد می‌رسند برابر باشد. با افزایش مقدار ذرات بیشتر از حد بهینه احتمال آگلومره شدن ذرات بیشتر می‌شود. خود ذرات آگلومره شده در برابر همرسوبی از خود مقاومت نشان می‌دهند و مانعی بر سر راه شار ذرات ZrO_2 ورودی به کاتد می‌شوند. بنابراین مقدار همرسوبی ذرات در زمینه نیکل کمتر می‌شود. تحت شرایطی که ذرات آگلومره نشوند با توجه به اینکه ظرفیت به دام انداختن فلز در حال رشد، ثابت باقی می‌ماند ممکن است بعد از اینکه غلظت معینی مقدار همرسوبی به سختی افزایش پیدا کند یا اینکه به مقدار ثابت برسد [۲۵].

تأثیر غلظت ذرات سرامیکی ZrO_2 و CeO_2 در الکترولیت بر غلظت ذرات در فلز رسوب داده شده از پدیده جذب ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند [۲۶]. همرسوبی ذرات در ماتریکس نیکل کمتر می‌شود. تحت شرایطی که ذرات آگلومره نشوند با توجه به اینکه ظرفیت به دام انداختن فلز

در حال رشد، ثابت باقی می‌ماند ممکن است بعد از یک غلظت معینی مقدار همرسوبی به سختی افزایش پیدا کند یا اینکه به مقدار ثابت برسد [۲۵، ۲۷]. همچنین ممکن است مقدار همرسوبی ذرات سرامیکی ZrO_2 و CeO_2 بعد از گذشت مدتی به علت آگلومره شدن ذرات کاهش پیدا کند [۲۸].

نرخ رسوب دهی رفتار مشابه‌ای با مقدار همرسوبی ذرات سرامیکی ZrO_2 و CeO_2 از خود نشان می‌دهد ولی در ذرات با ابعاد مختلف متفاوت می‌باشد که عامل آن سرعت الکتروفوز متفاوت در آنها می‌باشد [۲۵]. مطابق با گزارشات موجود هر چه اندازه ذره کوچکتر باشد همرسوبی ذرات سرامیکی مشکل‌تر می‌شود و مرحله تعیین کننده نرخ همرسوبی بوسیله فرآیند انتقال از جذب ضعیف به قوی کنترل می‌شود [۲۵، ۲۹]. همچنین مقدار همرسوبی ذرات سرامیکی کمتر می‌شود ولی آنچه که اهمیت دارد توزیع ذرات یا در واقع دانسیته عددی ذرات می‌باشد که با کاهش اندازه ذرات بیشتر می‌شود [۳۰]. همچنین با افزایش مقدار ذرات ZrO_2 در حمام آبکاری ویسکوزیته حمام آبکاری بیشتر می‌شود [۲۵]. همچنین اندازه دانه‌ها نیز تحت تأثیر توزیع و کسر حجمی ذرات قرار می‌گیرد [۳۱].

کاهش در اندازه ذرات سرامیکی ZrO_2 و CeO_2 تأثیر مثبتی روی چسبندگی پوشش دارد و منجر به کاهش در همرسوبی ذرات در زمینه فلزی می‌شود [۲۸].

در صورت مشاهده توزیع ذرات حبس شده در پوشش، تعداد ذرات بزرگتر در پوشش کمتر می‌باشد که عامل آن مشکل‌تر بودن حبس ذرات بزرگتر می‌باشد. در صورت حبس شدن ذرات در پوشش، می‌بایستی ذره در مقابل



از ۱۵ تا 30 mA.cm^{-2} مقدار نشست ذرات کاهش می‌یابد و حداکثر مقدار نشست در دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} روی می‌دهد، که برابر $4/29 \text{ wt.}\%$ است و در دانسیته جریان 30 mA.cm^{-2} میزان نشست به کمترین مقدار خود می‌رسد.

شکل ۶ تأثیر دانسیته جریان اعمالی را بر مقدار نشست ذرات CeO_2 در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم 10 g.L^{-1} و pH برابر ۳ نشان می‌دهد. طبق شکل مشاهده می‌شود که با افزایش دانسیته جریان از ۱۵ تا 30 mA.cm^{-2} مقدار نشست ذرات CeO_2 کاهش می‌یابد و حداکثر مقدار نشست در دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} بدست می‌آید، که برابر $22/92 \text{ wt.}\%$ است و در دانسیته جریان 30 mA.cm^{-2} میزان نشست به کمترین مقدار خود می‌رسد.

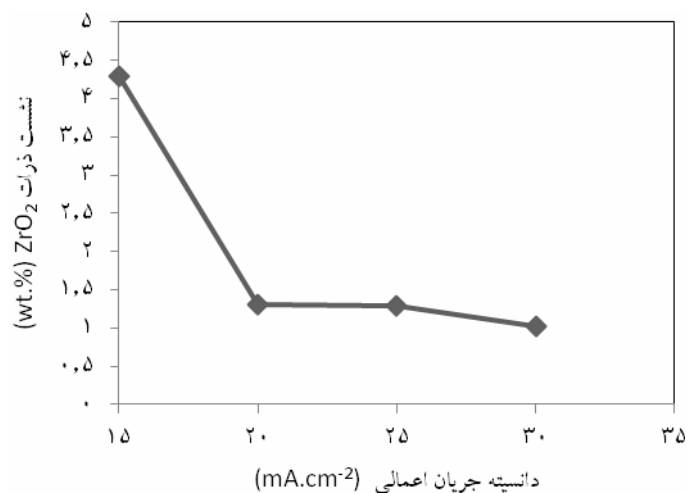
جدول ۵ میزان نشست اجزای پوشش کامپوزیتی Ni-Co- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ را در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم 10 g.L^{-1} و pH برابر ۳ به صورت تابعی از دانسیته جریان اعمالی نشان می‌دهد.

نیروهای جدا کننده از خود مقاومت نشان دهد. هر چه ذره کوچکتر باشد نیروی جدا کننده خارجی کمتر می‌باشد و بهتر حبس می‌شود و منجر به همرسوبی بیشتر ذرات می‌شود که می‌تواند دلیلی بر این باشد که در صورت استفاده از مقدار ذرات بیشتر در حمام مقدار همرسوبی کمتر می‌شود. اما با کوچکتر شدن بیشتر ذرات همرسوبی آنها مشکل‌تر می‌شود که علت آن هنوز ناشناخته می‌باشد [۲۹].

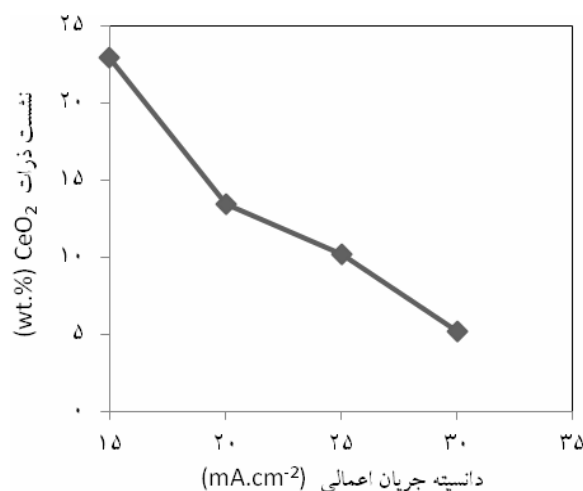
بنابراین هرچه ذرات ZrO_2 بیشتر آگلومره شوند تعداد ذرات موثر کاهش می‌یابد و بنابراین تعداد ذرات همرسوبی ZrO_2 و CeO_2 در لایه رسوب کاهش می‌یابد. هر چه ذرات موثر بیشتر باشند مقدار همرسوبی بیشتر می‌باشد [۲۹].

۳-۲- تأثیر دانسیته جریان بر نشست و میکروساختار

شکل ۵ مقدار نشست ذرات ZrO_2 را به صورت تابعی از دانسیته جریان اعمالی در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم 10 g.L^{-1} و pH برابر ۳ را نشان می‌دهد. با افزایش دانسیته جریان



شکل ۵- مقدار نشست ذرات ZrO_2 تابعی از دانسیته جریان اعمالی در غلظت 10 g.L^{-1} از ذرات ZrO_2 و $\text{pH}=3$.



شکل ۶- مقدار نشست ذرات CeO₂ تابعی از دانسیته جریان اعمالی در غلظت ۱۰ g.L⁻¹ از ذرات ZrO₂ و pH=۳.

جدول ۵- میزان نشست اجزای پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ به صورت تابعی از دانسیته جریان اعمالی

دانسیته جریان (mA.cm ⁻²)	Ni (wt.%)	Co (wt.%)	CeO ₂ (wt.%)	ZrO ₂ (wt.%)
۱۵	۵۶/۵۳	۱۳/۹۹	۲۲/۹۲	۴/۲۹
۲۰	۶۷/۵۸	۱۵/۳۵	۱۳/۴۷	۱/۳۱
۲۵	۶۹/۶۲	۱۶/۲۶	۱۰/۱۹	۱/۲۹
۳۰	۷۴/۴۴	۱۷/۲۳	۵/۱۹	۱/۰۲

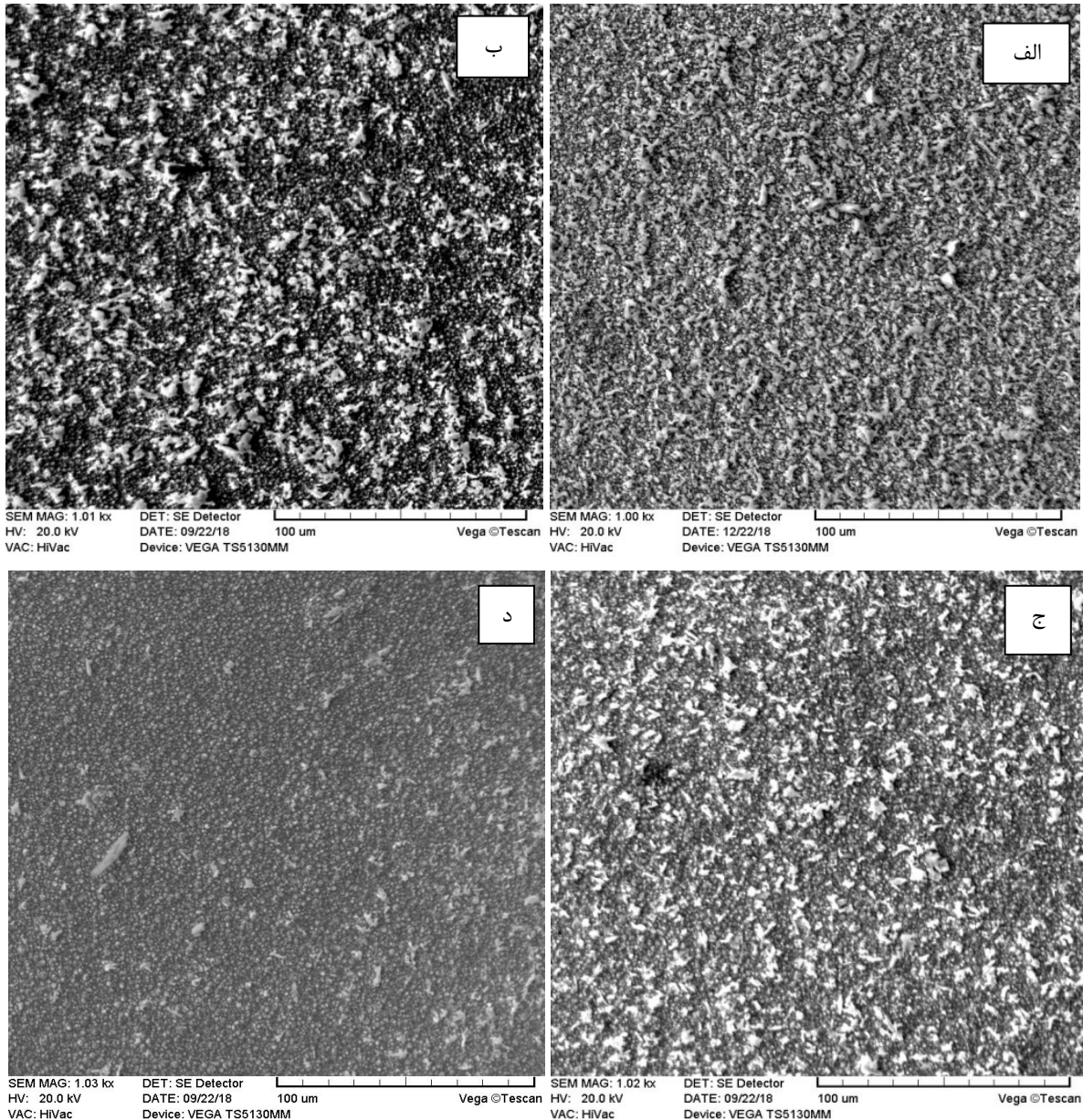
مقدار نشست ذرات ZrO₂ برابر ۴/۲۹ wt.% و بیشینه مقدار نشست ذرات CeO₂ برابر ۲۲/۹۲ wt.% است. بیشینه بودن مقدار نشست ذرات در دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² ناشی از بیشتر بودن تمایل ذرات جذب شده برای رسیدن به سطح کاتد است. با افزایش دانسیته جریان و در دانسیته‌های بیشتر از ۱۵ mA.cm⁻² حرکت یون‌های فلزی به سطح کاتد سریع‌تر از ذرات جذب شده است و نشست ذرات افزایش پیدا نمی‌کند. از طرفی افزایش دانسیته جریان باعث می‌شود تا آزادسازی هیدروژن روی سطح کاتد به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا کند، که این امر سبب تشکیل حباب‌های هیدروژن خواهد شد. این حباب‌های ایجاد شده از رسوب

شکل ۷ مورفولوژی سطح پوشش Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ رسوب داده شده تحت دانسیته جریان‌های ۱۵ mA.cm⁻² (شکل ۷-الف)، ۲۰ mA.cm⁻² (شکل ۷-ب)، ۲۵ mA.cm⁻² (شکل ۷-ج) و ۳۰ mA.cm⁻² (شکل ۷-د) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۵ و ۶ با افزایش دانسیته جریان میزان نشست ذرات ZrO₂ و CeO₂ در پوشش کاهش می‌یابد. در دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² مورفولوژی پوشش نسبت به سایر دانسیته جریان‌ها یکنواخت‌تر است. با افزایش دانسیته جریان اعمالی میزان نشست ذرات ZrO₂ و CeO₂ کاهش می‌یابد (شکل‌های ۵ و ۶). بیشینه مقدار نشست ذرات در دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² رخ داده است که بیشینه



کاتیون‌های نیکل بدست می‌آید زیرا سرعت حرکت یون‌های نیکل از محلول به سطح کاتد بیشتر از سرعت حرکت ذرات سرامیکی است [۳۵].

ذرات روی سطح کاتد جلوگیری کرده و سبب کاهش مقدار هم‌رسوبی می‌شوند [۳۳، ۳۴، ۳۵]. بنابراین با افزایش دانسیته جریان درصد وزنی ذرات سرامیکی CeO_2 و ZrO_2 در پوشش کاهش می‌یابد و نرخ رسوب بالایی برای



شکل ۷- مورفولوژی سطح پوشش $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ رسوب داده شده تحت دانسیته جریان‌های مختلف.

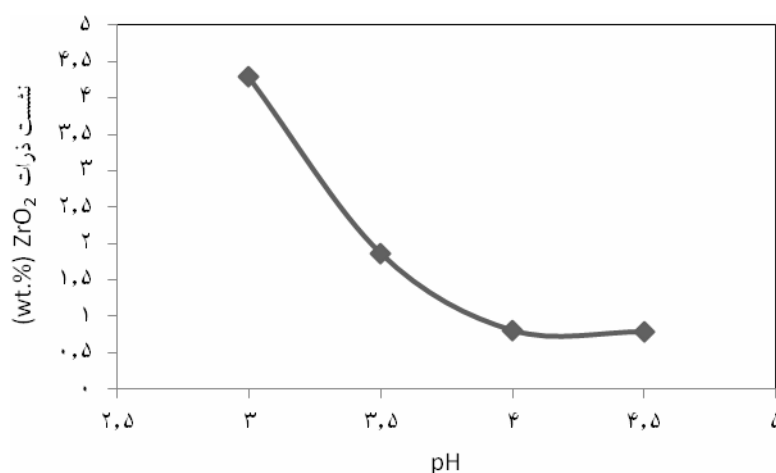
الف) $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ، ب) $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ، ج) $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ و د) $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.



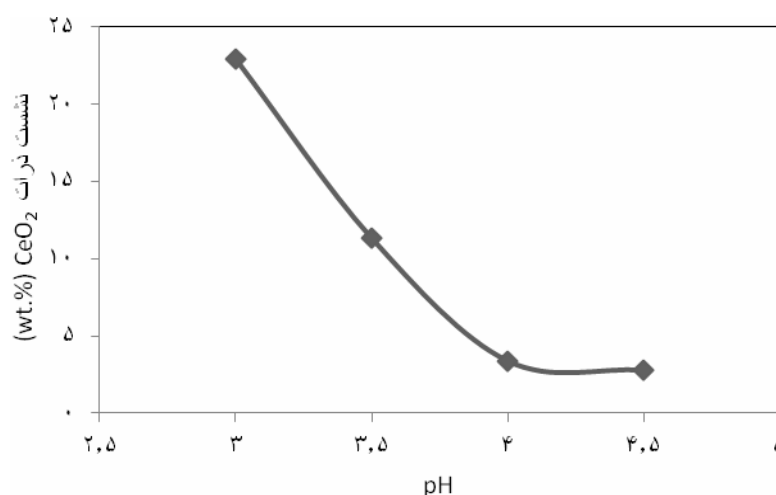
۳-۳- تأثیر pH بر روی نشست و میکروساختار

شکل ۸ تأثیر pH را روی مقدار نشست ذرات ZrO_2 در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم 10 g.L^{-1} و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار pH، مقدار نشست ذرات ZrO_2 در پوشش کامپوزیتی کاهش می‌یابد. در pH برابر ۳، بیشترین مقدار نشست ذرات بدست می‌یابد. در این pH مقدار نشست

ذرات $4/29 \text{ wt.}\%$ است. شکل ۹ تأثیر pH را روی مقدار نشست ذرات CeO_2 در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم 10 g.L^{-1} و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، با افزایش مقدار pH، مقدار نشست ذرات CeO_2 در پوشش کامپوزیتی کاهش می‌یابد. در pH برابر ۳، بیشترین مقدار نشست ذرات CeO_2 روی می‌دهد. در این pH مقدار نشست ذرات $22/92 \text{ wt.}\%$ است.



شکل ۸- تأثیر pH روی مقدار نشست ذرات ZrO_2 در غلظت 10 g.L^{-1} از ذرات ZrO_2 و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} .



شکل ۹- تأثیر pH روی مقدار نشست ذرات CeO_2 در غلظت 10 g.L^{-1} از ذرات ZrO_2 و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} .

جدول ۶- میزان نشست اجزای پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ به صورت تابعی از pH

pH	Ni (wt.%)	Co (wt.%)	CeO ₂ (wt.%)	ZrO ₂ (wt.%)
۳	۵۶/۵۳	۱۳/۹۹	۲۲/۹۲	۴/۲۹
۳/۵	۶۵/۸۰	۱۸/۷۶	۱۱/۳۲	۱/۸۷
۴	۷۱/۴۵	۲۱/۹۵	۳/۳۶	۰/۸۱
۴/۵	۷۳/۴۷	۲۱/۰۰	۲/۷۶	۰/۷۹

افزایش pH، میزان نشست ذرات CeO₂ و ZrO₂ در پوشش کاهش یافته و در برخی از نقاط ذرات آگلومره شده‌اند [۳۶]. پتانسیل زتا که پتانسیل الکتریکی بین سطح ذره جامد و محلول الکترولیت می‌باشد، بیانگر برخورد ذرات بوده و معیاری برای سوسپانسیون می‌باشد [۳۷]. اگر پتانسیل زتا خیلی منفی و یا مثبت باشد ذرات تمایل به دفع یکدیگر داشته و در مقابل آگلومره شدن مقاومت می‌کنند. اگر پتانسیل زتا کم باشد و نزدیک به صفر باشد هیچ عاملی مانع نزدیک شدن ذرات به یکدیگر یا آگلومره شده ذرات نمی‌شود. مرز پایداری و ناپایداری سوسپانسیون +30mv و -30mv می‌باشد. ذراتی که پتانسیل زتا آنها خیلی مثبت‌تر از +30mv یا خیلی منفی‌تر از -30mv می‌باشد پایدار در نظر گرفته می‌شوند. pH مهمترین پارامتری می‌باشد که پتانسیل زتا را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در یک pH خاصی پتانسیل زتا صفر می‌شود که نقطه ایزوالکتریک نامیده می‌شود [۳۸]. در واقع با تغییر pH محلول بار سطحی ذرات تغییر می‌کند و به طور کلی رابطه مستقیمی بین بار سطحی ذرات (پتانسیل زتا) و تحرک ذرات وجود دارد. بنابراین ذراتی که دارای بار سطحی زیاد هستند، می‌توانند در میدان الکتریکی اعمال شده در محلول با سرعت بیشتری به سمت کاتد حرکت کرده و در نتیجه بیشتر در پوشش قرار بگیرند. از طرفی

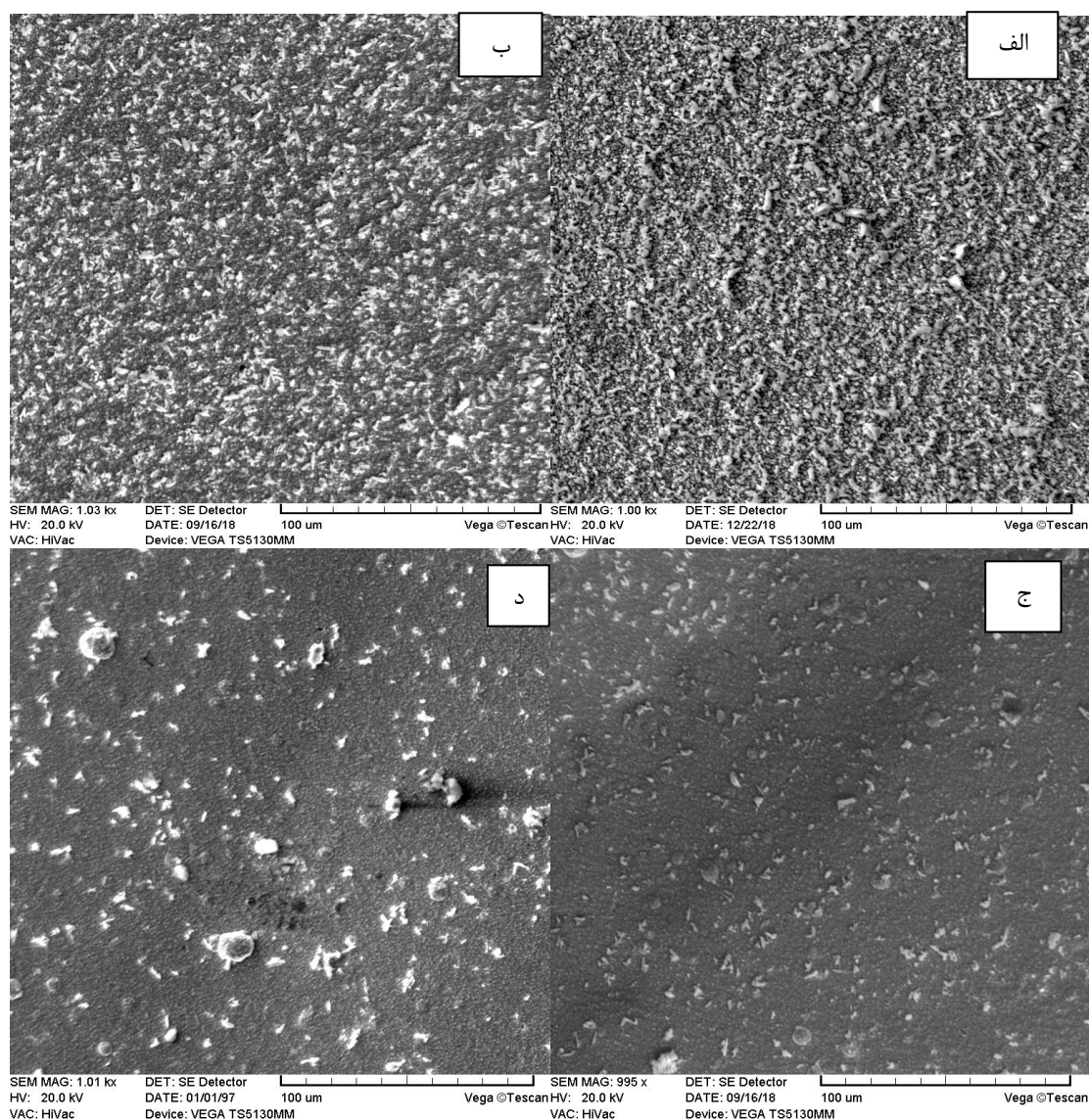
جدول ۶ میزان نشست اجزای پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ را در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم ۱۰ g.L⁻¹ و دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² به صورت تابعی از pH نشان می‌دهد.

شکل ۱۰ مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ رسوب داده شده در pHهای ۳ (شکل ۱۰-الف)، ۳/۵ (شکل ۱۰-ب)، ۴ (شکل ۱۰-ج) و ۴/۵ (شکل ۱۰-د) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۸ و ۹، با افزایش pH میزان نشست ذرات CeO₂ و ZrO₂ در پوشش کاهش می‌یابد. در pH برابر ۳ سطحی صاف و یکنواخت با بیشترین میزان نشست ذرات ایجاد می‌شود. با افزایش pH از ۳ تا ۴/۵ میزان نشست ذرات ZrO₂ و CeO₂ کاهش می‌یابد (شکل‌های ۸ و ۹). مقدار نشست ذرات در pH=۳ بیشینه است که بیشینه مقدار نشست ذرات ZrO₂ برابر ۴/۲۹ wt.% و بیشینه مقدار نشست ذرات CeO₂ برابر ۲۲/۹۲ wt.% است. کاهش میزان نشست ذرات با افزایش pH به این دلیل است که افزایش pH باعث افزایش جذب و هم‌رسوبی ذرات نا محلول مثل هیدرات نیکل بر روی سطح کاتد می‌شود. این ذرات نامحلول هم مکان‌های جوانه‌زنی را اشغال می‌کنند و هم از رشد کریستال جلوگیری خواهند کرد. به همین دلیل با



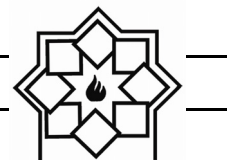
در بررسی مورفولوژی سطح پوشش‌های کامپوزیتی Ni-Co- CeO_2 - ZrO_2 مشاهده می‌شود که با افزایش pH میزان نشست ذرات در پوشش کاهش می‌یابد. بهترین پوشش در $\text{pH}=3$ بدست آمد و مورفولوژی پوشش یکنواخت است. مورفولوژی پوشش ایجاد شده در $\text{pH}=4/5$ نسبت به سایر پوشش‌ها از یکنواختی کمتری برخوردار است (شکل ۱۰).

افزایش بار سطحی ذرات باعث افزایش نیروی دافعه بین ذرات می‌شود و به این صورت از آگلومره شدن ذرات جلوگیری می‌شود [۳۹]. همان‌گونه که در تصاویر SEM دیده می‌شود محدوده انتخاب pH به گونه‌ای است که سبب می‌شود پتانسیل زتا مخالف صفر بوده و آگلومره شدن روی ندهد.



شکل ۱۰- مورفولوژی سطح پوشش Ni-Co- CeO_2 - ZrO_2 رسوب داده شده تحت pHهای مختلف.

(الف) ۳، (ب) ۳/۵، (ج) ۴ و (د) ۴/۵.



۴- نتیجه گیری

- composites under triangular wave form, Applied surface science, 2005, Vol.243, 251-258.
- [2] Borkar, T., electrodeposition of nickle composite coatings, Bachelor of Engineering in Mechanical Engineering, Mumbai University Mumbai, Maharashtra, India, 2007.
- [3] Jiang, Y., Xu, Y., Feng, G. and Yao, H., (2016). " High-frequency pulse electro-deposition and characterization of Ni-Co/ZrO₂ nanocomposite coatings" Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol 27, 8, 8169-8176.
- [4] Zeng, Y. B. , Qu, N. S., Hu, X. Y., Preparation and Characterization of Electrodeposited Ni-CeO₂ Nano-composite Coatings with High Current Density, International journal of electrochemical science ,2014, 9(12), 8145-8154 .
- [5] Yang, X. Y., Xue, Y. J., Yang, F., Liu, C.Y., Li, J. S., Preparation of Ni-ZrO₂-CeO₂ Nanocomposite Coatings by Pulse Electrodeposition, Applied Mechanics and Materials, 2013, Vols. 395-396, 174-178.

در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ با استفاده از روش آبکاری الکتریکی جریان مستقیم بر روی فولاد زنگ نزن AISI 304 ایجاد شد و نتایج زیر حاصل شد:

- با توجه به نتایج SEM بهترین پوشش در شرایط دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} ، pH برابر ۳ و غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم برابر 25 g.L^{-1} تشکیل شد.
- با افزایش غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم در الکترولیت، در pH برابر ۳ و تحت دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} ، مقدار نشست ذرات ZrO₂ افزایش و مقدار نشست ذرات CeO₂ در پوشش کامپوزیتی کاهش یافت که بیشترین مقدار نشست ذرات ZrO₂ در غلظت ذرات 25 g.L^{-1} و بیشینه مقدار نشست ذرات CeO₂ در غلظت ذرات 5 g.L^{-1} بود.
- با افزایش دانسیته جریان در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم برابر 10 g.L^{-1} و pH برابر ۳، مقدار نشست ذرات CeO₂ و ZrO₂ در پوشش کامپوزیتی کاهش یافت و بیشترین مقدار نشست ذرات CeO₂ و ZrO₂ در دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} بود.
- با افزایش مقدار pH در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم برابر 10 g.L^{-1} و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} ، مقدار نشست ذرات CeO₂ و ZrO₂ در پوشش کامپوزیتی کاهش یافت و بیشترین مقدار نشست ذرات ZrO₂ و CeO₂ در pH برابر ۳ بود.

مراجع

- [1] Hu, F., Chan, K. C., Deposition behavior and morphology of Ni-SiC electro-

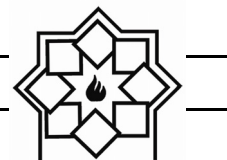


روش آبکاری الکتریکی پالسی، دومین همایش
بین‌المللی و هفتمین همایش مشترک انجمن
مهندسی متالورژی ایران و انجمن ریخته‌گری ایران،
۱۳۹۲.

- [11] Wang, Y., Tay, S.L., Wei, Sh., Xiong, Ch., Shakoor, R.A., Kahraman, R., Microstructure and properties of sol-enhanced Ni-Co-TiO₂ nano-composite coatings on mild steel, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 649, 222-228.
- [12] Chen, L., Wqng, L., Zeng, Zh., Zhang, J., Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al₂O₃ composite coatings, *Materials Science and Engineering*, 2006, 434, 319-325.
- [13] Wang, Y., Shu, X., Gao, W., Microstructure and properties of Ni Co TiO₂ composite coatings fabricated by electroplating, *International Journal of Modern Physics B*, 2015, 29, 7.
- [14] Yu, H., Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Film Non-Uniformly Doped by Ni. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 97(1), 59-63.
- [15] Shivakumara, S. Influence of Additives on Electrodeposition of Bright Zn-Ni

- [6] Qu, N. S., Hu, X. Y., Qian, W. H., Zhu, Z. W., Enhancement of microhardness and wear resistance of Ni-CeO₂ nanocomposite, *Surface Engineering*, 2014, VOL 30, 159-164.
- [7] Kumar, K. A., Mohan, P., Kalaignan, G. P., Muralidharan, V. S., Electrodeposition and characterization of Ni-ZrO₂ nanocomposites by direct and pulse current methods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, Vol. 12, 8364-8371.
- [8] Li, S., Ju, P., Zhang, Y., Zhang, X., Zhao, X., Tang, Y., Zuo, Y. and Pu, L., Effect of Bath ZrO₂ Concentration on the Properties of Ni-Co/ZrO₂ Coatings Obtained by Electrodeposition, *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13, 7688-7695.
- [9] Tian, L., Xu, J., Xiao, S., The influence of pH and bath composition on the properties of Ni-Co coatings synthesized by electrodeposition, *Vacuum*, 2011, 86, 1, 27-33.

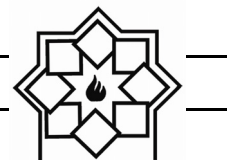
[۱۰] قاجاری، م. ا.، اله کرم، س. ر. و مهدوی، س.،
مشخصه‌یابی و مطالعه رفتار سایشی پوشش‌های
کبالت و نانو کامپوزیتی Co/ZrO₂ تولید شده به



- 1972, Vol.119, 1009-1012.
- [21] Arghavanian, R., Parvini Ahmadi, N., Electrodeposition of Ni-ZrO₂ composite coatings and evaluation of particle distribution and corrosion resistance, *Surface Engineering*, 2011, 27(9), 649-654.
- [22] Borkar, T., Harimkar, S. P., Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205, 4124-4134.
- [23] Alizadeh, M., Mirak, M., Salahinejad, E., Ghaffari, M., Amini, R., Roosta, A., Structural characterization of electrocodeposited Ni-Al₂O₃-SiC nanocomposite coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 611, 161-166.
- [24] SHIVAKUMARA, S., ARTHOBA NAIK, Y., MANOHAR, U. and VENKATESHA, T. V., Influence of additives on electrodeposition of bright Zn-Ni alloy on Bull, Mater. Sci. 30(5), 445-462.
- [25] Lee, H. K., Lee, H.-Y. and Jeon, J.-M., Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by Alloy on Mild Steel From Acid Sulphate Bath. *Bulletin of Materials Science*, 2007, 30, 455-462.
- [16] Chang, L., Chen, C. H. , Fang, H., Electrodeposition of Ni-P Alloys From a Sulfamate Electrolyte Relationship Between Bath pH and Structural Characteristics. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(1),.
- [17] Gadhari, P. and Sahoo, P., Optimization of Coating Process Parameters to Improve Microhardness of Ni-P-TiO₂ Composite. *Coatings Materials Today Proceedings*, 2015, Vol 2, 2367-2374.
- [18] Tamilarasan, T. ,Effect of Surfactants on The Coating Properties and Corrosion Behaviour of Ni-P-Nano-TiO₂ Coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2015, Vol 276, 320-326.
- [19] Lee, E. C., J Wch. ,Study on The Mechanism of Formation of Electrodeposited Ni-diamond Coatings, *Surface and Coating Technology*, 2001, 148(2-3), 234-240.
- [20] Guglielmi, N., Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths, *Journal of Electrochemical Society*,



2005. 243(1-4), 251-258.
- [32] Wonbaek, K., Rolf, W., Pulse plating effects in nickel electrodeposition, *Surface and Coatings Technology*, 1989, vol 38, 289-298.
- [33] Zheng, H.y., An, M.Z., Lu, J. F., Surface characterization of the Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coating fabricated under ultrasound condition, *Applied Surface Science*, 2008, Vol. 254, 1644-1650.
- [34] Shi, L., Sun, C., Gao, P., Zhou, F., Liu, W., Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating, *Applied Surface Science*, 2006, 252, 3591-3599.
- [35] Qu, N. S., Qian, W. H., Hu, X. Y., Zhu, Z. W., Fabrication of Ni-CeO₂ Nanocomposite Coatings Synthesised via a Modified Sediment Co-Deposition Process, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, 8, 11564 - 11577.
- [36] Monshi, A., Foroughi, M. R., Monshi, M. R., Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, 2012, Vol.2 (3), 154-160.
- electroplating, *Surface and Coatings Technology*, 2007. 201(8), 4711-4717.
- [26] Low, C.T.J., Wills, R.G.A., and Walsh F.C., Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit, *Surface and Coatings Technology*, 2006. 201(1-2), 371-383.
- [27] Haq, I.U., et al., Electrodeposition of Ni-Fe₂O₃ nanocomposite coating on steel, *Surface and Coatings Technology*, 2013. 235, 691-698.
- [28] Baghery, P., et al., Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear, *Surface and Coatings Technology*, 2010. 204(23), 3804-3810.
- [29] Ger, M. D., Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants, *Materials Chemistry and Physics*, 2004. 87(1), 67-74.
- [30] Zimmerman, A. F., Clark, D. G., Aust, K. T., Erb, U., Pulse electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite. *materials letters*, 2002, 52, 85-90.
- [31] Hu, F. and Chan K.C., Deposition behaviour and morphology of Ni-SiC electro-composites under triangular waveform, *Applied Surface Science*,



- [37] Chen, L., Wqng, L., Zeng, Zh., Zhang, J., Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al₂O₃ composite coatings, *Materials Science and Engineering*, 2006. 434, 319-325.
- [38] Lee, H. K., Lee, H. Y., Jeon, J. M., Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in thenickel matrix composite coatings obtained by electroplating, *Surface and Coatings Technology*, 2007. 201(8), 4711-4717.
- [39] Simović, K., Mis ˇkovic-Stankovic, V.B., Kic´evic, D., Jovanic, P., Electrophoretic deposition of thin alumina films from water suspension, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002. 209(1), 47-55.

مطالعات آزمایشگاهی و شناسایی فرآیند تولید در آثار شیشه‌ای مکشوفه از

مجموعه معماری دست‌کند ارزانفود - همدان

نوع مقاله: علمی پژوهشی

امید عودباشی^{۱*}، اسماعیل همتی ازندریانی^۲، علی خاکسار^۳^۱ دانشیار، گروه مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، ایران^۲ استادیار، گروه باستان‌شناسی، دانشکده هنر و معماری، دانشگاه بوعلی سینا، ایران^۳ کارشناس ارشد، اداره کل میراث فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری استان همدان، ایران

* o.oudbashi@au.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ مرداد ۱۳۹۸

پذیرش: ۷ اردیبهشت ۱۳۹۹

کلید واژه:

معماری دست‌کند؛ ارزانفود؛ همدان؛ شیشه سودا-آهکی.

چکیده:

مطالعه فناوری تولید آثار شیشه‌ای در دوران باستان یکی از موضوعات جالب توجه در حوزه علوم باستان‌شناسی است. هدف از این پژوهش مطالعه و شناسایی ماهیت شیمیایی و فناوری تولید در آثار شیشه‌ای تاریخی مکشوفه از مجموعه معماری دست‌کند ارزانفود در نزدیکی شهر همدان است. این اشیاء شامل بقایای شکسته ظروف شیشه‌ای، قطعات شکسته النگوی شیشه‌ای و یک قطعه توده شیشه‌ای بدون شکل مشخص هستند. به منظور شناسایی فناوری تولید شیشه در نمونه‌های مکشوفه از محوطه ارزانفود، ۱۲ نمونه از قطعات شکسته ظروف و النگوها و همچنین یک توده بی‌شکل مورد مطالعات آزمایشگاهی قرار گرفتند. این نمونه‌ها متعلق به دوره‌های ایلخانی و ساسانی هستند. نمونه‌ها به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی شامل عناصر اصلی، فرعی و کمیاب به روش آنالیز پلاسما جفت شده القایی طیف‌سنجی جرمی (ICP-MS) و جهت شناسایی ویژگی‌های ریزساختاری به روش میکروسکوپی الکترونی روبشی مجهز به آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDS) مورد آنالیز قرار گرفتند. نتایج بیانگر استفاده از شیشه سودا-آهکی (شیشه آهک-سودا-سیلیکا خاکستر گیاهی) در تولید نمونه‌های شیشه مکشوفه از محوطه ارزانفود است. تنها در نمونه توده شیشه‌ای بدون شکل ترکیبی کاملاً متفاوت دیده می‌شود که شامل میزان متفاوتی از اجزاء اصلی و فرعی موجود در ترکیب در مقایسه با دیگر نمونه‌های آنالیز شده است. ریزساختار نمونه‌ها نیز شامل دو دسته کاملاً یکنواخت و حاوی فازهای غنی از سرب و قلع است. حضور این فازها بیانگر استفاده از ترکیبات سرب و قلع به عنوان اپک‌کننده در این نمونه‌ها است.

۱- مقدمه

تولید شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در حقیقت تولید

شیشه را می‌توان یکی از پیشرفت‌های مهم تکنولوژی دنیای

آثار ساخته شده از شیشه در دوران باستان به‌طور گسترده



در حوزه استفاده از علوم در باستان‌شناسی (باستان‌سنجی) مورد توجه نبوده است.

اگرچه بر روی آثار شیشه‌ای دوره‌های مختلف از دوره ایلام تا دوران اسلامی مطالعات آزمایشگاهی انجام شده است اما تعداد مطالعات آزمایشگاهی انجام شده بر روی آثار شیشه‌ای باستانی ایران چندان چشمگیر نیست. از قدیمی‌ترین آثار شیشه‌ای آنالیز شده می‌توان به نتیجه آنالیز دو نمونه لوله‌های شیشه‌ای سیاه و سفید مکشوفه از محوطه زیگورات چغازنبیل (ایلام میانه، نیمه دوم هزاره دوم ق.م)، قطعات موزاییک و میله‌های شیشه‌ای محوطه مارلیک (عصر آهن I، اواخر هزاره دوم ق.م) و آثار شیشه‌ای محوطه حسنلو (عصر آهن II، هزاره اول ق.م) و تعدادی از اشیاء شیشه‌ای مکشوفه از محوطه هخامنشی تخت جمشید (۵۵۰ تا ۳۳۰ ق.م) اشاره نمود [۵]. نکته مهم در مورد آنالیز این نمونه‌ها که در موزه شیشه کورنینگ (Corning Museum of Glass) نگهداری می‌شوند این است که تعداد کمی از نمونه‌های شیشه‌ای متعلق به این محوطه‌ها در مقایسه با نمونه‌های مطالعه شده از دیگر نواحی خاور نزدیک آنالیز شده‌اند (به‌غیر از نمونه‌های حسنلو، ۴۲ نمونه) و نتایج حاصل از این مطالعات تنها مرجع موجود در زمینه ترکیب شیشه‌های باستانی پیش از میلاد مسیح در ایران است. البته نتایج آنالیز نمونه‌های دیگری از حسنلو نیز در گزارشی مجزا منتشر شده است [۶].

در عین حال مطالعات انجام شده بر روی شیشه‌های دوره‌های اشکانی (قرن سوم ق.م تا قرن سوم م.) و ساسانی (قرن سوم م. تا قرن هفتم م.) از تنوع و گستردگی بیشتری برخوردار است. البته باید خاطر نشان نمود که بسیاری از

باستان قلمداد نمود. تولید آثار شیشه‌ای در ایران نیز سابقه‌ای طولانی داشته و به عنوان یکی از فنون مهم دوران باستان مورد توجه پژوهشگران و دانشمندان حوزه مطالعات مواد باستانی قرار گرفته است. در دهه‌های اخیر، توجه نسبتاً زیادی به مطالعات باستان‌سنجی در خصوص شناسایی روش‌های تولید شیشه و ساخت اشیاء شیشه‌ای در ایران معطوف شده است اگرچه بیشتر این مطالعات در خارج از ایران صورت گرفته‌اند اما نتایج این مطالعات اطلاعات نسبتاً دقیقی در زمینه تولید شیشه‌های باستانی، در دوران پیش از اسلام و اسلامی در اختیار پژوهشگران قرار می‌دهد. تولید شیشه و ساخت اشیاء شیشه‌ای یکی از فنون و هنرهای بوده که قدمتی طولانی در ناحیه فلات ایران دارد. بر اساس شواهد موجود، قدیمی‌ترین نمونه‌های تولید شیشه یا خمیر شیشه در ایران متعلق به اواسط هزاره دوم ق.م هستند. یکی از کهن‌ترین نمونه‌های آثار شیشه‌ای در کاوش‌های محوطه چغازنبیل یافت شده است که شامل لوله‌های شیشه‌ای با رنگ سفید و سبز-سیاه است که احتمالاً به عنوان قاب تزئینی مورد استفاده قرار می‌گرفته‌اند [۱]. تکنولوژی تولید شیشه و ساخت اشیاء متنوع تزئینی پس از آن نیز در طول تاریخ ایران زمین مورد توجه بوده است. برای مثال می‌توان به ساخت اشیاء و ظروف متنوع در دوره‌های اشکانی و ساسانی و نیز اشیاء متنوع تزئینی و هنری در دوره اسلامی اشاره نمود. نمونه‌های بسیاری از اشیاء متنوع شیشه‌ای در کاوش‌های باستان‌شناسی دوران تاریخی - به خصوص دوره‌های اشکانی و ساسانی - به دست آمده است [۲، ۳، ۴]. با اینحال، تکنولوژی تولید شیشه در ایران پیش از اسلام هیچگاه بطور خاص به عنوان یک موضوع جهت پژوهش



از سوی دیگر بخش عمده‌ای از اشیاء شیشه‌ای آنالیز شده از دوران ساسانی متعلق به محوطه‌های کاوش شده در ناحیه عراق امروزی هستند. ترکیب شیمیایی اشیاء شیشه‌ای آنالیز شده دوره ساسانی شامل محوطه‌های تیسفون، کوخه، تل ام جیرین، جزایات، تلول ام قمیمی، وه اردشیر و نیز تعدادی اشیاء پراکنده با منشا نامشخص، نشان دهنده تولید شیشه سودا-آهکی در دوران ساسانی در عراق امروزی است [۵، ۷، ۱۲]. ترکیب این شیشه‌ها عمدتاً حاوی میزان قابل توجه CaO و Na_2O در کنار SiO_2 به عنوان ماده اصلی تشکیل دهنده ترکیب شیشه است. بر اساس یک تقسیم‌بندی قدیمی [۱۳]، شیشه‌های سودا-آهکی باستانی بر اساس میزان K_2O و MgO به شیشه‌های سودا-آهکی غنی از منیزیم یا HMG (حاوی بیش از ۱/۵ درصد وزنی MgO) و شیشه‌های سودا-آهکی کم منیزیم یا LMG (حاوی کمتر از ۱/۵ درصد وزنی MgO) تقسیم بندی می‌شوند. شیشه‌های سودا-آهکی دوران ساسانی و اسلامی آنالیز شده از ایران و عراق با توجه به میزان این دو جزء (K_2O و MgO) غنی از MgO (HMG) هستند که می‌تواند بیانگر استفاده از منابع خاکستر گیاهی در تولید این اشیاء باشد [۱۴، ۱۵].

معماری دست‌کند گونه‌ی خاصی از معماری بومی است که در نقاط مختلف سرزمین پهناور ایران قابل مشاهده است. این نوع معماری نیازی به هیچ نوع مصالح ساختمانی ندارد و از زدودن توده‌های صخره‌ای فضا تولید می‌شود. در ایران گونه‌های متفاوتی از معماری دست‌کند شناسایی شده که گاهی در دل صخره‌ها یا کوهستان‌ها ایجاد شده و گاهی در دل زمین به صورت فضاهای دست‌کند ایجاد شده‌اند. با

نمونه‌های آنالیز شده متعلق به محوطه‌هایی هستند که در عراق امروزی قرار دارند. برای مثال می‌توان به مطالعات انجام شده بر روی شیشه‌های ساسانی مکشوفه از وه اردشیر و سلوکیه در عراق اشاره نمود [۷-۱۰]. همچنین نتایج منتشر شده از آنالیز شیشه‌های ساسانی موجود در موزه شیشه کورنینگ نیز از اهمیت خاصی برخوردار هستند [۵، ۱۱، ۱۲] به این دلیل تعداد نسبتاً زیادی از آثار متعلق به محوطه‌های مختلف دوران ساسانی در این مجموعه آنالیز شده‌اند و نتایج آنها منتشر شده است. همچنین بخشی از نتایج منتشر شده از اشیاء مجموعه موزه کورنینگ متعلق به آثار شیشه‌های دوران اسلامی ایران است که از محوطه‌هایی مانند نیشابور و سیراف به دست آمده‌اند [۵]. نتایج مطالعات آزمایشگاهی مختلف بر روی آثار شیشه‌ای دوره ساسانی و اسلامی ایران نشان داده است که بیشتر نمونه‌های آنالیز شده، از شیشه سودا-آهکی (Soda-lime glass) ساخته شده‌اند. آثار شیشه‌ای دوره ساسانی را می‌توان یک دوره ثبات در فناوری تولید شیشه در دنیای باستان دانست. این امر به دلیل مشابهت ترکیب و ماهیت فناوری منجر به تولید آثار شیشه‌ای در مدت حدود ۴۰۰ سال در دوران ساسانی است که احتمالاً شامل استفاده از خاکستر گیاهان صحرائی در کنار ماسه کوارتزیتی بوده است. از سوی دیگر ترکیب شیشه‌های اسلامی مطالعه شده از محوطه‌هایی مانند سیراف، نیشابور و تخت سلیمان (متعلق به دوران اسلامی) نیز بیانگر مشابهت کلی ترکیب شیشه‌های اسلامی و شیشه‌های ساسانی در ایران است اگرچه تفاوت‌هایی در ترکیب شیمیایی آنها به صورت جزئی دیده می‌شود [۵، ۷، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲].



ریزساختاری به منظور مطالعه شیوه تولید شیشه در آثار مکشوفه از محوطه ارزانفود همدان است. در همین راستا یک پژوهش آزمایشگاهی طراحی و اجرا شده است تا با استفاده از دانش نوین و کاربرد روش های آزمایشگاهی مرسوم و متداول در پژوهش های باستان سنجی بتوان به سوالات موجود در زمینه فناوری تولید شیشه در دوران باستان در ایران پاسخ داد. گسترش این نوع از مطالعات در ایران می تواند به توسعه دانش در زمینه فناوری تولید شیشه در ایران منجر شود.

۲- روش شناسی پژوهش

۲-۱- نمونه های مورد مطالعه

تعداد آثار شیشه‌ای مکشوفه از محوطه، مجموعاً شامل ۱۳ قطعه شیء شیشه‌ای یا ماده شیشه‌ای است. این اشیاء شامل بقایای شکسته ۵ ظرف شیشه‌ای، ۷ قطعه شکسته الگوی شیشه‌ای و یک قطعه توده شیشه‌ای بدون شکل مشخص (توده شیشه‌ای بی شکل) هستند. بر اساس شواهد باستان‌شناسی، بافت و محل کشف نمونه‌های مورد مطالعه، تاریخ این آثار مربوط به دوره‌های احتمالاً تاریخی (اشکانی-ساسانی) و دوره اسلامی (ایلخانی) است که از کاوش‌های فصل چهارم (سال ۱۳۹۳) در این محوطه به دست آمده‌اند [۱۹]. بر این اساس، ۲ نمونه الگو احتمالاً مربوط به اواخر دوره اشکانی و یا اوایل دوره ساسانی، و نمونه‌های ظروف و دیگر الگوها و نیز توده بی‌شکل به دوره ایلخانی نسبت داده شده است. دلیل عدم وجود آثار متنوع و مختلف شیشه‌ای و نیز عدم کشف تعداد زیاد اشیاء سفالی و فلزی از این محوطه می‌تواند به دلیل استفاده در

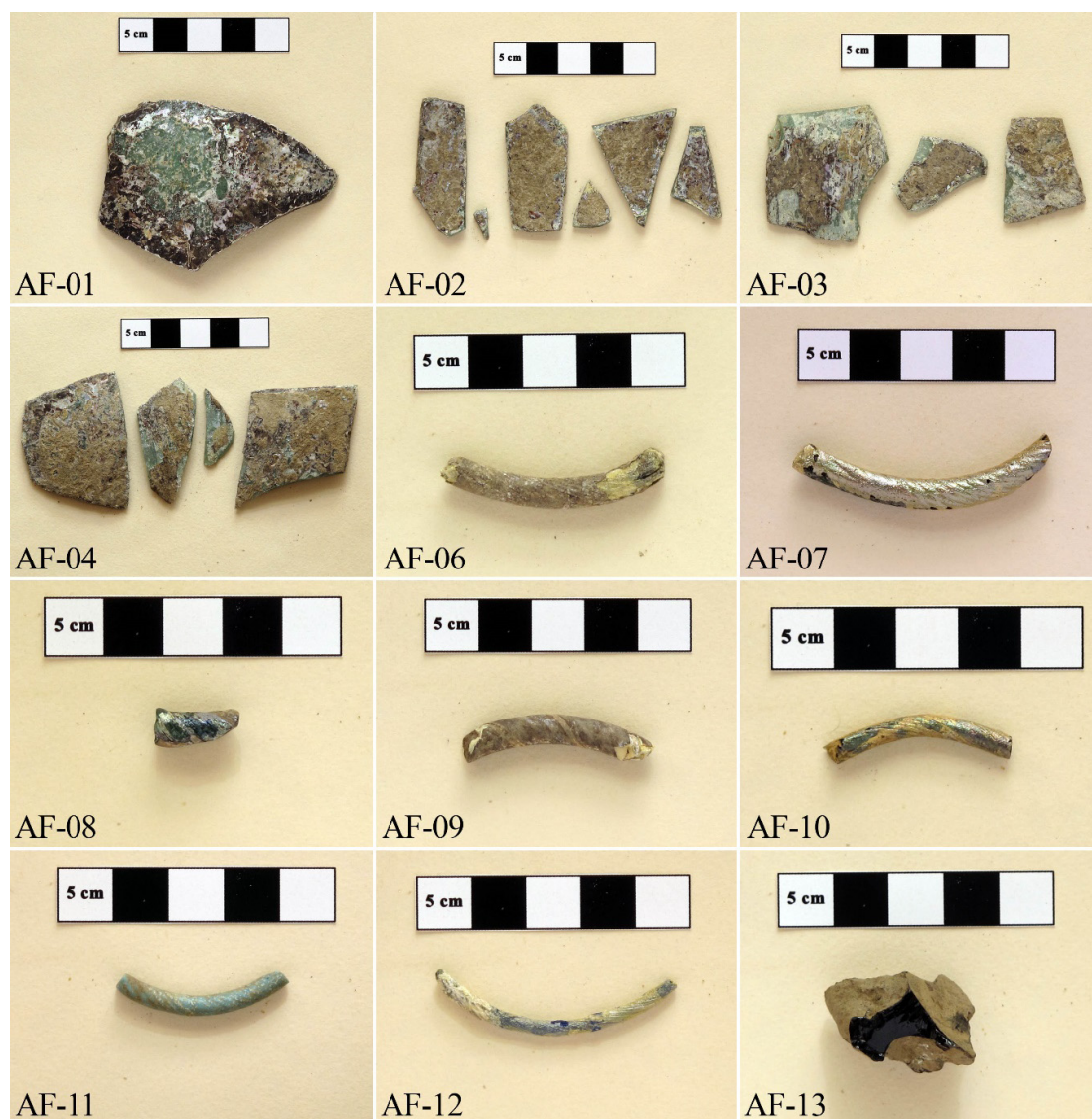
توجه به شرایط خاص و محدودیت مطالعاتی که در مورد مجموعه آثار معماری دست‌کند به ویژه دست‌کندهای زیرزمینی وجود دارد سبب شده تا این آثار بیشتر از دیدگاه معماری مورد بررسی قرار گیرد و به جنبه‌ی باستان‌شناسانه و همچنین فنی آثار مکشوفه از آنها به طور شایسته پرداخته نشود. از نمونه‌های جالب توجه معماری دست‌کند ایران می‌توان به مجموعه آثار معماری دست‌کند زیرزمینی ارزانفود همدان اشاره کرد که در سال ۱۳۸۹ بر اثر فعالیت اکتشاف معدنی به صورت اتفاقی کشف شد. این محوطه در ۳۰ کیلومتری جنوب شرق شهر همدان و به فاصله ۲ کیلومتری جنوب روستای ارزانفود واقع گردیده است. این قسمت از استان همدان منطقه‌ای است کوهستانی و کوه‌های واقع در آن در تقسیم بندی کوه‌های ایران جزو رشته کوه‌های غربی و مرکزی کشور است که جهت آنها مانند کوه‌های مرکزی از شمال غربی به جنوب شرقی است. مجموعه آثار معماری دست‌کند در فاصله ۲ کیلومتری جنوب غربی روستای ارزانفود واقع شده که از غرب به کوه‌های کلاه قاضی و سوق بلاغ، از جنوب به کوه‌های قره‌داغ و از شرق به روستای توکمه‌داش محدود می‌شود و در ارتفاع حدوداً ۲۳۳۰ متر از سطح آب‌های آزاد قرار دارد [۲۰-۱۶].

در کنار معماری و یافته‌های متنوع مشکوفه از این محوطه، از یافته‌های ارزشمند و خاص کاوش در مجموعه معماری دست‌کند ارزانفود می‌توان به داده‌های شیشه‌ای در اشکال مختلف (و البته تعداد محدود) اشاره نمود که با انجام مطالعات آزمایشگاهی بر روی آنها می‌توان به نتایج قابل ملاحظه‌ای در خصوص فناوری تولید شیشه در ایران دست یافت. هدف از این پژوهش شناسایی ماهیت شیمیایی و



مورد نیاز در این پژوهش بود. اشیاء مورد مطالعه شامل ۴ نمونه قطعات ظرف شکسته (نمونه‌های AF-01 تا AF-04)، هفت نمونه قطعات النگوی شیشه‌ای (نمونه‌های AF-06 تا AF-12) و یک نمونه توده شیشه‌ای بی‌شکل (نمونه AF-13) هستند (شکل ۱). مشخصات اشیاء (نمونه‌های مطالعاتی) در جدول ۱ ارائه شده است.

دوره‌های مختلف و همچنین پاک‌سازی‌های انجام شده در آغاز استفاده در دوره‌های بعدی باشد. به منظور مطالعه ماهیت شیمیایی آثار شیشه‌ای به دست آمده از محوطه ارزانفود همدان، ۱۲ شیء مختلف از اشیاء مطالعاتی ساخته شده از شیشه انتخاب شدند. عدم انتخاب یکی از اشیاء مکشوفه از محوطه میزان کم آن برای انجام آنالیزهای



شکل ۱- اشیاء شیشه‌ای مورد مطالعه از محوطه ارزانفود، این اشیاء شامل چهار نمونه از ظرف، هفت قطعه از النگوهای شیشه‌ای و یک نمونه توده بی‌شکل شیشه‌ای (نمونه AF-13) است.



جدول ۱- مشخصات نمونه‌های شیشه مورد مطالعه در این پژوهش

کد نمونه	نوع شیء	مشخصات ظاهری	دوره زمانی
AF-01	بخشی از ظرف	سبز روشن همراه با لایه خوردگی	ایلخانی
AF-02	بخشی از ظرف	سبز روشن همراه با لایه خوردگی	ایلخانی
AF-03	بخشی از ظرف	سبز روشن همراه با لایه خوردگی	ایلخانی
AF-04	بخشی از ظرف	سبز روشن همراه با لایه خوردگی	ایلخانی
AF-06	بخشی از النگو	بنفش همراه با لایه ضخیم خوردگی	ایلخانی
AF-07	بخشی از النگو	آبی تیره (بنفش) همراه با لایه نازک خوردگی طلایی	ایلخانی
AF-08	بخشی از النگو	سبز همراه با لایه نازک خوردگی طلایی	اشکانی-ساسانی
AF-09	بخشی از النگو	سبز همراه با لایه ضخیم خوردگی	ایلخانی
AF-10	بخشی از النگو	سبز همراه با لایه نازک خوردگی طلایی	ایلخانی
AF-11	بخشی از النگو	فیروزه‌ای مات همراه با لایه نازک خوردگی	ایلخانی
AF-12	بخشی از النگو	آبی همراه با لایه نازک خوردگی	اشکانی-ساسانی
AF-13	توده بی شکل	سبز تیره همراه با لایه نازک خوردگی	ایلخانی

۲-۲- مطالعات آزمایشگاهی

یکی از دستگاه‌های تجزیه شیمیایی مورد استفاده در مطالعه مواد معدنی، دستگاه تجزیه ICP-MS است که با استفاده از یک طیف سنج جرمی اقدام به شناسایی و اندازه‌گیری عناصر در ترکیب می‌نماید [۲۱]. در این مطالعه جهت شناسایی دقیق ترکیب نمونه‌ها و میزان عناصر مختلف موجود در آن‌ها (اجزاء اصلی، فرعی و کمیاب موجود در ترکیب نمونه‌ها) از این روش استفاده شد. این آزمایش در شرکت مطالعات مواد معدنی زرآزما تهران با استفاده از دستگاه ICP-MS مدل HP 4500 انجام شد. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها برای آنالیز ICP-MS، مقدار حدود ۰/۵ گرم نمونه ماده شیشه‌ای جدا شده از هر شیء ابتدا از لایه‌های خوردگی و آلودگی سطحی پاکسازی شده و سپس

در محلول چهار اسید شامل اسیدهای هیدروفلوئوریک (HF)، پرکلریک (HClO₄)، نیتریک (HNO₃) و هیدروکلریک (HCl) حل شد [۲۲، ۲۱].

جهت مطالعه ریزساختار نمونه‌ها و شناسایی فازهای موجود در آن و عناصر تشکیل‌دهنده آن‌ها بصورت آنالیز نقطه‌ای از روش میکروسکوپی الکترونی روبشی همراه با طیف‌سنجی تفرق انرژی اشعه ایکس (SEM-EDS) استفاده شد. به همین منظور از بخش کوچکی از هر قطعه یک تکه کوچک جدا شده و از آن مقطع صیقلی تهیه شد. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور انجام مطالعات میکروسکوپی، تکه‌های جدا شده از هر نمونه درون رزین اپوکسی دو جزئی مانده شده و سپس با استفاده از کاغذ سنباده (از شماره پایین با بالا) ساییده شدند. پس از آن،



تفاوت دارد. با توجه به میزان سدیم و کلسیم در ترکیب نمونه‌ها (به جز نمونه AF-13) می‌توان بیان نمود که اشیاء مورد مطالعه از شیشه سودا-آهکی (شیشه قلیا) ساخته شده‌اند. این ترکیب شیمیایی در آثار شیشه‌ای ناحیه خاور نزدیک در دوران ساسانی و پیش از آن معمول بوده است [۵، ۷، ۱۲]. نتایج مطالعات مختلف بر روی آثار شیشه‌ای دوره ساسانی نشان داده که بیشتر نمونه‌های آنالیز شده، شیشه سودا-آهکی (قلیا) هستند. آثار شیشه‌ای دوره ساسانی را می‌توان یک دوره ثبات در فناوری تولید شیشه در دوران باستان دانست. این امر به دلیل مشابهت ترکیب و ماهیت فناوری منجر به تولید آثار شیشه‌ای در مدت حدود ۴۰۰ سال در دوران ساسانی شده است که احتمالاً شامل استفاده از خاکستر گیاهان صحرایی در کنار ماسه کوارتزیتی بوده است [۱۲]. از سوی دیگر، نتایج مطالعات نشان می‌دهد که ترکیب نمونه‌های آنالیز شده محوطه ارزانفود با شیشه‌های آنالیز شده از دوره اسلامی نیز مشابهت زیادی دارد [۵، ۱۲]. می‌توان بیان نمود که نمونه‌های ظروف و النگوهای شیشه‌ای دوره‌های ایلخانی و ساسانی (۱۱ نمونه) از شیشه خاکستر سودا-آهکی (شیشه آهک-سودا-سیلیکا خاکستر گیاهی) ساخته شده‌اند. تنها در نمونه توده شیشه‌ای (AF-13) ترکیبی کاملاً متفاوت دیده می‌شود که می‌توان بر اساس ترکیب شیمیایی نمونه و میزان بالای برخی اجزاء در ترکیب آن، این نمونه را به عنوان شیشه پتاس تلقی نمود [۲۳، ۲۴].

جهت حصول سطح نسبتاً صاف، نمونه‌های مانده شده بوسیله پارچه پولیش و خمیر الماس ۳ و ۱ میکرون پرداخت شدند. مقاطع صیقلی آماده شده نمونه‌ها ابتدا با استفاده از پوشش نازک طلا پوشش داده شده و سپس با استفاده از میکروسکوپی الکترونی روبشی مطالعه شدند. این بررسی ریزساختاری در آزمایشگاه SEM آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مدل Quanta 450 FEG ساخت شرکت FEI با آشکارساز BSE مدل OcaneElite ساخت شرکت EDAX به همراه دستگاه طیف‌سنجی تفرق انرژی اشعه ایکس (EDS) ساخت شرکت EDAX انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ترکیب شیمیایی شیشه‌ها

نتایج آنالیز ICP-MS شامل اجزاء (عناصر) اصلی و فرعی موجود در ترکیب نمونه‌ها به صورت اکسیدی در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس نتایج می‌توان دریافت که ترکیب ۱۱ نمونه ظروف و النگوهای شیشه‌ای با یکدیگر مشابهت داشته و SiO_2 ، Na_2O ، CaO ، K_2O ، MgO و Al_2O_3 به ترتیب اجزاء اصلی تشکیل دهنده ترکیب نمونه‌ها هستند. تنها در نمونه شماره AF-13 اجزاء اصلی تشکیل دهنده ترکیب با دیگر نمونه‌ها تفاوت آشکاری دارد و به خصوص میزان Al_2O_3 ، Fe_2O_3 ، ZnO و PbO در این نمونه آشکارا با نمونه‌های دیگر



جدول ۲- ترکیب اجزاء اصلی نمونه‌های آنالیز شده بصورت اکسید بر پایه درصد وزنی

	AF-01	AF-02	AF-03	AF-04	AF-06	AF-07	AF-08	AF-09	AF-10	AF-11	AF-12	AF-13
SiO ₂	65.73	67.08	66.83	66.69	58.7	67.1	64.29	59.6	66.72	65.57	62.06	55.28
Na ₂ O	15.26	15.18	15.13	15.43	19.71	16.43	15.78	18.98	17.88	12.01	17.15	0.62
CaO	6.76	6.78	6.79	6.87	6.49	6.44	6.75	6.21	6.04	7.25	7.21	8.49
K ₂ O	4.18	3.2	2.29	3.49	6.2	4.33	3.3	5.76	3.49	3.32	6.04	3.58
MgO	3.42	3.42	3.4	3.45	3.79	2.51	3.02	3.38	2.36	1.99	3.82	1.21
Al ₂ O ₃	1.75	1.81	1.78	1.82	2.6	2.08	3.03	2.6	1.17	1.72	1.61	8.07
Fe ₂ O ₃	0.75	0.74	0.74	0.74	0.91	0.94	1.44	0.87	1.44	0.84	1.13	10.73
MnO	0.41	0.41	0.41	0.41	0.14	0.1	1.36	0.11	0.04	0.03	0.04	0.48
SO ₃	0.53	0.52	0.52	0.53	0.42	0.8	0.34	0.42	0.42	0.4	0.38	0.05
P ₂ O ₅	0.32	0.32	0.32	0.32	0.29	0.42	0.36	0.27	0.37	0.35	0.35	0.48
PbO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.62	0.01	0.11	1.78	0.02	6.03	0.03	6.92
TiO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.11	0.11	0.09	0.1	0.02	0.06	0.12	0.42
SrO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.04	0.06	0.07	0.04	0.03	0.05	0.14
BaO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.06	0.02	0.01	0.01	0.01	0.92
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.99

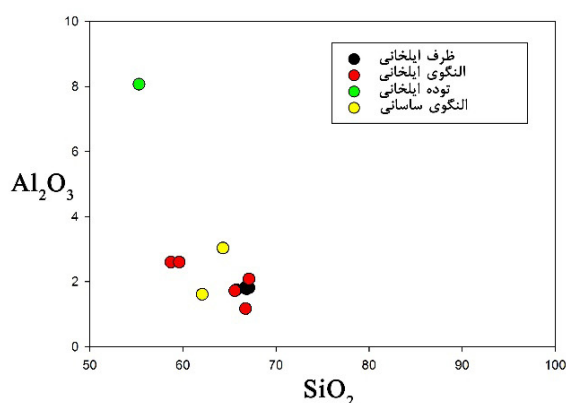
توجه این است که این دو جزء به مقدار کم در خاکستر گیاهی وجود دارند و با توجه به اینکه میزان آلومینا (Al₂O₃) در نمونه‌ها نسبت به میزان اکسید آهن چشمگیر است این امر می‌تواند به دلیل میزان بالای آن در منابع استفاده شده جهت تامین سیلیس (SiO₂) یا وجود آن در خاکستر گیاهی استفاده شده و همچنین استفاده از منابع متنوع در تولید دو گروه اشیاء مورد مطالعه (از نظر گونه) باشد [۲۷، ۲۵].

نمودار پراکندگی Na₂O در برابر CaO نیز در شکل ۲ نمایش داده شده است. با توجه به نمودار می‌توان دریافت که میزان اکسید کلسیم در نمونه‌ها بسیار مشابه است و اکسید سدیم (سودا) در نمونه‌های النگو به شدت متغیر است در حالیکه در نمونه‌های ظرف شباهت بسیار زیادی در ترکیب بر اساس این دو جزء دیده می‌شود. با توجه به نسبت

شکل ۲ چهار نمودار پراکندگی دوجزیی نشان دهنده رابطه اجزاء مختلف ترکیب نمونه‌های مورد مطالعه را نمایش می‌دهد. این اجزاء شامل هفت اکسید اصلی و فرعی شناسایی شده در ترکیب نمونه‌ها است. نمودار SiO₂ در برابر Al₂O₃ نشان می‌دهد که ۱۱ نمونه اشیاء ترکیبی تقریباً مشابه دارند و در عین حال رابطه مشخصی بین میزان این دو جزء ترکیب در نمونه‌ها دیده نمی‌شود اگر چه به نظر می‌رسد با کاهش میزان SiO₂ تا حدی میزان Al₂O₃ در نمونه‌های النگو (ساسانی و ایلخانی) افزایش می‌یابد. نمودار Al₂O₃ در برابر Fe₂O₃ نیز نشان دهنده این است که با افزایش میزان Al₂O₃ تغییر مشخصی در میزان Fe₂O₃ در نمونه‌های النگو مشاهده نمی‌شود. البته باید اشاره نمود که ترکیب نمونه‌های ظرف از نظر میزان این دو جزء بسیار مشابه است. نکته جالب

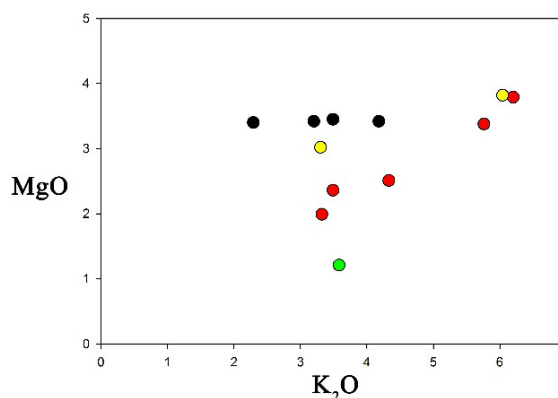
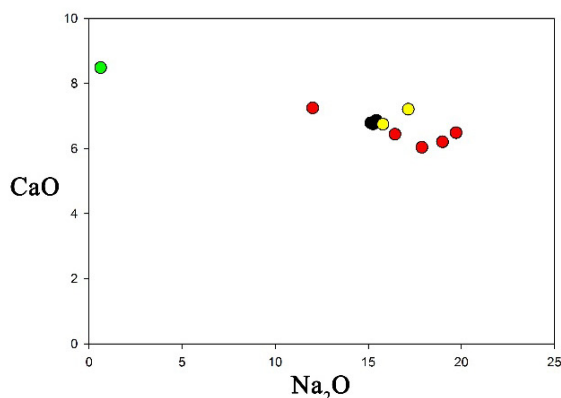
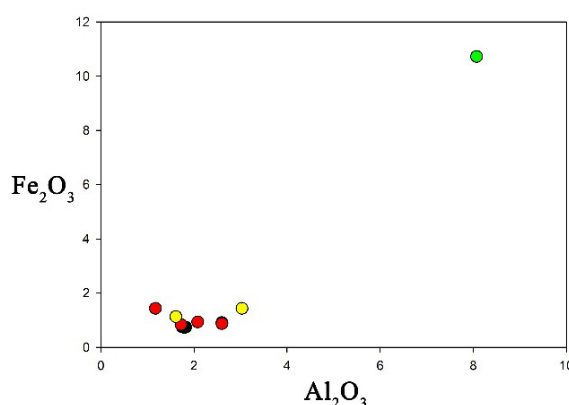


به دلیل استفاده از ناترون معدنی به عنوان گدازآور قلیایی باشد [۲۹، ۱۵]. از سوی دیگر، رابطه مشخصی بین میزان MgO و K_2O در ترکیب نمونه‌های ظرف آنالیز شده دیده نمی‌شود در حالیکه با افزایش میزان K_2O در نمونه‌های النگو، مقدار MgO نیز افزایش می‌یابد (به خصوص در نمونه‌های النگوی دوره ایلخانی) که نشان دهنده رابطه مستقیم این دو جزء در ترکیب نمونه‌های النگو است. حضور این دو اکسید در ترکیب شیشه‌ها می‌تواند به دلیل افزودن تعدمی هر یک از آنها به ترکیب و یا وجود آنها در منبع سیلیس استفاده شده جهت تولید شیشه باشد [۲۷، ۲۵].



CaO به Na_2O (و همچنین میزان K_2O اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها) می‌توان بیان نمود که ۱۱ نمونه آنالیز شده اشیاء متعلق به دو دوره ساسانی و ایلخانی از شیشه سودایی با میزان بالای اکسید کلسیم ساخته شده‌اند [۲۸، ۲۵].

بر اساس میزان اکسید منیزیم اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها می‌توان دریافت که شیشه‌های آنالیز شده از نوع شیشه‌های پر منیزیم (HMG) هستند. وجود میزان بالای دو اکسید K_2O و MgO در ترکیب شیشه‌های خاکستر گیاهی موضوعی معمول است [۲۵، ۱۵]. در حقیقت میزان کم این دو اکسید در شیشه‌های باستانی کم منیزیم (شیشه‌های LMG) می‌تواند



شکل ۲- نمودارهای نسبت SiO_2 در برابر Al_2O_3 ، Al_2O_3 در برابر Fe_2O_3 ، Na_2O در برابر CaO و K_2O در برابر MgO در نمونه‌های شیشه محوطه ارزانفود. شباهت ترکیب شیمیایی در نمونه‌ها (به جز نمونه توده شیشه‌ای، AF-13) و به خصوص در چهار نمونه ظرف دوره ایلخانی به خوبی قابل مشاهده است.



است و به عنوان عنصر اصلی شناسایی شده است (جدول ۲) اما میزان روی در دیگر نمونه‌ها بسیار کم بوده (جدول ۳) و بر اساس ppm گزارش شده است.

حضور عناصر فرعی و کمیاب مختلف در ترکیب شیشه‌های باستانی می‌تواند دو دلیل اصلی داشته باشد [۲۹، ۳۰]:

- حضور این عناصر به میزان کم در منبع مورد استفاده برای تامین سیلیس (مانند ماسه)

- استفاده از این عناصر به عنوان رنگ‌زا (یا رنگ زدا) در ترکیب شیشه بصورت مستقیم یا غیرمستقیم

نکته جالب توجه وجود میزان بسیار کم کلیه عناصر در نمونه‌های ظرف آنالیز شده است. درحقیقت میزان عناصر فلزی ذکر شده تنها در برخی نمونه‌های الگو مقدار قابل توجهی را به خود اختصاص داده اند مانند آرسنیک در نمونه‌های AF-10 و AF-12، مس در نمونه‌های AF-08 و AF-11، کبالت در نمونه‌های AF-10 و AF-12 و قلع در AF-06، AF-09 و AF-11. میزان اندازه‌گیری شده عناصر کمیاب به خوبی نشان می‌دهد که ترکیب نمونه‌های ظرف بسیار با یکدیگر مشابه است در حالیکه در الگوهای شیشه‌ای ساسانی و ایلخانی تفاوت آشکاری هم در میزان عناصر اصلی و فرعی و هم در میزان عناصر کمیاب وجود دارد.

۳-۳- اجزاء رنگ‌ساز در ترکیب شیشه‌ها

بر اساس مشاهدات اولیه، رنگ اصلی شیشه در نمونه‌های ظرف دوره ایلخانی سبز روشن است در حالیکه در نمونه های الگو و توده شیشه‌ای رنگ سبز یا آبی (بنفش) مشاهده شده است. تنها در یک نمونه الگو (نمونه AF-12)، رنگ فیروزه‌ای مات مشاهده شده است. رنگ نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

در مجموع می‌توان گفت که سه گروه ظروف دوره ایلخانی، الگوهای دوره ایلخانی و الگوهای دوره ساسانی (برخلاف نمونه توده شیشه‌ای AF-13)، ترکیبی نسبتاً مشابه دارند و فناوری تولید و ساخت شیشه از نقطه نظر مواد اولیه در این نمونه‌ها نسبتاً مشابه است اگرچه برخی اجزاء احتمالاً به دلیل افزودن عمدی به ترکیب مواد اولیه، مقدار متفاوتی را در نمونه‌های مورد آزمایش نمایش می‌دهند. با این وجود تفاوت آشکاری در ترکیب نمونه‌های ظرف و الگو در شیشه‌های محوطه ارزانفود مشاهده نمی‌شود، این امر به خصوص در ظروف مورد آزمایش به شکل قابل توجهی مشاهده می‌شود.

۳-۲- عناصر فرعی و کمیاب

پیش از این، برخی عناصر فرعی بصورت اکسید در جدول ۲ ارائه شده‌اند. این اجزاء شامل Fe_2O_3 ، PbO ، P_2O_5 ، MnO ، TiO_2 و SrO ، BaO ، SO_3 هستند. برخی از این اکسیدها در بعضی از نمونه‌ها به عنوان جزء اصلی شناسایی شده‌اند مانند اکسید آهن و اکسید سرب (نمونه AF-13). حضور میزان قابل توجه سرب در ترکیب دو نمونه (AF-09 و AF-11) می‌تواند بیانگر تفاوت جزیی در فناوری تولید این دو نمونه و تولید آنها با استفاده از موادی متفاوت با دیگر نمونه‌ها باشد که در ادامه در مورد آن توضیح داده خواهد شد.

جدول ۳ عناصر کمیاب شناسایی شده در ترکیب نمونه‌ها با استفاده از روش ICP-MS را نشان می‌دهد. عناصری مانند آرسنیک، کبالت، مس، قلع و روی به میزان قابل توجهی در برخی نمونه‌ها شناسایی شده‌اند (بیش از ۱۰۰ ppm). دیگر عناصر شامل ۳۸ عنصر به میزان کمتر از ۱۰۰ ppm شناسایی شده‌اند. میزان روی در نمونه AF-13 قابل توجه



جدول ۳- میزان عناصر کمیاب در نمونه‌های آنالیز شده بر پایه ppm.

	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Cs	La	Ce	Pr
AF-01	4	-	0.8	15	35	6.8	25	75	41	3.7	8.62	7	3.1	41	1.8	1.1	1.3	0.1	0.6	4	12	0.23
AF-02	4	-	1	15	33	6.6	24	62	54	3.9	5.45	5	3.2	41	1.8	1.1	1.6	-	0.6	4	12	0.23
AF-03	4	-	1.2	15	36	6.9	21	58	45	3.5	1.76	3	3.1	43	2	1	1.7	-	0.6	4	13	0.19
AF-04	5	-	1.1	15	42	6.8	22	70	43	4	6.4	5	3.2	35	1.7	1	1.1	-	0.6	4	12	0.19
AF-06	14	0.8	-	16	21	9.2	10	296	81	22.6	14.44	15	5.1	108	4.4	1	4	0.5	1.4	8	19	-
AF-07	11	-	1	15	31	19.1	13	65	50	7.1	3.89	7	6.3	33	1.7	1	1.2	-	0.6	8	18	0.97
AF-08	23	-	1.6	21	29	16.5	15	668	144	20.4	6.3	11	5.2	32	2.9	1.4	4.8	0.1	1	6	16	0.55
AF-09	13	-	0.9	15	20	8.2	7	201	56	56.8	2.54	16	4.8	62	2.7	0.7	12.3	0.3	0.9	7	17	0.34
AF-10	23	-	0.5	12	30	557.5	15	61	55	390.2	1.68	3	2	19	2.3	0.8	1.3	1.2	0.6	3	9	-
AF-11	5	-	1.1	14	63	38.3	22	8365	168	36.6	-	7	3.7	57	1.3	-	11.5	0.1	0.6	5	14	0.4
AF-12	5	-	-	14	22	503.8	14	277	81	445.8	23.23	12	5.6	112	3.7	0.7	1.9	1.2	1	9	20	-
AF-13	45	2.1	6.6	129	56	25.9	20	246	-	84.2	9.2	71	20	90	4.2	20.5	3.3	0.7	4.2	23	42	3.75
	Nd	Sm	In	Sn	Sb	Te	Gd	Tb	Dy	Eu	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Tl	Bi	Th	U	
AF-01	1.9	0.42	-	11	0.6	0.64	0.87	0.17	0.73	-	0.51	0.16	-	-	0.62	0.3	-	-	-	1.25	0.5	
AF-02	2.1	0.4	-	14.3	0.6	1.01	0.89	0.17	0.77	-	0.52	0.15	-	0.1	0.74	0.29	-	-	-	1.35	0.5	
AF-03	1.8	0.37	-	10.7	0.5	0.68	0.87	0.17	0.76	-	0.53	0.16	-	0.1	0.56	0.42	-	-	-	1.33	0.65	
AF-04	2	0.35	-	10.6	0.6	1.41	0.85	0.17	0.72	-	0.53	0.15	-	0.1	0.55	0.36	-	-	-	1.3	0.6	
AF-06	1.1	-	7.83	3211.2	7.5	1.43	1.58	0.31	1.13	-	0.85	0.32	0.1	0.2	3.4	0.9	2.6	0.11	0.6	2.32	0.8	
AF-07	5.2	1.12	-	17.1	1.2	0.88	1.35	0.26	1.26	0.2	0.87	0.2	0.2	0.15	0.60	0.29	0	-	-	2.18	0.8	
AF-08	3.2	0.82	0.58	223.9	3.3	0.98	1.11	0.22	1.07	0.22	0.71	0.19	-	0.13	1.14	0.53	1.4	-	0.1	2.3	0.5	
AF-09	2.9	0.54	18.1	5248.5	10.3	1.42	1.24	0.24	0.99	-	0.71	0.21	-	0.14	1.57	0.49	1.7	0.27	3	2.22	0.7	
AF-10	-	0	-	76.2	2.8	0.87	0.73	0.14	0.56	-	0.38	0.16	-	-	0.93	0.43	-	-	-	0.85	0.37	
AF-11	2.5	0.41	34.65	9501.4	16	1.89	0.96	0.18	0.83	-	0.58	0.16	-	0.11	1.38	0.28	-	0.75	2.9	1.41	0.6	
AF-12	2.1	0.13	-	131.6	1.2	1.19	1.62	0.3	1.21	-	0.92	0.32	0.2	0.21	1.57	0.71	1.2	-	1	2.28	0.8	
AF-13	15.4	7.03	1.52	34.5	647.2	0.44	3.01	0.61	3.65	3.47	2.5	0.4	3.4	0.34	2.59	0.52	1.1	0.9	0.2	6.56	4.1	

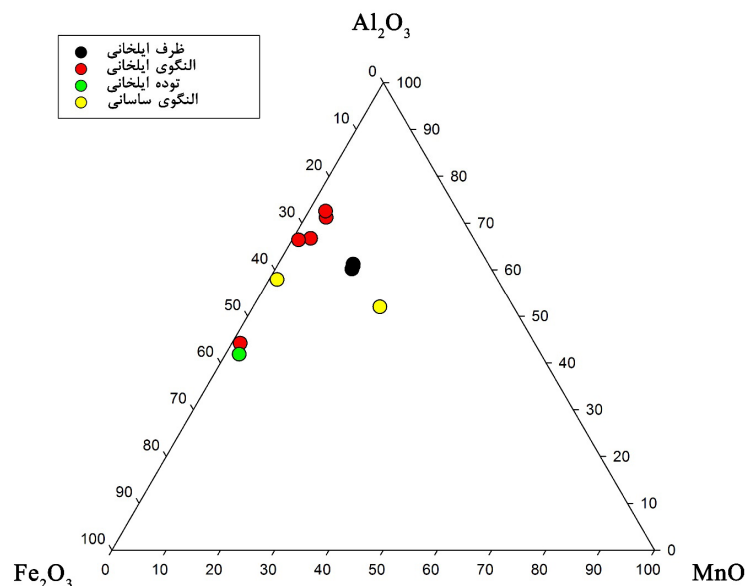


یک نمونه حدود ppm ۸۳۰۰ (۰/۸ درصد) شناسایی شده است. کروم نیز به میزان بسیار کم در کلیه نمونه‌ها شناسایی شده است (کمتر از ppm ۶۳).

شکل ۳ نمودار پراکندگی سه وجهی Fe_2O_3 ، MnO و Al_2O_3 را بر اساس مقادیر نرمال شده نمایش می‌دهد [۳۳]. با توجه به نمودار می‌توان دریافت که آهن نسبت به منگنز نقش مهم تری در ایجاد رنگ در شیشه‌های مورد مطالعه دارد و تنها در نمونه‌های ظرف و یک نمونه از الگوها مقدار منگنز تا حدی قابل توجه است که در هر صورت نشان دهنده نقش مهم این عنصر در ترکیب رنگ اشیاء نیست. نکته جالب توجه این است که برخی مواقع منگنز حتی در میزان قابل توجه به عنوان رنگ زدا در ترکیب شیشه‌های تاریخی عمل می‌کند [۳۵] که این می‌تواند بیانگر دلیل میزان قابل توجه منگنز در نمونه‌های ظرف با رنگ سبز روشن نسبت به نمونه‌های تیره‌تر (سبز و آبی) الگو باشد.

رنگ شیشه به شدت بستگی به حضور عناصر فلزی واسطه در ترکیب شیمیایی شیشه دارد. این عناصر می‌توانند موجب ایجاد رنگ‌های مختلف در شیشه‌های نیمه شفاف باستانی شوند (عناصری مانند کروم، منگنز، آهن، کبالت یا مس). البته عوامل دیگری مانند شرایط اتمسفر کوره، حضور اپک کننده‌های کریستالی (مانند اکسید قلع) و دمای استفاده شده برای تولید ماده اولیه شیشه و چرخه تغییرات آن نیز می‌تواند بر روی رنگ محصول نهایی تاثیر بگذارد [۲۵، ۳۱، ۳۲].

همانگونه که ذکر شد عناصر مختلف موجب ایجاد رنگ‌های متفاوت در شیشه می‌شوند، وجود میزان کم کبالت موجب تشکیل رنگ آبی تیره، کروم موجب ایجاد رنگ زرد و یا مس موجب ایجاد رنگ قرمز قهوه‌ای در شیشه می‌شود [۳۲]. میزان کبالت اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها بسیار کم بوده و تنها در دو نمونه حدود ppm ۵۰۰ شناسایی شده است. میزان مس نیز در نمونه‌های مختلف متغیر بوده و در



شکل ۳- نمودار سه‌وجهی Fe_2O_3 ، Al_2O_3 ، MnO بر اساس نتایج آنالیز نمونه‌های محوطه ارزانفود. نمودار به خوبی نشان می‌دهد که ماده رنگساز اصلی در ترکیب نمونه‌ها آهن است و تفاوت رنگ بین نمونه‌های ظرف و الگو به دلیل حضور میزان بالای MnO در ترکیب نیست.

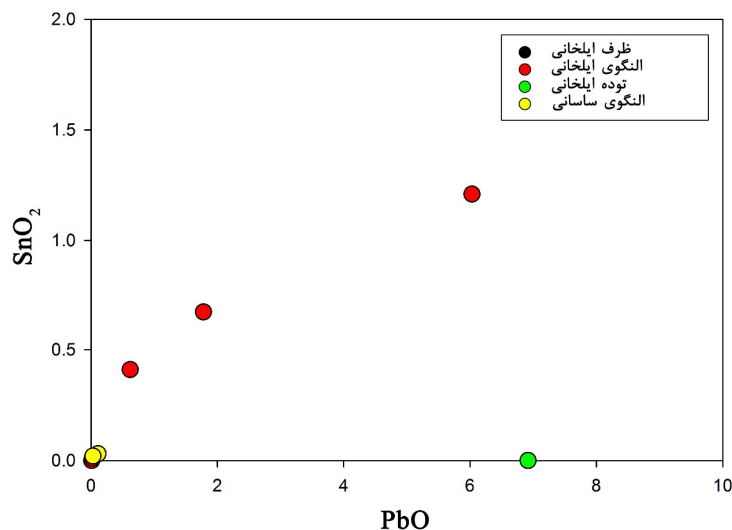
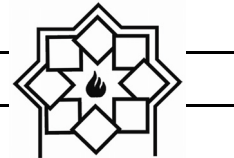


میزان برخی عناصر کمیاب در ترکیب نمونه‌ها می‌توانند جالب توجه باشند. نمونه AF-11 (النگوی فیروزه‌ای مات) میزان قابل توجهی از اکسید سرب را در خود دارد (۶/۰۳ درصد). از سوی دیگر، میزان قلع نیز در این نمونه بیش از ۹۰۰۰ ppm شناسایی شده است. نمونه AF-09 نیز حاوی میزان قابل توجه اکسید سرب و قلع است (۱/۷۸ درصد و ۵۲۴۸ ppm به ترتیب). حضور سرب در ترکیب اشیاء شیشه‌ای تاریخی ایران موضوعی نادر است و بیشتر اشیاء شیشه‌ای مطالعه شده متعلق به دوران تاریخی و اسلامی حاوی میزان بسیار کم سرب هستند. تنها در برخی موارد در شرق دور (همزمان با اشیاء آنالیز شده در این پژوهش) شاهد حضور میزان قابل توجه سرب در شیشه‌های رنگی مات (اپک) و شیشه‌های بدون رنگ هستیم [۱۴]. از سوی دیگر، ترکیبات قلع (مانند اکسید قلع) نیز به عنوان اپک کننده در ترکیب شیشه‌های تاریخی استفاده شده‌اند [۳۱].

شکل ۴ نمودار پراکندگی اکسید سرب در برابر اکسید قلع را در نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. نمودار به خوبی نشان می‌دهد که در نمونه‌های ظرف ایلخانی و النگوهای دوره ساسانی این دو اکسید نقش مشخصی در ترکیب نمونه‌ها ایفا نمی‌کنند اما در نمونه‌های النگوی ایلخانی (سه نمونه) میزان این دو عنصر قابل توجه بوده و رابطه مستقیم بین این دو جزء در ترکیب دیده می‌شود. نمونه توده شیشه‌ای (AF-13) نیز هیچ رابطه‌ای با دیگر نمونه‌ها ندارد. ترکیبات سرب و قلع به عنوان اپک کننده در ترکیب شیشه‌های باستانی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۵، ۳۱].

به‌طور کلی میزان اکسید منگنز کمتر از ۰/۶ درصد می‌تواند به دلیل حضور آن در ترکیب ماسه استفاده شده به عنوان ماده اصلی تولید شیشه باشد که بصورت ناخالصی در ترکیب شیشه مشاهده خواهد شد. بر این اساس تنها در یک نمونه النگو MnO بیش از این مقدار مشاهده شده است که ممکن است به دلیل افزودن عمدی آن جهت تولید رنگ به مذاب شیشه باشد [۳۳، ۳۴]. البته حضور میزان بیشتر آهن در ترکیب شیشه خود می‌تواند موجب ایجاد رنگ تیره (ظاهر سیاه) در شیشه گردد [۳۳]. با توجه به نسبت کمتر Fe_2O_3 در نمونه‌های ظرف در مقایسه با نمونه‌های النگو و توده شیشه‌ای، ظاهر تیره قابل مشاهده در این اشیاء می‌تواند به دلیل حضور آهن به میزان بیشتر از نمونه‌های ظرف باشد. در نهایت می‌توان گفت که ماده اصلی رنگ‌ساز در نمونه‌های مورد مطالعه آهن است اگرچه دستیابی به اطلاعات دقیق‌تر نیازمند تحلیل نتایج مطالعات میکروسکوپی در ادامه خواهد بود.

از سوی دیگر، همانگونه که ذکر شد میزان کبالت در دو نمونه AF-10 و AF-12 بیش از دیگر نمونه‌ها و بیش از ۵۰۰ ppm اندازه‌گیری شده است. حضور کبالت در ترکیب شیشه‌ها (حتی به میزان جزئی) می‌تواند موجب ایجاد رنگ آبی در شیشه شود. بر این اساس می‌توان وجود رنگ آبی در نمونه AF-12 را به دلیل حضور میزان کم کبالت (احتمالاً ترکیبات کبالت) در ساختار این نمونه دانست. با این وجود رنگ سبز نمونه AF-10 بیشتر تحت تاثیر وجود میزان نسبتاً بیشتر آهن در این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه حاوی میزان قابل توجه کبالت (AF-12) است.



شکل ۴- نمودار پراکندگی PbO در برابر SnO₂ در نمونه‌های آنالیز شده. رابطه میزان اکسید سرب و اکسید قلع در ۳ نمونه النگوی دوره ایلخانی به خوبی قابل مشاهده است که می‌تواند بیانگر استفاده از ترکیب سرب و قلع به عنوان اپک‌کننده در این نمونه‌ها باشد. با اینحال، احتمال استفاده از این ترکیبات به عنوان اپک‌کننده در دیگر نمونه‌ها دیده نمی‌شود.

۴-۳- مشاهدات میکروسکوپی

مطالعه مقطع عرضی نمونه‌ها با استفاده از FE-SEM نشان‌دهنده تفاوت در گروه‌های مختلف نمونه‌های شیشه تحت مطالعه از نقطه نظر ریزساختاری است. ریزساختار نمونه‌های ظروف ایلخانی (AF-01 تا AF-04) شامل ماتریس شیشه‌ای حاوی فازهای بسیار ریز روشن یا تیره (در مقایسه با زمینه خاکستری در تصاویر SEM-BSE) همراه با تعداد زیادی حفره‌های کشیده (حباب) در ساختار شیشه است (شکل ۵). آنالیز فازهای موجود در ماتریس شیشه‌ای این اشیاء در جدول ۴ ارائه شده است.

فاز A در نمونه AF-02 ترکیبی مشابه با زمینه شیشه‌ای دارد. از سوی دیگر نقطه B موجود در نمونه AF-03 به نظر می‌رسد که حفره‌ای است که با رزین پر شده است و دیواره اطراف آن به دلیل خوردگی تاحدی تغییر ماهیت داده است

ترکیباتی مانند آنتیموانات سرب ($Pb_2Sb_2O_7$) و اکسید قلع (SnO_2) و اکسید سرب-قلع ($Pb_2Sn_2O_7$) در کنار ترکیبات دیگر به عنوان اپک‌کننده در شیشه‌های باستانی مشاهده شده‌اند [۲۵، ۳۶، ۳۷]. با توجه به رابطه بین قلع و سرب در نمونه‌های النگوی ایلخانی، احتمالاً ترکیب‌های حاوی سرب و قلع (اکسید سرب-قلع) به عنوان اپک‌کننده در این نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. استفاده از اکسید قلع و استانات سرب (اکسید سرب-قلع) از قرون اولیه پس از میلاد به عنوان اپک‌کننده در تولید آثار شیشه‌ای مشاهده شده است [۳۸]. با توجه به میزان بسیار کم آنتی‌موان شناسایی شده در نمونه‌های اشیاء شیشه‌ای، احتمال استفاده از ترکیبات آنتیموانات مانند آنتیموانات کلسیم یا سرب بعید به نظر می‌رسد [۲۵، ۳۱]. با این وجود، شناسایی ماده اپک‌کننده استفاده شده در نمونه‌ها، پس از مطالعات میکروسکوپی به خوبی مشخص خواهد شد.

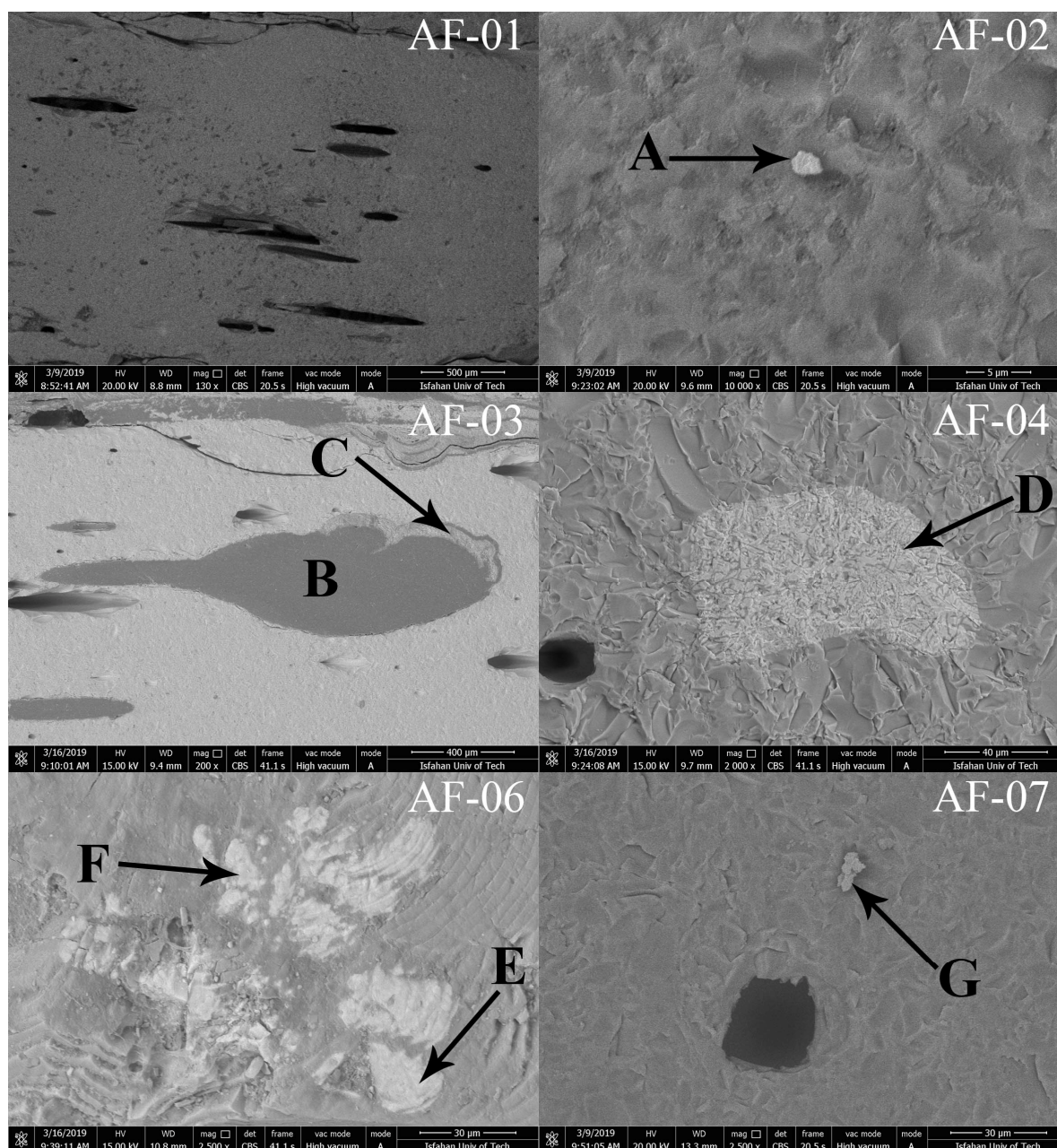
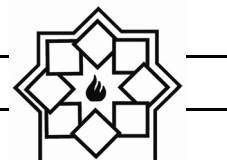


ریزساختار زمینه شیشه‌ای برخی نمونه‌ها متمرکز شده‌اند. از سوی دیگر، نمونه‌های الگو ریزساختارهای متفاوت‌تری را نمایش می‌دهند و حاوی فازهای نسبتاً متنوعی هستند. برای مثال فازهای روشن متعددی در ریزساختار نمونه‌های AF-06، AF-09 و AF-11 مشاهده می‌شود در حالی که ریزساختار نمونه‌های AF-07، AF-08، AF-10 و AF-12 شامل زمینه یکنواخت شیشه‌ای بدون حضور فازهای روشن قابل مشاهده در تصاویر SEM-BSE است (شکل ۵ و ۶). نتایج آنالیز فازهای روشن ذکر شده نشان می‌دهد که این فازها حاوی میزان قابل توجه سرب (آنالیزهای E و F در نمونه AF-06) و قلع (آنالیزهای H، J و K در نمونه‌های AF-09 و AF-11) هستند (جدول ۴).

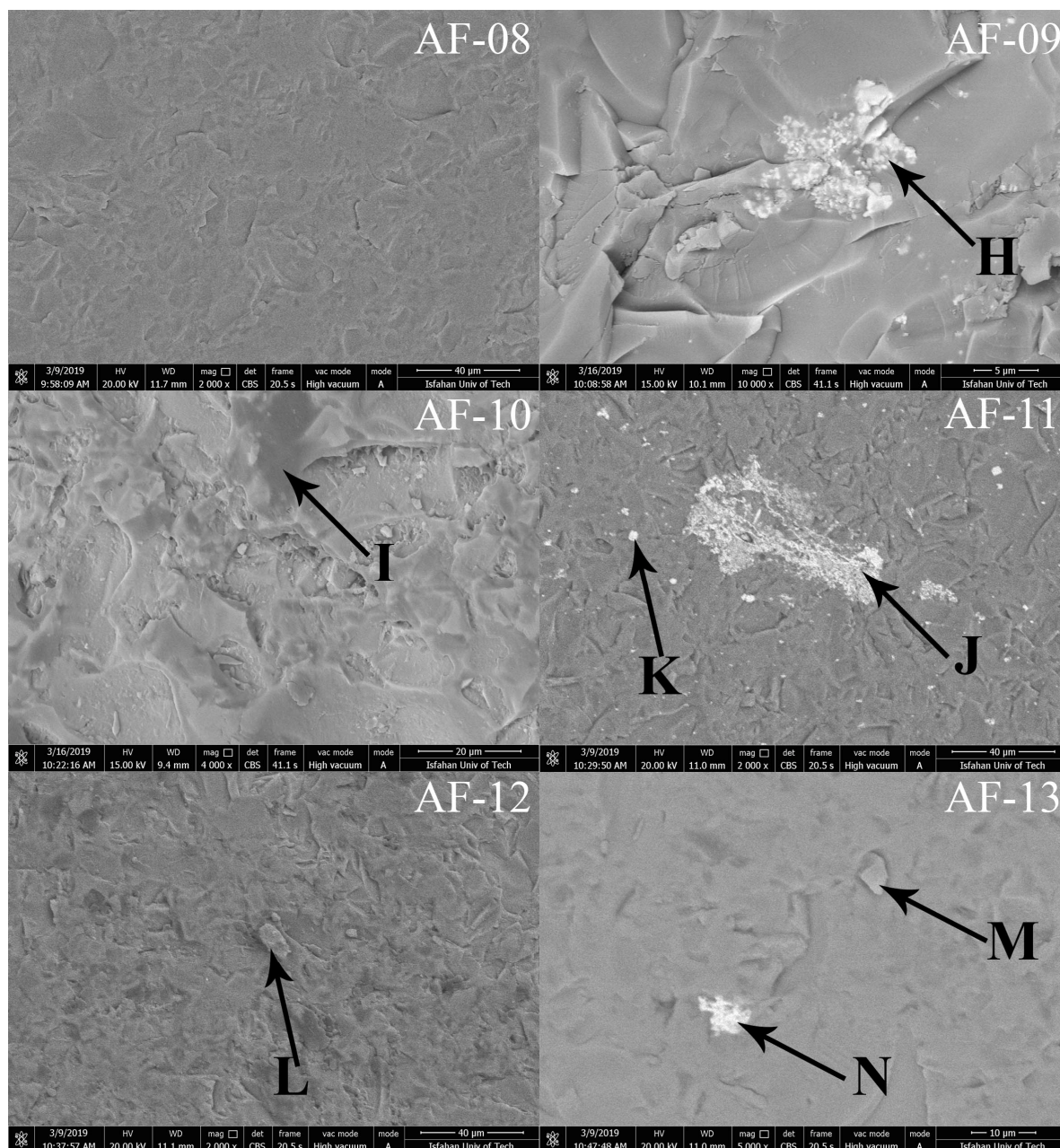
(آنالیز C). فاز روشن مشاهده شده در نمونه AF-04 نیز حاوی میزان بالای کروم است (آنالیز D). حضور فاز غنی از کروم در ترکیب این نمونه جالب توجه است زیرا میزان کروم در ترکیب کلیه نمونه‌ها بسیار کم (جدول ۳) است. حضور کروم می‌تواند به عنوان ناخالصی از کانی‌های سیلیکاتی موجود در ماسه استفاده شده جهت تولید شیشه به ترکیب شیشه وارد شده باشد [۳۱]. در مجموع ریزساختار نمونه‌های ظرف (AF-01 تا AF-04) تا حد زیادی مشابه بوده و می‌توان گفت که ساختاری نسبتاً یکنواخت دارند. فازهای حاوی عناصر رنگی بیشتر به نظر می‌رسد که تمرکز عناصر رنگ ساز در ساختار شیشه‌ای زمینه هستند که به صورت ذرات بلوری ریز در چند ناحیه بسیار کوچک در

جدول ۴- نتایج آنالیز SEM-EDS فازهای مشاهده شده در تصاویر SEM-BSE نمونه‌های شیشه برحسب درصد وزنی.

	C	O	Si	Na	Mg	Al	K	Ca	Mn	Fe	P	Pb	Sn	Co	Cr
A	-	34.12	41.18	11.36	2.75	2.11	2.36	6.12	-	-	-	-	-	-	-
B	67.79	23.95	8.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	28.84	35.80	30.00	-	-	2.68	-	2.68	-	-	-	-	-	-	-
D	6.98	17.56	6.47	2.03	5.17	-	-	-	-	3.45	-	-	-	0.01	58.32
E	-	25.69	25.53	-	-	4.46	-	8.12	17.87	-	-	18.33	-	-	-
F	-	22.83	22.64	-	-	3.92	-	7.81	22.70	-	-	20.09	-	-	-
G	-	35.73	26.51	9.68	3.00	5.44	2.90	7.77	-	2.08	6.90	-	-	-	-
H	-	-	2.79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97.21	-	-
I	47.17	10.07	26.90	7.14	1.11	0.98	1.99	4.65	-	-	-	-	-	-	-
J	3.89	8.11	2.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85.85	-	-
K	-	-	8.67	6.87	-	-	-	-	-	-	-	-	84.47	-	-
L	14.69	36.04	20.81	7.90	3.86	3.86	1.72	7.79	-	3.33	-	-	-	-	-
M	-	28.64	21.61	3.71	1.83	5.88	1.71	7.71	-	6.80	-	22.10	-	-	-
N	8.20	-	-	-	-	-	-	-	-	2.28	-	89.53	-	-	-



شکل ۵- تصاویر SEM-BSE از مقطع شش نمونه اشیاء شیشه‌ای مطالعه شده در این پژوهش، ریزساختار نمونه‌های ظروف شامل زمینه شیشه‌ای همراه با حفره‌های کشیده است که در برخی موارد با رزین مانت پر شده‌اند. فازهای روشن حاوی میزان بالای سرب و منگنز در ساختار نمونه AF-06 (النگوی شیشه‌ای) و فاز روشن غنی از کروم در ریزساختار نمونه AF-04 (بدنه ظرف) مشاهده می‌شوند.



شکل ۶- تصاویر SEM-BSE از مقطع صیقلی شش نمونه دیگر، شامل پنج الگوی شیشه‌ای و یک توده بی‌شکل شیشه‌ای. ریزساختار الگوها در برخی نمونه‌ها (AF-11 و AF-09) حاوی فازهای روشن غنی از سرب و غنی از قلع است. سه نمونه الگوی شیشه‌ای دیگر ریزساختاری مشابه و یکنواخت دارند (AF-10، AF-08 و AF-12). حضور فازهای غنی از سرب در توده بی‌شکل شیشه‌ای (AF-13) نیز قابل مشاهده است.

AF-11 و AF-09 قابل ملاحظه بوده و بیش از دیگر نمونه‌ها اندازه‌گیری شده است. همانگونه که پیش از این ذکر

بر اساس نتایج آنالیز ICP-MS نیز میزان سرب در نمونه‌های AF-11 و AF-09 و همچنین قلع در نمونه‌های AF-06،



بی‌شکل شیشه‌ای (نمونه AF-13)، دیگر نمونه‌ها همگی از شیشه سودا آهکی با میزان قابل توجه CaO و Na_2O ساخته شده‌اند. استفاده از این نوع شیشه‌ها و این ترکیب در بسیاری از شیشه‌های آنالیز شده متعلق به دوران تاریخی و اسلامی در ایران و نواحی اطراف ایران (مانند عراق امروزی) مشاهده شده است. در حقیقت، به نظر می‌رسد که فناوری اصلی تولید شیشه در ناحیه فرهنگی ایران باستان در دوران تاریخی و اسلامی بیشتر شامل تولید شیشه‌های سودا-آهکی بوده است. از سوی دیگر، بر اساس ترکیب شیمیایی و همچنین رنگ ظاهری نمونه‌ها، آهن و منگنز به عنوان ماده رنگ‌ساز در نمونه‌های محوطه ارزانفود استفاده شده‌اند. ریزساختار نمونه‌های محوطه ارزانفود را می‌توان به دو گروه کلی تقسیم بندی نمود:

- نمونه‌هایی که ریزساختار تقریباً همگن همراه با حفره‌های (حباب‌های) متعدد دارند.
- نمونه‌هایی که حاوی فازهای متعدد و بسیار ریز قلع و سرب هستند.

حضور ترکیبات قلع و سرب در ریزساختار شیشه‌ها را می‌توان به دلیل استفاده از آنها به عنوان اپک کننده در ترکیب شیشه دانست. در مجموع می‌توان بیان نمود که فناوری تولید شیشه‌های محوطه ارزانفود یک فناوری معمول در تولید شیشه در دوران استفاده و زندگی در این محوطه زیرزمینی بوده است که تاحدی نشان دهنده بخشی از فن شیشه‌سازی در دوران تاریخی و بیشتر در دوران ایلخانی است. با توجه به تعداد محدود نمونه‌های آنالیز شده، نیاز به توسعه مطالعات آزمایشگاهی در خصوص فناوری تولید شیشه در دوان تاریخی و نیز دوران اسلامی در ایران ضروری به نظر می‌رسد.

شد، میزان بالای این عناصر می‌تواند به دلیل استفاده از ترکیبات قلع و سرب به عنوان اپک کننده در تولید این اشیاء باشد [۳۶]. ریزساختار دیگر نمونه‌های النگو حاوی فازهای خاصی نیست و بیشتر شاهد یک ساختار یکنواخت همراه با حفره‌های خالی یا پر شده با رزین هستیم (مانند آنالیز I در نمونه AF-10). حضور میزان بالای منگنز در کنار سرب در ترکیب فازهای روشن موجود در نمونه AF-06 نیز جالب توجه است. حضور منگنز می‌تواند موجب ایجاد رنگ بنفش در شیشه شود همانگونه که در این نمونه و همچنین شیء AF-08 قابل مشاهده است. البته میزان بسیار کم این عنصر نیز موجب ایجاد رنگ بنفش در شیشه می‌شود [۳۹]. همانگونه که پیش از این ذکر شد، ماهیت ظاهری و ترکیب شیمیایی نمونه AF-13 متفاوت با دیگر نمونه‌های آنالیز شده است. ریزساختار این نمونه نیز حاوی فازهای غنی از سرب است (آنالیزهای M و N). این موضوع با میزان قابل توجه سرب اندازه‌گیری شده در ترکیب شیمیایی این نمونه مطابقت دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش مطالعات آزمایشگاهی به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی و ویژگی‌های ریزساختاری تعدادی از اشیاء شیشه‌ای مکشوفه از محوطه ارزانفود استان همدان انجام شد. این اشیاء شامل چهار قطعه ظرف شکسته شیشه‌ای، هفت قطعه شکسته حلقه یا النگوی شیشه‌ای و یک توده بی‌شکل بود. بر اساس شواهد باستان شناسی، دو مورد از اشیاء مطالعه شده احتمالاً متعلق به دوره تاریخی (اشکانی-ساسانی) و ده مورد دیگر متعلق به دوان اسلامی (ایلخانی) هستند. نتایج آنالیز شیمیایی نمونه‌ها نشان داد که به غیر از توده



[۳] س. ج. سیمپسون، "بررسی کلی شیشه‌های ساسانی"، مترجم: قاسمی، پ.، شیراز، سیوند، ۱۳۹۴.

[4] S. J. Simpson, "Sasanian Glassware from Mesopotamia, Gilan, and the Caucasus", *Journal of Glass Studies*, Vol. 57, pp. 77-96, 2015.

[5] R. H. Brill, "Chemical analyses of early glasses", Vols. I and II, Corning Museum of Glass, New York, 1999.

[6] C. P. Stapleton, *Glass and Glaze Analysis and Technology from Hasanlu, Period IVB*, in "Peoples and Crafts in Period IVB at Hasanlu, Iran", M. de Schauensee (Ed.), Published by: University of Pennsylvania Museum of Archaeology and Anthropology, University of Pennsylvania Press, pp. 87-102, 2011.

[7] M. Gaudio, M. Gulmini, K. Latruwe, F. Vanhaecke, P. Degryse, "Sasanian glass from Veh Ardasir investigated by strontium and neodymium isotopic analysis", *Journal of Archaeological Science*, Vol. 40, 4264-4270, 2013.

[8] M. Gulmini, M. Pace, G. Ivaldi, M. M. Negro Ponzi, P. Mirti, "Morphological and chemical characterization of weathering products on buried Sasanian glass from

همچنین شناخت بهتر فناوری تولید شیشه در ایران باستان نیازمند استفاده از روش‌های آزمایشگاهی متنوع در کنار روش‌های استفاده شده در این مطالعه به منظور شناخت منابع استفاده شده جهت تولید اشیاء شیشه‌ای باستانی در دوره‌های مختلف و رابطه بین محوطه‌ها و نواحی مختلف ایران در زمینه فناوری و تجارت شیشه در دنیای باستان است. از سوی دیگر با توجه به وجود شواهد فناوری آذرین و همچنین وجود منابع طبیعی حاوی مواد خام مورد نیاز جهت تولید شیشه در مجاورت این محوطه و مجموعه، امکان توسعه مطالعات آزمایشگاهی بر روی مواد اولیه و شیوه تولید آثار شیشه‌ای و دیگر مواد معدنی غیرفلزی در آینده وجود دارد.

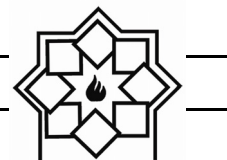
۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از آقایان دکتر امیرحسین کریمی و دکتر محمودرضا ثقفی از دانشگاه هنر اصفهان، آقای دکتر یعقوب محمدی‌فر از دانشگاه بوعلی سینا و آقای دکتر مسعود باقرزاده کثیری از دانشگاه هنر اسلامی تبریز جهت ارائه راهکارها و پیشنهادات سپاسگزاری نمایند. این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی شماره ۹۵۶/۴ است که تحت حمایت معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه هنر اصفهان انجام شده است.

مراجع

[1] R. Ghirshman, "Tchoga Zanbil (Dur-Untash) I. La ziggurat", MDAFI 39, Paris, 1966.

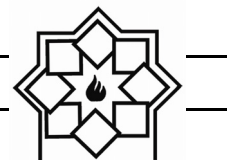
[۲] م. ر. نعمتی، ع. صدرایی، "بررسی شیوه‌های تدفین دوره اشکانی در گورستان ولیبران دماوند"، مطالعات باستان‌شناسی، شماره ۲، ۱۰۳-۱۲۱، ۱۳۹۱.



- geochemical perspective, In "Geomaterials in Cultural Heritage", Maggetti, M. and Messiga, B. (Eds.) Geological Society, London, Special Publications, Vol. 257, pp. 201-216, 2006.
- [15] J. Henderson, S. D. McLoughlin, D. S. McPhail, Radical changes in Islamic glass technology: evidence for conservatism and experimentation with new glass recipes from Early and Middle Islamic Raqqa, Syria, *Archaeometry*, Vol. 46, pp. 439-468, 2004.
- [۱۶] ع. خاکسار، "فصل اول پژوهش‌های باستان‌شناختی در مجموعه معماری دست‌کند زیرزمینی ارزانفود همدان"، آرشیو اداره کل میراث فرهنگی استان همدان، ۱۳۸۹ (منتشر نشده).
- [۱۷] ع. خاکسار، "دومین فصل از پژوهش‌های باستان‌شناختی مجموعه دست‌کند زیرزمینی ارزانفود"، آرشیو اداره کل میراث فرهنگی استان همدان، ۱۳۹۰ (منتشر نشده).
- [۱۸] ع. خاکسار، "سومین فصل از پژوهش‌های باستان‌شناختی مجموعه دست‌کند زیرزمینی ارزانفود"، آرشیو اداره کل میراث فرهنگی استان همدان، ۱۳۹۱ (منتشر نشده).
- [۱۹] ع. خاکسار، "چهارمین فصل از پژوهش‌های باستان‌شناختی مجموعه دست‌کند زیرزمینی ارزانفود"، آرشیو اداره کل میراث فرهنگی استان central Iraq", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 355, 1613-1621, 2009.
- [9] P. Mirti, M. Pace, M. Malandrino, M.M. Negro Ponzi, "Sasanian glass from Veh Ardashir: new evidences by ICP-MS analysis", *Journal of Archaeological Science*, Vol. 36, 1061-1069, 2009.
- [10] P. Mirti, M. Pace, M. M. Negro Ponzi, M. Aceto, "ICP-MS Analysis of Glass Fragments of Parthian and Sasanian Epoch from Seleucia and Veh Ardašīr (Central Iraq)", *Archaeometry*, Vol. 50, 429-450, 2008.
- [11] R. H. Brill, C. P. Stapleton, "Chemical analyses of early glasses", Vol. III, Corning Museum of Glass, New York, 2012.
- [12] R. H. Brill, "Chemical Analyses of Some Sasanian Glasses from Iraq, in "Sasanian and Post-Sasanian Glass in the Corning Museum of Glass", by D. Whitehouse, Corning Museum of Glass, Corning, New York, 2005.
- [13] E. V., Sayre, R. W. Smith, "Compositional Categories of Ancient Glass", *Science*, Vol. 133, pp. 1824-1826, 1961.
- [14] I. Freestone, Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a



- همدان، ۱۳۹۳ (منتشر نشده).
- [20] ا. همتی از ندریانی، ع. خاکسار، "نگاهی به پژوهش‌های باستان‌شناختی مجموعه معماری دست‌کند زیرزمینی ارزانفود همدان"، همایش بین‌المللی باستان‌شناسان جوان، به کوشش حسین عزیزی خرائقی، رضا ناصری و مرتضی خانی‌پور، ۴۸۹-۵۰۰، ۱۳۹۲.
- [21] M. Pollard, C. Batt, B. Stern, S. M. M. Young, "Analytical Chemistry in Archaeology", Cambridge University Press, New York, 2006.
- [22] P. J. Potts, "A Handbook of Silicate Rock Analysis", Springer, New York, 1987.
- [23] S. Cagno, L. Favaretto, M. Mendera, A. Izmer, F. Vanhaecke, K. Janssens, "Evidence of early medieval soda ash glass in the archaeological site of San Genesio (Tuscany)", Journal of Archaeological Science, Vol. 39, pp. 1540-1552, 2012.
- [24] B. Gratuze, Provenance Analysis of Glass Artefacts, in "Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass", Janssens, K. H. A. (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, pp. 311-344, 2013.
- [25] J. Henderson, "Ancient Glass: An Interdisciplinary Exploration", Cambridge University Press, Cambridge, 2013.
- [26] J. Henderson, "Medieval and post-medieval glass finewares from Lincoln: An investigation of the relationships between technology, chemical compositions, typology and value", The Archaeological Journal, Vol. 162, pp. 256-322, 2006.
- [27] M. Verità, Venetian Soda Glass, in "Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass", Janssens, K. H. A. (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, pp. 515-536, 2013.
- [28] K. Janssens, Electron Microscopy, in Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass, Janssens, K. H. A. (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, pp. 130-154, 2013.
- [29] A. Blomme, P. Degryse, E. Dotsika, D. Ignatiadou, A. Longinelli, A. Silvestri, "Provenance of polychrome and colourless 8th-4th century BC glass from Pieria, Greece: A chemical and isotopic approach", Journal of Archaeological Science, Vol. 78, 134-146, 2017.
- [30] D. Brems, P. Degryse, Trace Element Analysis in Provenancing Roman Glass-



- silicate glass melts”, *Glass Science and Technology*, Vol. 69, pp. 269-277, 1996.
- [36] C. Moretti, S. Hreglich, "Raw Materials, Recipes and Procedures Used for Glass Making, in “Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass”, Janssens, K. H. A. (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, pp. 23-47, 2013.
- [37] C. N. Duckworth, J. Henderson, F. J. M. Rutten, K. Nikita, “Opacifiers in Late Bronze Age glasses: the use of ToF-SIMS to identify raw ingredients and production techniques”, *Journal of Archaeological Science*, Vol. 39, pp. 2143-2152, 2012.
- [38] M. Tite, T. Pradell, A. Shortland, “Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the Late Iron Age onwards: A reassessment”, *Archaeometry*, Vol. 50, pp. 67-84, 2008.
- [39] I. Biron, M-H. Chopinet, 2013, Colouring, Decolouring and Opacifying of Glass, in “Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass”, Janssens, K. H. A. (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, pp. 49-65, 2013.
- Making, *Archaeometry*, Vol. 56 pp. 116-136, 2013.
- [31] J. Henderson, “The Science and Archaeology of Materials: An Investigation of Inorganic Materials”, Routledge, London, 2000.
- [32] A. M. Pollard, C. Heron, “Archaeological Chemistry”, Second Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008.
- [33] S. Cagno, P. Cosyns, K. Nys, K. Janssens, Black-Appearing Roman Glass, in “Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass”, Janssens, K. H. A. (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, Vol., pp. 369-385, 2013.
- [34] V. Van der Linden, P. Cosyns, O. Schalm, S. Cagno, K. Nys, K. Janssens, A. Nowak, B. Wagner, E. Bulska, “Deeply coloured and black glass in the northern provinces of the Roman empire: Differences and similarities in chemical composition before and after AD 150”, *Archaeometry*, Vol. 51, pp. 822-844, 2009.
- [35] H. D. Schreiber, L. J. Peters, J. W. Beckman, C. W. Schreiber, “Redox chemistry of iron-manganese and iron-chromium interactions in soda lime

سینترینگ بدنه 8YSZ به روش فلاش سینترینگ و بررسی اثر پارامترهای فرایندی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حامد محبی^۱، سید محمد میر کاظمی^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران / کارشناس پژوهشی گروه انرژی‌های تجدیدپذیر پژوهشگاه نیرو
^۲ دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه علم و صنعت ایران

* mirkazemi@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ دی ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۱ تیر ۱۳۹۸

چکیده:

در این پژوهش فرایند فلاش سینترینگ به عنوان روشی نوین به منظور سینترینگ مواد سرامیکی، مورد مطالعه قرار گرفته است و تاثیر پارامترهای فرایند مانند جریان فلاش، زمان ماندگاری تحت فلاش و نوع خمیر اتصال بر خواص بدنه‌های زیرکونیایی پایدار شده با ۸ درصد مولی ایتریا (8YSZ) بررسی شده است. نتایج نشان داد که بر خلاف روش‌های مرسوم سینترینگ، با استفاده از فرایند فلاش سینترینگ در دماهای به مراتب کمتر و زمان‌های به مراتب کوتاه‌تر می‌توان به نمونه سینتر شده دست یافت. با استفاده از شدت میدان الکتریکی مستقیم 100V/cm و جریان فلاش 160mA/mm^2 در دمای 1450°C و زمان ۳۰ ثانیه می‌توان به نمونه‌ای با چگالی بیش از ۹۵ درصد چگالی تئوری دست یافت. دستیابی به نمونه مشابه با استفاده از کوره الکتریکی و روش‌های معمول، مستلزم سینترینگ در دمای 1450°C به مدت زمان ۴ ساعت می‌باشد. همچنین بررسی چگالی نمونه‌ها نشان داد که دما و چگالی جریان فلاش تاثیر مستقیم بر چگالی نمونه‌ها دارند. همچنین نوع خمیر اتصال نیز بر دانسته نهایی نمونه موثر است و این تاثیر در چگالی جریان‌های کمتر قابل توجه‌تر است.

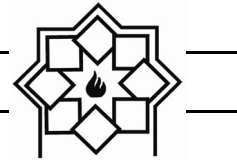
کلید واژه:

زیرکونیایی پایدار شده با ۸ درصد مولی ایتریا؛ (8YSZ)؛ زینترینگ؛ شدت میدان الکتریکی؛ شدت جریان؛ خمیر اتصال؛ پیل سوختی؛ الکترولیت جامد.

۱- مقدمه

عموماً یک بدنه سرامیکی از طریق شکل دهی بدنه خام و پخت آن در دمای بالا تهیه می‌شود. پخت بدنه‌های سرامیکی در دمای بالا که از آن به عنوان سینترینگ یاد می‌شود مهمترین مرحله در ایجاد تراکم بدنه سرامیکی و

ایجاد بدنه یکپارچه است. از آنجا که فرایند سینترینگ خصوصاً در مورد سرامیک‌های مهندسی در دماهای بسیار بالا (بیش از 1400°C درجه سلسیوس) انجام می‌شود لذا علاوه بر مصرف بالای انرژی موجب استهلاک بالای تجهیزات خواهد شد [۱]. طی برآوردهای انجام شده توسط کمیسیون انرژی اروپا برای تولید هر کیلوگرم بدنه سرامیکی به چند



مگاژول انرژی نیاز است که قسمت عمده آن مربوط به سینترینگ بدنه‌های سرامیکی است [۲]. یکی از چالش‌های اساسی در قرن حاضر دستیابی به روش‌های فراوری دوستدار محیط زیست است به گونه‌ای که کمترین سهم را در مصرف انرژی و گرمایش جهانی داشته باشند. علاوه بر جنبه‌های انرژی و زیست محیطی، چالش‌های موجود در روش‌های مرسوم سینترینگ مواد نظیر نیاز به دمای بسیار بالا برای سینترینگ برخی مواد، واکنش‌ها و استحاله‌های فازی ناخواسته ناشی از دما و زمان زیاد سینترینگ، تغییر ترکیب ماده به دلیل فراریت برخی اجزا و ... باعث شده است تا توجه به سمت روش‌های نوین سینترینگ که توانایی متراکم سازی مواد در زمان و دمای کمتر را دارند جلب شود. از جمله روش‌های نوین سینترینگ که در حال حاضر مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توان به سینترینگ پلاسمای جرقه‌ای (SPS) [۳]، مایکروویو سینترینگ [۴]، سینترینگ مقاومتی [۵] و ... اشاره کرد.

فرایند فلاش سینترینگ روشی جدید برای سینترینگ مواد است که در سال ۲۰۱۰ توسط راج و همکاران [۶] در دانشگاه کلرادو معرفی شده است. فلاش سینترینگ متعلق به کلاس گسترده روش‌های سینترینگ به کمک میدان الکتریکی است. در این روش یک میدان الکتریکی مستقیماً به بدنه سرامیکی اعمال می‌شود که تحت این میدان، جریان الکتریکی از بدنه عبور خواهد کرد. در ترکیب مناسبی از دما و میدان الکتریکی ماده در زمانی بسیار کوتاه در حد چند ثانیه تا چند دقیقه متراکم خواهد شد. در مقایسه با روش‌های مرسوم سینترینگ و حتی روش‌های جدید سینترینگ تحت میدان مانند SPS و سینترینگ به کمک مایکروویو، فلاش

سینترینگ در دماها و زمان‌های بسیار کمتری انجام می‌گیرد و انرژی مصرفی برای سینترینگ را شدیداً کاهش می‌دهد. تا کنون گروه‌های مختلفی اقدام به مطالعه فرایند فلاش سینترینگ بر روی مواد مختلف از قبیل هادی‌های یونی [۶]، هادی‌های پروتونی [۷]، اکسیدهای هادی الکترون [۸]، سرامیک‌های سنتی [۹] و نیمه هادی‌های کووالانت [۱۰] نموده‌اند. اکثر تحقیقاتی که تا به امروز انجام گرفته است در حوزه‌های زیر انجام شده است:

۱- گسترش حوزه مواد به منظور شناسایی کاربردهای ممکن

۲- اندازه‌گیری‌های دقیق شرایطی که تحت آن فلاش سینترینگ رخ می‌دهد به منظور جمع‌آوری شواهدی برای مکانیزم‌های دخیل.

۳- تغییر در چیدمان آزمایش برای بررسی دیگر رژیم‌هایی که در آنها استفاده از جریان الکتریکی در سرامیک‌ها می‌تواند مفید باشد.

تا کنون تحقیقات کمی در مورد ریزساختار و خواص سرامیک‌های سینتر شده با این روش گزارش شده است. از آنجا که بدنه‌های زیرکونیایی خصوصاً 8YSZ به عنوان الکترولیت جامد در پیل‌های سوختی اکسید جامد، الکترولایزرهای اکسید جامد و سنسورهای اکسیژن کاربرد دارند و در همه این کاربردها چگالی بالای بدنه از اهمیت بسیاری برخوردار است لذا در پژوهش حاضر سینترینگ بدنه‌های زیرکونیایی تحت شرایط مختلف با استفاده از فرایند فلاش سینترینگ مورد مطالعه قرار گرفته است و تاثیر پارامترهای مختلف فرایند بر خصوصیات نمونه حاصل بررسی شده است.



۲- فعالیت‌های تجربی

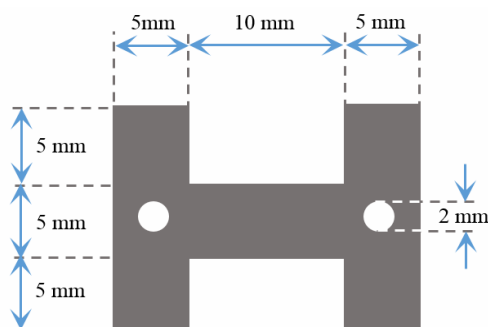
به منظور ساخت بدنه‌های خام از روش ریخته‌گری نواری استفاده شد. ترکیب دوغاب به کار رفته برای ریخته‌گری نواری در جدول ۱ نشان داده شده است. پس از اختلاط مواد تشکیل دهنده دوغاب توسط بالمیل، دوغاب حاصل با استفاده از دستگاه ریخته‌گری نواری طراحی و ساخته شده در آزمایشگاه به نوارهایی با ضخامت ۵۰۰ میکرومتر تبدیل شدند.

نمونه‌های استخوان سگی مطابق شکل ۱ از این نوارها بریده و پس از فرایند بایندر زدایی (مطابق چرخه دمایی نشان داده شده در شکل ۲) تحت فرایند فلاش سینترینگ قرار گرفتند. شمای پیکربندی مورد استفاده برای انجام فرایند فلاش سینترینگ در شکل ۳ نشان داده شده است. از منبع تغذیه (پایا پژوهش پارس -EPS universal) با توان ۵۰۰ وات برای تامین ولتاژ و جریان

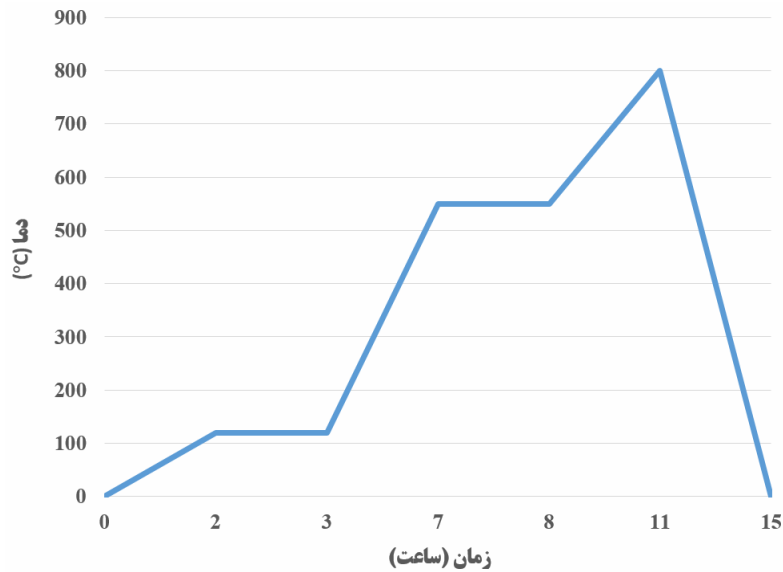
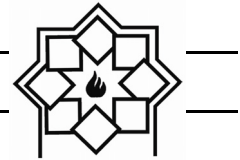
مورد نیاز استفاده شد. پس از اتصال سیم‌های پلاتین به نمونه و اعمال خمیر اتصال، نمونه‌ها داخل کوره تیوبی قرار گرفتند و با نرخ ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه حرارت داده شدند تا به دمایی مورد نظر برسند. نمونه‌ها به مدت نیم ساعت در دمایی مورد نظر نگه داشته شده و سپس ولتاژ اولیه توسط منبع تغذیه به نمونه اعمال گردید. با شروع فرایند فلاش سینترینگ نمونه‌ها ۳۰ ثانیه تحت شرایط فلاش نگه داشته شده و سپس جریان نمونه قطع گردید. در حین انجام فرایند از یک دوربین CCD برای بررسی فرایند استفاده شد. نمونه‌ها تحت شرایط مختلف جریان، دما و خمیر اتصال مورد بررسی قرار گرفتند. چگالی نمونه‌های حاصل با استفاده از روش ارشمیدس و ریزساختار نمونه‌های حاصل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN-VEGAII) مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱- مواد اولیه به کار رفته به منظور ساخت دوغاب ریخته‌گری نواری

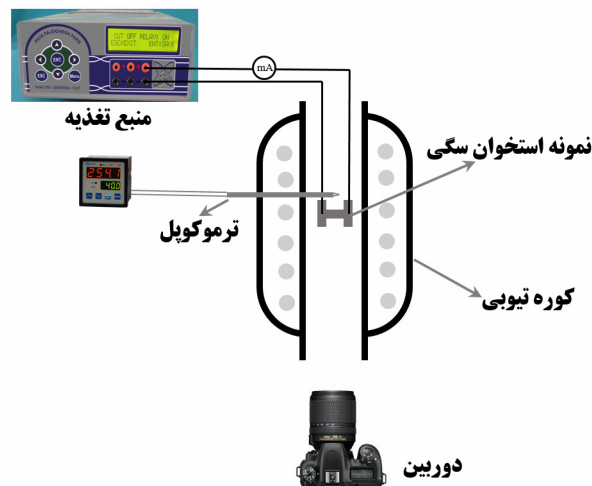
نام ماده	نقش ماده در دوغاب	شرکت سازنده ماده	درصد وزنی
8YSZ	ماده جامد	Tosoh	۵۱
Ethanol	حلال	Merck	۲۱
Toluen	حلال	Merck	۱۷
Terpineol	پراکنده ساز	Merck	۱
BBP	پلاستی‌سایزر	Sigma Aldrich	۵
PVB	چسب	Sigma Aldrich	۵



شکل ۱- هندسه نمونه استخوان سگی مورد استفاده



شکل ۲- چرخه دمایی بایندر زدایی



شکل ۳- شمایی از پیکر بندی مورد استفاده برای فرایند فلاش سینترینگ

با اتصال نمونه به منبع تغذیه مشاهده شد که جریان عبوری از نمونه شروع به افزایش کرده و بعد از چند ثانیه به حداکثر مقدار خود می‌رسد که به صورت ساطع شدن نوری بسیار درخشان در نمونه خود را نشان می‌دهد (شکل ۴). در این حالت نمونه سینتر شده و کاهش اندازه در ابعاد نمونه به وضوح قابل مشاهده است (شکل ۵).

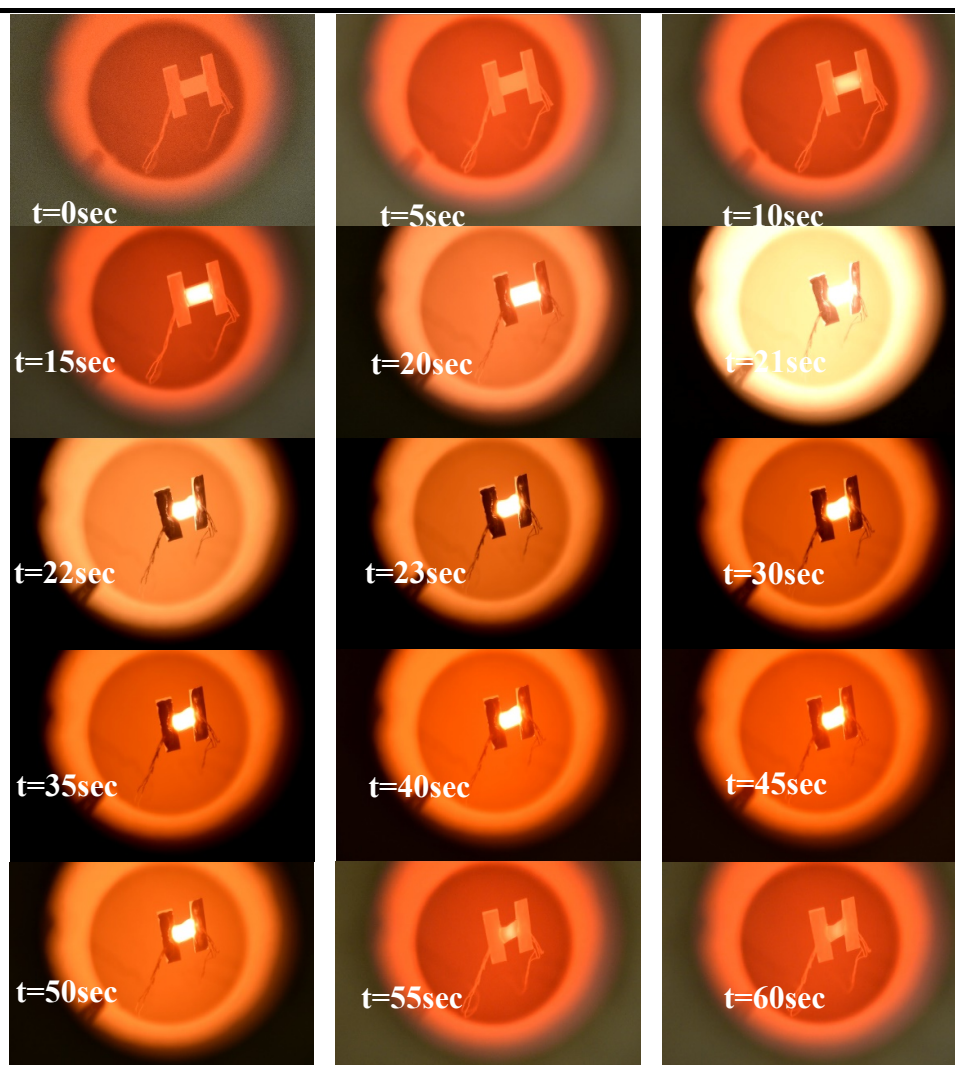
۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی تاثیر متغیرهای فرایند فلاش سینترینگ بر خواص نمونه 8YSZ، نمونه‌ها در دماهای مختلف و جریانهای مختلف با استفاده از خمیر اتصال پلاتین و LSM تحت فرایند فلاش سینترینگ قرار گرفتند. در جدول ۲ شرایط به کار رفته برای فلاش سینترینگ هر نمونه نشان داده شده است.

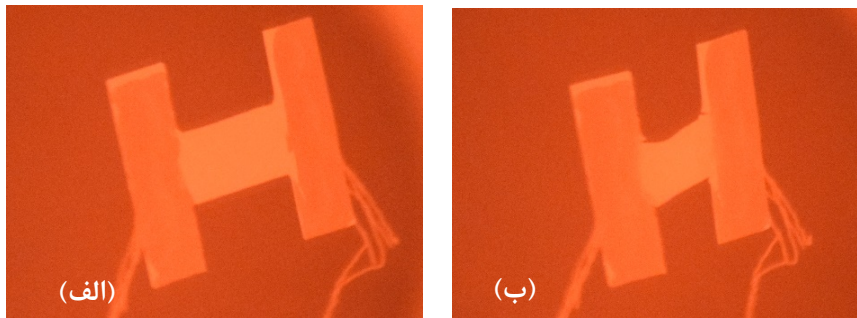
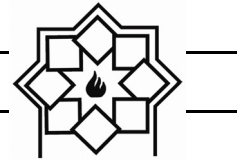


جدول ۲- شرایط به کار رفته برای فلاش سینترینگ نمونه‌های مختلف

نام نمونه	شدت میدان الکتریکی اولیه (V/cm)	دما (°C)	چگالی جریان فلاش (mA/mm ²)	نوع خمیر اتصال
100V-150mA-800	۱۰۰	۸۰۰	۶۰	Pt
100V-400mA-800	۱۰۰	۸۰۰	۱۶۰	Pt
100V-275mA-800	۱۰۰	۸۰۰	۱۱۰	Pt
100V-275mA-900	۱۰۰	۹۰۰	۱۱۰	Pt
100V-275mA-700	۱۰۰	۷۰۰	۱۱۰	Pt
100V-275mA-800-LSM	۱۰۰	۸۰۰	۱۱۰	LSM
100V-400mA-800-LSM	۱۰۰	۸۰۰	۱۶۰	LSM



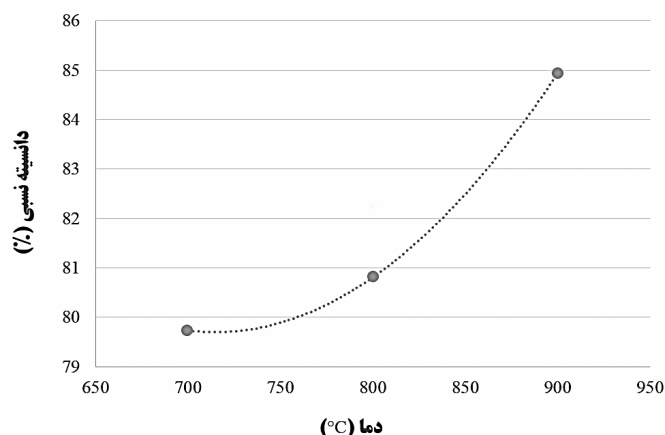
شکل ۴- تصاویر نمونه تحت فرایند فلاش سینترینگ؛ ثانیه ۵ ولتاژ به نمونه اعمال شده است، ثانیه ۲۰ پدیده فلاش آغاز شده است، از ثانیه ۵۰ جریان قطع شده است.



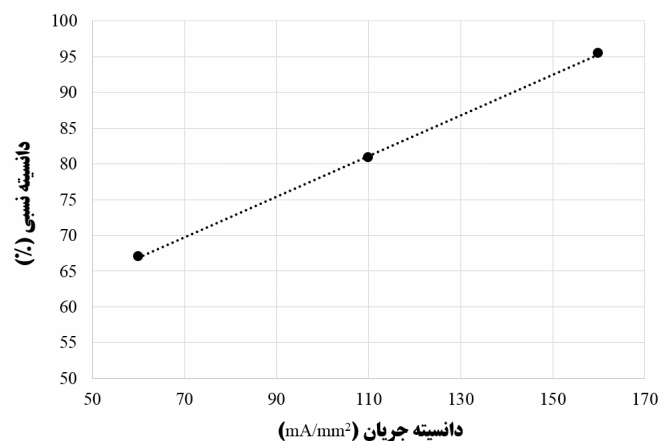
شکل ۵- نمونه الف) قبل و ب) بعد از فرایند فلاش سینترینگ

زیرکونیا باعث می‌شود تا واکنش احیای اکسیژن به دلیل محدود شدن مکان‌های فعال کاهش یابد [۱۱]. در چگالی جریان‌های بالا به دلیل انتقال یون‌های اکسیژن مکان‌های فعال مجدد در دسترس قرار می‌گیرند در حالیکه در چگالی جریان‌های پایین این امر با نرخ بسیار کمتری رخ می‌دهد. اما در مورد LSM به دلیل ماهیت هدایت مخلوط، واکنش در تمام حجم LSM قابلیت انجام دارد لذا محدودیت مکان‌های فعال کمتری وجود دارد. افزایش نرخ واکنش احیای اکسیژن به افزایش جریان عبور کننده از نمونه منجر می‌شود لذا در چگالی جریان‌های کمتر که نرخ احیای اکسیژن بر روی پلاتین کمتر است اختلاف چگالی نمونه‌های با خمیر اتصال پلاتین و LSM، بیشتر است. بررسی ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از SEM نیز نشان داد که علی‌رغم دمای پایین و زمان کوتاه فرایند فلاش سینترینگ، نمونه‌ها به خوبی متراکم شده‌اند (شکل ۹). با مقایسه نتایج حاصل از این پژوهش با نتایج گزارش شده در مراجع که با روش‌های دیگر به مطالعه سینترینگ 8YSZ پرداخته‌اند (جدول ۳) مشخص می‌شود که روش فلاش سینترینگ در دماهای بسیار پایینتر و زمان‌های به مراتب کوتاه‌تر این توانایی را دارد که بدنه‌ای با چگالی بیش از ۹۵ درصد تولید نماید.

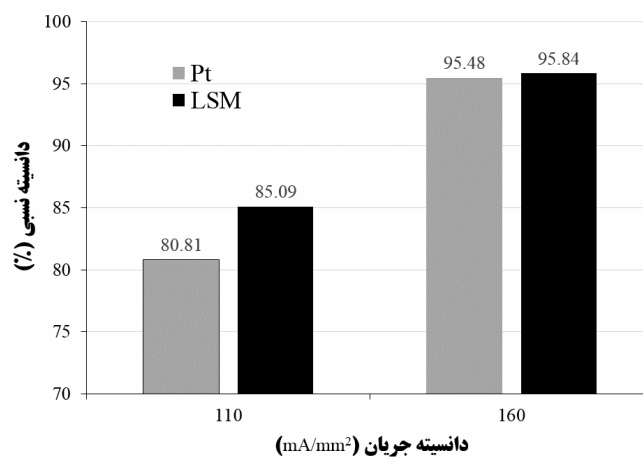
اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها نشان داد که با استفاده از فرایند فلاش سینترینگ امکان دستیابی به چگالی حدود ۹۵ درصد چگالی تئوری در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس در مدت زمان ۳۰ ثانیه وجود دارد. در حالیکه چرخه سینترینگ پیشنهادی شرکت تولید کننده پودر 8YSZ، ۴ ساعت نگهداری در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس است. نتایج حاکی از آن بود که در یک چگالی جریان معین افزایش دمای کوره منجر به افزایش چگالی نمونه سینتر شده خواهد شد و نرخ افزایش چگالی با افزایش دما بیشتر خواهد شد (شکل ۶). در یک دمای معین افزایش چگالی جریان فلاش منجر به افزایش چگالی نمونه خواهد شد (شکل ۷). همچنین نتایج نشان داد که خمیر اتصال تاثیر قابل توجهی بر چگالی نمونه سینتر شده دارد و هر چه چگالی جریان فلاش پایین‌تر باشد این اثر قابل توجه‌تر است. چگالی نمونه سینتر شده تحت چگالی جریان 110 mA/mm^2 در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس با استفاده از خمیر اتصال LSM چگالی بالاتری نسبت به نمونه مشابه با خمیر اتصال پلاتین از خود نشان داد. (شکل ۸). اگرچه اختلاف چگالی در چگالی جریان 160 mA/mm^2 چندان چشمگیر نیست اما به دلیل اکتیویته بالای پلاتین برای احیای اکسیژن، جذب اجزای حاوی اکسیژن بر روی فصل مشترک پلاتین-



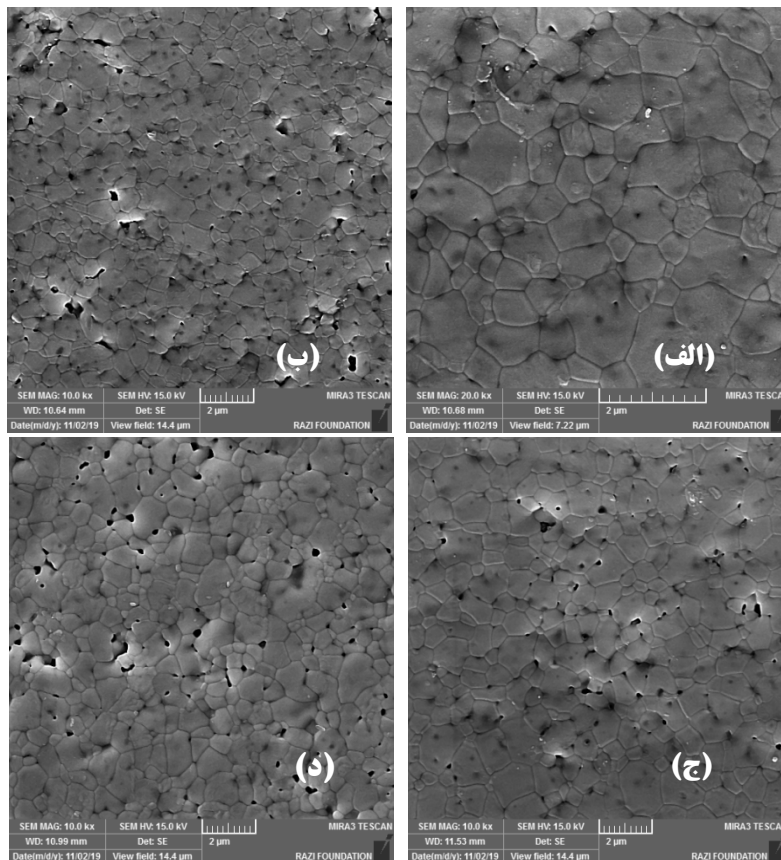
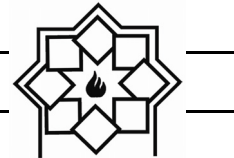
شکل ۶- تاثیر دما بر چگالی نمونه‌های سینتر شده تحت شدت میدان 100 V/cm و چگالی جریان 110 mA/mm^2 با استفاده از خمیر اتصال پلاتین



شکل ۷- تاثیر چگالی جریان بر چگالی نمونه‌های سینتر شده تحت شدت میدان 100 V/cm در دمای 800 درجه سلسیوس با استفاده از خمیر اتصال پلاتین



شکل ۸- تاثیر نوع خمیر اتصال بر چگالی نمونه‌های سینتر شده در دمای 800 درجه سلسیوس تحت چگالی جریان فلاش مختلف



شکل ۹- تصویر SEM از نمونه‌های فلاش سینتر شده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ ثانیه:
 الف) چگالی جریان ۱۶۰ mA/mm² خمیر LSM، ب) چگالی جریان ۶۰ mA/mm² خمیر LSM،
 ج) چگالی جریان ۱۱۰ mA/mm² خمیر LSM، د) چگالی جریان ۱۱۰ mA/mm² خمیر Pt.

جدول ۳- مقایسه چگالی 8YSZ سینتر شده به روش فلاش سینترینگ در تحقیق حاضر و دیگر روش‌های سینترینگ.

روش سینترینگ	شرایط سینترینگ	دمای سینترینگ (°C)	زمان سینترینگ چگالی نسبی (%) مرجع	نسب	چگالی نسبی (%) مرجع
فلاش سینترینگ	چگالی جریان ۱۶۰ mA/mm ² شدت میدان ۱۰۰ V/cm	۸۰۰	۳۰ ثانیه	۹۵/۸	-
سینترینگ مرسوم	-	۱۵۰۰	۱۲ ساعت	۹۷/۴	۱۲
پرس داغ	فشار ۲۵MPa	۱۲۵۰	۳ ساعت	۹۷	۱۲
سینترینگ پلاسمای جرقه‌ای	فشار ۷۰MPa	۱۲۰۰	۵ دقیقه	۹۷/۳	۱۲
سینترینگ به کمک مایکروویو	توان ۱kW، فرکانس ۲/۵GHz	۱۲۰۰	۵ دقیقه	۹۵/۸	۱۳



- [6] M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj, "Flash sintering of nanograin zirconia in <math>< 5\text{ s}</math> at J. Am. Ceram. Soc., Vol. 93, pp. 3556–3559, 2010
- [7] R. Muccillo, E.N.S. Muccillo, M. Kleitz, "Densification and enhancement of the grainboundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultra-fast flash grain welding", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 32, pp. 2311–2316, 2012
- [8] A. L. G. Prette, M. Cologna, V. Sglavo, R. Raj, "Flash-sintering of Co_2MnO_4 spinel for solid oxide fuel cell applications", *J. Power Sources*, Vol. 196, pp. 2061–2065, 2011
- [9] F. Trombin, R. Raj, "Developing processing maps for implementing flash sintering into manufacture of whiteware ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 93, pp. 32–35, 2014
- [10] E. Zapata-Solvas, S. Bonilla, P.R. Wilshaw, R.I. Todd, Preliminary, "investigation of flash sintering of SiC". *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 33, pp. 2811–2816, 2013
- [11] N. Nagata, Y. Horie, T. Uchiyama, K. Yamamoto, H. Tanida, N. Takao, "Temperature Dependence of the Oxygen Reduction Reaction Activity and Local Structural Analysis of Pt/C Catalyst", 233rd ECS Meeting, Seattle, May 13-17, 2018
- [12] P. Dahl, I. Kaus, Z. Zhao, M. Johnsson, M. Nygren, K. Wiik, T. Grande, M.-A. Einarsrud, "Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques", *Ceramics International*, Vol. 33, pp. 1603–1610, 2007
- [13] A. Borrell, M. D. Salvador, F. L. Penaranda-Foix, J. M. Catala-Civera, "Microwave Sintering of Zirconia Materials: Mechanical and Microstructural Properties", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, Vol. 10, pp. 313–320, 2013

۴- نتیجه گیری

روش فلاش سینترینگ روشی بسیار مناسب برای سینتر کردن بدنه‌های زیرکونیایی (8YSZ) در دماهای پایین و زمان‌های کوتاه است. در دمای 800°C درجه سلسیوس و با استفاده از چگالی جریان 160 mA/mm^2 در زمان ۳۰ ثانیه می‌توان به ۹۵ درصد چگالی تئوری 8YSZ دست یافت؛ در حالیکه در روش‌های مرسوم سینترینگ به دمای حداقل 1400°C درجه سلسیوس و زمان حدود ۴ ساعت برای دستیابی به چگالی مشابه نیاز است. همچنین نتایج نشان دادند که چگالی جریان و دما اثر مستقیم بر چگالی نهایی نمونه خواهند داشت. استفاده از خمیر اتصال دهنده LSM نیز در مقایسه با خمیر پلاتین خصوصاً در در چگالی جریان‌های کمتر منجر به حصول چگالی بالاتر شد.

مراجع

- [1] M. N. Rahaman, "Ceramic processing and sintering", Marcel Dekker, New York, USA, 1996.
- [2] European Commission, "Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry", pp. 210–211, 2007
- [3] M. Tokita, "Recent and future progress on advanced ceramics sintering by Spark Plasma Sintering", *Nanotechnologies in Russia*, Vol. 10, pp. 261–267, 2015
- [4] V G Karayannis, "Microwave sintering of ceramic materials", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 161, pp. 012068, 2016
- [5] E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez & R. I. Todd, "Ultra-fast and energy-efficient sintering of ceramics by electric current concentration", *Scientific Reports*, Vol. 5, pp. 8513, 2015

ساخت نانو رنگدانه سرامیکی زرد بر پایه اکسید زیر کونیم (ZrO_2) و دوپه اکسید آهن (Fe_2O_3)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

فریبا حاجی علیزاده^۱، محسن خواجه امینیان^{۱*}، فاطمه شهسوار^۲

^۱ آزمایشگاه نانو رنگدانه‌ها و پوشش‌های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران

* Kh.aminian@yazd.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش نانورنگدانه‌های سرامیکی زرد بر پایه ZrO_2 (اکسید زیرکونیم) به روش حالت جامد با درصد‌های مختلف دوپه Fe_2O_3 ساخته شد. رنگدانه‌ها با حلال درون آسیاب ماهواره‌ای همگن شد تا جوهرهای به دست آمده به کمک چاپ تخت بر روی سطح سرامیک چاپ شوند. مشخصات رنگدانه‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف پراش اشعه X (XRD) و آنالیز رنگ‌سنجی CIE Lab مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که با تغییر مقدار دوپه Fe_2O_3 از ۰/۰۷ تا ۰/۲ گرم میانگین اندازه ذرات رنگدانه از ۱۷۰ به ۱۳۴ نانومتر کاهش می‌یابد. در آنالیز رنگ‌سنجی، افزایش مقدار Fe_2O_3 باعث افزایش مقدار a^* (پارامتر قرمزی) از ۱/۲۱ به ۶/۷۲ و پارامتر زردی b^* از ۳۴/۷۲ به ۴۷/۵۳ و همچنین کاهش میزان روشنایی شد. بررسی‌ها بعد از چاپ رنگدانه‌ها روی سطح سرامیک، نشان می‌دهد میانگین اندازه ذرات کاهش، میزان روشنایی آن‌ها افزایش، a^* (قرمزی) افزایش و b^* (زردی) آن‌ها کاهش می‌یابد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ مهر ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۳ بهمن ۱۳۹۸

کلید واژه:

سنتز حالت جامد، نانورنگدانه زرد، اکسید زیرکونیم، اکسید آهن، رنگ‌سنجی

۱- مقدمه

شده‌اند، ولی به دلیل وجود عناصر سمی در آنها استفاده از این رنگدانه‌ها محدود می‌باشد [۱، ۲]. زیرکون ($ZrSiO_4$) از جمله موادی است که در صنعت سرامیک بکار برده می‌شود. رنگدانه‌های بر پایه زیرکون دارای پایداری شیمیایی بالا بوده و در برابر انحلال هنگام قرار گرفتن روی سطح کاشی مقاومت نشان داده و همچنین مزیت غیر سمی بودن را دارند. رنگدانه‌های دارای ترکیب زیرکون را نمی‌توان از

در سال‌های اخیر تقاضای زیادی برای توسعه رنگدانه‌های زرد با مواد معدنی جدید برای جایگزینی با رنگدانه صنعتی که بر پایه فلزات سنگین و خطرناک برای سلامت انسان و محیط زیست، وجود داشته است [۱]. گرچه ترکیبات $PbCrO_4$ ، $PbMoO_4$ ، $Pb_2Sb_2O_7$ و CdS به‌طور گسترده‌ای برای تولید رنگدانه‌های معدنی زرد بکار برده



است. در روش حالت جامد ابتدا پیش ماده‌ها مخلوط می‌شوند تا پس از چند مرحله تکلیس، ترکیب شکل می‌گیرد که در دمای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است. دمای بالای مورد نیاز در روش حالت جامد به منظور بلوری شدن است و پایداری آن‌ها را در برابر کلوختگی افزایش می‌دهد [۲۰].

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

جدول ۱ پیش ماده‌های مورد استفاده و درصد خلوص آن‌ها را که در این آزمایش استفاده شده است، نشان می‌دهد.

جدول ۱- درصد خلوص مواد مورد استفاده

ماده	SiO ₂	NaF	ZnO	ZrO ₂	Sb ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
درصد خلوص	٪۹۹	٪۹۸	٪۹۹	٪۹۷	٪۹۸	٪۹۹

۲-۲- روش آزمایش

در این پژوهش رنگدانه زرد با استفاده از روش حالت جامد سنتز شده‌اند. مقدار مواد اولیه مورد استفاده در هر آزمایش به همراه نحوه نامگذاری آن‌ها در جدول ۲ آمده است. نمونه‌ها براساس تغییر میزان Y1، Y2، Y3 و Fe₂O₃ نامگذاری شده‌اند. در تمامی نمونه‌ها در ابتدا پیش ماده‌ها با آب مقطر مخلوط شده سپس روی همزن مغناطیسی قرار می‌گیرد تا محلول همگنی حاصل شود. بعد از آن محلول روی حرارت ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. در ادامه پودر حاصل شده درون کوره لوله‌ای با نرخ افزایشی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد تا به مدت ۲ ساعت در همان دمای ۱۲۰۰ درجه

زیر کونیا (ZrO₂) معدنی تولید کرد. زیر کونیا از طریق فرایند تصفیه پیچیده‌ای به دست می‌آید [۳، ۴].

پرکاربردترین روش‌های سنتز رنگدانه‌های سرامیکی عبارتند از: واکنش حالت جامد (یا روش سرامیکی) [۸-۵]، سل-ژل [۹، ۱۰]، ترسیب شیمیایی [۱۱، ۱۲] و پچینی [۱۳، ۱۴] می‌باشد که روش حالت جامد به دلیل سادگی و کم هزینه بودن، پرکاربردترین روش است [۸، ۱۵]. در تولید رنگدانه‌ها علاوه بر روش ساخت و اندازه ذرات آن‌ها، نوع چاپ آن روی سطح نیز مهم است [۱۶]. در چاپ دیجیتالی بررسی خواص ژئولوژیکی جوهر، کشش سطحی، پتانسیل زتا ذرات جوهر، ته‌نشینی، اندازه و شکل قطره، انرژی جنبشی نفوذ، اندازه ذرات، کنترل خواص الکتریکی و مغناطیسی، ثبات در محیط‌های آلی و بهبود استحکام رنگ مورد نیاز است [۱۷]. قطر ذرات رنگدانه‌ها بر اساس مصارف گوناگونی که دارند متفاوت است. اندازه و شکل ذرات بر خواص رنگ اثرات زیادی دارد. هرچه مساحت سطح رنگدانه بزرگتر باشد، سطح رنگدانه فعال تر است. ذرات رنگدانه ممکن است کروی، مکعبی، گره‌ای، سوزنی، میله مانند یا لایه‌ای باشند. ذرات میله‌ای شکل، شبیه تیر آهن در بتن موجب تقویت لایه‌ها می‌شود. ذرات صفحه‌ای تمایل دارند شبیه کاشی‌های سقف با یکدیگر هم پوشانی کنند. این عمل نفوذ آب به داخل لایه را بسیار مشکل می‌کند [۱۸، ۱۹].

هدف از این پروژه ساخت رنگدانه سرامیکی زرد بر پایه اکسید زیر کونیم و افزودن درصد مختلف اکسید آهن به روش سنتز حالت جامد می‌باشد. تاثیر افزودنی بر روی شکل، اندازه ذرات، و ویژگی‌های رنگی رنگدانه‌ها بررسی شده

¹ Solid state reactions (Ceramic method)



اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات با کمک تصاویر SEM و نرم‌افزار ImageJ 1.52h صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر SEM سطح رنگدانه‌های تولید شده مربوط به نمونه‌های Y1، Y2 و Y3 را نشان می‌دهد. مقابل تصاویر SEM هر کدام از نمونه‌ها در سمت چپ، نمودار توزیع اندازه ذرات مربوطه رسم شده است. تغییر شکل و اندازه ذرات با تغییر مقدار Fe_2O_3 در تصاویر مشاهده می‌شود. توزیع اندازه ذرات در بازه کمتر از ۵۰ نانومتر تا ۵۵۰ نانومتر گستردگی دارد که برای نمونه‌های مختلف متفاوت است. میانگین اندازه ذرات برای نمونه Y1، Y2 و Y3 به ترتیب ۱۷۰، ۱۴۶ و ۱۳۴ نانومتر محاسبه شد. به‌طور کلی مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار Fe_2O_3 اندازه ذرات کاهش یافته و ذرات به سمت میله‌ای شدن پیش می‌روند.

طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های Y1، Y2 و Y3 در شکل ۲ رسم شده است. تحلیل فاز این نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار اکسپرت انجام گرفت و مشخص شد از فازهای بلور ZrO_2 ، SiO_2 ، ZnO ، Sb_2O_4 ، $FeSiO_4$ و $ZnFe_2O_4$ تشکیل شده‌اند. شماره کارت‌های هر فاز در جدول ۳ مشخص شده است. در طیف XRD هر سه نمونه قله‌هایی مربوط به SiO_2 و ZrO_2 مشاهده می‌شود که حاکی از این است که قسمتی از مواد اولیه وارد واکنش نشده و به صورت جداگانه تشکیل شده است. افزایش مقدار Fe_2O_3 در دو نمونه Y2 و Y3 باعث کاهش شدت قله‌های مربوط به SiO_2 و ZrO_2 شده است. وجود و یا تغییر شدت بعضی از قله‌ها می‌تواند ناشی از شکل بلورک‌های تشکیل

ساختی‌گراد نگهداری شد. جهت استفاده رنگدانه‌ها برای چاپ روی سطح باید آن‌ها را به جوهر تبدیل کرد. برای ساخت جوهر از ترکیبی با نام تجاری RMS 102 به عنوان حلال استفاده شد. رنگدانه ساخته شده داخل حلال و درون آسیاب ماهواره‌ای با سرعت ۴۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۲ ساعت قرار گرفت تا جوهرهای ۳۰ درصد جرمی حاصل شد. در نهایت جوهر (حلال - رنگدانه) به دست آمده با چاپ تخت روی سطح سرامیک قرار گرفت و عملیات پخت روی آن انجام شد. با توجه به این موضوع که رنگدانه‌ها بعد از چاپ روی سطح سرامیک، در دمای بالای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت می‌شوند، برای ثبات رنگ رنگدانه بعد از پخت از ZnO استفاده شده است. همچنین از SiO_2 برای بدست آوردن طیف روشن‌تر استفاده شد.

جدول ۲- مقدار مولی مواد مورد استفاده

نمونه	SiO_2 mol	NaF mol	ZnO mol	ZrO_2 mol	Sb_2O_3 mol	Fe_2O_3 mol
Y1	۰/۷۰	۰/۰۵	۰/۸	۱	۰/۰۷	۰/۰۷
Y2	۰/۷۰	۰/۰۵	۰/۸	۱	۰/۰۷	۰/۱۰
Y3	۰/۷۰	۰/۰۵	۰/۸	۱	۰/۰۷	۰/۱۵

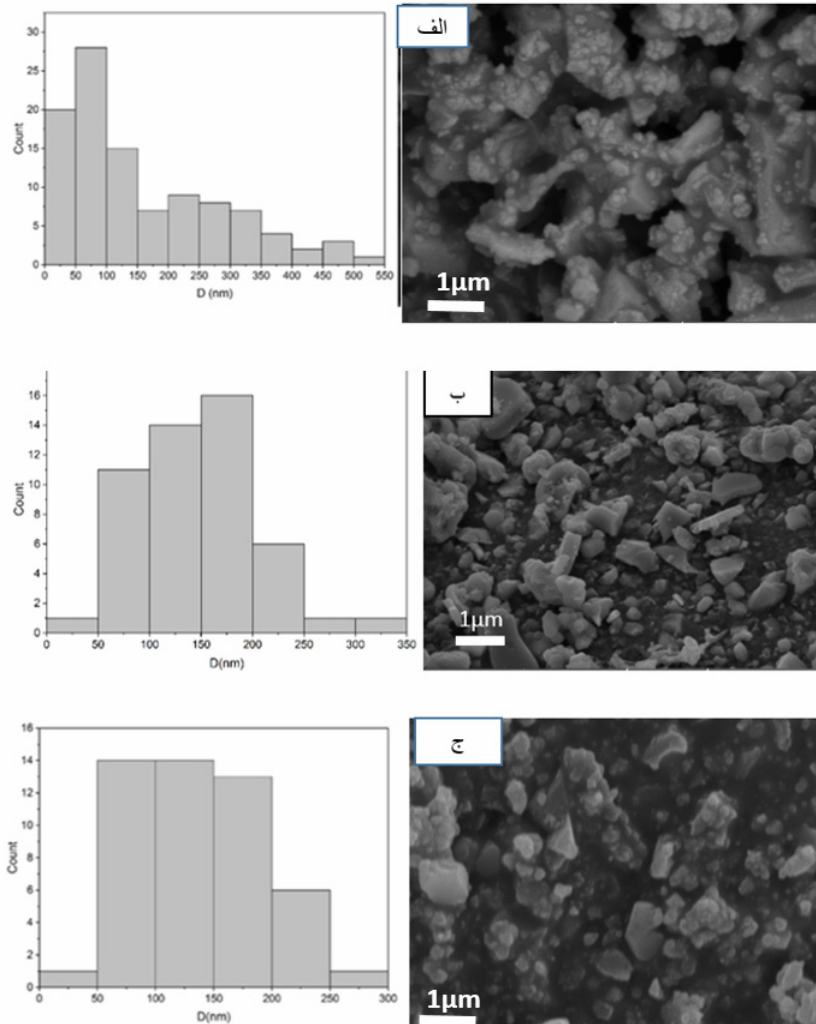
۳-۲- دستگاه‌ها

کوره مورد استفاده در این پژوهش با نام TF5/40-1500 از شرکت آذرکوره بود. مشخصه یابی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (KYKY مدل EM3200)، XRD با دستگاه X'Pert (40KV, 30mA) و تابش $CuK\alpha$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$) و آزمون رنگ‌سنجی $L^*a^*b^*$ با دستگاه Xrite sp-64 Spectrophotometer انجام شد.



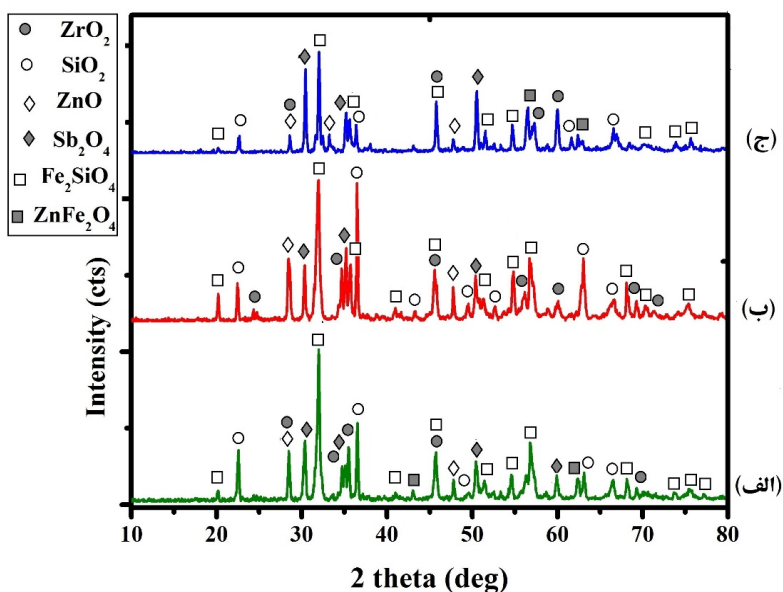
مانند SiO_2 و FeSiO_4 منفی است که این پدیده می‌تواند به دلیل جایگزینی اتم آهن به جای اتم سیلیکون باشد. زیرا که شعاع اتم آهن نسبت به اتم سیلیکون بزرگ‌تر است. درحالی که میزان جابجایی قله‌های مربوط به دیگر فازهای بلوری مانند ZrO_2 ، ZnO ، Sb_2O_4 و ZnFe_2O_4 مثبت است. این پدیده نیز می‌تواند به دلیل کوچک‌تر بودن شعاع اتم آهن نسبت به شعاع اتم‌های روی، زیرکونیم و آنتیموان باشد.

شده و ورود ناخالصی در ساختار باشد، که باعث تغییر در شکاف‌ها و ترازهای انرژی شده و سبب تغییر رنگ نمونه می‌شود [۲۱، ۲۲]. تغییر مقدار درصد آهن سبب تغییر در ساختار شبکه نمونه‌ها شده است. با توجه به تطابق الگوی پراش ایکس که در شکل ۳ نشان داده شده، میزان جابجایی قله‌های اصلی هر فاز در اثر ورود ناخالصی یون آهن در ساختار در جدول ۳ نشان داده شده است. میزان جابجایی قله‌های مربوط به فازهای بلوری دارای ترکیب سیلیکون



شکل ۱- تصویر SEM رنگدانه‌های سنتز شده با درصد مختلف دوپه Fe_2O_3

(الف) ۰/۰۷ مولار؛ Y_2O_3 ، (ب) ۰/۱۰ مولار؛ Y_2O_3 و (ج) ۰/۱۵ مولار؛ Y_3O_5

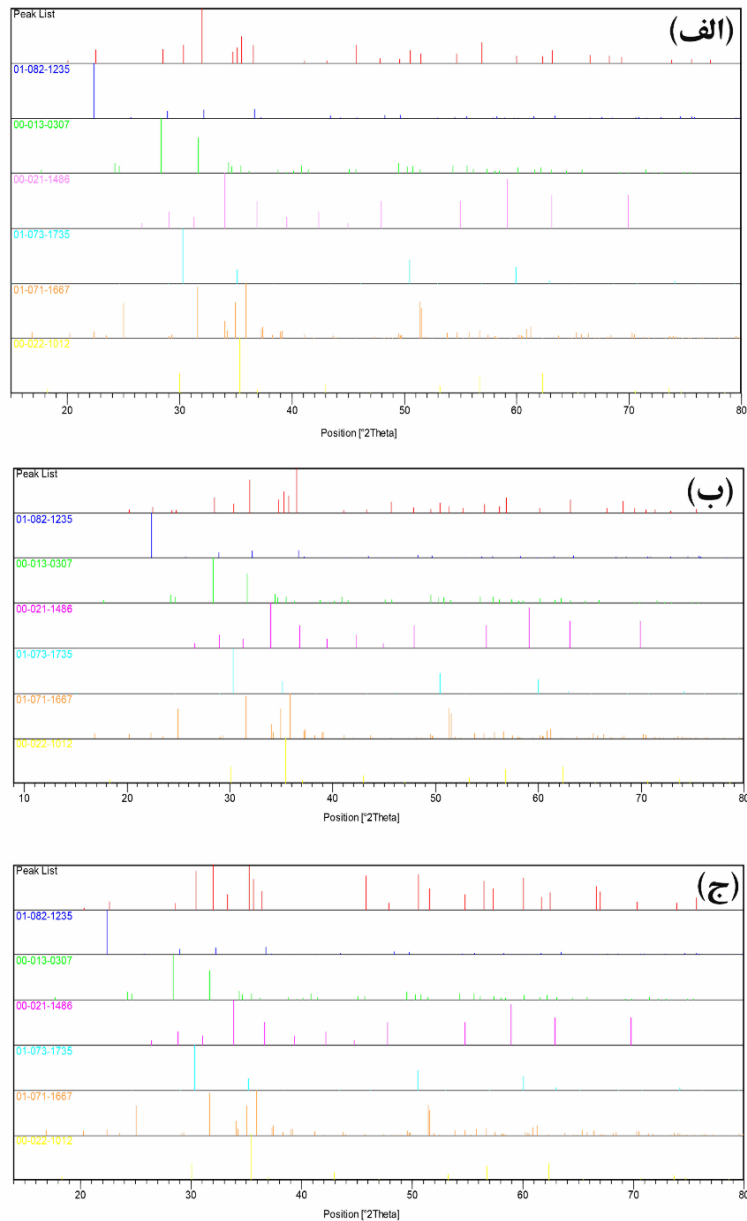
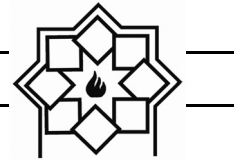


شکل ۲- طیف اشعه ایکس رنگدانه‌های سنتز شده با درصد مختلف دوپه Fe_2O_3

(الف) ۰/۰۷ مولار؛ Y1، (ب) ۰/۱۰ مولار؛ Y2 و (ج) ۰/۱۵ مولار؛ Y3

جدول ۳- اطلاعات فازهای مشخص شده نمونه‌ها با کمک نرم افزار x-pert

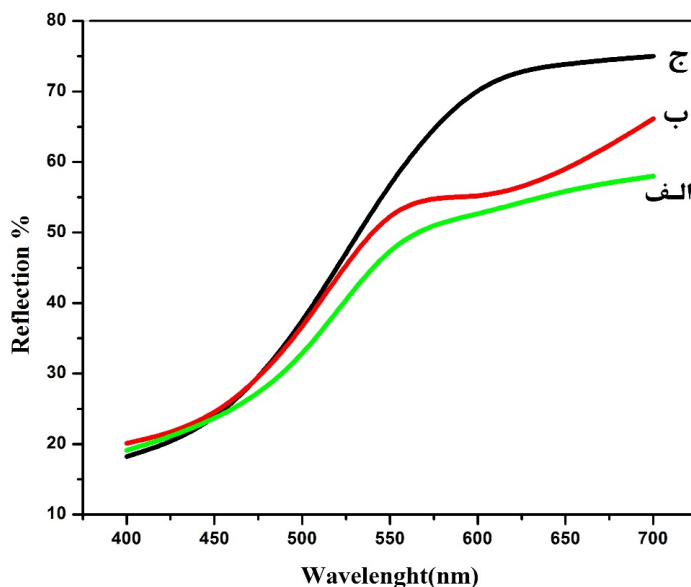
Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Displacement in Y1 [°2Th.]	Displacement in Y2 [°2Th.]	Displacement in Y3 [°2Th.]
01-082-1235	Cristobalite	SiO_2	-0.163	-0.163	-0.084
00-013-0307	Zirconia	ZrO_2	0.113	0.158	0.125
00-021-1486	Zinc Oxide	ZnO	0.369	0.301	0.173
01-073-1735	Antimony Oxide	Sb_2O_4	0.076	0.088	0.077
01-071-1667	Fayalite	Fe_2SiO_4	-0.078	-0.09	-0.032
00-022-1012	Franklinite	ZnFe_2O_4	0.066	0.147	0.138



شکل ۳- ساختار و قله‌های مشخص شده نمونه‌ها در طیف XRD با نرم‌افزار x-pert (الف) Y1 (ب) Y2 (ج) Y3

اثراتی از رنگ قرمز است. و نمونه Y3 در ناحیه ۵۸۰-۶۲۰ نانومتر بیشترین بازتاب را دارد که نشان دهنده رنگ زرد متمایل به قرمز می‌باشد. تفاوت داشتن در طیف بازتاب نمونه‌ها دلیل بر متفاوت بودن روشنایی آن‌ها می‌باشد [۲۳].

شکل ۴ طیف بازتاب نفوذی از سطح هر سه رنگدانه را نشان می‌دهد. بیشترین بازتاب از سطح نمونه Y1 در ناحیه ۵۵۰-۵۸۰ نانومتر می‌باشد که مربوط به بازتاب رنگ زرد نمونه است. نمونه Y2 بیشترین بازتاب را در ناحیه ۵۶۰-۶۰۰ نانومتر دارد که مربوط به رنگ زرد و دارای



شکل ۴- طیف بازتاب رنگدانه‌های سنتز شده با درصد مختلف دوپه Fe_2O_3
 (الف) ۰/۰۷ مولار؛ Y1، (ب) ۰/۱۰ مولار؛ Y2 و (ج) ۰/۱۵ مولار؛ Y3

نمونه Y1 کم‌ترین مقدار است در حالی که برای نمونه‌های Y2 و Y3 افزایش یافته است.

جدول ۴- نتایج مقادیر پارامترهای آزمون رنگ سنجی رنگدانه‌های سنتز شده

نمونه	L*	a*	b*
Y1	۷۷/۲۳	۱/۲۱	۳۴/۷۲
Y2	۷۰/۶۳	۳/۱۴	۴۱/۲۳
Y3	۶۴/۱۱	۶/۷۲	۴۷/۵۳

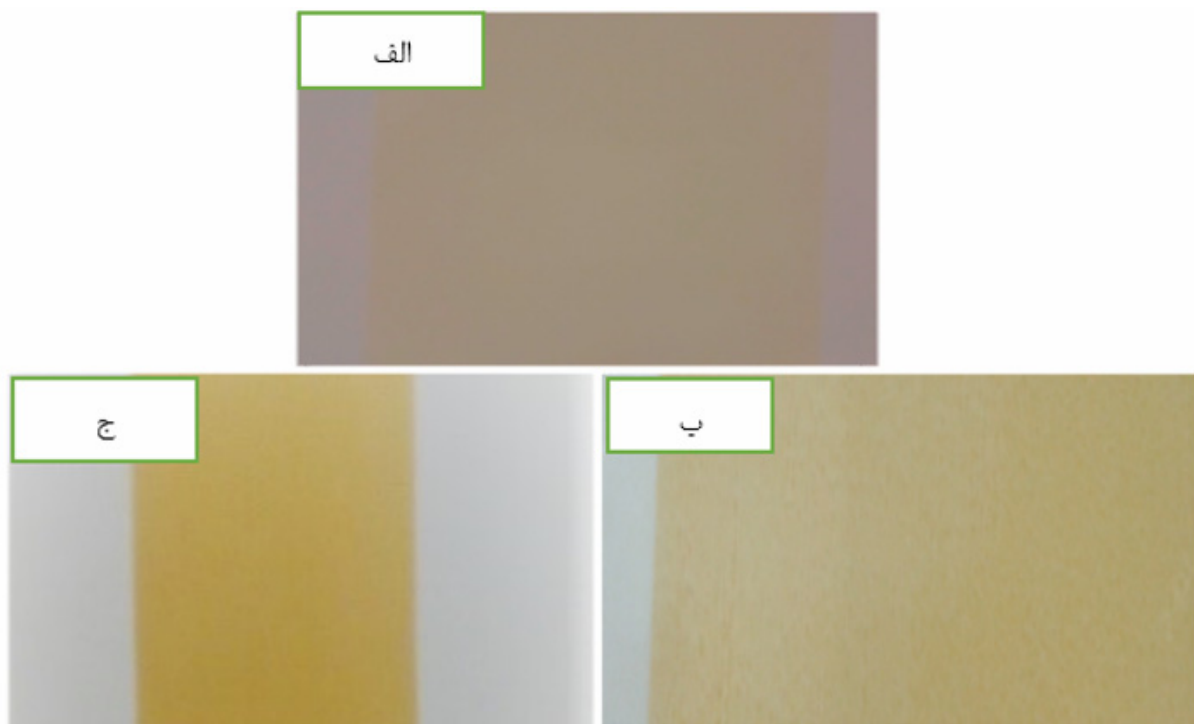
شکل ۵ تصویر کاشی‌های رنگ خورده با رنگدانه‌های Y1، Y2 و Y3 را نشان می‌دهد. برای ارزیابی بهتر عملکرد رنگدانه‌های تولید شده از سطح کاشی رنگ خورده تصویر SEM گرفته شد. مجدد با استفاده از تصاویر SEM تهیه شده و نرم افزار ImageJ، میانگین اندازه ذرات پس از پخت روی کاشی تخمین زده شد. مقادیر به دست آمده برای

برای بررسی کمی رنگ نمونه‌ها از آزمون رنگ سنجی $CIE L^*a^*b^*$ استفاده شده است. در این آزمون پارامتر L^* مقادیری بین ۰ تا ۱۰۰ می‌باشد و میزان روشنایی را نشان می‌دهد. هر چه L^* به ۱۰۰ نزدیکتر باشد نمونه روشن‌تر و هر چه به صفر نزدیکتر باشد، نمونه تیره‌تر است. همچنین پارامتر b^* مثبت نشان‌دهنده رنگ زرد و منفی آن نشان‌دهنده رنگ آبی می‌باشد. پارامتر a^* مثبت رنگ قرمز و منفی آن رنگ سبز را نشان می‌دهد [۲۴، ۲۵]. با توجه به جدول ۴ نمونه Y1 به دلیل دارا بودن بیشترین مقدار L^* نسبت به دو نمونه دیگر روشنایی بیشتری را دارا می‌باشد در حالی که نمونه Y3 مقدار روشنایی کم‌تری را دارد. a^* مربوط به هر سه نمونه مثبت است و نشان از وجود رنگ قرمز است که در این بین نمونه Y3 نسبت به دو نمونه دیگر قرمزی بیشتری را دارد. b^* مربوط به هر سه نمونه مثبت و نشان از زرد بودن رنگدانه‌ها است؛ این پارامتر برای



را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۴ مشخص می‌شود که L^* برای هر سه نمونه نسبت به رنگدانه‌های اولیه آن‌ها افزایش یافته است. برای هر سه نمونه $Y1$ ، $Y2$ و $Y3$ مقدار a^* ، افزایش و میزان b^* کاهش یافته است. بنابراین فرایند آسیاب کاری که هنگام ساخت جوهر انجام می‌شود و نیز فرایند پخت پس از چاپ باعث تغییر ساختار ذرات شده و بعضی مشخصه‌هایی رنگی را تغییر می‌دهد.

رنگدانه‌های $Y1$ ، $Y2$ و $Y3$ به ترتیب ۱۲۷، ۱۱۲ و ۱۰۷ نانومتر بدست آمد. مقایسه مقادیر میانگین اندازه ذرات رنگدانه‌ها اولیه و بعد از چاپ حاکی از کاهش اندازه ذرات روی سطح کاشی می‌باشد که این می‌تواند به دلیل مرحله عملیات آسیاب کاری که هنگام ساخت جوهر انجام شده است باشد. جدول ۵ مشخصه‌های رنگ سنجی روی سطح سرامیک‌ها



شکل ۵- تصویر سرامیک‌های چاپ شده با رنگدانه‌های ساخته شده با درصد مختلف دوپه Fe_2O_3 (الف) $Y1$ ، (ب) $Y2$ و (ج) $Y3$

جدول ۵- آزمون رنگ سنجی سرامیک‌های چاپ شده با سه رنگدانه $Y1$ ، $Y2$ و $Y3$

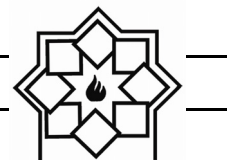
نمونه	L^*	a^*	b^*
$Y1$	۸۰/۰۱	۲/۲۹	۳۲/۷۹
$Y2$	۷۲/۳۱	۵/۷۳	۳۹/۲۱
$Y3$	۶۶/۳۹	۹/۱۱	۴۲/۵۰



۴- نتیجه گیری

مراجع

- در این پژوهش رنگدانه‌های سرامیکی بر پایه زیکنون با تغییر مقدار دوپه Fe_2O_3 به روش حالت جامد تولید شد. در بررسی کلی با توجه به نتایج می‌توان دریافت که نمونه چاپ شده Y_2 نسبت به دو نمونه Y_1 و Y_3 از نظر ساختار و اندازه ذرات و چاپ روی سطح کاشی بهتر بود. سایر نتایج به این ترتیب می‌باشد:
- با توجه به تصویر SEM مشخص شد که با افزایش مقدار Fe_2O_3 اندازه ذرات کاهش یافته است و نمونه Y_2 نسبت به Y_1 و Y_2 دارای ذرات ریزتری بود.
 - اندازه ذرات رنگدانه بعد از قرار گرفتن آن‌ها روی سطح سرامیک نسبت به رنگدانه اولیه کاهش یافت.
 - طیف پراش اشعه X همه نمونه‌ها از چهارفاز ($ZrSiO_4$, ZrO_2 , $ZnFe_2O_4$, SiO_2) تشکیل شده بود که افزایش مقدار دوپه Fe_2O_3 در نمونه‌ها باعث کاهش دو فاز $ZrSiO_4$ و $ZnFe_2O_4$ و افزایش دو فاز ZrO_2 و SiO_2 را نشان داد.
 - با توجه به آزمون رنگ سنجی گرفته شده از رنگدانه و سطح سرامیک رنگ خورده مشخص شد که روشنایی رنگدانه‌ها بعد از چاپ روی سطح سرامیک افزایش، a^* (قرمزی) و b^* (زردی) آن‌ها به ترتیب افزایش و کاهش یافته است.
- ۵- تشکر و قدردانی
- نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از شرکت کاشی مسعود و بسیج علمی، پژوهشی و فناوری یزد جهت کمک در روند انجام پروژه و همچنین آزمایشگاه SEM دانشگاه یزد اعلام می‌دارند.
- [1] V. S. Vishnu, G. George, V. Divya, M. L. P. Reddy, "Synthesis and characterization of new environmentally benign tantalum-doped $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ yellow pigments: Applications in coloring of plastics", *Dyes and Pigments*, vol. 82, pp. 53-57, 2009
- [2] J. A. Badenes, M. A. Llusar, M. A. Tena, J. Calbo, G. Monrós, "Praseodymium-doped cubic Ca-ZrO₂ ceramic stain", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 1981-1990, 2002
- [3] C. Piconi, G. Maccauro, "Zirconia as a ceramic biomaterial" *Biomaterials*, vol. 20(1) pp. 1-25, 1999
- [4] R. J. Zaloski S. E. Fendorf, "Chromium (III) oxidation by delta-manganese oxide (MnO_2) Characterization", *Environmental Science & Technology*, vol. 26, pp. 79-85, 1992
- [5] ح. دماوند، م. خواجه امینیان، ف. شهسوار، ا. مولایی، "اثر افزودن دوپه آنتیموان و کروم بر خواص فیزیکی نانو رنگدانه سرامیکی،" فصلنامه علمی پژوهشی علم و مهندسی سرامیک، دوره ۶ (۱۳۹۶)، شماره ۴، ۱۳-۲۴.
- [6] A. E. Lavat, G. X. Gayo, "New



- vol. 81, pp. 187-192,2009
- [11] A. Fernández-Osorio, C.E. Rivera, A. Vázquez-Olmos, J. Cháveza, "Luminescent ceramic nano-pigments based on terbium-doped zinc aluminate: Synthesis, properties and performance", *Dyes and Pigments*, vol. 119, pp. 22-29,2015
- [12] M. Shirpour, M.A. Faghihi Sani, A. Mirhabibi, "Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite $YAlO_3$ structure", *Ceramics International*, vol. 33, pp. 1427-1433,2007
- [13] S. F. Santos, M. C. de Andrade, J. A. Sampaio, A. B. da Luz, T. Ogasawara, "Thermal study of TiO_2-CeO_2 yellow ceramic pigment obtained by the Pechini method, " *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 87, pp.743-746, 2007
- [14] V. D. I. Luz, M. Prades, H. Beltrán, E. Cordoncillo, " Environmental-friendly yellow pigment based on Tb and M (M = Ca or Ba) co-doped Y_2O_3 ", *Journal of the European Ceramic Society*,vol. 33, pp. 3359-3368,2013
- [15] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying Environmental Friendly Yellow Ceramic Pigments of the Type $(Fe_{II}M_{IV})-TiO_2$ ", *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*,vol. 8,pp.1026-1035,2014
- [7] Ž. Mesíková, P. Šulcová, M. Trojan, "Yellow pigments based on Fe_2TiO_5 and TiO_2 ", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 83, pp.561-563,2006
- [8] R. M. da Silva, E. T. Kubaski, S. Cava, M. L. Moreira, Th. Sequinel, S. M. Tebcherani, " Development of a Yellow Pigment Based on Bismuth and Molybdenum-Doped TiO_2 for Coloring Polymers applied", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 12(2014),pp.112-119,2014
- [9] A. Atkinson, J. Doorbar, D.L. Segal, P.J. White, "Sol-Gel Ceramic Pigments.", *Key Engineering Materials*, vol. 150, pp.15-20,1998
- [10] L. K. C. de Souza, J. R. Zamian, G. N. da Rocha Filho, L. E. B. Soledade, I. M. G. dos Santos, A. G. Souza, Th. Scheller, R. S. Angélica, C. E. F. da Costa, " Blue pigments based on $CoxZn_{1-x}Al_2O_4$ spinels synthesized by the polymeric precursor method", *Dyes and Pigments*,



- vol. 51, pp. 2371-2381, 2003
- [22] Y. Z. Halefoglou and E. Kusvuran, "Preparation of ceramic pigments by sol-gel and combustion methods", *Journal of Ceramic Processing*, vol. 11, pp.92-95, 2010
- [23] ر. دهقان، م. خواجه امینیان، "بررسی تغییر در شکل و اندازه ذرات نانورنگدانه قرمز مالاییت با ناخالصی کرم با تغییر میزان ناخالصی"، *علوم و فناوری رنگ*، ۱۱(۱۳۹۶)، ۲۱۵-۲۲۳.
- [24] A. Babaei Darani, M. Khajeh Aminian, H. Zare, "Synthesis and Characterization of Two Green Nano pigments Based on Chromium Oxide", *Progress in Color, Colorants and Coatings*, vol. 10, pp.141-148, 2017
- [25] ع. بابایی دارانی و م. خواجه امینیان، "ساخت و بررسی مشخصات ساختاری نانو رنگدانه‌های سرامیکی Cr_2O_3 ، $CoCr_2O_4$ و $Al_2O_3-2Cr_2O_5$ به روش هیدروترمال"، *علوم و فناوری رنگ*، ۱۲(۱۳۹۷)، ۲۸۰-۲۷۱.
- and milling", *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp.1-184, 2001
- [16] G. H. Mhlongo, "Pd²⁺ doped ZnO nano-structures: Structural, luminescence and gas sensing properties" *Materials Letters*, vol. 160, pp. 200-205, 2015
- [17] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli, "Ceramic pigments for digital decoration inks: an overview", *Ceramic Forum International*, vol. 89, pp.59-64, 2012
- [18] G. Buxbaum and G. Pfaff, "Industrial Inorganic Pigment" *Wiley-VCH*, pp.98-120, 2008
- [19] H. G. Volz and F. T. Simon, "Industrial color testing", *WILEY-VCH*, pp. 121-130, 2001
- [20] J. Merikhi, H. O. Jungk, C. Feldmann, "Sub-micrometer $CoAl_2O_4$ pigment particles—synthesis and preparation of coatings", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, pp.311-131, 2000
- [21] E. Lopez-Navarrete, A. Caballero, V. M. Orera, F. J. Lázaro, M. Ocaña, "Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite" *Acta Materialia*,

سنتز پودر نیتريدبور به روش کربوترمال با استفاده از رزین فنولیک و کربن بلک و بررسی تأثیر افزودنی کربنات کلسیم

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهری مشهدی^{۱*}، امیر صدری قويدل^۲

^۱ استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران

* me_mashadi@yahoo.com

چکیده:

تأثیر افزودنی کربنات کلسیم بر تشکیل کربوترمال نیتريدبور هگزاگونال (h-BN) مورد بررسی قرار گرفت. مخلوط اکسیدبور و کربن بلک، و همچنین مخلوط اکسیدبور و رزین فنولیک، شامل ۲ درصد وزنی افزودنی کربنات کلسیم در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. فازهای تشکیل شده در محصولات با آنالیز الگو پراش اشعه ایکس (XRD) و میزان نیتريدبور تشکیل شده نیز با آنالیز شیمیایی مشخص شدند. اندازه ذرات و مورفولوژی پودر (h-BN) تشکیل شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. مشخص گردید استفاده از رزین به جای کربن بلک به عنوان احیا کننده اکسیدبور، باعث افزایش میزان نیتريدبور تشکیل شده و همچنین کاهش اندازه ذرات نیتريدبور می‌شود. افزودن کربنات کلسیم نیز باعث افزایش حدوداً ۲۵ درصدی مقدار نیتريدبور تشکیل شده می‌شود. اندازه ذرات میانگین با احیا کننده کربن بلک در حدود ۳۵۰-۲۰۰ نانومتر بود. و از طرفی اندازه ذرات میانگین با احیا کننده رزین در حدود ۱۷۰-۹۰ نانومتر است. در این مقاله میزان اکسیدبور نیز متغیر بود که با افزایش آن، میزان نیتريدبور تولید شده نیز افزایش می‌یابد و سپس تقریباً ثابت می‌ماند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۶ شهریور ۱۳۹۸

پذیرش: ۱ تیر ۱۳۹۹

کلید واژه:

نیتريدبور هگزاگونال؛ سنتز پودر سرامیکی؛ احیای کربوترمال.

۱- مقدمه

گرافیت ویژگی‌های شگفت‌انگیزی مانند روانسازی، دیرگدازی، عایق الکتریکی و پایه کاتالیستی دارد. از پودر نیتريدبور هگزاگونال در قالب ریخته‌گری به عنوان یک روانساز دما بالا و یا حتی در لوازم آرایشی استفاده می‌شود [۱].

نیتريد بور ماده‌ای کاملاً مصنوعی و ساخته‌ی دست بشر است و می‌تواند در ساختارهای مختلف مانند هگزاگونال و مکعبی وجود داشته باشد. نیتريدبور هگزاگونال^۱ (h-BN) شبیه

^۱ hexagonal

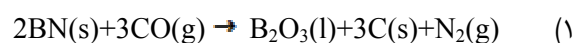


مطالعات انجام شده بر روی سازوکار تشکیل کربوترمیک نیتريدبور هگزاگونال نشان می‌دهد که واکنش (۱) از طریق واکنش‌های میانی انجام می‌گیرد. بارتنیسکایا و همکارانش [۱۰] نتیجه گرفتند که ابتدا اکسیدبور به وسیله کربن به بور کاهش پیدا می‌کند و سپس بور با نیتروژن واکنش می‌دهد و نیتريدبور تشکیل می‌شود. آیدوق و همکارانش [۱۱] پیشنهاد کرد که تشکیل h-BN در دو مرحله اتفاق می‌افتد. در ابتدا با واکنش اکسیدبور و کربن، کاربیدبور تشکیل می‌شود و سپس در واکنش کاربیدبور، اکسیدبور و نیتروژن h-BN تشکیل می‌گردد. نقش کاربیدبور در تشکیل h-BN توسط چامرلو و همکارانش [۱۲] مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌گیری شد که کاربیدبور ترکیب میانی ضروری نیست و در مناطقی تشکیل می‌شود که فشار نیتروژن پایین است. برخی افزودنی‌ها بر تشکیل نیتريدبور هگزاگونال موثرند. بارتنیسکایا و همکارانش [۱۳-۱۴] نتیجه گرفتند افزودن Li_2CO_3 و LiOH در $\text{B}_2\text{O}_3\text{-C}$ تحت گاز نیتروژن مقدار بلورینگی نیتريدبور هگزاگونال را زیاد می‌کند و همچنین پیشنهاد کردند که h-BN از ذوب بورات لیتیوم حاصل می‌شود. همچنین محققانی به طور جداگانه اثر افزودنی کربنات باریم و اکسید منیزیم [۱۵]، کربنات کلسیم [۱۷-۱۶]، کربنات سدیم [۱۸] و کربنات پتاسیم [۱۹] را به مخلوط $\text{B}_2\text{O}_3\text{-C}$ تحت گاز نیتروژن مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که این افزودنی‌ها باعث افزایش اندازه ذرات نیتريدبور هگزاگونال می‌شود و همچنین مقدار h-BN تولیدشده افزایش می‌یابد و میزان کاربیدبور کاهش می‌یابد. به دلیل توسعه کاربرد h-BN، روش‌های تولید ارزان و کم‌دما در حال توسعه هستند.

پودرنیتريدبور هگزاگونال را می‌توان با هات پرس^۱ شکل داد و به عنوان یک قالب یا بوته برای نگهداری مذاب فلزات و عایق الکتریکی استفاده کرد [۲-۳]. مصرف h-BN در دهه های اخیر به دلیل خواص منحصر به فرد آن و استفاده در مواد کامپوزیتی افزایش یافته است. این ماده باعث کاهش ضریب انبساط حرارتی و ضریب اصطکاک می‌شود و هدایت حرارتی را افزایش می‌دهد. از h-BN به دلیل بهبود شوک حرارتی و ماشین کاری به طور گسترده در کامپوزیت‌های سرامیکی استفاده می‌کنند [۴-۵].

در حال حاضر سه روش اصلی برای سنتز نیتريد بور وجود دارد: پرس گرم، PIP^2 و رسوب بخار شیمیایی [۶-۹]. نیتريد بور به دلیل ذات کوالانسی آن و نیاز به دمای ۱۸۰۰ درجه سانتیگراد برای زینتر و بطبع مصرف انرژی بالا سنتز سخت و گران قیمتی دارد [۸]. با PIP نیتريد بور حاصل خلوص بالا و ساختار همگنی دارد در دما پایین و بدون افزودنی قابل انجام است اگرچه معایبی مانند هزینه بسیار بالا و دستگاه‌های پیچیده دارد [۷]. نیتريدبوری که با روش CVD به دست می‌آید خلوص بالا، چگالی و کیفیت بالایی دارد. اما یک مشکل اصلی در این روش فشار بخار بالا، مصرف مواد اولیه خطرناک و همچنین تولید محصولات جانبی است که در طول واکنش بر خواص محصول تاثیر می‌گذارد [۶].

در سال‌های اخیر روش احیا کربوترمال با توجه به مزایای آن توجه زیادی را به خود جلب کرده است. واکنش کربوترمیک اکسیدبور و کربن به صورت واکنش (۱) می‌باشد.



¹ Hot Press

² Precursor infiltration and pyrolysis



دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. بعد از سرد شدن در داخل کوره تا دمای محیط، بر روی نمونه‌ها آزمون‌های مختلف انجام گردید.

جدول ۱- ترکیب نمونه‌های A و B

نمونه	اکسید بور B_2O_3 (مول)	کربن بلک C (مول)	کربنات کلسیم $CaCO_3$ (%وزنی)
A1	۱	۳	-
A1.5	۱/۵	۳	-
A2	۲	۳	-
A2.5	۲/۵	۳	-
B1	۱	۳	۲
B1.5	۱/۵	۳	۲
B2	۲	۳	۲
B2.5	۲/۵	۳	۲

جدول ۲- ترکیب نمونه‌های C و D

نمونه	اکسید بور B_2O_3 (مول)	رزین فنولیک (مول)	کربنات کلسیم $CaCO_3$ (%وزنی)
C1	۱	۶	-
C1.5	۱/۵	۶	-
C2	۲	۶	-
C2.5	۲/۵	۶	-
D1	۱	۶	۲
D1.5	۱/۵	۶	۲
D2	۲	۶	۲
D2.5	۲/۵	۶	۲

هدف این مقاله سنتز و بررسی سازوکار تشکیل نیتريدبور به وسیله احیا کربوترمال اکسیدبور توسط کربن بلک و رزین فنولیک در حضور گاز نیتروژن و همچنین تاثیر افزودنی اکسید کلسیم می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

اکسیدبور (خلوص < ۹۸٪)، کربن بلک (خلوص < ۹۷٪)، رزین فنولیک و کربنات کلسیم (خلوص < ۹۹٪) به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. نمونه‌های مختلف مطابق جداول (۱) و (۲) طراحی گردیدند که نمونه‌های A حاوی مخلوط اکسیدبور و کربن بلک هستند، نمونه‌های B حاوی اکسیدبور، کربن بلک و افزودنی کربنات کلسیم می‌باشند. در نمونه‌های C و D به جای کربن بلک از رزین فنولیک استفاده شده است و چهار نمونه C بدون افزودنی و چهار نمونه D حاوی افزودنی کربنات کلسیم می‌باشند. اکسیدبور به دلیل تبخیر بیشتر از نسبت استوکیومتری انتخاب شد. میزان خاکستر^۱ رزین فنولیک ۵۰٪ محاسبه گردید، بنابراین در محاسبه فرمولاسیون‌ها دو برابر مورد استفاده قرار گرفته‌است.

عملیات مخلوط کردن نمونه‌ها توسط آسیاب ماهواره‌ای خشک با سرعت ۲۰۰ rpm و مدت زمان ۲ ساعت صورت گرفت. بعد از آسیا داخل بوته گرافیتی قرار گرفته و درون کوره با اتمسفر کنترل تحت گاز نیتروژن با سرعت جریان دهی ۲۰۰ میلی لیتر بر دقیقه قرار گرفتند (خلوص گاز نیتروژن با مورد استفاده < ۹۹/۹۹٪) و تا دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه سانتیگراد بر

^۱ ash



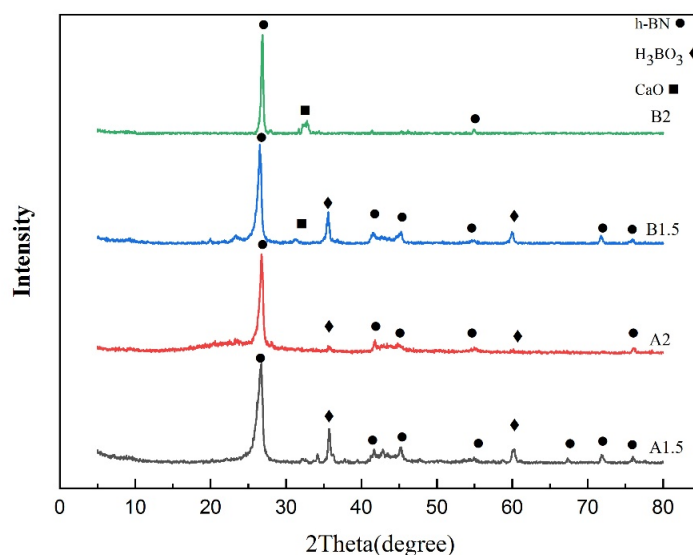
رنگ و کاهش وزن می‌شوند که نشان دهنده تشکیل نیتريدبور است. نتایج آنالیزهای الگوی پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی حاکی از تشکیل نیتريدبور هگزاگونال در تمامی نمونه‌ها است. پیک‌های H_3BO_3 (که از طریق واکنش اکسیدبور و اکنش نکرده با رطوبت هوا هنگام آماده سازی نمونه‌ها ایجاد شده است) به دلیل استفاده بیش از مقدار استوکیومتری در بعضی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. بر اساس نتایج الگوی پراش اشعه ایکس هیچ گونه فاز دیگری در نمونه‌های عملیات حرارتی شده در 1400 درجه سانتیگراد وجود نداشتند. نتایج نشان می‌دهد که کربن یا در مخلوط با اکسیدبور در اتمسفر گاز نیتروژن و دمای 1400 درجه سانتیگراد به طور کامل مصرف می‌شود و محصول واکنش احیا، نیتريدبور است. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های A و B در شکل ۱ و همچنین تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی در شکل ۲ نشان داده شده است.

به منظور بررسی فازهای ایجاد شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (Bourestnik مدل DRON-8 مجهز به تولید کننده پرتو $Cu\ ka$ با طول موج $1/54$ آنگستروم در بازه صفر تا 90 درجه با سرعت $0/05$ درجه بر ثانیه) و برای بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات پودر نیتريدبور سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (ساخت شرکت تی سکن مدل Vega/tescan) استفاده شد. برای تعیین راندمان نیتريد بور هگزاگونال سنتز شده مقدار نیتريد بور سنتز شده نسبت به مقدار ماده اولیه مورد استفاده سنجیده می‌شود. بدین صورت که وزن نیتريد بور سنتز شده به مقدار کل مواد اولیه استفاده شده تقسیم می‌گردد.

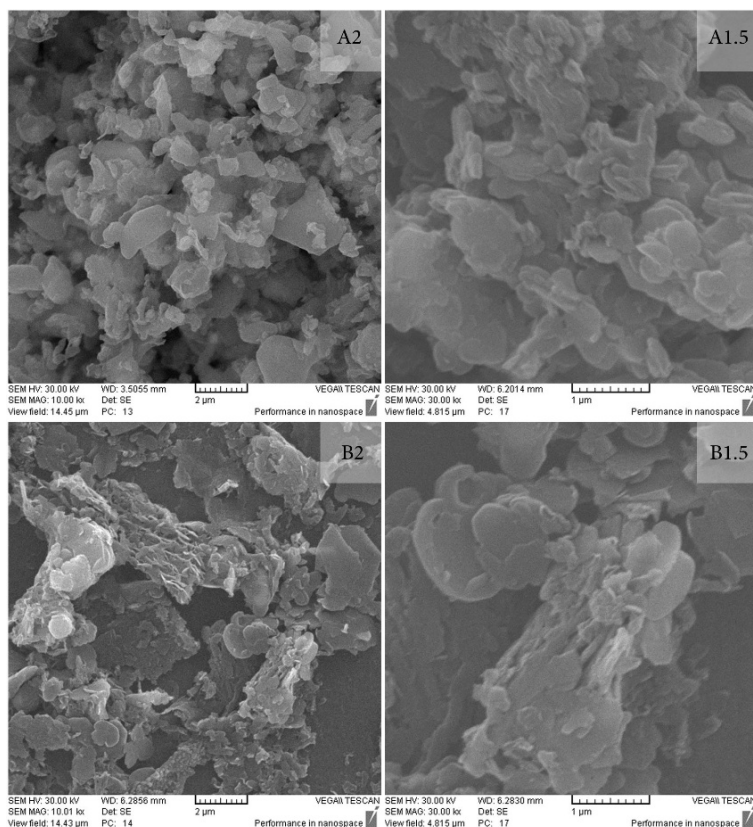
۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز نیتريدبور با احیا کننده کربن بلک

بعد از عملیات حرارتی، نمونه‌ها دچار تغییر در شکل ظاهری،



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های A (بدون افزودنی و B) با افزودنی کربنات کلسیم

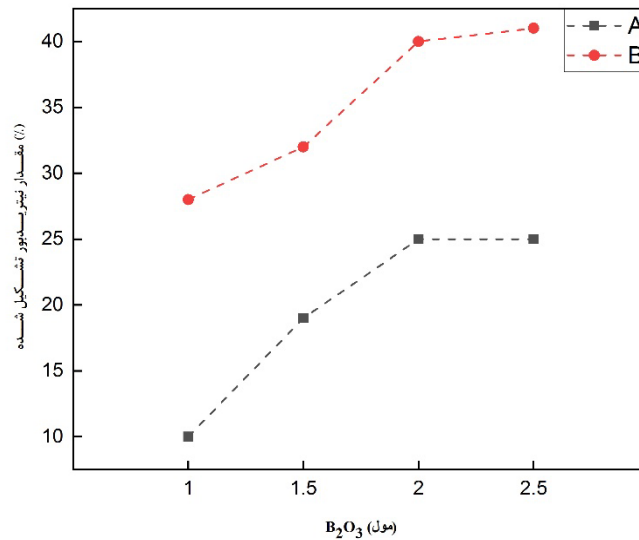
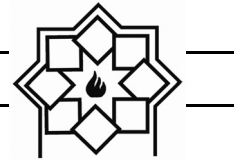


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی نمونه‌های (A) بدون افزودنی و (B) با افزودنی کربنات کلسیم

تغییر محسوسی در مقدار نیتريدبور تولید شده ایجاد نمی‌شود که به دلیل میزان تبخیر بالای اکسیدبور می‌باشد. در جدول (۳) اندازه بلورک نمونه‌ها با روش ویلیامسون هال بر حسب نانومتر نمونه‌های A و B نشان داده شده است. نمونه A1.5 و A2 به ترتیب اندازه بلورک ۲۰۷ و ۲۴۰ نانومتر را نشان می‌دهند، همچنین نمونه‌های B1.5 و B2 اندازه بلورک ۳۰۱ و ۳۴۴ نانومتر را دارا هستند. بدین ترتیب افزودن ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم به مخلوط اکسیدبور و کربن بلک باعث افزایش اندازه بلورک پودر نیتريدبور هگزاگونال تولید شده می‌شود. (به دلیل دقت پایین این روش، این اعداد بیشتر برای مقایسه نشان داده شده است و نمی‌توان به آن‌ها استناد کرد)

با توجه به تصاویر SEM، محصولات واکنش تشکیل شده در آزمایشات تحت شرایط دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت، عمدتاً نیتريدبور صفحه‌ای شکل هستند. همان‌طور که مشخص است افزودن کربنات کلسیم به مخلوط کربن بلک و اکسیدبور باعث افزایش جزئی اندازه ذرات نیتريدبور سنتز شده می‌شود.

در شکل ۳ مقدار نیتريدبور به دست آمده برحسب درصد (راندمان) نمونه‌های A و B نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، در این نمونه‌ها با افزایش مقدار اکسیدبور، میزان نیتريدبور تولید شده برای هردو نمونه‌های دارای افزودنی کربنات کلسیم و چه بدون افزودنی افزایش می‌یابد. ولی با افزایش مقدار نیتريدبور از ۲ مول به ۲/۵ مول



شکل ۳- مقدار نیتريدبور تشکیل شده (راندمان) نمونه‌های (A بدون افزودنی و B با افزودنی کربنات کلسیم

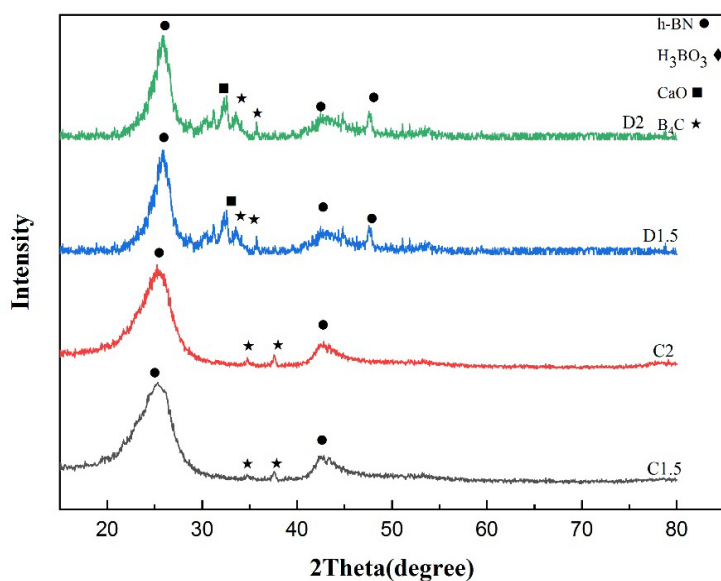
جدول ۳- اندازه کرسیتالیته نمونه‌های (A بدون افزودنی و B با افزودنی کربنات کلسیم

اندازه کرسیتالیته با روش ویلیامسون هال (نانومتر)	نمونه
۲۰۷	A1.5
۲۴۰	A2
۳۰۱	B1.5
۳۴۴	B2

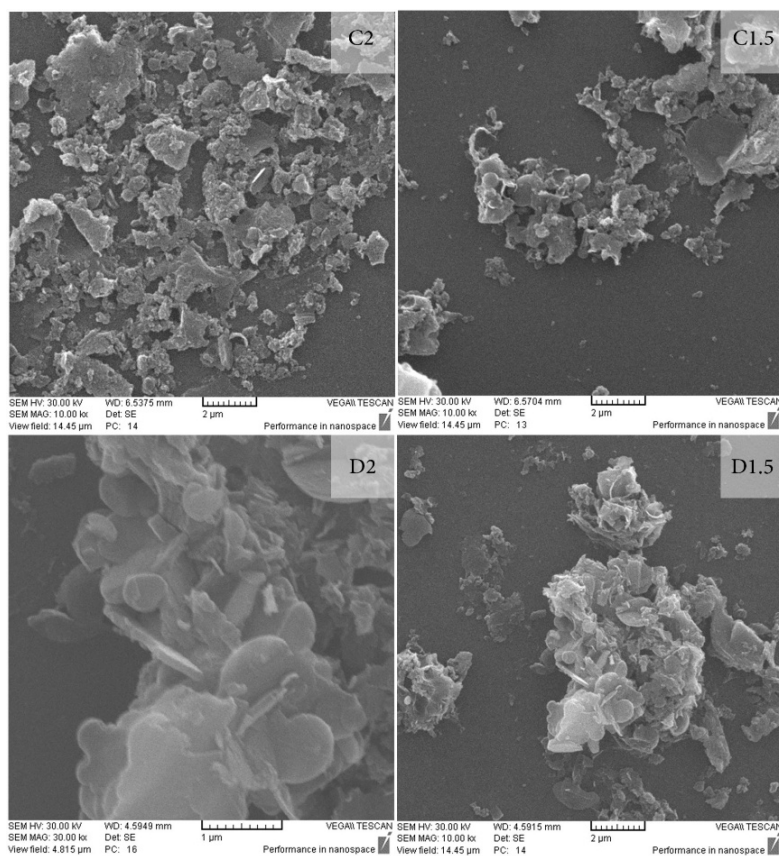
نیتريدبور هگزاگونال است و شدت پیک نیتريدبور در نمونه‌های حاوی افزودنی کربنات کلسیم نسبت به نمونه‌های بدون افزودنی کربنات کلسیم بیشتر است. مقدار بسیار ناچیزی فاز کاربیدبور در برخی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. این فاز در مناطقی تشکیل می‌شود که میزان نفوذ نیتروژن به آن مناطق پایین باشد. در نمونه‌های حاوی افزودنی کربنات کلسیم مقدار اندکی اکسید کلسیم وجود دارد که با اسیدکلریک قابل شست و شو است.

۳-۲- سنتز نیتريدبور با احیا کننده رزین فنولیک

نتایج آنالیزهای الگوی پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های حاوی اکسیدبور و رزین و دارای افزودنی کربنات کلسیم و عملیات حرارتی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد و مدت زمان نگه‌داری ۱ ساعت در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده است. با توجه به الگو پراش اشعه ایکس، در همه نمونه‌ها فاز اصلی تشکیل شده



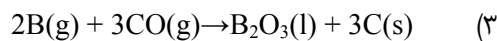
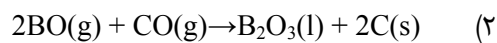
شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های (C) بدون افزودنی و (D) با افزودنی کربنات کلسیم



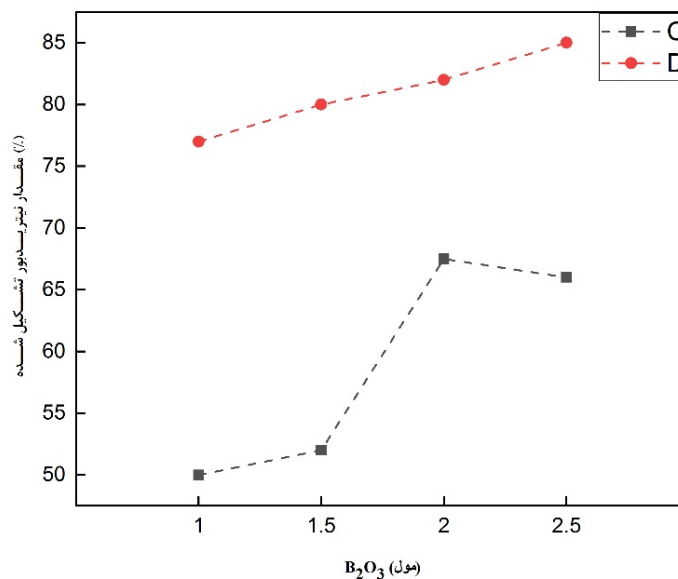
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی نمونه‌های (C) بدون افزودنی و (D) با افزودنی کربنات کلسیم



در شکل ۶ مقدار نیتريدبور توليد شده برحسب درصد (راندمان) به صورت تابعی از مقدار اکسیدبور قابل مشاهده است. یکی از دلایل اصلی پایین بودن راندمان، میزان تبخیر بالای اکسیدبور است. از طرفی، یکی از دلایل فیزیکی دیگر می‌توان گفت که مقداری از رزین در طول فرایند از دست می‌رود بدین صورت که از طریق گاز کوره از سیستم خارج می‌شود، با افزایش دما و یا زمان، این از دست رفتن کربن افزایش پیدا می‌کند. به دلیل برخی واکنش‌های شیمیایی نیز کربن از سیستم خارج می‌شود: [۱۳]



همانطور که در تصاویر SEM شکل ۵ قایل مشاهده است، نیتريدبور سنتز شده به صورت صفحه‌ای می‌باشند. تصاویر SEM محصولات واکنش تشکیل شده در آزمایشات تحت شرایط دمایی ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان نگهداری ۲ ساعت در شکل ۵ مشاهده می‌شود. همان‌طور که مشخص است به نظر می‌رسد ذرات نیتريدبور تشکیل شده در نمونه‌های حاوی افزودنی کربنات کلسیم مقداری بزرگ‌تر از نمونه‌های بدون افزودنی می‌باشد. ولی از نظر مورفولوژی تقریباً شبیه هم بوده و به طور واضح به صورت ذرات صفحه‌ای^۱ شکل هستند.

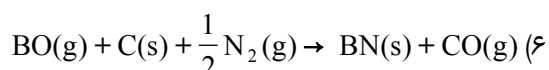
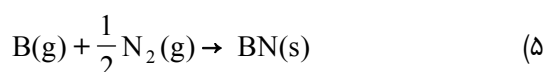


شکل ۶- مقدار نیتريدبور تشکیل شده (راندمان) نمونه‌های (C) بدون افزودنی و (D) با افزودنی کربنات کلسیم

¹ Plate-Like



است به علت واکنش B_2O_3 و C باشد. بر این اساس تشکیل BN در سیستم ممکن است از طریق فازهای میانی گازی رخ دهد. B_2O_3 در ابتدا به B کاهش می یابد و پس از آن B با N_2 واکنش می دهد تا BN تشکیل شود [۱۴].



۴-۳- تاثیر افزودنی کربنات کلسیم بر تشکیل h-BN

همان طور که مشاهده شد با افزودن کربنات کلسیم با ۱۰٪ وزنی به سیستم مقدار نیتريد بور تولید شده افزایش پیدا می کند.

سازوکاری که برای تاثیر افزودنی پیشنهاد شده است این است که از اکسید بور و اکسید کلسیم ناشی از کلسیناسیون کربنات کلسیم، طبق دیاگرام فاز B_2O_3 -CaO شکل ۷، مذاب بورات کلسیم تشکیل می شود و گاز نیتروژن درون این مذاب حل شده و از طریق واکنش با بورات موجود در مذاب، نیتريد بور حاصل می شود که به سازوکار یونی معروف است. بورات کلسیم در اسید شویی با HCl از سیستم خارج می گردد. به طور کلی این افزودنی باعث افزایش تشکیل نیتريد بور و اندازه ذرات نیتريد بور قابل مشاهده در شکل ۳ و ۶ و جدول ۴ و ۷ می شود.

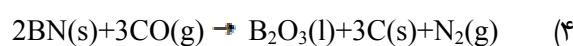
در جدول ۴ اندازه کرسیتالیت نمونه ها با روش ویلیامسون حال بر حسب نانومتر نمونه های C و D نشان داده شده است. نمونه C1.5 و C2 به ترتیب اندازه بلورک ۹۸ و ۱۰۳ نانومتر را نشان می دهند، همچنین نمونه های D1.5 و D2 اندازه بلورک ۱۶۱ و ۱۷۰ نانومتر را دارا هستند. بدین ترتیب افزودن ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم به مخلوط اکسیدبور و کربن بلک باعث افزایش جزئی اندازه بلورک پودر نیتريدبور هگزآگونال تولید شده می شود.

جدول ۴- اندازه کرسیتالیت نمونه ای (C) بدون افزودنی و (D) با افزودنی کربنات کلسیم

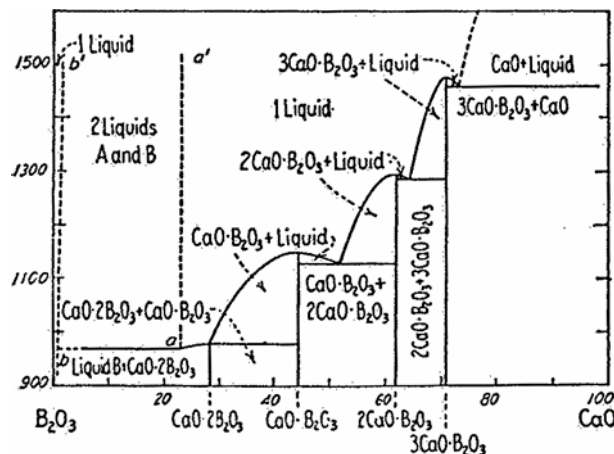
نمونه اندازه کرسیتالیت با روش ویلیامسون حال (نانومتر)	
C1.5	۹۸
C2	۱۰۳
D1.5	۱۶۱
D2	۱۷۰

۳-۳- سازوکار واکنش

واکنش کلی تشکیل نیتريدبور از اکسیدبور، کربن یا رزین و نیتروژن به صورت زیر است:



بنابراین انتظار است واکنش از طریق واسطه های گازی انجام شود. تشکیل نیتريدبور از مخلوط تحت گاز نیتروژن توسط واکنش های متوالی شامل B_2O_3 به عنوان فاز میانی B_2O_3 گازی صورت گرفته است. تشکیل گاز B و BO ممکن



شکل ۷- دیاگرام فازی B_2O_3 -CaO [۲۰]

مراجع

- [1] Paine, Robert T., and Chaitanya K. Narula. "Synthetic routes to boron nitride." *Chemical Reviews* 90, no. 1 (1990): 73-91.
- [2] Haubner, Roland, Matthias Wilhelm, Ronald Weissenbacher, and Benno Lux. "Boron nitrides—properties, synthesis and applications." In *High Performance Non-Oxide Ceramics II*, pp. 1-45. Springer, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [3] Kempfer, Lisa. "The many faces of boron nitride." *Materials Engineering (Cleveland) (USA)* 107, no. 11 (1990): 41-44.
- [4] Yuan, Bo, Ji-Xuan Liu, Guo-Jun Zhang, Yan-Mei Kan, and Pei-Ling Wang. "Silicon nitride/boron nitride ceramic composites fabricated by reactive pressureless sintering." *Ceramics International* 35, no. 6 (2009): 2155-2159.
- [5] Zhang, Guo-Jun, Jian-Feng Yang, Motohide Ando, and Tatsuki Ohji. "Nonoxide-boron nitride composites: in situ synthesis, microstructure and properties." *Journal of the European Ceramic Society* 22, no. 14-15 (2002): 2551-2554.
- [6] Lii D F, Huang J L, Tsui L J, et al. Formation of BN Films on Carbon Fibers

۴- نتیجه گیری

با عملیات حرارتی مخلوط اکسیدبور و کربن بلک یا رزین با افزودنی کربنات کلسیم و یا بدون افزودنی، تحت شرایط دمایی ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان نگهداری ۲ ساعت، محصولات واکنش عمدتاً نیتريدبور صفحه‌ای شکل هستند.

افزودن کربنات کلسیم به مخلوط اکسیدبور و کربن بلک یا رزین فنولیک به طور قابل توجهی مقدار نیتريدبور سنتز شده را افزایش و اندازه ذرات را به صورت جزئی افزایش می‌دهد. در مقایسه دو نوع احیا کننده مورد استفاده، رزین فنولیک برای احیا اکسیدبور موثرتر از کربن بلک عمل می‌کند و میزان نیتريدبور سنتز شده را افزایش می‌دهد.

با افزایش مقدار اکسیدبور، میزان نیتريدبور تولید شده برای هر دو نمونه‌های دارای افزودنی کربنات کلسیم و چه بدون افزودنی افزایش می‌یابد. ولی با افزایش مقدار نیتريدبور از ۲ مول به ۲/۵ مول تغییر محسوس در مقدار نیتريدبور تولید شده ایجاد نمی‌شود که به دلیل میزان تبخیر بالای اکسیدبور می‌باشد.



- Ceramics 44, no. 11-12 (2005): 590-597.
- [15] Çamurlu, Hasan Erdem, Yavuz Topkaya, and Naci Sevinç. "Catalytic effect of alkaline earth oxides on carbothermic formation of hexagonal boron nitride." *Ceramics International* 35, no. 6 (2009): 2271-2275.
- [16] Ozkenter, Ali Arda, Hasan Erdem Çamurlu, and Naci Sevinc. "EFFECTS AND ROLES OF CaCO₃ AND CaO IN THE CARBOTHERMIC FORMATION OF h-BN." *Journal of Ceramic Processing Research* 13.5 (2012): 533-540.
- [17] Çamurlu, Hasan Erdem, Naci Sevinç, and Yavuz Topkaya. "Effect of calcium carbonate addition on carbothermic formation of hexagonal boron nitride." *Journal of the European Ceramic Society* 28.3 (2008): 679-689.
- [18] Camurlu, Hasan Erdem. "Effect of Na₂CO₃ on hexagonal boron nitride prepared from urea and boric acid." *Ceramics International* 37, no. 6 (2011): 1993-1999.
- [19] Çamurlu, H. Erdem, et al. "Catalytic effect of potassium carbonate on carbothermic production of hexagonal boron nitride." *Ceramics International* 39.8 (2013): 8589-8595.
- [20] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie "Phase Diagrams for Ceramists" The American Ceramic Society, Ohio (1964).
- by Dip-coating[J]. *Surf Coat. Technol.*, 2002, 150: 269-276.
- [7] Li, B., C. R. Zhang, F. Cao, S. Q. Wang, Y. B. Cao, J. Feng, and J. S. Li. "Preparation of three-dimensional carbon fibre reinforced BN-Si₃N₄ matrix composites by precursor infiltration and pyrolysis." *Materials Technology* 22, no. 3 (2007): 153-155.
- [8] Rusanova, Lydia Nikolaevna, Alexander Gavrilovia Romashin, Lydia Ivanovna Gorchakova, Galina Ivanovna Kulikova, and Michael Kirillovia Alexeev. "Boron nitride." U.S. Patent 5,849,242, issued December 15, 1998.
- [9] Li, Bin, C. R. Zhang, Feng Cao, S. Q. Wang, Y. B. Cao, Jian Feng, and Bang Chen. "Fabrication of high density three-dimensional carbon fibre reinforced nitride composites by precursor infiltration and pyrolysis." *Advances in Applied Ceramics* 107, no. 1 (2008): 1-3.
- [10] Kluge-Weiss, Petra, and Jens Gobrecht. "Directly Bonded Copper Metallization of AlN Substrates for Power Hybrids." *MRS Online Proceedings Library Archive* 40 (1984).
- [11] Aydoğdu, A., and N. Sevinç. "Carbothermic formation of boron nitride." *Journal of the European Ceramic Society* 23, no. 16 (2003): 3153-3161.
- [12] Çamurlu, H. E., N. Sevinç, and Y. Topkaya. "Role of boron carbide in carbothermic formation of hexagonal boron nitride." *Journal of materials science* 41, no. 15 (2006): 4921-4927.
- [13] Bartnitskaya, T. S., G. S. Oleinik, A. V. Pokropivnyi, and V. V. Pokropivnyi. "Synthesis, structure, and formation mechanism of boron nitride nanotubes." *Jetp Letters* 69, no. 2 (1999): 163-168.
- [14] Kurdyumov, A. V., T. S. Bartnitskaya, V. I. Lyashenko, V. F. Britun, T. R. Balan, S. N. Gromyko, A. I. Danilenko, and V. B. Zelyavskii. "Structure formation patterns in carbamide synthesis of nanocrystalline graphite-like boron nitride." *Powder Metallurgy and Metal*

مطالعات باستان‌سنجی سرامیک‌ها و سفال‌های عصر مفرغ تپه سیلوه پیرانشهر،

شمال غرب ایران

نوع مقاله: علمی پژوهشی

پریسا رحمانی کرکوندی^۱، اکبر عابدی^{۱*}، سید محمدامین امامی^۲، مهدی رازانی^۱^۱ گروه باستان‌سنجی، دانشکده هنرهای کاربردی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز^۲ گروه مرمت و باستان‌سنجی دانشگاه هنر اصفهان

* akbar.abedi@tabriziau.ac.ir

چکیده:

اطلاعات مقاله:

تپه سیلوه پیرانشهر یکی از محوطه‌های شاخص پیش‌ازتاریخی (دالما، بیزدلی، حسلو VII یا فرهنگ حسن علی، عصر آهن)، تاریخی (اشکانی) و اسلامی است که در دشت برینه پیرانشهر در جنوب دریاچه ارومیه و در شمال غرب ایران واقع شده است. کاوش‌های اضطراری و نجات بخشی باستان‌شناسی در راستای احداث سد سیلوه منجر به کشف یافته‌های تازه‌ای از تپه باستانی سیلوه گردید که در بردارنده آثاری از دوران پیش از تاریخ تا اسلامی است. از جمله آثار به‌دست‌آمده از این کاوش‌ها تعداد قابل توجهی از سفال‌های نخودی منقوش و خاکستری سیاه بود که تا پیش از این تحقیق، اطلاعات موجود در رابطه با سفال‌های این محوطه تنها محدود به کاوش‌های باستان‌شناختی بوده و در زمینه‌ی باستان‌سنجی و کانی‌شناسی مطالعاتی صورت نگرفته است. این تحقیق با هدف ساختارشناسی و شرایط تکنولوژی ساخت و تعیین جنبه‌های اشتراک و افتراق بین این سرامیک‌ها و سفال‌ها انجام شده است. نمونه‌های مورد مطالعه پژوهش از سفال‌های خاکستری سیاه براق و صیقلی فرهنگ کورا - ارس و نخودی منقوش فرهنگ حسلو VII، یا همان سفال‌های حسن علی ویر یا گونه‌ی نینوای ۷ انتخاب گردید تا با نتایج حاصله از آن و تطبیق با ویژگی‌های زمین‌شناختی منطقه مورد مطالعه، بتوان تولید بومی یا غیربومی بودن نمونه‌های مطالعاتی مربوطه را سنجید. برای نیل به اهداف تحقیق از روش‌های آزمایشگاهی پراش پرتوایکس (XRD)، دمانگاری (DTA)، و پتروگرافی (مطالعه مقطع نازک با استفاده از میکروسکوپ نوری پلاریزان) استفاده گردید. نتایج حاصل حاکی از آن است که سفال‌های مورد مطالعه از نظر ترکیب و کانی‌شناسی مشابه هم بوده ولی از نظر گونه‌شناسی، تکنیک پخت و رنگ و از نظر شرایط کوره تفاوت دارند و با توجه به همسان بودن ترکیبات ساختاری عمده‌ی سفال‌های خاکستری سیاه با ویژگی‌های زمین‌شناسی منطقه، این موضوع حاکی از آن است که نمونه‌های سفالین مورد مطالعه از تولیدات بومی و محلی هستند و یا در مناطق همجوار نزدیک به محوطه تپه باستانی سیلوه که از لحاظ ساختارها و سازندهای زمین‌شناسی دارای ترکیبات مشابهی هستند، تولید شده‌اند. همچنین با توجه به مطابقت کامل آنالیزهای حرارتی با نتایج پتروگرافی و آنالیز پراش ایکس، دمای پخت در کلبه نمونه‌ها را می‌توان ۸۵۰ درجه تخمین زد.

دریافت: ۲۷ خرداد ۱۳۹۸

پذیرش: ۲۸ بهمن ۱۳۹۸

کلید واژه:

باستان‌سنجی، ساختارشناسی، تپه سیلوه، سفال حسن علی



۱- مقدمه

تپه سیلوه محوطه شاخصی است در راستای آبیگری سد سیلوه هم اکنون بکلی زیر آب رفته است و هیچ اثری از این محوطه دیگر باقی نمانده است. اطلاعاتی که در ادامه خواهند آمد و مطالعاتی که در آینده از این محوطه انتشار خواهند یافت جزء تنهاترین اطلاعات موجود در رابطه با این محوطه خواهد بود. توالی لایه‌نگاری این محوطه نشان می‌دهد که این محوطه در طول هزاره چهارم و هزاره سوم ق.م مسکون بوده است. توالی‌های سفالی این محوطه فازهای مختلف سفال‌های نارنجی منقوش موسوم به فرهنگ حسن علی ویر یا همان حسنلو VII را آشکار ساخته است که در طول هزاره سوم ق.م در منطقه رواج داشته‌اند. در میان سبک‌های سفالی بومی منطقه گونه‌های سفالی مختلفی دیده می‌شود که برخی از این گونه‌های سفالی به دلیل عدم شناسایی این گونه سفال‌ها در سایر محوطه‌های این دوره در جنوب دریاچه ارومیه معنادار بوده‌اند به گونه‌ای که منشأ این سفال‌ها می‌تواند خارج از حوضه جنوبی دریاچه ارومیه بوده و در مراودات فرهنگی و یا در اثر مهاجرت مردمان دارای این سبک سفالی وارد این منطقه و محوطه گردیده باشند. پرسش اصلی این است تفاوت میان سفال‌های (حسنلو VII) یا به عبارتی سفال‌های نوع حسن علی و خاکستری احتمالی نوع کورا - ارس از لحاظ ساختاری و فناوری ساخت چیست؟ با توجه به اینکه در بین سفال‌های نخودی نیز از لحاظ ظاهری تفاوتی دیده می‌شود، از لحاظ ساختاری و فناوری ساخت نیز گونه‌های متفاوتی را نشان می‌دهند؟ یا تمام مجموعه نخودی یک ساختار و تکنولوژی مشابهی را به نمایش می‌گذارند؟ این سوالات زمینه را جهت بررسی دقیق‌تر از طریق مطالعات

در میانه هزاره چهارم ق.م. تا اواخر هزاره سوم ق.م. سنت فرهنگی جدیدی در بخش‌هایی از قفقاز (بین رود کور و ارس) پدیدار شد که دامنه گسترش آن بعدها تا مناطق جنوبی رود ارس، زاگرس مرکزی و مرکز آناتولی هم کشیده شد. این سنت جدید که موسوم به فرهنگ «کورا - ارس» (Kura-Araxes) است، در نیمه دوم هزاره چهارم و اوایل هزاره سوم ق.م. همزمان با دوره‌ی مفرغ قدیم، در سراسر منطقه قفقاز جنوبی و شمال غرب ایران گسترده شد و تا آناتولی و ساحل شرقی مدیترانه گسترش یافت. این سنت بر اساس توالی تحولات سفالی و معماری به سه مرحله I و II و III تقسیم شده است. ویژگی بارز و مشخصه اصلی سفال فرهنگ کورا - ارس، رنگ خاکستری تیره مایل به سیاه براق، دست‌ساز و دارای آمیزه شن و ماسه (آمیزه غیرآلی) است که سطح بدنه آن را خوب صیقل داده‌اند [۱ و ۲] از طرف دیگر با توجه به توالی لایه‌نگاری باستان‌شناختی حاصل از کاوش‌های محوطه باستانی حسنلو در جنوب دریاچه ارومیه همزمان با فرهنگ کورا - ارس تحولات فرهنگی متفاوتی در این منطقه شکل گرفته و سنت‌های سفالی مس و سنگ جدید با مشخصه سفال‌های منقوش با تکوین جوامع حاضر در این منطقه ادامه یافته و فرهنگ سفالی منقوش موسوم حسنلو VII و یا به عبارت دیگر سفال‌های نوع حسن علی ویر (Hasanali Ware) شکل می‌گیرد.

تپه سیلوه پیرانشهر یکی از محوطه‌های شاخص پیش از تاریخی است که در دشت برنه شهرستان پیرانشهر و در جوار روستای سیلوه در جنوب دریاچه ارومیه واقع شده است.



باستان‌سنجی فراهم ساخت و با کمک گرفتن از روش‌های مختلف آزمایشگاهی سعی در پاسخ به ابهامات و سوالات موجود خواهد بود.

۲- پیشینه پژوهش

پیترسون و بتانکرد در کتاب "پتروگرافی مقاطع نازک مواد سرامیکی" در سال ۲۰۰۹ به این نکته اشاره دارند که استفاده از پتروگرافی در تحلیل سفال‌های باستانی سابقه‌ای چند دهه‌ساله دارد [۳]. هنری کلیفتون سربی از اساتید دانشگاه شفیلد نخستین کسی بود که ادعا نمود صفات بصری مواد معدنی در زیر نور مغناطیسی، قابل تشخیص هستند. وی در سال ۱۸۴۹ نخستین برداشت پتروگرافیک خود را از نمونه‌های تخته‌سنگ ماسه‌ای انجام داد [۴] اولین مطالعاتی که از تکنیک پتروگرافیک در آنالیز مواد باستان‌شناختی بهره برد، در سال ۱۸۹۰ توسط کارل جرج ریچارد لیپسوس (زمین‌شناس آلمانی) به رشته تحریر درآمد. وی در سفری که به یونان داشت ۴۰۹ نمونه سنگ مرمر را گردآوری کرده و با استفاده از روش برش میکروسکوپی، نمونه‌ها را در انواع مختلف و بر اساس مؤلفه‌هایی چون رنگ، اندازه و ترکیبات طبقه‌بندی نمود. استفاده از این روش در مطالعات سفال توسط آنا شپرد در قرن بیستم پایه‌گذاری شد [۵] وی با مطالعه بر روی سفال‌های منقوش به‌دست‌آمده از منطقه پکوس در نیومکزیکو (جنوب غربی آمریکا)، اطلاعاتی به دست آورد که آنالیز سبکی و ریخت‌شناسی نمی‌توانست چنین کاری انجام دهد او چندین نوع مختلف از سفال را بر اساس تمایز بین آمیزه سفال دسته‌بندی نمود. مضاف بر این با مطالعه داده‌های زمین‌شناسی منطقه به شواهدی در مورد

منابع تأمین مواد خام تهیه سفال دست‌یافت. وین فلتس آمریکایی با انجام آنالیز پتروگرافیک بر روی سفال و خاک به‌دست‌آمده از محوطه تروی در سواحل غربی ترکیه، ظروف بومی و وارداتی این محوطه را تفکیک نمود. وی با انجام این سلسله مطالعات تفاوت‌های آشکار در تکنیک‌های فرم دهی و پخت سفال‌های وارداتی و محلی را آشکار نمود [۴]. همچنین از لحاظ پیشینه مطالعات باستان‌شناسی منطقه پیرانشهر و محوطه تپه سیلوه می‌توان به اولین فعالیت‌های باستان‌شناسی شهرستان پیرانشهر توسط آقایان حاکمی و راد در سال ۱۳۴۲ انجام پذیرفته، اشاره کرد. پس از ایشان بررسی‌هایی هم توسط اشتفان کرول و ولفرام کلایس در این منطقه به انجام می‌رسد که منجر به شناسایی محوطه‌های شاخصی از دوران نوسنگی تا اورارتویی در این منطقه می‌گردد [۶ و ۷] بعد از ایشان فرانک هول هم در راستای شناسایی محوطه‌های نوسنگی شمال غرب ایران به برخی از محوطه‌های نوسنگی و مس و سنگ این منطقه اشاراتی می‌نماید. پس از انقلاب نیز فعالیت‌هایی توسط باستان‌شناسان داخلی جهت بررسی و شناسایی محوطه‌های این شهرستان به انجام می‌رسد که از جمله آن‌ها می‌توان به بررسی باستان‌شناسی پیرانشهر جهت ثبت آثار توسط خرازی و همکاران در سال ۱۳۸۱ [۸]، قلی زاده و همکاران در سال ۱۳۸۵ [۹] و خان محمدی و همکاران در سال ۱۳۸۷ [۱۰] اشاره کرد. از دیگر فعالیت‌های انجام‌شده در این شهرستان می‌توان به بررسی باستان‌شناسی حوضه رودخانه زاب اشاره کرد که توسط بیننده در سال ۱۳۸۷ به انجام رسید [۱۱ و ۱۲] کاوش در تپه لاورین نیز که توسط بیننده به انجام رسید از معدود کاوش‌های هدفمند سؤال محور در این منطقه بوده



بر اساس توالی تحولات سفالی و معماری به سه مرحله I و II و III تقسیم شده است. ویژگی بارز و مشخصه اصلی سفال فرهنگ کورا-ارسی، رنگ خاکستری تیره مایل به سیاه براق، دست‌ساز و دارای شاموت شن و ماسه است که سطح بدنه آن را خوب صیقل داده‌اند [۱ و ۲] از طرف دیگر با توجه به توالی لایه نگاری باستان‌شناختی حاصل از کاوش‌های محوطه باستانی حسنلو در جنوب دریاچه ارومیه همزمان با فرهنگ کورا-ارسی تحولات فرهنگی متفاوتی در این منطقه شکل گرفته و سنت‌های سفالی مس و سنگ جدید با مشخصه سفال‌های منقوش با تکوین جوامع حاضر در این منطقه ادامه یافته و فرهنگ سفالی منقوش موسوم به حسن علی ویر "Hasanali Ware" شکل می‌گیرد که با نام‌های حسنلوی VII و نینوای V نیز شناخته می‌شود. آثار این دوره، علاوه بر کاوش‌های پروژه حسنلو، از کاوش‌های باستان‌شناختی محوطه‌های دیگر دشت‌های جنوب دریاچه ارومیه شناسایی شده است. کاوش‌های صورت گرفته در تپه قره قوزلو [۱۸] در دشت میان‌دوآب مجموعه سفال‌های مشابه این دوره را ارائه داده است، همچنین کاوش‌های انجام یافته از طرف گروه باستان‌شناسی دانشگاه آزاد مهاباد در تپه سه گردان [۱۱] و [۲۰] در نزدیکی مهاباد مواد فرهنگی این دوره را در جنوب دریاچه ارومیه نشان می‌دهد. اما فراتر از دشت‌های جنوبی دریاچه ارومیه مجموعه‌های قابل مقایسه با سفال‌های حسنلو VII، به خصوص فازهای قدیمی‌تر، از محوطه‌های میانکوهی دره‌های جنوبی دامنه‌های کوهستان سهند از محوطه کول تپه هشترود [۲۱ و ۲۲] و همچنین در تپه توپراقلی تپه [۲۱] در حوضه رودخانه آیدوغموش میانه

است که در سال ۱۳۸۷ انجام یافت [۱۱ و ۱۳] همچنین قبل از انجام پروژه‌های کاوش سد سیلوه پیرانشهر، یک بررسی باستان‌شناسی هم توسط قهرمانی در سال ۱۳۹۴ جهت شناسایی محوطه‌های محدوده سد سیلوه به انجام رسید [۱۴]. بررسی باستان‌شناسی دشت لاجان پیرانشهر نیز جهت شناسایی محوطه‌های پیش‌ازتاریخی و تاریخی توسط مهرروز مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت که منجر به شناسایی آثاری از دوران مس و سنگ تا عصر آهن گردید [۱۵] از دیگر فعالیت‌هایی که توسط پژوهشگران این حوزه به انجام رسید می‌توان به بررسی الگوهای استقرار عصر آهن حوضه رودخانه زاب کوچک توسط سرخابی اشاره کرد که در سال ۱۳۹۵ به انجام رسید؛ و در نهایت هم کاوش در محوطه‌های تپه سیلوه (شیخ اسماعیل) [۱۶] و تپه سرباز گمانه‌زنی [۱۷] به منظور تعیین عرصه و حریم محوطه هفت شیخان [۱۸] و همچنین بررسی باستان‌شناسی محدوده سد سیلوه پیرانشهر [۱۹] از جمله آخرین فعالیت‌هایی است که در راستای کاوش‌های نجات بخشی سد سیلوه پیرانشهر به انجام رسیده است.

در میانه هزاره چهارم ق.م، تا اواخر هزاره سوم ق.م. سنت فرهنگی جدیدی در بخش‌هایی از قفقاز (بین رود کور و ارس) پدیدار شد که دامنه گسترش آن بعدها تا مناطق جنوبی رود ارس، زاگرس مرکزی و مرکز آناتولی هم کشیده شد. این سنت جدید که موسوم به "کورا-ارسی"^۱ است، در اوایل هزاره سوم ق.م همزمان با دوره‌ی مفرغ قدیم، در سراسر منطقه قفقاز جنوبی و شمالغرب ایران گسترده شد و تا آناتولی و ساحل شرقی مدیترانه گسترش یافت. این سنت

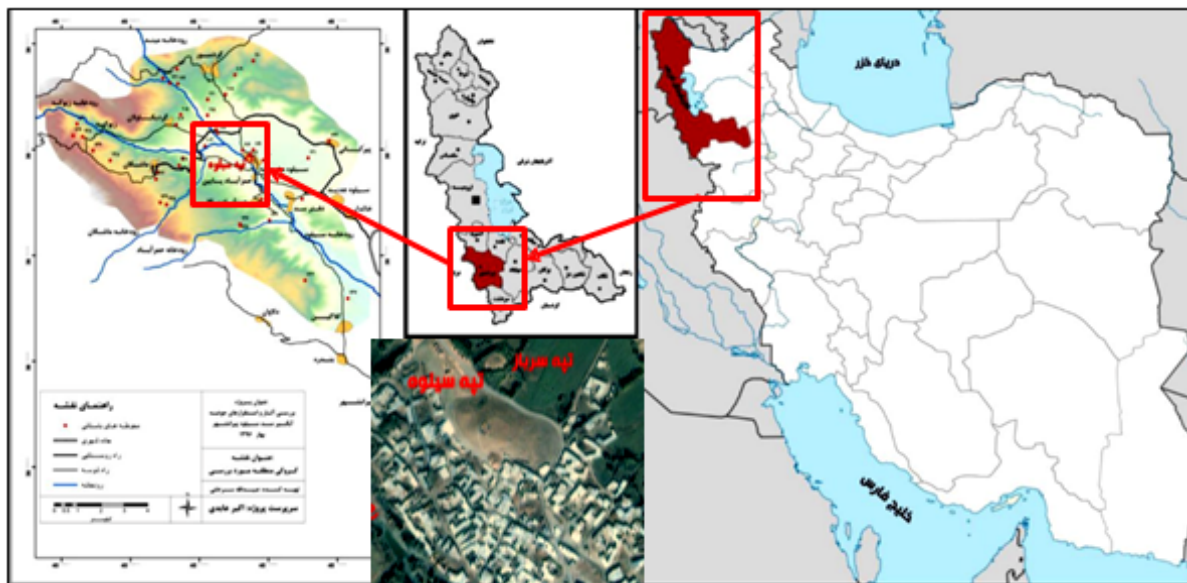
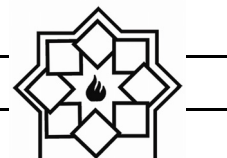
^۱ Kura-Araxes



۳- معرفی محوطه تپه سیلوه پیرانشهر از منظر جغرافیایی و زمین‌شناختی

تپه سیلوه با مختصات جغرافیایی ($36^{\circ} 48' 099''$ N: - E: $45^{\circ} 05' 937''$) و (UTM: 0508825-4072870) در جوار روستای سیلوه با ارتفاع ۱۵۶۷ متر از سطح آب‌های آزاد قرار گرفته است. این تپه از جنوب و غرب به بستر رودخانه لاوین (سیلوه)، از شمال به راه خاکی روستای سیلوه به پیرکانی و از شرق به منازل تخریب‌شده روستای سیلوه منتهی می‌گردد. از نظر وضعیت توپوگرافی تپه به شکل یک برجستگی بیضی‌شکل است که نسبت به کف رودخانه نزدیک به ۱۸ متر اختلاف ارتفاعی دارد. این تپه بر روی یک بستر طبیعی ماسه‌سنگی قرار گرفته است. تمام سطح تپه پوشیده از قلوه‌سنگ‌های بزرگ و کوچک مربوط به قبور متأخر اسلامی است. در رأس تپه یک حصارسنگی به روش خشکه‌چین دایره‌ای شکل ایجاد شده که در فضای داخلی آن تعدادی گور در جهت شرقی غربی قرار گرفته‌اند. دورتادور تپه یک دیوار سنگ‌چین وجود دارد که به شکل یک حصار تپه را محصور کرده است. در تصویر هوایی تپه شواهدی از یک بنای بزرگ قابل تشخیص است. پراکندگی زیاد مواد فرهنگی در سطح بسیار چشم‌گیر است. تنوع گونه‌های مختلف سفال و مواد فرهنگی نشان از توالی فرهنگی و استقرار طولانی‌مدت در این تپه است که آثاری را از هزاره پنجم قبل از میلاد تا دوران اسلامی را در برمی‌گیرد (شکل ۱ و ۲) [۱۶].

بدست آمده است. در کنار مواد حاصل از کاوش‌های باستان‌شناختی در منطقه مجموعه سفال‌های مشابه با مجموعه سفالینه‌های حسنلو VII در بررسی‌های باستان‌شناختی از محوطه سوموک تپه در حدود ۴۰ کیلومتری جنوب یانیق تپه [۶] و کول تپه عجب شیر [۲۳] و [۲۴] بدست آمده است. علاوه بر این در منطقه چاراویماق سفال‌های مشابه فازهای جدیدتر حسنلو VII و همچنین مشابه سفال‌های کول تپه عجب‌شیر، تپه قره قوزلو، تپه قره آغاج [۲۵]، و تپه ذوالبین هشتروند [۲۱] بدست آمده است. سفال‌های نوع حسن علی (حسنلو VII) و سفال‌های خاکستری نوع کورا- ارس از لحاظ ساختاری و فناوری ساخت دو گونه و طیف متفاوتی هستند و تفاوت‌های اساسی در نوع ساخت، نوع کوره و تکنولوژی ساخت دارند. سفال‌های نخودی شاخص حسن علی (حسنلو VII) عصر مفرغ قدیم تپه سیلوه نیز دو طیف متفاوتی هستند که یک طیف متعلق به شمال بین‌النهرین و بخش دیگر بومی خود منطقه سیلوه پیرانشهر هستند. سفال‌های نوع حسن علی عمدتاً سفال‌های ظریف تا متوسط (۱-۷ میلی متر) که طیف رنگی نارنجی تا نخودی را در بر می‌گیرند. اغلب این سفال‌ها منقوش هستند که این نوع سفال‌ها را از سفال‌های همزمان خود یعنی سفال‌های خاکستری - سیاه براق و صیقلی کاملاً متمایز می‌کنند. همان گونه که در بالا آمد دامنه گسترش این سفال‌ها جنوب و بخش‌هایی از شرق دریاچه ارومیه است درحالی‌که دامنه گسترش سفال‌های- کورا- ارس اغلب در شمالی، غربی و شرقی است.



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی شهرستان پیرانشهر و سد سیلوه و محوطه تپه سیلوه در شمال غرب ایران [۱۶]



شکل ۲- نمونه سفال‌های مرمت شده تپه سیلوه پیرانشهر [۱۶]

۲- تکنولوژی ساخت و ماتریکس بدنه و افزودنی‌های بدنه سفال‌ها

۳- مشخصات ظاهری (طرح و نقش و اشکال روی بدنه‌ها) بر اساس موارد فوق ۲۰ قطعه سفال انتخاب شد. ۱۱ قطعه سفال سیاه خاکستری منتسب به فرهنگ کورا - ارس و ۹ قطعه دیگر آن سفال نخودی منقوش نوع حسن علی (حسنلو VII) است. مستندنگاری و توصیف فنی نمونه‌های مورد مطالعه در جدول ۱ و ۲ آمده است.

۴- مواد و روش‌های مورد مطالعه

۴-۱- معرفی نمونه‌های مورد مطالعه

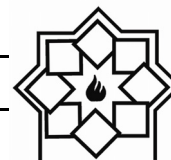
در راستای مطالعات باستان‌شناسی تپه سیلوه که منجر به کشف چند صد قطعه سفال باستانی گردید تصمیم بر آن شد تا بررسی‌ها بر روی ساختار شناسی سفال‌های مربوط به دوره عصر مفرغ به عمل آید از این رو بر اساس معیارهای زیر اقدام به نمونه‌برداری و آزمایش نمونه‌ها گردید:

۱- تقدم و تأخر لایه‌های کاوش شده در حین حفاری



جدول ۱- مشخصات ظاهری نمونه سفال‌های سیاه- خاکستری مورد مطالعه در این پژوهش

مشخصات نمونه	تصویر نمونه	مستندنگاری
<p>شماره سفال: ۱ T.S.2017 Tr.I Loc.1164 R.N.1298 فرم: قسمتی از لبه ظرف</p>		
<p>نمونه قسمتی از لبه یک ظرف سیاه- خاکستری است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. بافت سفال متوسط و تکنیک پرداخت بیرونی صیقل براق و درونی دست مرطوب است.</p>		
<p>شماره سفال: ۲ T.S.2017 Tr.I Loc.1164 R.N.1298 فرم: قسمتی از لبه ظرف</p>		
<p>نمونه قسمتی از لبه یک ظرف سیاه- خاکستری است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. بافت سفال متوسط و تکنیک پرداخت بیرونی صیقل براق و درونی دست مرطوب است.</p>		
<p>شماره سفال: ۳ T.S.2017 Tr.I Loc.1178 R.N.1339 فرم: قسمتی از لبه ظرف</p>		
<p>نمونه قسمتی از لبه یک ظرف سیاه- خاکستری است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به فرم سفال دست‌ساز است. بافت سفال متوسط و تکنیک پرداخت بیرونی و درونی صیقل است.</p>		
<p>شماره سفال: ۴ T.S.2017 Tr.I Loc.1178 R.N.1339 فرم: قسمتی از کف ظرف</p>		
<p>نمونه قسمتی از کف پایه یک ظرف سیاه- خاکستری است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به فرم سفال دست‌ساز است. بافت سفال خشن و تکنیک پرداخت بیرونی صیقل و درونی دست مرطوب است.</p>		

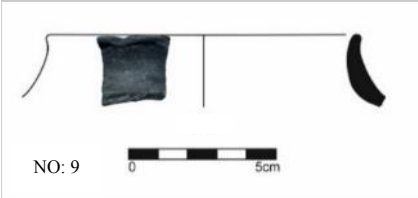

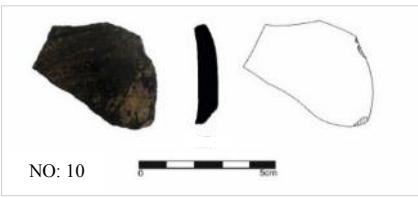





جدول ۲- ادامه جدول ۱

مستندنگاری	تصویر نمونه	مشخصات نمونه
		شماره سفال: ۵ T.S.2017 Tr.I Loc.1240 R.N.1145 فرم: قسمتی از لبه پایه ظرف
<p>نمونه قسمتی از لبه پایه یک ظرف سیاه- خاکستری است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. بافت سفال متوسط و تکنیک پرداخت درونی و بیرونی دست مرطوب است.</p>		
		شماره نمونه: ۶ T.S.2017 Tr.III Loc.3007 R.N.3006 فرم: قسمتی از لبه ظرف
<p>نمونه قسمتی از لبه یک ظرف سیاه-خاکستری است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. بافت سفال متوسط و تکنیک پرداخت بیرونی و درونی صیقل براق است.</p>		
		شماره نمونه: ۷ T.S.2017 Tr.III Loc.3079 R.N.3079 فرم: قسمتی از لبه ظرف
<p>توضیحات: قسمتی از لبه یک ظرف سیاه- خاکستری است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. بافت سفال ظریف و تکنیک پرداخت بیرونی و درونی صیقل براق است.</p>		
		شماره سفال: ۸ T.S.2017 Tr.III Loc.3109 R.N.3137 فرم: قسمتی از لبه ظرف
<p>نمونه قسمتی از لبه یک ظرف سیاه- خاکستری است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. بافت سفال متوسط و تکنیک پرداخت بیرونی و درونی صیقل است.</p>		

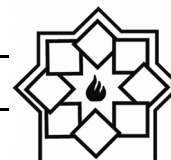


جدول ۳- ادامه جدول ۱

مستندنگاری	تصویر نمونه	مشخصات نمونه	
		شماره سفال: ۹ T.S.2017 Tr.IV Loc.4011 R.N.4012 فرم: قسمتی از لبه ظرف	
<p>نمونه قسمتی از لبه یک ظرف سیاه- خاکستری است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. بافت سفال ظریف و تکنیک پرداخت بیرونی و درونی صیقل براق است.</p>			شماره سفال: ۱۰ T.S.2017 Tr.IV Loc.4011 R.N.4012 فرم: قسمتی از بدنه ظرف
<p>نمونه قسمتی از بدنه یک ظرف سیاه- خاکستری است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. بافت سفال متوسط و تکنیک پرداخت بیرونی صیقل است.</p>			شماره سفال: ۱۱ T.S.2017 Tr.IV Loc.4030 R.N.4039 فرم: قسمتی از کف ظرف
<p>نمونه قسمتی از کف یک ظرف سیاه- خاکستری است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به فرم سفال دست‌ساز و بافت سفال متوسط است.</p>			

جدول ۴- مشخصات ظاهری نمونه سفال‌های قرمز- نخودی مورد مطالعه در این پژوهش

مستند نگاری	تصویر نمونه	شماره و مشخصات نمونه
		شماره سفال: ۱۲ T.S.2017 Tr.I Loc.1231 R.N.1143 فرم: قسمتی از لبه ظرف
<p>نمونه قسمتی از لبه یک ظرف قرمز- نخودی است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. دانه‌بندی بافت سفال متوسط و تکنیک پرداخت بیرونی صیقلی و درونی با دست مرطوب است.</p>		


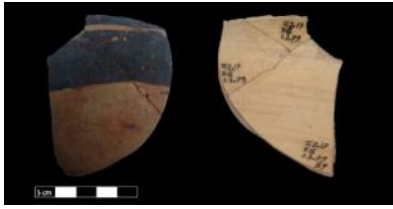
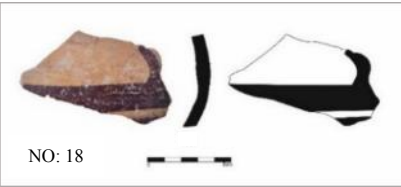
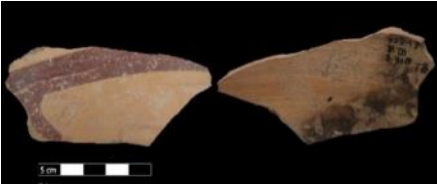
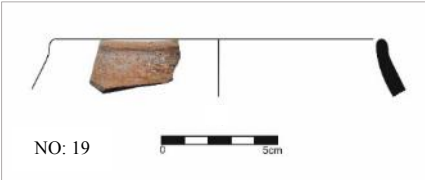





جدول ۵- ادامه جدول ۲

شماره و مشخصات نمونه	تصویر نمونه	مستند نگاری
<p>شماره سفال: ۱۳ T.S.2017 Tr.I Loc.1231 R.N.1143 فرم: قسمتی از بدنه ظرف</p>		
<p>نمونه قسمتی از بدنه یک ظرف قرمز-نخودی است که در قسمت بیرونی دارای نقش هندسی-گیاهی به رنگ سیاه-قرمز دارد و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. دانه‌بندی بافت سفال متوسط و تکنیک پرداخت درونی دست مرطوب است.</p>	<p>شماره سفال: ۱۴ T.S.2017 Tr.I Loc.1240 R.N.1145 فرم: قسمتی از بدنه ظرف</p>	
<p>نمونه قسمتی از بدنه یک ظرف قرمز-نخودی است که در قسمت بیرونی دارای نقش هندسی-نواری به رنگ قرمز تیره-سیاه دارد و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. دانه‌بندی بافت سفال ظریف و تکنیک پرداخت درونی دست مرطوب است.</p>	<p>شماره سفال: ۱۵ T.S.2017 Tr.I Loc.1240 R.N.1145 فرم: قسمتی از لبه ظرف</p>	
<p>نمونه قسمتی از لبه یک ظرف قرمز-نخودی است که در قسمت بیرونی دارای نقش هندسی به رنگ سیاه دارد و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. دانه‌بندی بافت سفال ظریف و تکنیک پرداخت درونی دست مرطوب است.</p>	<p>شماره سفال: ۱۶ T.S.2017 Tr.III Loc.3007 R.N.3006 فرم: قسمتی از لبه ظرف</p>	
<p>نمونه قسمتی از لبه یک ظرف قرمز-نخودی است که دارای دسته نخجوانی چسبیده به بدنه است. با توجه به فرم سفال دست‌ساز است. دانه‌بندی بافت سفال خشن و تکنیک پرداخت بیرونی دست مرطوب است.</p>		
<p>نمونه قسمتی از لبه یک ظرف قرمز-نخودی است که دارای دسته نخجوانی چسبیده به بدنه است. با توجه به فرم سفال دست‌ساز است. دانه‌بندی بافت سفال خشن و تکنیک پرداخت بیرونی دست مرطوب است.</p>		



جدول ۶- ادامه جدول ۲

مستند نگاری	تصویر نمونه	شماره و مشخصات نمونه	
		شماره سفال: ۱۷ T.S.2017 Tr.III Loc.3079 R.N.3079 فرم: قسمتی از بدنه ظرف	
<p>نمونه قسمتی از بدنه یک ظرف قرمز- نخودی است که در قسمت بیرونی دارای نقش نواری به رنگ قرمز قهوه‌ای دارد و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. بافت سفال ظریف و تکنیک پرداخت بیرونی و درونی دست مرطوب است.</p>			شماره سفال: ۱۸ T.S.2017 Tr.III Loc.3109 R.N.3137 فرم: قسمتی از بدنه ظرف
<p>نمونه قسمتی از بدنه یک ظرف قرمز- نخودی است که قسمت بیرونی دارای نقش به رنگ قرمز قهوه‌ای و با توجه به اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. بافت سفال ظریف و تکنیک پرداخت بیرونی و درونی دست مرطوب است.</p>			شماره سفال: ۱۹ T.S.2017 Tr.IV Loc.4011 R.N.4012 فرم: قسمتی از لبه ظرف
<p>نمونه قسمتی از لبه یک ظرف قرمز- نخودی است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به فرم نسبتاً یکدست و اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده و بافت آن ظریف است.</p>			شماره سفال: ۲۰ T.S.2017 Tr.IV Loc.4011 R.N.4012 فرم: قسمتی از لبه ظرف
<p>نمونه قسمتی از لبه یک ظرف قرمز- نخودی است که فاقد هرگونه تزئینات است و با توجه به اثرات چرخ روی قسمت‌های مختلف آن، می‌توان نتیجه گرفت که اثر چرخ‌ساز بوده. بافت سفال ظریف و تکنیک پرداخت بیرونی صیقل است.</p>			



۴-۲- روش‌های آزمایشگاهی

نمونه‌ها برای تهیه مقاطع نازک به منظور مطالعه‌ی پتروگرافی با میکروسکوپ پلاریزان آماده شده و تا ضخامت ۳۰ میکرومتر [۲۶] پولیش داده شد. سپس با هدف شناسایی کانی‌های تشکیل‌دهنده‌ی خمیر سفال، زمینه یا ماتریکس، الگوی تخلخل و آمیزه‌های -تمپ‌های موجود در بدنه سفال با میکروسکوپ پلاریزان دوچشمی مدل المپیوس BX51 در دانشگاه هنر اسلامی تبریز مشاهده و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در این روش توصیف و طبقه‌بندی کانی‌های و ارتباط بین اجزاء موجود در نمونه‌های سیاه خاکستری و نخودی منقوش، نحوه‌ی شکل‌گیری، تعیین مقادیر نسبی کانی‌ها و اجزای اصلی نمونه، مقایسه خصوصیات نمونه با دیگر نمونه‌های گرفته‌شده از یک یا چند منبع [۲۷]. همچنین تخمین دمای پخت بر اساس تغییر و تحولات مواد معدنی در دمای بالا [۲۸] مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. آزمایش پراش پرتوایکس جهت شناسایی و تشخیص فازهای بلوری تشکیل‌شده در بدنه نمونه‌ها و تعیین کیفی کریستال‌ها [۲۹] به روش پودری (XRPD) [۳۰] انجام گرفت. در این پژوهش روش فوق علاوه بر شناسایی فازهای موجود در ساختار سفال، در تعیین دمای پخت شامل ایجاد یک رابطه بین درجه حرارت پخت و تغییرات کانی‌شناسی و یا ساختار سفال به کار برده شد [۳۱] نمونه‌ها به وسیله دستگاه دیفراکتومتر مدل PW1730، ساخت کشور هلند (لامپ تیوپ تولیدکننده‌ی پرتوایکس آن از جنس مس (Cu) بوده که با اختلاف پتانسیل ۴۰ کیلوولت و شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر، پرتوایکس موردنیاز را تولید می‌کرد) مورد آزمایش قرار گرفتند. آزمایش XRPD روی نمونه‌ها از

زاویه ۱۰ تا ۶۰ درجه (10-60 = 2θ) انجام شد. همچنین برای تفسیر آنالیزهای XRPD از نرم‌افزار Xpert Highscore-Plus-3.0 استفاده شده است. آنالیز حرارتی تفاضلی جهت تخمین دمای پخت به کار می‌رود. منظور از برنامه حرارتی، گرمایش نمونه با برنامه ویژه دمایی و در محیط مشخص است. به عبارت ساده‌تر، نمونه باید با سرعت مشخص تا دمای معینی گرم و در صورت نیاز، در این دما برای مدت‌زمان مشخصی نگهداری شود [۳۲] نمونه‌ها به وسیله دستگاه Netsch Thermo 2018 Analytic with Proteus Software در دانشگاه University Siegen, Germany مورد آزمایش قرار گرفتند.

۵- نتایج و بحث

۵-۱- نتایج و تحلیل مطالعات پتروگرافی

با میکروسکوپ پلاریزان

کانی‌های شاخص مشاهده‌شده در تمامی ۲۰ نمونه با توجه به اصول شناسایی کانی‌ها در میکروسکوپ پلاریزان (برای مثال رنگ‌های تداخلی و بیرفرنژانس (Birefringence)، رخ (Cleavage) و چندرنگی یا پلی کروماتیسم (Polyochromatism) عبارت‌اند از: کوارتز، پلاژیوکلاز، که تنها میزان و فراوانی هر یک از اجزا در سفال‌های مورد مطالعه با یکدیگر متفاوت است. کوارتز، از جمله فراوان‌ترین کانی‌ها در بافت سفال‌های تاریخی است که یا به صورت خرده‌سنگ یا ماسه در خاک مورد استفاده وجود دارد که می‌توانسته به صورت تصادفی یا به‌عنوان ماده‌ی افزودنی - به دلیل خواص حرارتی و دسترسی آسان و بسیار



به آن - در ساختار سفال‌ها وارد شده باشد [۳۳] به مواد اولیه تهیه‌ی سفال افزوده شده است و بر طبق ویژگی‌های آن از قبیل کروی بودن، درصد و اندازه‌ی توزیع دانه‌های مجزا، می‌توان از آن در تعیین منشأ استفاده نمود؛ به طوری که اگر کانی کوارتز موجود در ماتریکس سفال، مدور و بدون گوشه‌های تیز باشد، حاکی از منشأ رسوبی و کوارتزهای تیز و زاویه‌دار محصول هوازدگی و خرد شدن سنگ مادر مولد خاک مورد استفاده است. کوارتز همچنین ممکن است خرد، فرآوری و سرند شود و به‌عنوان تمپر استفاده شود [۲۸ و ۳۴]. در ساختار در این پژوهش حضور شاخص فاز کوارتز در کلیه نمونه‌ها بر اساس بررسی‌های مینرالوژیکی ساختار سفال‌های سیاه - خاکستری و نخودی - منقوش مربوط به تپه سیلوه پیرانشهر با آنالیز پراش پرتو ایکس و نیز با مطالعه پتروگرافی، قابل مشاهده است که بیشتر به شکل بلورهای شکل دار و گوشه‌دار هستند؛ که نشان‌دهنده محصول هوازدگی و خرد شدن سنگ مادر مولد خاک مورد استفاده هستند. ذرات کوارتز مشاهده شده زیر میکروسکوپ پلاریزان و موجود در ماتریکس و ساختار نمونه‌های این گروه هم در اندازه‌ی ریز نشان‌دهنده‌ی حضور اولیه آن در خاک رس هم در اندازه‌های درشت نشان از استفاده کوارتز به‌عنوان تمپر و افزودن آگاهانه توسط سفالگر است.

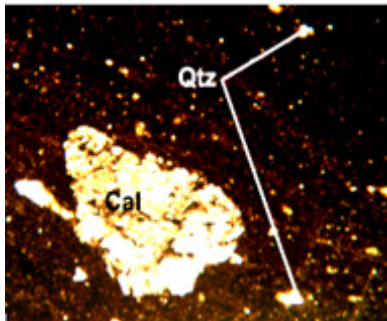
کلسیت موجود در بافت سفال می‌تواند از منشأهای متفاوتی حاصل شود مثل: کلسیت به صورت ذرات مجزا از بلورهای بزرگ سنگ مرمر و تکه‌های سنگ آهکی و قطعاتی و صدف، به دلیل این تنوع، تشخیص گونه کلسیت در مقاطع نازک سفال‌های تاریخی اطلاعات مهمی از منشأ کانی‌های رسی و تمپر، به دست می‌دهد.

همچنین به وسیله آب‌های زیرزمینی در طول دفن ممکن است به وجود آیند که در این صورت به شکل توده‌ای در اطراف منافذ یا شکستگی‌هایی که در سطح سفال اتفاق می‌افتد [۳۵] رسوب حضور کلسیت در خاک رسی که کانی‌های دما بالا دارد به وضوح نشان می‌دهد که ممکن است این کلسیت از گونه ثانویه باشد و در اثر ماندن در محیط دفن به وجود آمده باشد [۳۶] در نمونه‌های ۵ و ۷ (سفال نخودی - سفال سیاه - خاکستری) ۱۲ و ۱۹ (سفال نخودی - منقوش) کلسیت نشان داده شده است. کلسیت می‌تواند کلسیت اولیه باشد بنابراین این امر می‌تواند حاکی از دمای پخت کم یعنی حدود 800°C باشد و وجود مسکویت می‌تواند این قضیه را تأیید کند. میکاها به علت داشتن قلیایی‌ها در ترکیب شیمیایی خود باعث پایین آمدن نقطه‌ی ذوب مواد سرامیکی می‌شوند [۳۷] در نمونه‌های ۱ و ۲ و ۴ و ۵ و ۷ و ۱۰ سفال‌های سیاه - خاکستری و ۱۲ و ۱۹ سفال‌های نخودی - منقوش کانی میکا مشاهده شده است. کانی هماتیت یا به صورت یک کانی ثانویه در درجه حرارت بالا در محیط اکسیداسیون در کوره تولید شده است و یا به صورت ذرات هماتیت در خاک رس موجود هست. هماتیت در سفالینه‌ها (به شرط عدم وجود این کانی به صورت طبیعی در خاک منطقه و سفالگری) نشان‌دهنده دمایی بالاتر از 800°C است [۳۸] بر اساس مطالعه مقاطع نازک نمونه‌ها با میکروسکوپ پلاریزان، کانی‌های هماتیت به رنگ قرمز و قهوه‌ای در زمینه‌ی رسی نمونه‌های ۷ و ۸ سفال‌های سیاه - خاکستری و نمونه‌های ۱۳، ۱۵ و ۱۹ سفال‌های نخودی - منقوش مشاهده گردید که خود توجهی بر شرایط

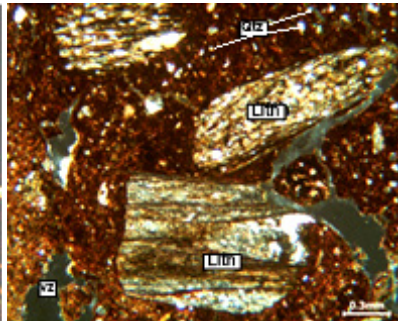


مطالعه پتروگرافی به وجود آمده باشند [۳۴]. حجم فضاهای خالی داخل بافت، از قبیل اندازه و شکل، استحکام، نفوذپذیری، و مقاومت حرارتی مواد درون سرامیک مؤثر بوده و در نتیجه اطلاعاتی در رابطه با کارکرد آن ارائه می‌دهد [۲۸]. همچنین به‌وسیله مطالعه روزنه‌ها و تخلخل می‌توان به چگونگی فرایند ساخت و عمل‌آوری بدنه سفال‌ها دست‌یافت، وجود جهت یافتگی و کشیدگی در سفال‌ها می‌تواند ناشی از چرخ‌ساز بودن سفال باشد (شکل ۳ تا ۸).

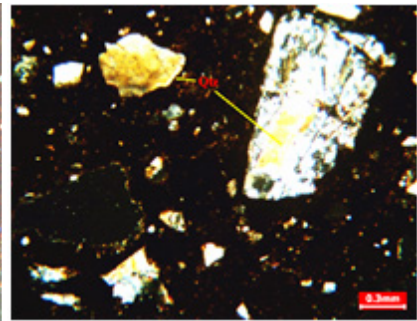
اکسیداسیون پخت سفال‌هاست. در صد فضاهای خالی، اطلاعاتی در رابطه با شیوه تولید اشیاء سفالین ارائه می‌دهد. تعداد، اندازه، شکل و جهت‌گیری حفرات و فضاهای خالی نشان‌دهنده موادی است که یا در طول آماده‌سازی خمیر سفال حضور داشته اما در طول فرایند حرارت به دلیل آزاد شدن گازها یا انقباض رس در حین خشک شدن مواد و یا انحلال مواد در طول فرایند پخت است [۳۹]. همچنین منافذ ممکن است در اثر جدا شدن قطعات معدنی در مرحله آماده‌سازی مقاطع نازک برای



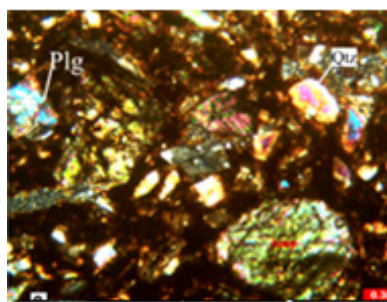
شکل ۵- تصویر میکروسکوپی نمونه ش ۵ سفال خاکستری- سیاه در نور XPL، بزرگنمایی X4



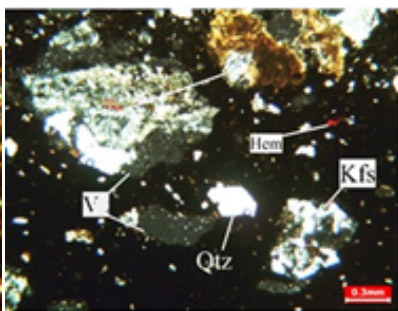
شکل ۴- تصویر میکروسکوپی نمونه ش ۴ سفال خاکستری- سیاه در نور XPL، بزرگنمایی X4



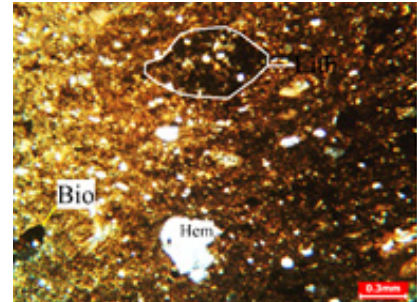
شکل ۳- تصویر میکروسکوپی نمونه ش ۲ سفال خاکستری- سیاه در نور XPL، بزرگنمایی X4



شکل ۸- تصویر میکروسکوپی نمونه ش ۱۶ سفال نخودی- منقوش در نور XPL، بزرگنمایی



شکل ۷- تصویر میکروسکوپی نمونه ش ۷ سفال خاکستری- سیاه در نور XPL، بزرگنمایی X4



شکل ۶- تصویر میکروسکوپی نمونه ش ۷ سفال خاکستری- سیاه در نور XPL، بزرگنمایی X4



۵-۲- نتایج و تحلیل مطالعات پراش پرتوایکس (XRD)

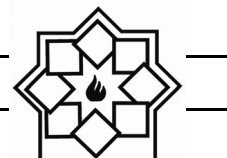
در این پژوهش، آزمایش پراش پرتوایکس بر روی ۱۱ نمونه‌ی سیاه- خاکستری سنت کورا- ارس و ۹ نمونه سفال نخودی- منقوش سنت حسنلو VII (حسن علی) انجام گرفت و نتایج آن به صورت فازهای تشکیل دهنده‌ی نمونه‌ها و بر اساس خصوصیات بلورین هر کدام از آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. از آنجایی که شناسایی تغییرات کانی‌های سازنده‌ی بافت داخلی سفال تنها با دانستن شرایط پایداری هر فاز ممکن است. به طوری که برخی از فازها و کانی‌ها از ابتدای ساخت شیء در بافت سفال وجود داشته و بیش تر به محل ساخت و ماده خام اولیه نسبت

داده می‌شود؛ هم‌چنین برخی از فازهای کریستالین درون زمینه سفال در طی فرایند پخت و دماهای بالاتر در شرایط احیا یا اکسیداسیون، دوباره شکل گرفته و به وجود می‌آیند از این رو بررسی قطعات سفال با این روش آنالیزی می‌تواند تا حدی در کمک به دیگر آنالیزهای استفاده شده بخصوص دمانگاری کمک شایانی در تشخیص دمای پخت سفالینه‌ها در کنار فازهای ایجاد شده و موجودیت ساختاری آن‌ها نماید. نتایج آنالیز پراش پرتوایکس نشان دهنده فاز شاخص کوارتز و پلاژیوکلاز به عنوان اجزای اصلی تشکیل دهنده خاک هستند که در ادامه کلیه کانی‌های تشخیص داده شده (جدول ۴ و ۵) و همچنین نمودار بر هم اندازی آن‌ها در (شکل ۹ و ۱۰) نشان داده شده است.

جدول ۷- فازهای شاخص شناسایی شده در نمونه سفال‌های خاکستری- سیاه مورد مطالعه تپه سیلوه

فاز شناسایی شده	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Quartz	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Plagioclase	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Calcite	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-
Calcite,magnesian	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Muscovite2M1	+	+	-	+	-	+	+	-	+	+	-
Diopside	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Labradorite	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	+
Orthoclase	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-

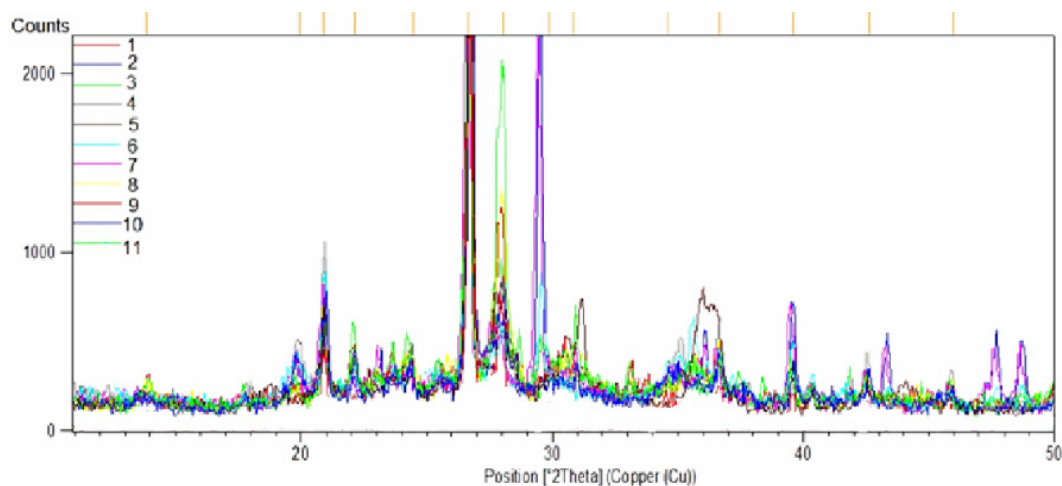
(Quartz) SiO_2 / (Plagioclase) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ / (Calcite) CaCO_3 / (Calcite,magnesian) $\text{Mg}_{0.64}\text{Ca}_{0.936}\text{CO}_3$ / (Muscovite2M1) $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ / (Diopside) $\text{Ca Mg Si}_2 \text{O}_6$ / (Labradorite) $\text{Na}_5\text{Ca}_5\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_8$ / (Orthoclase) KAlSi_3O_8



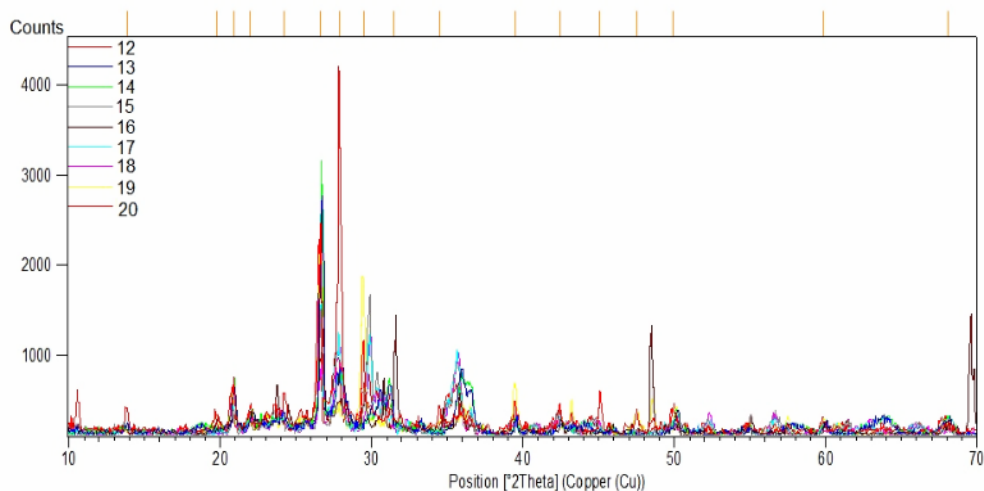
جدول ۸- فازهای شاخص شناسایی شده در نمونه سفال‌های نخودی- منقوش مورد مطالعه تپه سیلوه

20	19	18	17	16	15	14	13	12	فاز شناسایی شده
+	+	+	+	+	+	+	+	+	Quartz
+	-	+	+	+	+	+	+	+	Plagioclase
-	+	-	-	-	-	-	-	+	Calcite
-	+	-	-	-	-	-	-	+	Muscovite2M1
+	-	+	+	-	+	-	+	-	Diopside

(Quartz) SiO_2 / (Plagioclase) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ / (Calcite) CaCO_3
 (Muscovite2M1) $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ / (Diopside) $\text{Ca Mg Si}_2 \text{O}_6$



شکل ۹- همپوشانی طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه سفال‌های سیاه- خاکستری تپه سیلوه جهت مقایسه الگوهای پراش



شکل ۱۰- همپوشانی طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه سفال‌های نخودی- منقوش تپه سیلوه جهت مقایسه الگوهای پراش

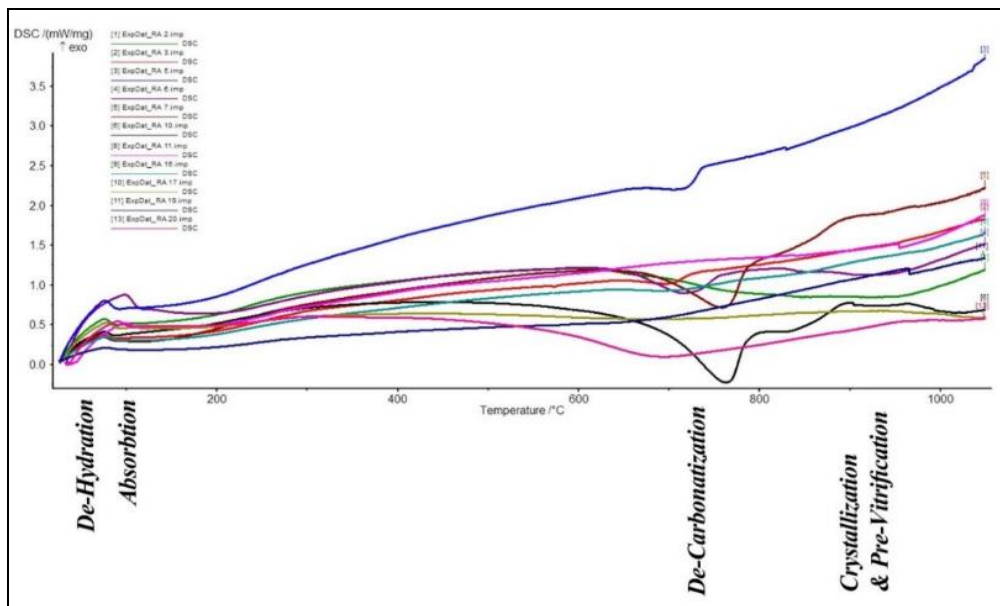
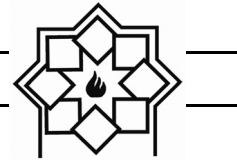


۵-۳- نتایج و تحلیل مطالعات حرارتی تفاضلی (DTA)

رنگ سفال، درجه سختی و تخلخل آن همگی بستگی به درجه حرارت کوره، نوع هوادهی و فرایند سرد شدن آن پس از پخت سفال دارد [۳۹] در فرایند پخت از دمای اتاق ۲۰ درجه تا حدود ۷۰ درجه سانتی‌گراد با تبخیر آب فیزیکی جذب‌شده در سطح مواجه هستیم که در گرمانگاشت‌های آنالیز حرارتی تفاضلی پیک گرماگیر خفیفی در این ناحیه ظاهر می‌گردد. کانی‌های رسی از مهم‌ترین مواد تشکیل‌دهنده تولیدات سفال و سرامیک هستند از برخی واکنش‌های شناخته‌شده شامل آبزدایی (Dehydroxylation)، تجزیه (Decomposition)، تغییر شکل (Transformation) تبعیت می‌کنند.

بر اساس نتایج و منحنی‌های به دست آمده از آنالیزهای DSC با نرخ گرمایش $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ در اتمسفر کوره ازن روی نمونه‌های پودری قطعات سفال انجام گرفت. با توجه به مطالعات انجام شده در رابطه با تغییرات دمانگاری سفال‌ها می‌توان گفت بر اساس نمودار بر هم اندازی طیف‌های دمانگاری سفال‌های مورد مطالعه پیک ابتدایی در دمای ۵۰-۷۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به آب آزاد جذب‌شده در سطح سفال است. از حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد پیک گرماگیر مربوط به بخار است طیف گرماگیر مربوط به هیدرو اکسیدهای آهن که آبش را از دست می‌دهد در ۳۰۰ درجه قابل مشاهده است که این امر می‌تواند حاکی از جذب رطوبت و تغییرات ساختاری در عناصر آهن دار در طول عمر سفال باشد و ممکن است به صورت پیچیده و با پیک باز تبلور ترکیب اکسیدها و هیدرو اکسید آهن (Fe-OxyHydrooxide)

آمورف و یا تبلور نامطلوب (III Crystallized) در ۳۰۰-۶۵۰ درجه روی هم بیفتند. از دمای ۲۷۵-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد مواد آلی موجود در نمونه می‌سوزند و در صورت وجود پیک گرمازا تولید می‌شود. همچنین دمای ۵۵۰-۶۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۵۰۰-۷۰۰ درجه نیز پیشنهاد شده است. در کمتر از ۷۰۰ $^{\circ}\text{C}$ (۶۰۰-۵۵۰) درجه رس آب تبلور خود را از دست می‌دهد و به اصطلاح آب می‌رود. آغاز تبدیل ترکیباتی مانند سیدریت (FeCO_3)، اکسید آهن و غیره به هماتیت در دمای ۵۵۰-۶۵۰ درجه سانتی‌گراد است. همچنین حدود ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز پیشنهاد شده است [۳۸]. تغییر فازهای کوارتز آلفا به بتا در دمای ۵۷۳ درجه سانتی‌گراد است. تغییر ساختار و تجزیه کربنات کلسیم CaCO_3 به CaO و CO_2 از حدود ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. آغاز فرایند شیشه‌ای شدن در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با نمایش پیک گرمازا و تغییر فاز کوارتز بتا به تریدمیت در ۸۷۰-۸۶۷ درجه سانتی‌گراد، کانی‌هایی مانند اسپینل و مولایت و دیوپسید در حرارت‌های بالاتر از ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌شوند و فازهای کریستوبالیت و مولایت در ۱۰۰۰-۱۱۰۰ تشکیل می‌شود [۳۵]. بر اساس بررسی و آنالیزهای DTA صورت گرفته بر روی نمونه‌ها می‌توان پیک‌های گرماگیر و گرمازا که ناشی از فرایندهایی مانند تجزیه و از دست دادن آب (در دمای ۵۰ تا ۱۰۰) و همچنین باز تبلور کانی‌های موجود است را در نمونه‌ها مشاهده نمود. الگوی گرمانگاشت در کلیه نمونه‌های مورد آزمایش تقریباً یکسان است و نتایج آن در (شکل ۱۱) آماده است. این قسمت نیازمند بررسی دقیق و کامل است توضیح تفاوت الگوی گرمانگاشت سفال خام و پخته شده بسیار اهمیت دارد که در این متن مخلوط شده است.



شکل ۱۱- نمودار آنالیز حرارتی تفاضلی

۶- نتیجه گیری

کلیه نمونه‌ها نمی‌تواند از ۸۵۰ درجه کمتر بوده باشد و بر همین اساس و اطلاعات موجود در رابطه با ظهور و بروز این فازها در کل می‌توان تغییرات و تحولات مربوط به کانی‌های موجود در سفال‌های مورد مطالعه محوطه تپه سیلوه پیرانشهر را دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد تخمین زد. همسان بودن ترکیبات ساختاری عمده‌ی سفال‌های خاکستری سیاه با ویژگی‌های زمین‌شناسی منطقه حاکی از آن است که نمونه‌های سفالین مورد مطالعه از تولیدات بومی و محلی هستند و یا در مناطق همجوار نزدیک به محوطه تپه باستانی سیلوه که از لحاظ ساختارها و سازندهای زمین‌شناسی دارای ترکیبات مشابهی هستند، تولید شده‌اند. با توجه به میزان بسیار پایین سفال‌های خاکستری نسبت به کل سفال‌های قرمز (در حدود ۵-۷٪) نسبت به کل مجموعه سفال‌های به دست آمده در طی کاوش‌های باستان‌شناسی، می‌توان گفت احتمالاً حضور سفال‌های خاکستری - سیاه احتمالی کورا- ارس نشان از ورود فناوری جدید ساخت سفال، یا تقلید و

با توجه به نتایج حاصله از آزمایش‌های صورت گرفته سفال‌های گروه خاکستری سیاه و نخودی و منقوش به لحاظ ریزساختارشناسی و کانی‌شناختی مشابه هم بوده اما از نظر نوع آماده‌سازی مواد اولیه و عمل ورزدهی خمیره سفال تفاوت دارند و این دو گروه سفال از نظر شرایط کوره متفاوت‌اند. به بیانی دیگر فرایند پخت سفال‌های خاکستری سیاه در شرایط احیاء و سفال‌های نخودی و منقوش در شرایط اکسیداسیون بوده است. سفال‌های نخودی و منقوش که به لحاظ ترکیب مواد تشکیل‌دهنده مشابه ترکیبات سفال‌های خاکستری سیاه ولی از نظر گونه شناسی، تکنیک پخت و رنگ متفاوت از سفال‌های خاکستری سیاه هستند. و با توجه به مطابقت کامل آنالیزهای حرارتی با نتایج پتروگرافی و آنالیز پراش پرتو ایکس و حضور فازهای دمابالا همانند هماتیت، دیوپسید و ظاهر رنگی آن‌ها دمای پخت در



[4] P.S. Quinn., "Ceramic petrography. The interpretation of archaeological pottery and related artefacts in thin section", Oxford, Archaeopress. 2013.

[۵] نقشینه، امیر صادق، الناز حاتمی و هومن نیکروان متین.. "مطالعه پتروگرافی سفال عصر آهن غار هوتو". مجله پژوهش‌های باستان‌شناسی ایران، ۱۳۹۲، شماره ۳(۵): صص. ۶۳-۷۸.

[6] S, Kroll., "Archäologische Fundplätze in Iranisch-Ost-Azarbaidjan". AMI, Vol. 17, pp. 13-5, 1984.

[7] W. Kleiss., S. Kroll, "Survey in Ost-Azarbaidjan 1991", Archaeologische Mitteilungen aus Iran, Vol. 25, pp. 1-46. 1992.

[۸] خرازی، ابراهیم. گزارش محوطه‌های ثبتی شهرستان پیرانشهر در سال ۱۳۸۱، آرشیو میراث فرهنگی استان آذربایجان غربی، (منتشر نشده). ۱۳۸۵.

[۹] قلی زاده، خیرالله. گزارش محوطه‌های ثبتی شهرستان پیرانشهر در سال ۱۳۸۵. آرشیو میراث فرهنگی استان آذربایجان غربی، (منتشر نشده). ۱۳۸۶.

[۱۰] خان محمدی، بهروز. گزارش محوطه‌های ثبتی شهرستان پیرانشهر در سال ۱۳۸۵، آرشیو میراث فرهنگی استان آذربایجان غربی، (منتشر نشده). ۱۳۸۷.

[۱۱] بیننده، علی. سکونت‌گاه‌های مانایی در زاگرس

هماندسازی سبک کورا- ارس به منطقه سیلوه پیرانشهر است. بر اساس شواهد باستان‌سنجی می‌توان این‌گونه بیان کرد که ساخت چنین سفال‌هایی در منطقه با توجه به زمین‌شناسی و فناوری آن‌ها قابل توجیه است اما از نظر باستان‌شناسی این فرضیه نیاز به مطالعات دقیق‌تری دارد تا بتوان این اطلاعات را با داده‌های باستان‌شناسی تطبیق داد و نتایج را غنی بخشید.

مراجع

[1] M. Kibaroglu., Sagona A, M. Satir, "Petrographic and geochemical investigations of the late prehistoric ceramics from Sos Höyük, Erzurum (Eastern Anatolia)". Journal of Archaeological Science, Vol. 38(11): pp.3072-84, 2011 Nov 1.

[2] M.S. Rothman., "Kura Araxes Culture Areas and the Late 4th and Early 3rd Millennia BC Pottery from Veli Sevin's Surveys in Malatya and ElaziG, Turkey". Origini: Preistoria e protostoria delle civiltà antiche. Vol. 36: pp. 37-91, 2014.

[3] P.P. Betancourt., S.E. Peterson, "Thin-section Petrography of ceramic materials. Institute for Aegean Prehistory, archaeological excavation manual"., 2, 2009.



عرصه و حریم تپه هفت شیخان سد سیلوه پیرانشهر،
آرشیو پژوهشکده باستان‌شناسی (پژوهشگاه)، بهار
۱۳۹۶ (منتشر نشده).

[۱۹] گراوند، افراسیاب. گزارش بررسی باستان‌شناسی
محدوده سد سیلوه پیرانشهر. آرشیو پژوهشکده
باستان‌شناسی (پژوهشگاه)، (منتشر نشده)، ۱۳۹۶.

[20] A. Sohrabi., Gh. Ebrahimi,
“Classification and Typology of Tepe Se-
Girdan Early Bronze Age Potteries”,
International Congress of Young
Archaeologists. 2015.

[۲۱] عمرانی، بهروز و جواد ژاله اقدم. گزارش لایه نگاری
و تعیین حریم تپ هذوالبین شهرستان هشتگرد،
مرکز اسناد پژوهشکده باستان‌شناسی سازمان میراث
فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری کشور. (منتشر
نشده). ۱۳۸۷.

[22] B. Omrani., “Early Bronze Age in NW
Iran.” Unpublished PhD diss. University
of Tarbiat Modares, Tehran. 2006 (In
Persian with English abstract).

[23] H. Tala'i., “Notes on new pottery evidence
from the Eastern Urmia Basin: Gol Tepe.”,
Iran, Vol. XXII, pp. 151-156, 1984.

[۲۴] پور فرج، اکبر. چایچی امیرخیز، احمد. گاهنگاری
ایران از حدود ۸۰۰۰ تا ۲۰۰۰ قبل از میلاد،
(ترجمه)، نوشته ماری ویت و رابرت دایسون،
انتشارات نسل باران، کرمان، ۱۳۸۲، ص ۱۶۹.

شمالی. اولین کنفرانس بین‌المللی سکونتگاه‌های
سنتی زاگرس، دانشگاه کردستان-سندج، ۱۳۸۷.

[12] A. Binandeh., “A New Archaeological
Research in Northwestern Iran:
Prehistoric Settlements of Little Zab
River Basin.” The International Journal
of Humanities, Vol. 19(2), pp. 27-41.
2013 Jan 17.

[13] A, Hejabri Nobari., A. Binandeh, J.
Neyestani, H. Vahdati Nasab.
“Excavation at Lavin Tepe in Northwest
Iran.” Ancient Near Eastern Studies, Vol.
49, pp. 95-117, 2012.

[۱۴] قهرمانی، نسربین. بررسی باستان‌شناسی محدوده‌ی
سد سیلوه پیرانشهر. آرشیو پژوهشکده‌ی باستان‌ناسی
کشور. (چاپ‌نشده). ۱۳۹۴.

[۱۵] مهرورز، فتاح. بررسی باستان‌شناسی دشت لاجان
شهرستان پیرانشهر، پایان‌نامه کارشناسی ارشد،
دانشگاه محقق اردبیلی (منتشر نشده). ۱۳۹۴.

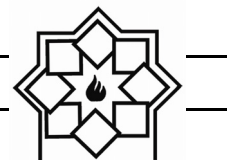
[۱۶] عابدی، اکبر. گزارش اولین فصل کاوش تپه سیلوه
پیرانشهر. تهران: پژوهشگاه میراث فرهنگی،
پژوهشکده باستان‌شناسی. ۱۳۹۶.

[۱۷] حاجی محمدی، کیومرث. گزارش اولین فصل
کاوش‌های باستان‌شناسی تپه سرباز سد سیلوه
پیرانشهر، آرشیو پژوهشکده باستان‌شناسی
(پژوهشگاه)، بهار ۱۳۹۶ (منتشر نشده).

[۱۸] خرازی، ابراهیم. گزارش گمانه‌زنی به‌منظور تعیین



- [31] M.S. Tite., "Ceramic production, provenance and use—a review.", *Archaeometry.*, Vol. 50(2): pp. 216-31, 2008 Apr.
- [۳۲] گلستانی فرد، فرهاد. محمدعلی بهره‌ور و اسماعیل صلاحی. روش‌های شناسایی و آنالیز مواد. تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران ۱۳۸۹، ۱۰۶-۱۰۵.
- [33] JH. Sterba., H. Mommsen, G. Steinhauser, M. Bichler, "The influence of different tempers on the composition of pottery." *Journal of Archaeological Science*, Vol. 36(7): pp. 1582-9, 2009 Jul 1.
- [34] S. Smith, Michael., *Petrography* (Chapter 6). In: Herbert, Joseph M. and McReynolds, Theresa E. (eds.) "Woodland Pottery Sourcing in the Carolina Sandhills. Research Laboratories of Archaeology", University of North Carolina at Chapel Hill, Research Report No. 29, pp. 73-107, 2008.
- [35] S. M. Emami., R. Trettin, "Phase generating processes in ancient ceramic matrices through microstructure investigation with high resolution microscopy methods.", *Journal of*
- [25] J. Ghandgar., "Report of Archaeological Survey on Aydoghmush River Direction in Aydoghmush Dam Area", Tehran: Iranian Center for Archaeological Research. 2005 (Unpublished in Persian).
- [۲۶] آدامز، آ.آی.، دبلیو اس. مکنزی، و سی. گیلفور. . اطلس رنگ‌های رسوبی در زیر میکروسکوپ (چاپ دوم). ترجمه‌ی محمدحسین آدابی و زهرا زرگر امینی. / ۱۳۹۰ تهران: مرکز نشر دانشگاهی. [نسخه اصلی ۱۹۵۱] صص ۹۵.
- [۲۷] رازانی، مهدی، فلی مارتینزگونیکرو، مهین منصوری اصفهانی، و حکیمه افشاری‌نژاد. آماده‌سازی مقاطع نازک از مواد متخلخل برای مطالعات. پژوهش باستان‌سنجی: ۱۳۹۵، ۳. (۵) ۴۵-۶۰.
- [28] J. Riederer., "Thin section microscopy applied to the study of archaeological ceramics", *Hyperfine Interactions.*, Vol. 154(1-4): pp. 143-58, 2004 Jun 1.
- [۲۹] استوارت، باربارا. روش‌های تجزیه مواد در مرمت و حفاظت آثار تاریخی. ترجمه‌ی مسعود باقرزاده کثیری. تبریز: دانشگاه هنر اسلامی تبریز. ص ۳۱۴ [نسخه اصلی ۲۰۰۸].
- [30] L. Maritan., P. Holakoei, C. Mazzoli, "Cluster analysis of XRPD data in ancient ceramics: what for?", *Applied Clay Science*, Vol. 114: pp. 540-9, 2015 Sep 1.



Advanced Microscopy Research, Vol.
5(3): pp. 181-9, 2010 Dec 1.

- [36] E. Marengo., M. Aceto, E. Robotti, MC.
Liparota, M. Bobba, G. Pantò,
“Archaeometric characterisation of
ancient pottery belonging to the
archaeological site of Novalesa Abbey
(Piedmont, Italy) by ICP–MS and
spectroscopic techniques coupled to
multivariate statistical tools.” *Analytica
Chimica Acta*, Vol. 537(1-2): pp. 359-75,
2005 Apr 29.

[۳۷] پایدار، حسین. مواد اولیه مصرفی در صنایع سرامیک.
اصفهان: انتشارات غزل، ۱۳۸۴، ص ۲۰۸.

[۳۸] رازانی، م، آجورلو، ب، حائزی، ا، تیرانداز، آ.
بررسی‌های باستان‌سنجی سفال‌های دوران اسلامی
قره داغ، دانشگاه هنر اسلامی تبریز. شماره طرح
۱۳۹۲. ۸۱۹۵. ص ۴۹، ۵۵ و ۷۴.

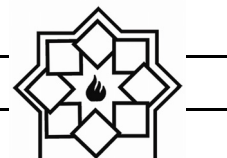
[۳۹] نوغانی، امامی، سید محمد امین. ساختارشناسی
سفال جلینکی متعلق به دوران پارتنی بر اساس
مطالعات آرکئومتریکی (باستان‌سنجی). مطالعات
باستان‌شناسی. ۱۳۹۰، ۳(۲): ۱۵-۳۴.

واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

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

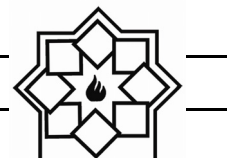
^۱ مترادف



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



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



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

Archaeometry Studies of the Bronze Age Pottery and Ceramics of Tepe Silveh Piranshahr, NW IRAN

Parisa Rahmani Karkevandi¹, Akbar Abedi^{1*}, Mohamad Amin Emami², Mehdi Razani¹

¹ **Department of Archaeometry, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, Iran**

² **Faculty of Conservation and Restoration of Cultural Heritage, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran**

* akbar.abedi@tabriziau.ac.ir

Abstract: Archaeological rescue project of the Silveh Dam was carried out by Iranian Center for Archaeological Research (ICAR) (952141/00/3937 – 1395/12/23) permission during about four months' field activities. Tepe Silveh or as villager named Tepe Sheikh Esmail Silveh (N: 36° 48' 099" – E: 45° 05' 937" – 1567m asl) is located exactly 100 m north of the Silveh village. Tepe Silveh is located in the center of intermountain river valley on the northern margin of the village, which has already been demolished and abandoned. Main important assemblage of findings belong to painted buff and orange and as well as few grey/black pottery that introduced and reported by Tepe Silveh and Tepe Hasanlu and some other surveyed sites. No Archaeometrical and chemical-mineralogical characterization have been done yet on pottery assemblages.

Hence, 51 pottery specimens was sampled from different period and layers of the Tepe Silveh belong to Late Chalcolithic to Early Bronze Age pottery tradition of black/gray burnished Kura-Araxes culture and as well as painted buff and red pottery traditions of Early Bronze Age of Hasanlu VII (Hasan Ali Ware) and Ninevi 5 to address such issues as its geological source, manufacturing techniques, firing and kiln conditions, local or foreign provenience, determination of sharing and segregation between different groups of pottery. To determine the crystalline constituents, different mineralo-chemical investigations were undertaken. The major phase compositions of the pottery assemblages were determined using X-ray diffraction (XRD), and for thermography DTA were used. Also, the thin-section of the pottery was analyzed by optical microscopy techniques so as to petrographic identification of the minerals. The result of phase identification and petrographic analysis showed that the studied pottery is similar in terms of composition and mineralogy but are completely different in terms of morphology, baking technique and color as well as kiln conditions. According to the similarity of the main structural combination and characterization of black – gray pottery assemblage with the geological structure of the region it should be suggested that this type of pottery produced locally in the Piranshahr or close adjacent region that is not very far from the site that in terms of geological structure and charectrization have similar compounds with Tepe Silveh Pottery. Also, due to the complete match of thermal analysis with the results of petrography and X-ray diffraction analysis, the baking and firing temperature in all samples can be estimated at 850°.

Keywords: Tepe Silveh; Hasanlu VII; Hasan Ali Ware; Kura- Araxes; Pottery; Charectrization; XRD; Petrography; DTA.

Synthesis of Boron Nitride Powder by carbothermal Method, Using Phenolic Resin and Carbon Black and Investigating the Effect of Additive of Calcium Carbonate

Mehri Mashhadi¹, Amir Sadri Ghavidel²

¹ Assistant professor of malek ashtar University of Technology

² Master student at Iran University of Science & Technology

* me_mashadi@yahoo.com

Abstract: Effect of CaCO_3 on carbothermic formation of hexagonal boron nitride (h-BN) was investigated. B_2O_3 -C mixtures containing CaCO_3 additive were reacted at 1500°C for 120 min in nitrogen atmosphere. Formed phases in the reaction products were determined by powder-XRD analyses, and amounts of the constituents were determined by chemical analyses. Particle size and morphology of the formed h-BN powders were examined by SEM. It was found that the use of resin instead of carbon black increased the amount of boron nitride formed and decrease grain size of h-BN significantly. The average particle size with black carbon was about 200–350 nm, On the other hand, the average particle size with resin is about 90-170 nm. In this paper, the amount of boron oxide was also variable, which increased as the amount of boron nitride produced increased and then remained almost constant.

Keywords: Hexagonal Boron Nitride; Carbotermal Synthesis; Synthesis of Ceramic powder.

Fabrication of a Yellow Ceramic Nano Pigment Based on Zirconium Oxide (ZrO_2) and Iron Oxide as Dopant (Fe_2O_3)

Fariba Hajializadeh¹, Mohsen Khajeh Aminian^{1*}, Fatemeh Shahsavari²

¹ Nano Pigments & Coatings Lab., Department of Physics, Yazd University, Yazd

² Young Researchers and Elite Club, Share-Qods Branch, Islamic Azad university, Tehran

* Kh.aminian@yazd.ac.ir

Abstract: In this study, yellow ceramic nano pigments based on ZrO_2 (zirconium oxide) were synthesized by solid state method using different value of Fe_2O_3 as dopant. The pigments were dispersed in solvent by a planetary ball mill and then the inks were printed on the ceramic surface using screen printing method. The samples were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction spectrum (XRD) and CIE Lab Colorimetric Analysis. Results showed that by changing the amount of Fe_2O_3 dopant from 0.07 to 0.2 gr, the average particle size changed from 170 to 134 nm. The colorimetric results revealed that after increasing Fe_2O_3 dopant, the amount of a^* parameter increased from 1.21 to 6.72, b^* from 34.72 to 47.53, while L^* parameter (lightness) reduced. After printing of pigments on the ceramic surface, the average particle size of each sample decreased; also, the L^* (lightness) and a^* (red) increased while b^* (yellow) decreased.

Keywords: Solid-state method; Yellow nano-pigment; Zirconium oxide; Iron oxide; Colorimetry.

8YSZ Sintering by Flash Sintering Method and Evaluation of Process Parameters

Hamed Mohebbi^{1,2}, Seyed Mohammad Mirkazemi^{1*}

¹ Department of Metallurgy and Materials Science, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

² Renewable Energy Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran

* mirkazemi@iust.ac.ir

Abstract: Flash sintering as a new sintering method for sintering of ceramic materials has been studied and effect of various parameter such as flash current density, time of flash and contact paste on properties of flash sintered 8YSZ samples has been investigated. Results showed it is possible to achieve high density in shorter time and lower temperature than conventional sintering methods. Samples could be sintered more than 95% theoretical density by electrical field 100V/cm, current density 160mA/mm², and flash time of 30 sec at 800°C. The same density could be achieved by electric furnace and conventional sintering methods at 1400°C for 4 hours. Results showed current density and temperature has positive effect on density. Also samples with LSM paste in lower current density had higher density relative to Pt paste ones.

Keywords: 8YSZ; Zirconia; Flash Sintering; Electrical field; Current density; Contact paste.

Analytical Studies and Identification of Production Process in the Glass Objects from the Underground Hand-Made Architectural Complex of Arzanfood, Hamedan

Omid Oudbashi^{1*}, Esmail Hemati Azandaryani², Ali Khaksar³

¹ Associate Professor, Department of Conservation of Cultural and Historical Properties, Art University of Isfahan,

² Assistant Professor, Department of Archaeology, Bu-Ali Sina University

³ Archaeology Expert, ICHTO of Hamedan Province

* o.oudbashi@au.ac.ir

Abstract: Study on the production technology in ancient glass artefacts is one of the interesting subjects in the field of archaeological sciences. The aim of this study is to identify the chemical composition and production technology in the glass objects discovered from the underground hand-made architectural complex of Arzanfood, near Hamedan, in western Iran. These objects are including some broken pieces of glass vessels, glass bracelets and one piece of a glassy material without specific shape. To characterize the technology of glass production in the glass objects from Arzanfood, 12 samples from broken vessels, bracelets and the glass piece without specific shape were analysed by analytical instruments. Based on the archaeological studies in the site, these objects are dated to Sasanian and middle Islamic periods. For chemical analysis, the samples were analysed by inductively coupled plasma- mass spectroscopy (ICP-MS) method to measure major, minor and trace constituents, and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) to observe the microstructural features. The results show that soda-lime glass (soda-lime-silica glass with plant ash) has been used to make the glass objects. Only in the no-shape piece a completely different composition is visible including different content of major and minor constituents in comparison with other glass objects. The microstructure of samples represents two different types of glass matrix including homogenous glass matrix and glass matrix with significant amounts of high-lead and high-tin phases. Presence of lead and tin phases in the microstructure of these objects is due to use lead and tin compounds as opacifier in the composition of glass material used in manufacturing the objects.

Keywords: Hand-made architecture; Arzanfood; Hamedan; Soda-lime glass.

Influence of Electroplating Parameters on Microstructure and Amount of Ceramic Particle Deposition in Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ Composite Coating

Fatemeh Rahimi Akhondzadeh¹, Morteza Zandrahimi², Hadi Ebrahimifar^{3*}

¹ M.Sc. Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University

² Full Prof, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University

³ Assistant Prof., Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology

* H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

Abstract: Austenitic stainless steels are high performance steels that have various applications in solid oxide fuel cells and boiler tubes under high temperature operating conditions. The Cr₂O₃ oxide layer formed on the steel surface becomes unstable at high temperatures and reduces the oxidation resistance of the steel. Therefore, protection of these steels at high temperatures is essential. Therefore, one of the best effective ways to extend the life of these components against oxidation is by applying protective coatings. In this research, Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ composite coating was created by direct electrodeposition on the surface of AISI 304 austenitic stainless steel. In order to obtain proper coating, the effect of current density, pH and concentration of ZrO₂ in the bath was investigated. To create the optimum deposition, the bath parameters were investigated. Influence of ZrO₂ content (5, 10 and 25 g/L), current density (15, 20, 25 and 30 mA/cm²) and pH (3, 3.5, 4 and 4.5) on the deposition amount of ceramic particles and microstructure of the coating has been investigated. Scanning electron microscopy (SEM) and EDX analysis were used to determine the morphology. The results showed that with increasing ZrO₂, the amount of ZrO₂ deposition increased and the amount of CeO₂ deposition decreased. Also, with increasing current density and pH, the amount of ZrO₂ and CeO₂ particles decreased.

Keywords: Electroplating; Microstructure; ZrO₂; CeO₂.

The Effect of Sintering Parameters on the Microstructure and Dielectric Properties of Bismuth Titanate

Hajar Ahmadi Moghadam^{1*}, Mohammad Maleki Shahraki²

¹ Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord

² Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh

* hajar.ahmadi@sku.ac.ir

Abstract: In the present work, the effect of sintering parameters including sintering temperature, soaking time, and heating rate on densification, microstructure, and dielectrical properties of bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) ceramics were investigated. Bismuth titanate was synthesized by the solid state method and titanium oxide and bismuth oxide used as raw materials. X-ray diffraction (XRD) indicated, pyrochlore phase of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ as secondary phase was appeared at sintering temperature higher than 1075°C due to bismuth loss in bismuth titanate. The maximum relative density of 97% with plate-like grains was acquired in optimized sintering condition for samples sintered at 1075°C for 1 h with heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. The results of the dielectric properties showed that the dielectric constant and the dielectric loss of bismuth titanate ceramic are very sensitive to relative density. With increase of relative density of samples, the dielectric constant increased linearly and the dielectric loss decreased exponentially. The best dielectric properties with maximum dielectric constant (290) and minimum dielectric loss (0.013) were obtained for samples sintered in optimal sintering conditions.

Keywords: Bismuth titanate; Sintering temperature; Sintering time; Heating rate; Dielectric properties.

Determination of the Activation Energy of Crystallization Based Up on Ozawa and Kissinger Formalisms and Thermal Stability of V₂O₅-NiO-TeO₂ Glasses by Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Dariush Souri*

Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran

* d.souri@gmail.com

Abstract: In the present research work, (60-x)V₂O₅-xNiO-40TeO₂ amorphous bulk compositions with different molar percentages of 0≤x≤20 mol%, were prepared by well-known rapid melt-quenching method. Differential scanning calorimetry (DSC) at different heating rates (φ) was used to thermal analyze and to obtain more insight in to the thermal stability, glass forming tendency and so calorimetric characteristics of the present glasses. The characteristic temperatures such as glass transition temperature (T_g), the temperature corresponding to the onset of crystallization (T_x) and also the crystallization temperature (T_{Cr}) were obtained at different heating rates, to evaluate the key kinetic parameter of activation energy of crystallization (E_c) by using Ozawa and Kissinger methods. Generally, results of this work show that the glass with x=10 has the highest thermal stability and glass forming tendency and so has very good resistance against thermal shocks; for the understudied samples, one can observe the decreasing trend of crystallization activation energy with increase of NiO content, which can be resulted by increasing of non-bridging oxygen's (NBOs).

Keywords: Amorphous materials; Ozawa method; Kissinger method; Crystallization activation energy; Differential scanning calorimetry.

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. 2, 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