



نشریه علمی - پژوهشی

دوره ی نهم شماره ی ۳ پاییز ۱۳۹۹

ISSN: 2322-2352

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

صاحب امتیاز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول:

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سر دبیر:

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی
دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز
دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر
دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر
دکتر احسان طاهری نساج، دانشگاه تربیت مدرس
دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

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

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

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

داوران این شماره:

- ◀ دکتر هاجر احمدی مقدم - دانشگاه شهرکرد
- ◀ دکتر زهرا درخشی - دانشگاه علوم و تحقیقات
- ◀ دکتر جعفر جوادپور - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر علی صدافت آهنگری حسین زاده - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر بیژن افتخاری - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر علی‌رضا سوری - دانشگاه ملایر
- ◀ دکتر حسین سرپولکی - دانشگاه علم و صنعت ایران

فهرست مقالات

- ۱ بررسی اثر افزودن سیمان آلومینا بالا بر خواص آجرهای عایق آلومینایی تهیه شده به روش فومی
زهرا سعادت، رحیم نقی‌زاده، حمیدرضا رضایی، هاجر قنبری
- ۱۳ بررسی نظری ویژگی‌های ساختاری و الکترونی در ترکیبات $UY_2(Y=Ga,Ge)$
حمدالله صالحی، فاطمه اسدی، پیمان امیری
- ۲۷ اثر نانو و میکرو سیلیس بر تغییر شکل پایروپلاستیک کاشی پرسیلانی داخلی
حمیدرضا احمدی، وجیهه تسبیحی
- ۳۷ سفال باستانی و باستان سنجی؛ شناخت تکنولوژی ساخت سفال‌های فرهنگ علی‌آباد در تپه دهنو شهرداد، جنوب شرق ایران (۳۷۵۰-۳۲۵۰ پ.م)
سید محمدامین امامی، یاسین صدقی، اکبر عابدی، نصیر اسکندری
- ۵۹ سنتز و بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و خاصیت آنتی باکتریال نانو ذرات فریت کلسیم-منیزیم به روش عملیات گرمایی
سیده اعظم هاشمی، مرضیه هدایتی، محمود ناصری، سعیده قیاسوند
- ۷۵ مقایسه تأثیر اکسید کروم و اکسید منگنز بر خواص مکانیکی و ریزساختار کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکینا
امید اکبری، هودسا مجیدیان، لیلا نیکزاد، اسمعیل صلاحی
- ۸۹ تأثیر غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 بر میکروساختار و خواص مکانیکی پوشش کامپوزیتی Ni-P- TiO_2
مینا افصلی، مرتضی زند رحیمی، هادی ابراهیمی‌فر
- ۱۰۳ بررسی اثر افزودن منیزیا بر خواص، تحولات فازی و ریزساختاری بدنه‌های ریخته‌گری ژلی زیرکونیایی
آریا نیاززاده، حسین سرپولکی

راهنمای تهیه مقاله

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

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

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

(۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

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

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

www.persianacademy.ir

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

(شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

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

(۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

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

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

مثال:

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

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

- مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

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

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

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

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

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

بررسی اثر افزودن سیمان آلومینا بالا بر خواص آجرهای عایق آلومینایی تهیه شده به روش فومی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

زهرا سعادت، رحیم نقی‌زاده*، حمیدرضا رضایی، هاجر قنبری

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* rmaghizadeh@iust.ac.ir

چکیده:

هدف تحقیق حاضر، بررسی اثر سیمان آلومینا بالا و دمای زینتر بر ریزساختار، خواص فیزیکی و مکانیکی آجرهای عایق آلومینایی تهیه شده به روش فومی می‌باشد. دوغاب‌های حاوی ۷۵٪ وزنی آلومینا، ۲۵٪ وزنی آب دیونیزه، ۱٪، ۳٪، ۵٪، ۷٪ وزنی سیمان آلومینا بالا و ۲٪ وزنی فوم سبک آتشنشانی، تهیه شد. رفتار جریان دوغاب حاوی آلومینا، ۲٪ وزنی فوم آتشنشانی و ۷٪ وزنی سیمان آلومینا بالا (سکار ۷۱) بررسی شد. سپس دوغاب‌های فومی درون قالب فلزی ریخته شدند که پس از چند ساعت، بدنه گیرش یافته دارای استحکام اولیه حاصل شد. پس از خشک کردن طولانی مدت نمونه‌های ریخته‌گری شده، آن‌ها به مدت ۳ ساعت در دماهای مختلف 1650°C - 1510°C پخت شدند. نتایج نشان داد که دوغاب آلومینایی حاوی افزودنی‌های ۲٪ فوم و ۷٪ سیمان آلومینا بالا در سرعت برشی 1S^{-1} ، ویسکوزیته برابر $3\text{Pa}\cdot\text{s}$ دارد که با افزایش سرعت برشی به 10S^{-1} ، ویسکوزیته آن به $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ کاهش یافت، در واقع با افزایش سرعت برشی، تنش برشی افزایش و ویسکوزیته دوغاب کاهش می‌یابد که این نشان‌دهنده رفتار شبه پلاستیک دوغاب است. نمونه‌ها چگالی کلی بین $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ تا $1.62\text{g}/\text{cm}^3$ ، درصد تخلخل کلی بین ۵۹ تا ۷۵، استحکام خمشی بین 2.8MP تا 6.6MP و اندازه متوسط تخلخل‌های شبه کروی بین $1.5\mu\text{m}$ تا $11\mu\text{m}$ را بسته به میزان سیمان و دمای پخت نشان دادند. می‌توان گفت با افزایش میزان سیمان آلومینا بالا، چگالی کلی و استحکام خمشی نمونه‌ها افزایش یافت و میزان تخلخل کاهش پیدا کرد. بررسی‌های فازی نشان می‌دهد که پیک‌های به وجود آمده در دمای 1510°C مربوط به فاز اصلی کوراندوم و فاز فرعی کلسیم آلومینات ($\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ بهمن ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۳ خرداد ۱۳۹۹

کلید واژه:

آلومینا؛ آجر عایق؛ ریخته‌گری دوغابی؛ سیمان آلومینا بالا؛ فوم.

۱- مقدمه

فشرده و پوک‌های عایق می‌باشد. که در میان آن‌ها نوع آلومینایی به دلیل تحمل دمای بالای 1500°C اهمیت خاصی دارد [۱-۳]. برای تهیه آجرهای عایق آلومینایی

یکی از راه‌های صرفه‌جویی در مصرف انرژی در کوره‌های صنعتی استفاده از آجرهای عایق، جرم‌های ریختنی، ایاف



روش‌های مختلفی از قبیل استفاده از فوم، ژل و آلومینای حباب‌دار وجود دارد. راه‌های مختلفی از زیرمجموعه روش‌های تر برای ساخت قطعات عایق حرارتی وجود دارد که شامل روش‌های فومی همراه با ریخته‌گری ژلی و همراه با افزودن سیمان آلومینا بالا، ریخته‌گری انجمادی و همچنین روش‌های سل-ژلی می‌شود [۴-۷].

آجرهای دیرگداز سبک محصولات دیرگدازی با تخلخل واقعی بیش از ۴۵٪ و دمای کارکرد حداقل 800°C می‌باشند که بایستی تغییرات طولی پایدار آن‌ها در دمای کار کمتر از ۲ درصد باشد. صرفه‌جویی در انرژی به میزان ۱۵ تا ۳۵ درصد در طرح‌های کاربرد مواد عایق و یا سازه‌های کاملاً سبک به هنگام بهره‌برداری واقعی از کوره‌ها در مقایسه با سازه‌های سنگین کوره‌ها با مواد دیرگداز فشرده به اثبات رسیده است. همچنین به کاهش وزن بدنه در همان مقیاس حجمی و مزایای کم شدن وزن به هنگام انتقال، نصب و پیاده کردن کوره‌ها باید اشاره کرد [۵ و ۴].

یکی از روش‌های ساخت آجرهای عایق روش فومی یا روش حبابی می‌باشد. در روش فومی از سه دسته مواد استفاده می‌گردد:

(الف) مواد دیرگداز نظیر شاموت، رس، آلومینا، منیزیای ددبرن شده و کرومیت و ...

(ب) سازندگان فوم نظیر صابون، کلوفون، ساپونین و کف آتش‌نشانی و ...

(ج) عوامل پایدار کننده کف نظیر سریشم، چسب‌های آلی، صمغ عربی، گچ قالبسازی و سیمان نسوز و ... [۶ و ۴].

روش فومی یا حبابی به دو صورت یکی ایجاد حباب درجا و درون دوغاب اصلی و دیگری ساخت دوغاب اصلی و

سوسپانسیون حاوی حباب به طور جداگانه و آنگاه مخلوط کردن آن‌ها می‌باشد. در روش دوم ابتدا دوغابی پایدار با چگالی مناسب از عوامل دیرگداز و سوسپانسیونی با چگالی مناسب از عوامل فوم و پایدارساز ساخته می‌شود، سپس دو دوغاب با هم مخلوط می‌شوند. لذا چگالی دوغاب فومی تعیین کننده چگالی آجر خام خواهد بود. سپس دوغاب در درون قالب چوبی، مقوایی و یا فلزی ریخته می‌شود و در نهایت عملیات خشک شدن، پخت و پرداخت انجام می‌شود. حسن روش فومی ایجاد تخلخل‌های ریز و کروی می‌باشد که از نظر عایق بودن و استحکام مکانیکی مطلوب می‌باشند. مشکلات روش فومی زمان خشک کردن طولانی و حساس بودن دانسیته دیرگداز به تغییرات جزئی متغیرها می‌باشد [۸ و ۷].

در پژوهشی [۹] دوغابی حاوی آلومینای کلسینه، نیترات آمونیوم و آب تهیه شد و سپس به آن سیمان آلومینات کلسیم و عامل فوم ساز تری اتانول آمین سولفات اضافه شد و پس از تکان دادن شدید، به سرعت داخل قالب ریخته شد. پس از پخت در دمای 1700°C ، خواص مکانیکی، حرارتی و فازی آن بررسی شد که فازهای آن شامل کوراندوم، CA6 و ضریب هدایت حرارتی آن، $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ۰/۴۵ بود. بررسی‌های رئولوژیک در دوغاب‌های حاوی فوم و استفاده از فوم سازه‌های ارزان قیمت نظیر فوم آتش‌نشانی بسیار کم مورد توجه قرار گرفته است.

با توجه به بررسی‌های انجام شده، استفاده از کف آتش‌نشانی به عنوان عامل ایجاد کننده فوم و سیمان آلومینا بالا به عنوان غلظت دهنده دوغاب و عامل تسریع در سفت شدن آن به دلیل واکنش‌های هیدراسیون و همچنین به



جنس گلوله‌ها و جداره جارمیل از آلومینا بود. سپس فوم آتش‌نشانی به دوغاب‌ها اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه توسط هم‌زن مکانیکی به منظور افزایش حباب‌ها هم‌زده شد، پس از آن سیمان سکار ۷۱، طبق جدول ۲ به دوغاب‌ها افزوده شد و به مدت ۱۵ دقیقه توسط هم‌زن مکانیکی هم‌زده شد. به منظور حفظ حباب‌ها دوغاب‌ها به سرعت درون قالب آلومینیومی ریخته شدند. روی باز قالب با کاغذ آغشته به روغن پوشانده شد تا از تبخیر آب و خروج حباب‌ها جلوگیری شود. فرمولاسیون‌ها و نحوه عمل با توجه به منابع مختلف و همچنین سعی و خطا به دست آمده است. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط، ۲۴ ساعت دیگر در دمای 50°C و در نهایت به مدت ۴۸ ساعت در دمای 110°C خشک شدند. پس از خشک کردن نمونه‌ها بر اساس برنامه‌ی حرارتی خاص در دماهای مختلف پخت شدند. برنامه پخت شامل سرعت حرارت دهی $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از 25°C تا 800°C و یک ساعت نگهداری در این دما و سپس $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای ماکزیمم و مدت زمان نگه‌داری سه ساعت در این دما بود. تمام نمونه‌ها در دمای 1500°C و نمونه حاوی ۷٪ سیمان در دماهای 1650°C و 1600°C نیز زینتر شدند. رتولوژی دوغاب‌ها به وسیله دستگاه رتومتر مدل MCR-300 اندازه‌گیری شد. چگالی کلی نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM-C20 و استحکام خمشی به روش سه نقطه‌ای و با فاصله تکیه‌گاه ۵ سانتی‌متر بر روی سه نمونه از هر کدام از فرمول‌ها اندازه‌گیری گردید. الگوی پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) برای پودر نمونه‌ها به وسیله‌ی دستگاه DRON-8 با اشعه تکفام $\text{CuK}\alpha$ و ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ kv و جریان ۳۰ میلی آمپر تهیه شد و با کمک نرم افزار

عنوان کمک زینتر در حین پخت هدف این پروژه قرار گرفت که به ویژه با رویکرد این مقاله بررسی چندانی روی آن‌ها صورت نگرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده در ساخت آجرهای عایق آلومینایی شامل موارد زیر بود.

۱- آلومینای کلسینه شده: پودر α -آلومینا با اندازه‌ی بین $90\text{--}20\ \mu\text{m}$ در این آزمایش مورد استفاده قرار گرفته است. که آنالیز شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است.

۲- هگزا متافسفات سدیم: نوع صنعتی آن به عنوان روانساز مورد استفاده قرار گرفت.

۳- کف آتش‌نشانی (عامل ایجاد فوم): فوم سبک آتش‌نشانی از نوع سورفکتانت فلورینی و سولفات‌ها با $\text{pH}=7$ و وزن مخصوص $1/0.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ و ویسکوزیته $10\ \text{mm}/\text{s}$ در دمای 20°C بود.

۴- سیمان آلومینا بالا: سیمان سکار ۷۱ به عنوان افزودنی استفاده شد و آنالیز شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است.

۲-۲- نحوه ساخت نمونه‌ها و آزمایش بر

روی آن‌ها

فرمولاسیون دوغاب‌ها در جدول ۲ آورده شده است. برای آماده سازی دوغاب‌ها (بر اساس جدول ۲) ابتدا محلول آب دیونیزه و هگزا متافسفات سدیم آماده شد. سپس با α -آلومینا به مدت ۱ ساعت در جارمیل تحت آسیاب و مخلوط کردن قرار گرفت تا دوغاب روان و پایدار به دست آید.



شناسایی Xpert مورد بررسی قرار گرفت. ریزساختار نمونه‌های مانت شده به وسیله‌ی دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (SEM, Tescan Vega) مورد مشاهده قرار گرفت.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی

ترکیب شیمیایی						نوع ماده اولیه
TiO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
۰/۰۰۷	۰/۳	۰/۰۱	۰	۹۹/۶	۰/۰۲	α-آلومینا
۰	۰/۵	۰/۱	۲۸/۵	۷۰/۵	۰/۴	سیمان سکار ۷۱

جدول ۲- ترکیب شیمیایی دوغاب‌ها (برحسب درصد وزنی دوغاب)

ترکیب	α-آلومینا (%)	آب مقطر دیونیزه (%)	کف آتش‌نشانی (%)	سیمان سکار ۷۱ (%)	هگزا متافسفات (%)
A	۷۵	۲۵	۲	۱	۱
B	۷۵	۲۵	۲	۳	۱
C	۷۵	۲۵	۲	۵	۱
D	۷۵	۲۵	۲	۷	۱

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی رئولوژی دوغاب‌ها

ویسکوزیته دوغاب حاوی آلومینا، آب و هگزامتافسفات سدیم اندازه‌گیری شد که در جدول ۳ نتایج آن آمده است. سپس به دوغاب فوق ۲٪ فوم آتش‌نشانی اضافه شد و پس از هم زدن منحنی رئولوژی آن تهیه شد که در شکل ۱-الف آورده شده است. به دوغاب آلومینایی اولیه علاوه بر ۲٪ فوم، ۷٪ سیمان سکار نیز افزوده شد و پس از هم‌زدن منحنی رئولوژی آن مطابق شکل ۱-ب به دست آمد.

جدول ۳- ویسکوزیته (Pa.s) سه نوع دوغاب مورد مطالعه

سرعت برشی (S ⁻¹)		نوع دوغاب
۱	۱۰	
۰/۰۹	۰/۰۶	دوغاب آلومینایی
۰/۳۵	۰/۱	دوغاب آلومینایی همراه با فوم
۳	۰/۶	دوغاب آلومینایی همراه با فوم و سیمان

جدول ۳ نشان می‌دهد که با افزایش فوم آتش‌نشانی و همچنین فوم و سیمان آلومینایی به دوغاب آلومینایی، ویسکوزیته افزایش می‌یابد. با افزایش فوم (حباب گاز)



را می‌توان این گونه بیان کرد. سیمان آلومینا بالا از یک طرف دارای توزیع دانه‌بندی معمولاً از ۹۰-۳۰ μm می‌باشد. از طرف دیگر دارای قابلیت انحلال و تغییر pH دوغاب به سمت قلیایی را دارد و در نهایت می‌تواند پس از انحلال گیرش کرده و به صورت چسب هیدرولیک عمل کند. بدیهی است هنگام اندازه‌گیری ویسکوزیته، گیرش سیمان بسیار ناچیز و قابل صرف نظر کردن می‌باشد زیرا که این عمل به حدود یک ساعت زمان نیاز دارد. در نتیجه سه موضوع تغییر pH، تغییر توزیع دانه‌بندی و افزایش بار جامد در دوغاب آلومینایی با افزودن سیمان آلومینایی ایجاد می‌گردد. تغییر pH در حوالی ۹ به بعد ویسکوزیته دوغاب آلومینایی را کاهش می‌دهد [۱۱]. ولی افزودن میزان بار جامد موجب افزایش ویسکوزیته می‌گردد [۱۲]. در تحقیقی نشان داده شده است که وسیع‌تر کردن توزیع اندازه ذرات می‌تواند موجب کاهش ویسکوزیته گردد [۱۳]. بنابراین با توجه به موارد ذکر شده، با افزودن سیمان دو عامل pH و توزیع وسیع‌تر اندازه ذرات موجب کاهش ویسکوزیته می‌گردد ولی افزایش بار جامد موجب افزایش ویسکوزیته می‌گردد و به نظر می‌رسد که در دوغاب‌های این تحقیق، افزایش ویسکوزیته توسط میزان بار جامد به عوامل دیگر غلبه کرده است.

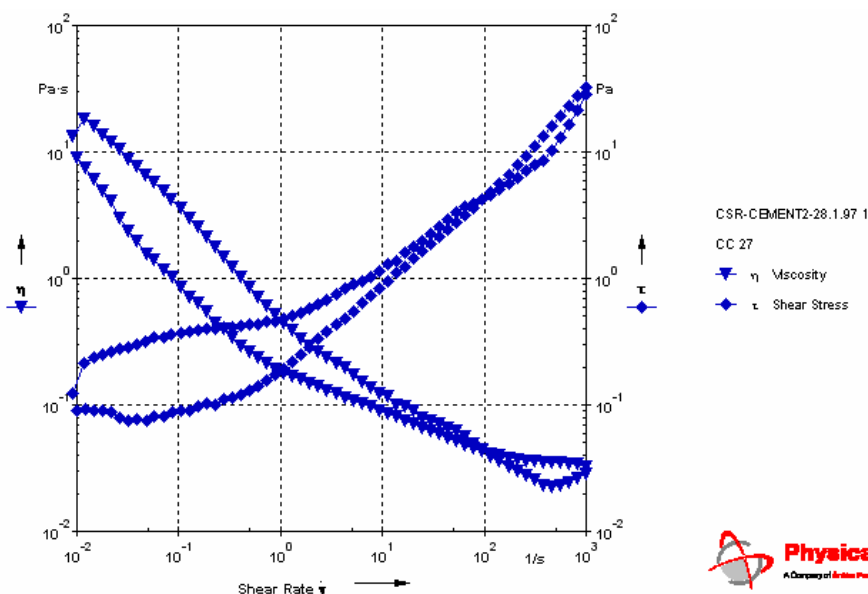
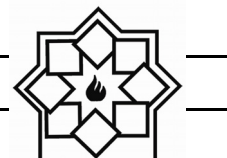
ویسکوزیته می‌تواند کاهش یا افزایش یابد. اگر حین اعمال تنش برشی، خطوط جریان پیرامون حباب بهم خوردگی زیادی پیدا نماید، در این صورت وجود حباب، ویسکوزیته را افزایش می‌دهد. اگر حباب‌ها خود تغییر فرم دهند و خطوط جریان موجود در سوسپانسیون خیلی تغییر نکند در این صورت وجود حباب موجب کاهش ویسکوزیته سوسپانسیون می‌گردد [۱۰]. در این آزمایش و با سرعت برش اعمال شده، ویسکوزیته با افزودن حباب به دوغاب آلومینایی افزوده شده است. این موضوع در رابطه‌ای شبیه رابطه زیر نشان داده شده است [۱۰]:

$$1+9\phi \leq \eta_r \leq (1-\phi)^{-1}$$

این رابطه نشان می‌دهد که ویسکوزیته نسبی دوغاب با افزایش جزء حجمی حباب گاز (ϕ) در محدوده فوق افزوده می‌شود.

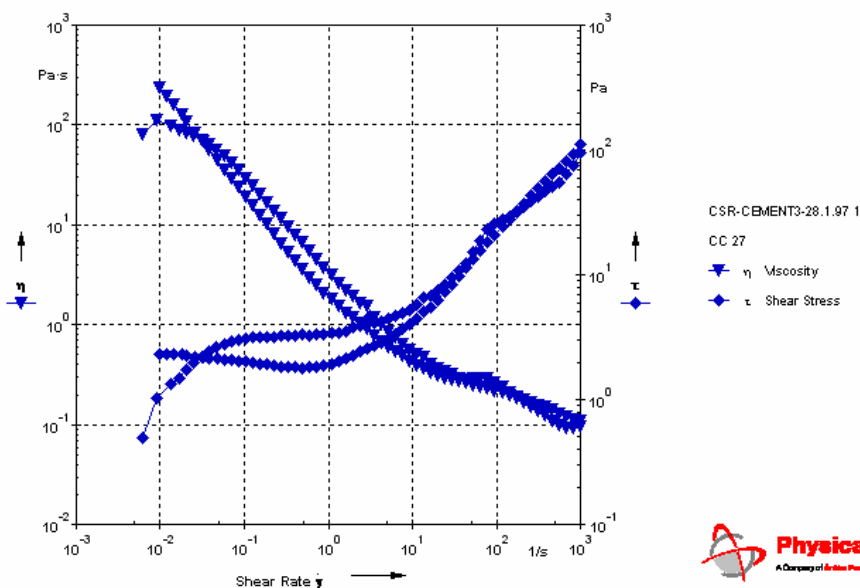
با توجه به شکل ۱ با افزایش سرعت برشی، تنش برشی افزایش و ویسکوزیته دوغاب کاهش می‌یابد که این نشان‌دهنده رفتار رقیق شدن برشی دوغاب‌ها یا همان رفتار شبه پلاستیک است همچنین دوغاب‌ها رفتار تیکسوتروپی نیز نشان می‌دهند زیرا منحنی رفت و برگشت یکسان نیست [۱۱].

دلیل افزایش ویسکوزیته دوغاب آلومینایی با افزودن سیمان



الف

US 200



ب

شکل ۱- نمودار تنش برشی بر حسب کرنش برشی و ویسکوزیته بر حسب کرنش برشی (الف) نمونه دوغاب آلومینایی حاوی ۲٪ وزنی فوم آتش نشانی (ب) نمونه دوغاب آلومینایی حاوی ۷٪ وزنی سیمان سکار ۷۱

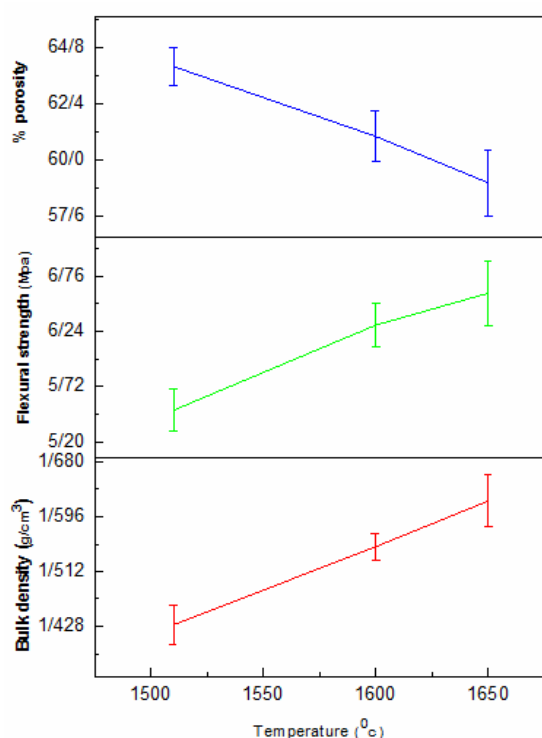
تخلخل کلی و افزایش چگالی پخت در 1510°C و افزایش استحکام پخت از $2/8 \text{ MPa}$ در 1% افزودنی سیمان به $5/5 \text{ MPa}$ در 7% سیمان می‌گردد. دلیل کاهش تخلخل را می‌توان هم به حالت خام و هم به حالت پخت نسبت داد.

۳-۲- چگالی کلی، استحکام خمشی و درصد تخلخل واقعی

شکل ۲ نشان می‌دهد که با درصد فوم ثابت (۲٪ وزنی)، افزودن سیمان آلومینا بالا از ۱ به ۷٪ موجب کاهش



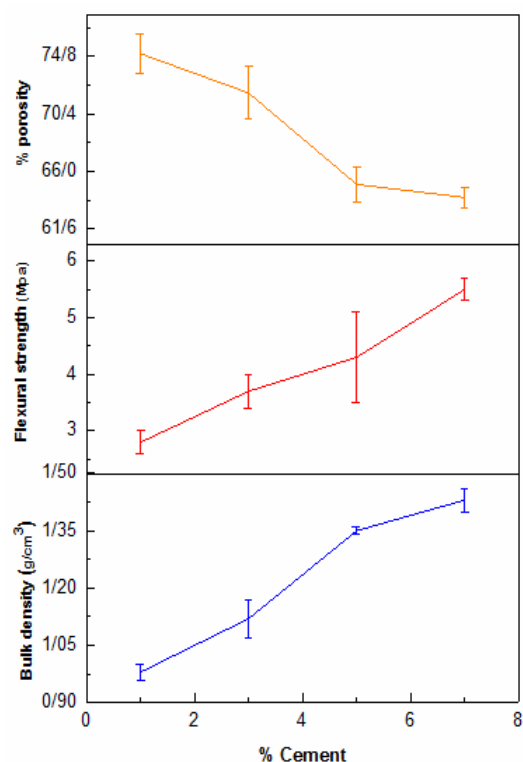
است. با افزایش دما به دلیل افزایش سرعت نفوذ اتمی انتظار تغییرات فوق می‌رود. هر چند که انتظار حضور فاز مایع و زینتر در حضور آن می‌رود اما با توجه به حضور حداکثری CaO ۲/۵٪ نمی‌توان انتظار فاز مذاب را در کمتر از $1800^{\circ}C$ داشت [۱۴ و ۱۵].



شکل ۳- نمودار چگالی کلی، درصد تخلخل و استحکام خمشی بر حسب دمای زینتر، در نمونه حاوی ۷٪ سیمان آلومینا بالا

که مشاهده می‌گردد نمونه‌ها دارای فاز کوراندوم و هیپونیت یا همان هگزا آلومینات کلسیم می‌باشند. با توجه به آنالیز سیمان، آنالیز نمونه‌ها به ترتیب حاوی ۱/۲٪، ۱/۹٪ و ۲/۵٪ اکسید کلسیم و بقیه آلومینا می‌باشد. برای تشکیل

در حالت خام دلیل کاهش تخلخل افزایش بار جامد می‌باشد که می‌تواند استحکام خام را نیز افزایش دهد و در حالت پخت دلیل کاهش تخلخل می‌تواند زینتر شدن بهتر به دلیل بالاتر بودن سیمان آلومینا بالا باشد. با توجه به شکل ۳ با افزایش دمای پخت به $1600^{\circ}C$ و $1650^{\circ}C$ به دلیل افزایش زینتر، هم تخلخل کاهش یافته و هم استحکام بالا رفته



شکل ۲- نمودار چگالی کلی، درصد تخلخل و استحکام خمشی بر حسب درصد وزنی سیمان آلومینا بالا در نمونه حاوی ۲٪ فوم آتش‌نشانی پس از پخت در دمای $1510^{\circ}C$ به مدت سه ساعت

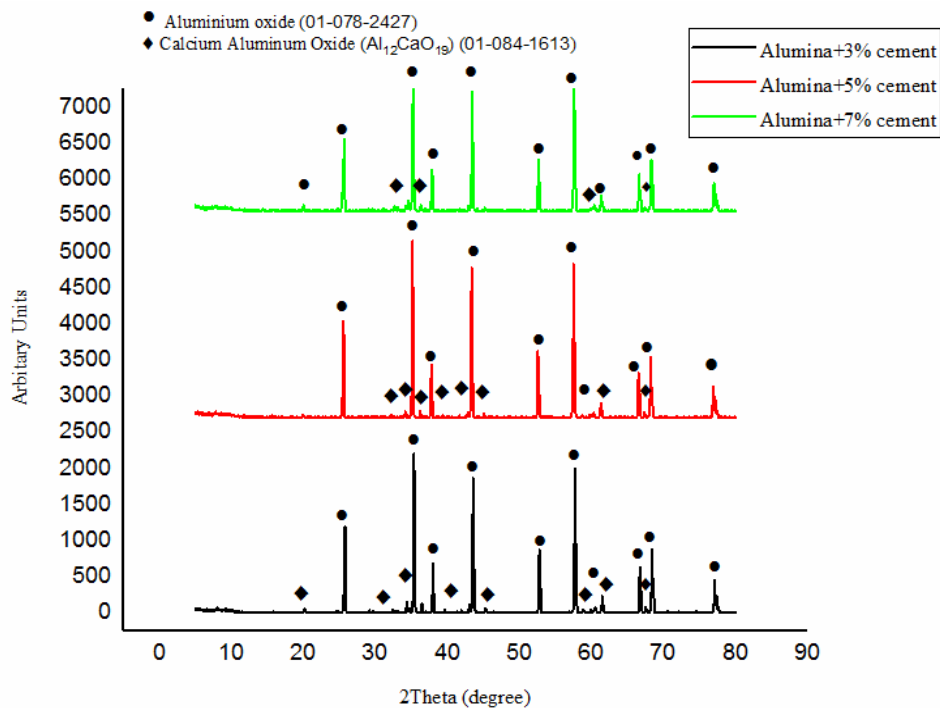
۳-۳- بررسی فازی (XRD)

شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلفی از سیمان سکار را نشان می‌دهد. نمونه‌ها حاوی ۳-۷٪ وزنی سیمان پس از پخت می‌باشند. همانطور



دست می‌دهد و در نهایت C_3AH_{10} به دست می‌آید که آن هم در دمای $450^\circ C$ تبدیل به C_3A و $C_{12}A_7$ تبدیل می‌شود. و بالاخره در $1000^\circ C$ فازهای CA و CA_2 حاصل می‌شود که تا $1500^\circ C$ پایدارند و چنانچه به آلومینای اضافی دسترسی داشته باشند به CA_6 تبدیل می‌گردند [۱۴ و ۱۵].

$CaO \cdot 6Al_2O_3$ مسیر تبدیل تدریجی فازهای هیدراته سیمان به انواع مختلف آلومینات کلسیم کم آلومینا و سپس واکنش آنها با زمینه آلومینایی و غنی شدن از آن را می‌توان در نظر گرفت. تبدیلات سیمان آلومینا بالای هیدراته به این صورت می‌باشد که CAH_{10} در دمای $70^\circ C$ کمی از آب خود را از

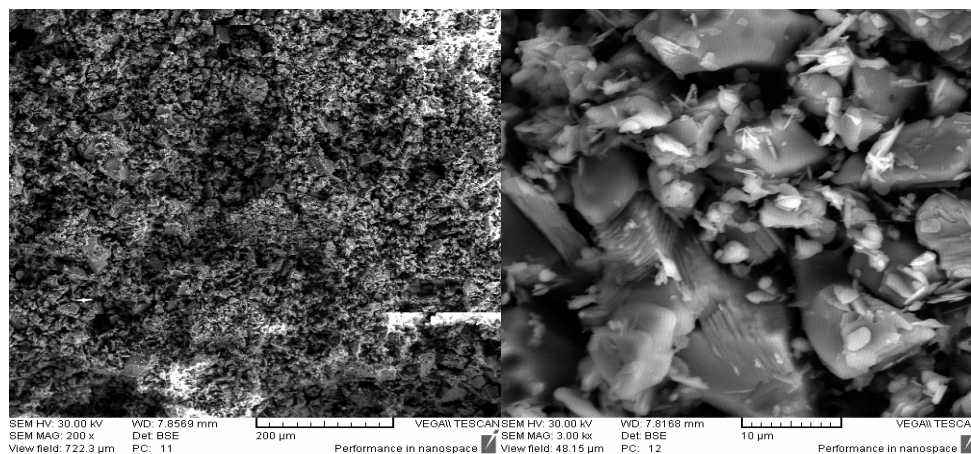


شکل ۴- آنالیز XRD نمونه‌های حاوی درصدهای مختلفی از سیمان سکار ۷۱ پس از پخت در دمای $1510^\circ C$

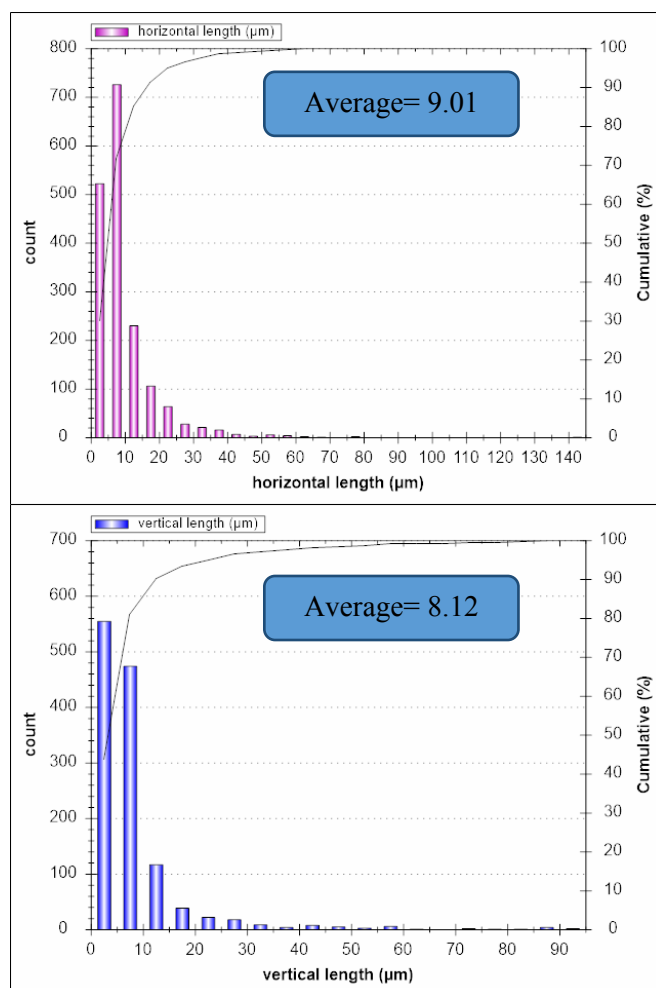
آلومیناتی به واسطه‌ی وزن بالاتر، همانند کارهای مشابه محققین روشن تر دیده می‌شود. [۱۶-۱۸]. در شکل ۶ توزیع اندازه تخلخل‌های نمونه فوق توسط نرم‌افزار MIP رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، متوسط اندازه تخلخل‌ها حدود $8-9 \mu m$ می‌باشد و می‌توان گفت شکل تخلخل‌ها تقریباً کروی است.

۳-۴- بررسی ریزساختاری

تصویر میکروسکوپی حاصل از بررسی میکروسکوپی نمونه‌ی مانده حاوی ۷٪ سیمان سکار پخت شده در دمای $1510^\circ C$ در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۵ تخلخل‌ها با اندازه‌های مختلف که تقریباً کروی هستند و ذرات کوراندوم قابل مشاهده می‌باشند. فاز کلسیم



شکل ۵- تصویر SEM نمونه حاوی ۷٪ سیمان سکار ۷۱ پخت شده در دمای 1510°C به مدت ۳ ساعت با دو بزرگنمایی مختلف



شکل ۶- توزیع تخلخل در دو جهت در نمونه حاوی ۷٪ سیمان، پخت شده در دمای 1510°C



۴- نتیجه گیری

در این تحقیق آجرهای عایق آلومینایی با روش فومی و همچنین با استفاده از سیمان سکار ۷۱ (به عنوان چسب) آماده گردیدند. رفتار دوغابها بررسی شد و ویسکوزیته آنها با فوم و سیمان حدود ۳ Pa.s بود. همچنین، تأثیر مقدر سیمان سکار ۷۱ و دمای زینتر بر ریزساختار و خواص فیزیکی و مکانیکی نمونهها مورد بررسی قرار گرفت. در نمونههای آلومینایی حاوی ۱-۷٪ وزنی سیمان آلومینا بالا، با درصد ثابت فوم (۲٪ وزنی) با افزودن سیمان از ۱٪ به ۷٪ وزنی، میزان تخلخل کلی پس از پخت در دمای 1510°C از ۷۵٪ به ۶۴٪ حجمی کاهش، چگالی کلی از $0.98/\text{cm}^3$ به $1.43/\text{cm}^3$ افزایش و استحکام از $2/8\text{MPa}$ به $5/5$ افزایش می یابد. تأثیر دماهای پخت بالاتر یعنی 1650°C بر روی نمونه حاوی ۷٪ وزنی سیمان و ۲٪ وزنی فوم، نمایشگر افزایش استحکام از $5/5\text{MPa}$ به $6/6$ و کاهش تخلخل کلی از ۶۴٪ حجمی به ۵۹٪ حجمی بود. به طور کلی افزودن سیمان آلومینا بالا و افزایش دمای زینتر موجب افزایش استحکام و چگالی کلی نمونهها و کاهش درصد تخلخل کلی آنها گردید. با توجه به اعداد به دست آمده میزان بهینه سیمان آلومینا بالا، ۷٪ وزنی بود. بررسی فازی نمونههای حاوی سیمان آلومینا بالا حاکی از تشکیل فاز هگزا آلومینات کلسیم بود که به زینتر زمینه آلومینایی کمک کرده بود. شکل تخلخلها کروی و متوسط اندازه آنها بین ۸ تا ۹ میکرون بود.

مراجع

[۱] ج. روتشکا، "مواد دیرگداز"، ترجمه دکتر بهزاد میرهادی، دانشگاه علم و صنعت ایران، مرکز انتشارات، ۱۳۷۷.

- [۲] ح. سرپولکی، ح. شهبازی، "هندبوک جامع کاربردی دیرگدازها"، شرکت فیبرونا، زمستان ۱۳۹۱.
- [3] P. P. Budnikov, "The Technology of Ceramic and Refractories", by Scripta Technica the M. I. T. Press, Massachusetta. PP. 364-74, 1964.
- [4] Q. B. Li, Z. H. Pan, Present Status of Research on Lightweight, "Thermal insulating materials and its developing trend", C. Bulletin on the Chinese ceramic society, 30,5(2011).
- [5] Abdul Kadir A, Mohajerani A, Roddick F, Buckeridge J, "Density, strength, thermal conductivity and leachate characteristics of light-weight fired clay bricks incorporating cigarette butts". Int J Civ Environ Eng 2, 179-84(2010).
- [۶] ر. نقی زاده، ح. سرپولکی، م. م. سید طبایی، ع. طیبی فرد، "بررسی ساخت آجر عایق شاموتی با استفاده از فوم"، دومین کنگره سرامیک ایران، ۴-۲ آبان ۱۳۷۴.
- [7] F. H. Notron, "Refractories", MC Graw-Hill Book Company. PP. 143-4, 1968.
- [8] A. Jonker, "Insulating Refractory Materials from Inorganic Waste Resources" Ph.D. Thesis, Tshwane University of Technology, Pretoria, 2006.



- [14] B. B. Subramanian, B. B. Machhoya, Sarsani and K. N.Miti, "Preparation of Hot-Face Insulation Bicks by Foming", *Interceram*, 45 4. PP. 272-7(1996).
- [15] P. G. De La Iglesia, O. Garc'ia-Moreno, R. Torrecillas, and J. L. Menéndez, "Influence of different parameters on calcium hexaluminate reaction sintering by spark plasma" *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 7, pp. 5325–5332, 2012.
- [16] Z. Živcová, E. Gregorová, and W. Pabst, "Alumina ceramics prepared with new pore-forming agents" *Process. Appl. Ceram.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–8, 2008.
- [17] G. Tar'i, J. M. F. Ferreira, and O. Lyckfeldt, "Influence of the stabilising mechanism and solid loading on slip casting of alumina" *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 5, pp. 479–486, 1998.
- [18] Z. Živcová, E. Gregorová, and W. Pabst, "Alumina ceramics prepared with new pore-forming agents" *Process. Appl. Ceram.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–8, 2008.
- [9] L. Jia, L. Yuanbing, L. Shujing, L. Yawei, S. Shaobai."Preparation of Utralight Alumina Lightweight Insulation Brick", *Key Engineering Materials Vols 602-603 pp 648-65(2014)*.
- [10] E. W. Llewelin and M. Manga, "Bubble suspension rheology and implications for conduit flow," *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, vol. 143, no. 1–3, pp. 205–217, 2005.
- [11] E. M. M. Ewais, "Rheological properties of concentrated alumina slurries: influence of ph and dispersant agent" *J. Australas. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 1, pp. 36–43, 2005.
- [12] G. Tar'i, J. M. F. Ferreira, and O. Lyckfeldt, "Influence of the stabilising mechanism and solid loading on slip casting of alumina" *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 5, pp. 479–486, 1998.
- [13] M. He, Y. Wang, and E. Forsberg, "Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review" *Powder Technol.*, vol. 147, no. 1–3, pp. 94–112, 2004.

بررسی نظری ویژگی‌های ساختاری و الکترونی در ترکیبات $UY_2(Y=Ga,Ge)$

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حمدالله صالحی*، فاطمه اسدی، پیمان امیری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

* salehi_h@scu.ac.ir

چکیده:

در این کار برخی از ویژگی‌های الکترونی و ساختاری ترکیبات $UY_2(Y=Ga,Ge)$ بررسی می‌شود. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و با استفاده از کد *pwscf* انجام شده است. تابعی تبدیلی-همبستگی آن از نوع *GGA.PBE* و *LDA* می‌باشد. همچنین زیاد شدن فشار، تغییرات مثبت آنتالپی سامانه را به دنبال دارد که این امر بیانگر گرماگیر بودن سامانه است و نتایج به دست آمده از ساختار نواری و چگالی حالت‌ها نشان می‌دهد که این ترکیبات فلز بوده و دارای خاصیت مغناطیسی است. نتایج به دست آمده سازگاری خوبی با دیگر نتایج موجود دارند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ آذر ۱۳۹۷
پذیرش: ۱۳ خرداد ۱۳۹۹

کلید واژه:

نظریه‌ی تابعی چگالی؛ UGa_2 ؛
 UGe_2 ؛ شبه پتانسیل.

۱- مقدمه

آزاد بزرگتر است. به این شبه ذرات سامانه‌ی فرمیونی سنگین گفته می‌شود. از جمله سامانه‌های فرمیونی سنگین می‌توان به ترکیباتی که دارای لایه‌های داخلی *f* پرنشده هستند مانند برخی ترکیبات آکتینیدها و لاتانیدها اشاره کرد. ضریب گرمای ویژه الکترونی سامانه‌ی فرمیونی سنگین به مراتب از ضریب گرمای ویژه الکترونی گاز الکترونی آزاد بزرگتر است. طی چند سال گذشته رشد قابل توجهی داشته است. جرم مؤثر الکترون‌های این ترکیبات چند صد برابر جرم الکترون‌های آزاد می‌باشد و الکترون‌های سامانه‌های فرمیونی سنگین نوار انرژی باریکی دارند. الکترون‌های لایه‌های داخلی پر بر ویژگی‌های فیزیکی

ترکیب‌های $UY_2(Y=Ga,Ge)$ مورد نظر از عناصر اورانیوم، گالیوم، ژرمانیوم تشکیل شده‌اند. امروزه با توجه به جنبه‌های کاربردی ترکیبات اورانیوم در صنعت مانند صنعت برق؛ مهندسی پزشکی و تشدید مغناطیسی هسته، این ترکیبات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. مطالعات تجربی و نظری بر روی سامانه‌های فرمیونی^۱ سنگین (سامانه فرمیونی سنگین را می‌توان گاز الکترون آزاد متشکل از شبه ذرات در نظر گرفت که جرم مؤثر شبه ذرات آن به مراتب از جرم الکترون

¹ Formion system



این ترکیبات خطرناک است لذا استفاده از کد محاسباتی و به دست آوردن خواص فیزیکی این ترکیبات اهمیت دارد. بنابراین با توجه به کاربردهای متنوع و معدود کار نظری و تجربی انجام شده بر روی آن؛ در این مقاله ویژگی‌های الکترونی و ساختاری این ترکیبات؛ مانند پارامترهای شبکه، مدول حجمی، چگالی حالت‌ها و ساختار نواری با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی انجام شد. دلیل انتخاب این روش این بود که بنابر اطلاعات موجود تاکنون ویژگی‌های این ترکیبات با نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو مورد بررسی قرار نگرفته است.

۲- روش

محاسبات انجام شده در این مقاله در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی^۵ (این نظریه یکی از کارآمدترین و موفق‌ترین روش‌های فیزیک و شیمی است. این نظریه که نسخه‌ی تقریبی اولیه‌ی آن در سال ۱۹۲۷ بنا نهاده شد، یک نظریه‌ی ساختار الکترونی است که به جای تابع موج الکترون بر حسب تابعی چگالی آن، که حاوی اطلاعات لازم برای تعیین هر ویژگی سامانه‌ی الکترونی می‌باشد، فرمول‌بندی شده است) با استفاده از کد PWscf از بسته‌ی محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام گرفته است [۷] و پتانسیل تبدالی-همبستگی از طریق تقریب‌های چگالی موضعی^۶؛ LDA؛ (این تقریب اساس تمام تقریب‌های تابعی تبدالی-همبستگی است. در این تقریب از عبارت انرژی تبدالی-همبستگی گاز الکترونی همگن به صورت موضعی استفاده می‌شود) و تقریب

سامانه تأثیر چندانی ندارند، اما الکترون‌های لایه‌های داخلی پرنشده (d,f) در خواص تراپردی و سایر ویژگی‌های فیزیکی سامانه شرکت می‌کنند. ترکیب UGa_2 یکی از بیشترین ترکیبات میان فلزی اورانیوم و یک ترکیب فرومغناطیس با دمای کوری ۱۲۵ کلوین است [۱]. مطالعات گسترده در مورد UGe_2 نشان داده است که این ترکیب اولین ابررسانای فرومغناطیس می‌باشد [۲]. ترکیب UGa_2 دارای ساختار بلوری هگزاگونال (ALB_2) با گروه فضایی ($P6/mmm$) دارای سه اتم در سلول واحد می‌باشد [۳] در حالی که ترکیب UGe_2 دارای ساختار بلوری اورتورومبیک دارای ۱۲ اتم در سلول واحد می‌باشد [۴]. در سال ۲۰۰۰ هونما^۱ و همکاران مطالعاتی پیرامون خواص مغناطیسی ترکیب UGa_2 انجام دادند و خواص الکترونی، ثابت کشسانی و توان الکتریکی این ماده را با کمک گرفتن از روش دوهااس ون آلفن (dHVA) به دست آوردند [۵]. در سال ۱۹۵۹ ماکرو^۲ و همکاران بررسی‌هایی بر روی ماده‌ی UGe_2 انجام دادند و ساختار این ترکیب را اورتورومبیک با گروه فضایی (Cmcm) عنوان کردند، که البته با خواص مشاهده شده از این ترکیب در تطابق کامل نبود [۶]. یک سال بعد مطالعات آن‌ها توسط اوسلن^۳ و همکاران کامل‌تر شد [۶]، اما هنوز شباهتی پیرامون ساختار این ماده وجود داشت. ۲۵ سال بعد منووسکی^۴ [۶] با مطالعات تجربی خود نتایج کامل‌تری از ساختار و خواص ابررسانایی این ماده عنوان کرد. در سال‌های بعد مطالعات بیشتری بر روی این ماده انجام گرفت. از آن جا که کار کردن در آزمایشگاه با

¹ T. Honma

² Makarov

³ Oslen

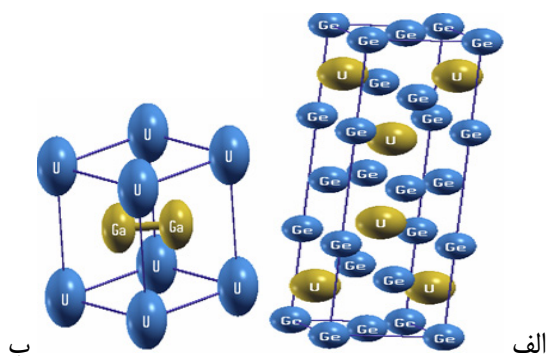
⁴ Menovsky

⁵ Density Functional Theory

⁶ Local density approximation



نرم افزار xcrsden رسم و در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار بلوری (الف) UGa_2 و (ب) UGe_2

۳- نتایج

۳-۱- خواص ساختاری

۳-۱-۱- پارامترهای شبکه

یکی از پارامترهای مهم در شبیه‌سازی ساختار بلوری و بررسی خواص ترکیبات مورد نظر، ثابت شبکه است. ثابت شبکه‌ی تعادلی زمانی به دست می‌آید که شبکه در پایین‌ترین حالت انرژی خود باشد. به این ترتیب به منظور بهینه‌سازی ساختار بلوری پارامترهای شبکه و نیز جایگاه‌های اتمی در برنامه‌ی PWscf می‌توان به‌جای اجرای خودسازگار از اجرای vc-relax استفاده کرد. قبل از اجرای این فایل لازم است که مقادیر بهینه‌ی انرژی قطع تابع موج و نقاط k (تعیین کننده‌ی اعداد موج در منطقه‌ی اول بریلوئن) در این فایل قرار داده شود. اجرای vc-relax شامل چندین اجرای خود-سازگار می‌باشد، که تعداد اجرای خود-سازگار به تعداد و مقدار اولیه‌ی پارامترهای داخلی وابسته است. از خروجی vc-relax علاوه بر ثابت‌های شبکه‌ی بهینه می‌توان پایدارترین موقعیت اتم‌ها در شبکه را نیز به دست آورد. لذا در

شیب تعمیم یافته؛ GGA.PBE^۱ (در این تقریب انرژی تبادل-همبستگی علاوه بر چگالی الکترونی به شیب چگالی نیز وابسته است) محاسبه شده است. در این مطالعه برای ساخت شبه‌پتانسیل عناصر تشکیل دهنده‌ی این ترکیبات از روش شبه‌پتانسیل بار پایسته^۲ (در این نوع شبه‌پتانسیل حین رعایت اصل پایستگی بار، شرط انتقال‌پذیری به خوبی برآورده می‌شود. بنابراین از دقت بالا و حجم محاسبات بالایی برخوردار است و ویژه مقادیر انرژی الکترون‌های ظرفیت متناظر با شبه تابع موج و تابع موج واقعی برابر هستند.) استفاده می‌شود. ثابت‌های شبکه‌ی تجربی برای ترکیب UGa_2 به صورت $a=4.21A^0$, $c=4.01A^0$ و برای ترکیب UGe_2 به صورت $a=4.036A^0$, $b=14.928A^0$, $c=4.116A^0$ استفاده شده است [۸:۳]. در این محاسبات انرژی قطع برای ترکیبات UGa_2 و UGe_2 را به ترتیب برابر با ۵۰ ریدبرگ و ۶۵ ریدبرگ انتخاب شد. انتگرال‌های منطقه‌ی اول بریلوئن با استفاده از مش‌بندی $7 \times 7 \times 7$ برای ساختار هگزاگونال و $12 \times 4 \times 12$ برای ساختار اورتورومبیک در نظر گرفته شد. تمامی پارامترها اعم از انرژی قطع تابع موج، تعداد نقاط k و ثابت‌های شبکه ابتدا بهینه‌سازی و سپس در محاسبات به کار رفته‌اند. همگرایی بر مبنای انرژی قرار داده شد که با اختلاف انرژی از مرتبه‌ی 10^{-7} ریدبرگ به همگرایی رسید. اربیتال‌های ظرفیت که در این شبه‌پتانسیل‌ها در نظر گرفته شدند برای اتم اورانیوم اربیتال‌های 5f, 6d, 7s، و برای اتم گالیم و ژرمانیوم اربیتال‌های 4s, 4p است. ساختار بلوری ترکیبات UGa_2 و UGe_2 در فاز هگزاگونال و اورتورومبیک با استفاده از

¹ Generalized gradient approximation

² Norm Conserving



محاسبات vc-relax هم ثابت شبکه و هم مکان اتم‌ها تغییر می‌کند و زمانی محاسبات پایان می‌گیرد که هم انرژی ساختار دارای کمترین مقدار خود باشد هم نیروی وارد بر اتم‌ها از مقداری که در ورودی تعریف شده کمتر شود. مقادیر بهینه‌ی ثابت‌های شبکه در جدول‌های ۱ و ۲ برای ترکیبات UGa_2 و UGe_2 با استفاده از تقریب‌های GGA و LDA همراه با درصد خطا نسبت به مقادیر تجربی آورده و با نتایج دیگران مقایسه شده است.

جدول ۱- پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای ترکیب UGa_2 و مقایسه با نتایج دیگران ([۳] کلومیتس و همکاران، [۹] شیکر^۱ و همکاران)

کمیت‌های محاسبه شده	کار حاضر (GGA)	کار حاضر (LDA)	کار کلومیتس و همکاران	کار شیکر و همکاران
ثابت شبکه‌ی $a(A^\circ)$	۴,۲۳	۴,۰۶	۴,۲۱	۴,۲۲
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰,۴۷	۳,۵۶	۰,۲۳
ثابت شبکه‌ی $c(A^\circ)$	۴,۱۱	۳,۹۸	۴,۰۱	۴,۰۳
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۲,۴۹	۰,۷۴	۰,۴۹
نسبت c/a	۰,۹۷	۰,۹۸	۰,۹۵	۰,۹۵
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۲,۱	۳,۱۵

جدول ۲- پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای ترکیب UGe_2 و مقایسه با نتایج دیگران ([۸] بالت و همکاران)

کمیت‌های محاسبه شده	کار حاضر (GGA)	کار حاضر (LDA)	کار بالت و همکاران
ثابت شبکه‌ی $a(A^\circ)$	۴,۰۴	۴,۰۲۱	۴,۰۳
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰,۰۹	۰,۳۷
ثابت شبکه‌ی $b(A^\circ)$	۱۵,۴۸	۱۴,۶۴	۱۴,۹۲
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۳,۶۹	۱,۹۲
ثابت شبکه‌ی $c(A^\circ)$	۴,۲۷	۴,۰۸	۴,۱۱
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۳,۷۴	۰,۸۷
نسبت b/a	۳,۸۳	۳,۶۴	۳,۷۰
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۳,۷۹	۱,۳۵
نسبت c/a	۱,۰۵	۱,۰۱	۱,۰۱
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۳,۹۶

¹ shekar



درصد اختلاف با مقدار تجربی دارد و با توجه به شرایط ایده‌آلی که در بسته‌ی محاسباتی کوانتوم اسپرسو (به‌جای استفاده از پتانسیل از روش جدیدتر و سریع‌تر شبه‌پتانسیل استفاده می‌شود و توزیع هسته‌های اتمی به‌وسیله‌ی شبه‌پتانسیل‌های بارپایسته یا فوق‌نرم و یا به وسیله‌ی امواج تخت بهبودیافته قابل تنظیم است) در نظر گرفته می‌شود این میزان اختلاف تقریباً مقدار قابل قبولی است. با توجه به نتایج نظری که با بسته‌ی محاسباتی Wien2k (در این روش هامیلتونی با پتانسیل کامل نوشته می‌شود و هیچ شکل خاصی بر تابع موج اعمال نمی‌شود و از روش امواج تخت بهبودیافته‌ی خطی با پتانسیل کامل استفاده می‌شود) انجام شده است، بسته‌ی محاسباتی کوانتوم اسپرسو که از شبه پتانسیل (ایده‌ی اصلی در روش شبه‌پتانسیل این است که ابتدا الکترون‌های مغزه و ظرفیت را از هم جدا کرده و دیگر نیازی نیست معادلات کوهن-شم را برای الکترون‌های مغزه حل کرد. در عوض می‌توان پتانسیل کولنی قوی ناشی از هسته را با پتانسیل ضعیف‌تری جایگزین نمود. این پتانسیل ضعیف‌تر، بر الکترون‌های ظرفیت اثر کرده در نتیجه تابع موج هموارتر شده و به تعداد کم‌تری موج تخت نیاز است. این پتانسیل ضعیف‌تر را شبه‌پتانسیل می‌نامند. این تقریب و ساده‌سازی، حجم محاسبات را کاهش داده و تأثیر چشم‌گیری در دقت و نتایج حاصل از محاسبات نخواهد داشت.) استفاده می‌کند دقت بیشتری را نشان می‌دهد. همچنین مقدار مدول حجمی در تقریب LDA نسبت به تقریب GGA بزرگ‌تر است و این دور از انتظار نمی‌باشد. زیرا مقادیر ثابت‌های شبکه در تقریب LDA نسبت به تقریب GGA کوچک‌تر هستند، بنابراین در این تقریب بلور سخت‌تر است و از آن‌جا که مدول حجمی معیاری از سختی بلور است مقدار بیشتری دارد.

با توجه به جدول‌های ۱ و ۲، مقادیر پارامترهای شبکه‌ی محاسبه شده با نتایج دیگران در توافق خوبی است.

۳-۲- مدول حجمی و تراکم‌پذیری

مدول حجمی معیاری از سختی بلور است. به بیان دیگر مدول حجمی تمایل جسم به تغییر شکل در همه‌ی جهات را زمانی که نیروی ثابت در تمام جهات وارد می‌شود بیان می‌کند. برای به‌دست آوردن مدول حجمی نمودارهای انرژی بر حسب حجم را با معادله‌ی مورناگون^۱ که یک معادله‌ی تجربی است برازش داده شد و این معادله به شکل زیر نوشته می‌شود [۱۰]:

$$(1) \quad E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 V_0}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right]$$

در این رابطه V_0 حجم سلول اولیه، E_0 انرژی حالت پایه در دما و فشار صفر، B_0 مدول حجمی و B'_0 مشتق آن نسبت به فشار است. تراکم‌پذیری عکس مدول حجمی است. مقادیر محاسبه شده‌ی مدول حجمی، مشتق مدول حجمی، تراکم‌پذیری و حجم تعادلی در جدول ۳ نشان داده شده است. همچنین منحنی انرژی بر حسب حجم در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است.

مقایسه‌ی مدول حجمی UGa_2 با مقدار آن برای UGe_2 نشان می‌دهد که با جانشینی Ge به‌جای Ga که ثابت شبکه‌ی کوچکتری دارد مدول حجمی افزایش می‌یابد، یعنی مدول حجمی با افزایش ثابت شبکه کاهش می‌یابد.

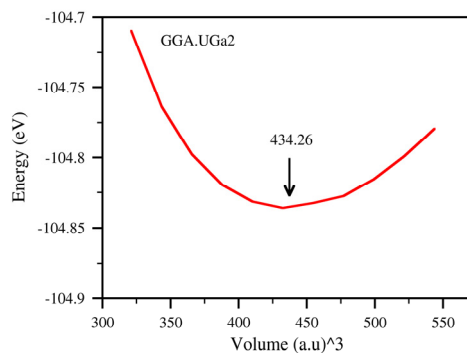
در این محاسبات مقدار مدول حجمی کار حاضر برای ترکیب UGa_2 ، ۸۱/۲ گیگاپاسکال است که با توجه به جدول ۱۸/۸

¹ Francis Dominic Murnaghan

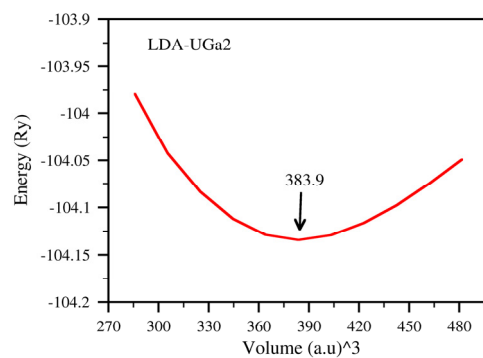


جدول ۳- نتایج محاسبات مدول حجمی، مشتق آن و تراکم‌پذیری ترکیبات UGa_2 و UGe_2 [۳] کلومیتس و همکاران، [۹] شیکر و همکاران)

کار شیکر و همکاران	کار کلومیتس و همکاران	کار حاضر (LDA)	کار حاضر (GGA)	ترکیب	کمیت‌های محاسبه شده
۱۵۰	۱۰۰	۱۲۹	۸۱٫۲	UGa_2	B_0 (Gpa)
.....	۱۷۱٫۴	۱۲۹٫۲	UGe_2	
۰٫۳	۲٫۳۴	۳٫۲۳	UGa_2	B'_0
.....	۴٫۰۳	۴٫۶۳	UGe_2	
.....	۰٫۰۰۷	۰٫۰۱۲	UGa_2	K (GPa) ⁻¹
.....	۰٫۰۰۵	۰٫۰۰۷	UGe_2	
.....	۵۶٫۸۹	۶۴٫۳۵	UGa_2	V_0 (Å) ³
.....	۲۴۰٫۷۳	۲۶۸٫۰۶	UGe_2	

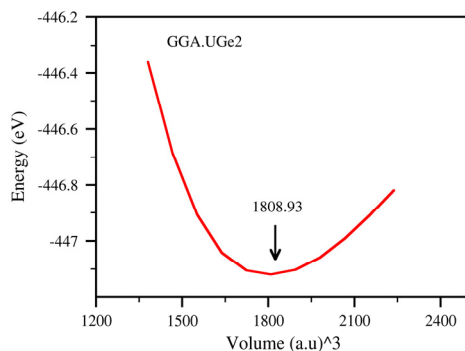


ج

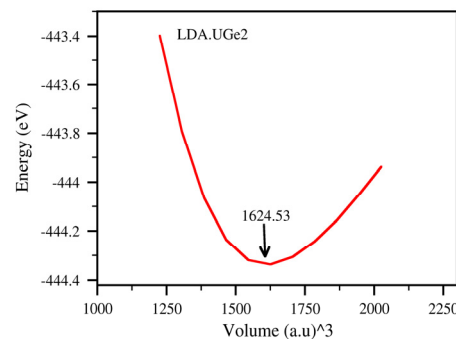


ف

شکل ۲- نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم برای ترکیب UGa_2 در تقریب (الف) GGA و (ب) LDA



ج



ف

شکل ۳- نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم برای ترکیب UGe_2 در تقریب (الف) GGA و (ب) LDA



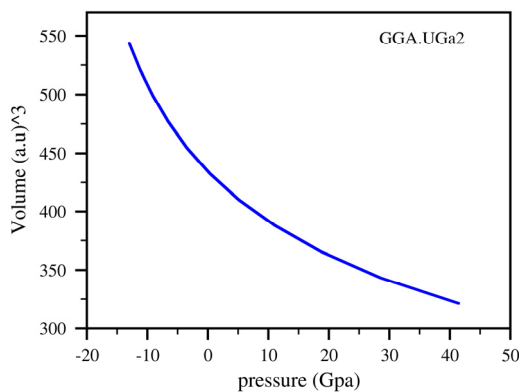
۳-۳- بررسی سامانه‌ها در فشارهای مختلف

برای بررسی سامانه در فشارهای مختلف با توجه به رابطه‌ی ترمودینامیکی $dE = -PdV$ لازم است از معادله‌ی مورناگون مشتق گرفته و برابر با $-PdV$ قراردهیم. در نهایت نیز رابطه‌ی ۲ به دست می‌آید.

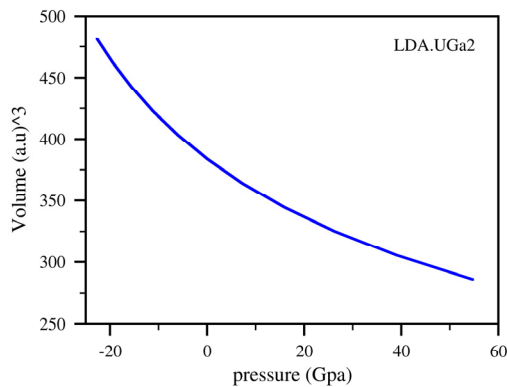
$$V(P) = V_0 \left[\left(\frac{B'}{B} P \right) + 1 \right]^{-1/B'} \quad (2)$$

در این رابطه P فشار خارجی وارد بر سامانه است. نمودار تغییرات حجم بر حسب فشار با تقریب‌های LDA و GGA در شکل‌های ۴ و ۵ آمده است.

با توجه به نمودارهای تغییرات حجم بر حسب فشار برای هر دو ترکیب در هر دو تقریب مشاهده می‌کنیم، همان‌طور که انتظار می‌رفت افزایش فشار باعث کاهش حجم می‌گردد اما این کاهش محسوس نیست که این امر تأییدی بر تراکم‌پذیری کم و سختی زیاد این ترکیبات است.

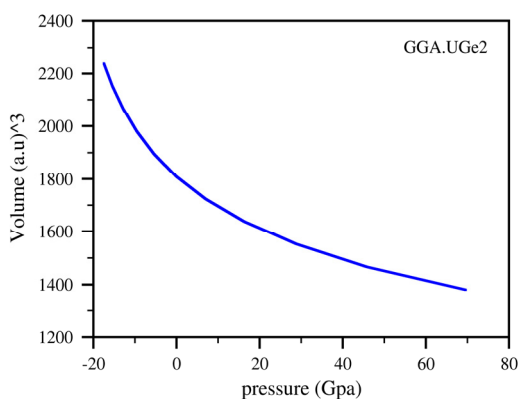


ب

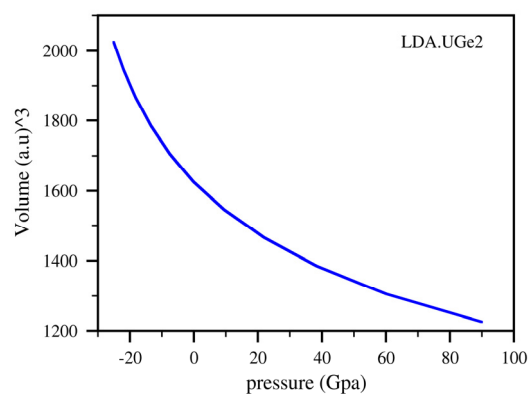


الف

شکل ۴- تغییرات حجم بر حسب فشار برای ترکیب UGa_2 در تقریب (الف) GGA و (ب) LDA



ب



الف

شکل ۵- تغییرات حجم بر حسب فشار برای ترکیب UGe_2 در تقریب (الف) GGA و (ب) LDA

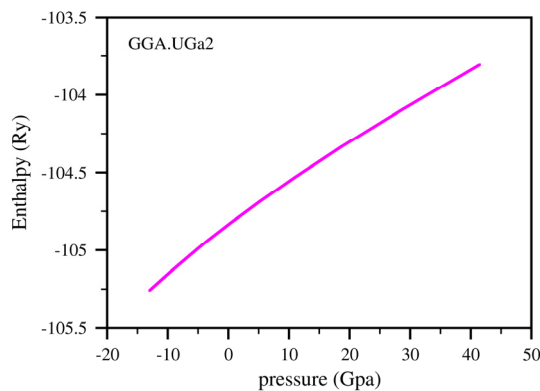


۳-۴- آنتالپی

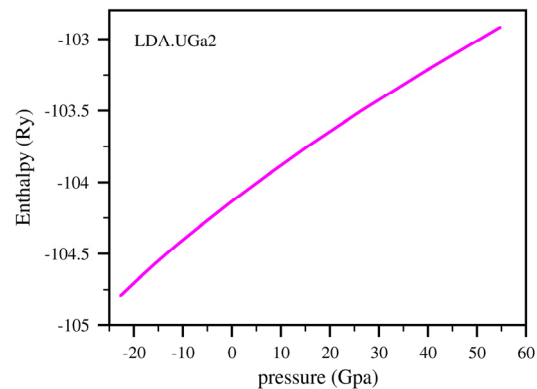
که در آن H آنتالپی، P فشار و V حجم یاخته می‌باشد. نمودار تغییرات آنتالپی بر حسب فشار با تقریب‌های GGA و LDA در شکل‌های ۶ و ۷ آورده شده است. با توجه به نمودارهای تغییرات آنتالپی بر حسب فشار برای هر دو ترکیب با افزایش فشار آنتالپی افزایش می‌یابد، بنابراین تغییرات آنتالپی سامانه برای این ترکیبات مثبت است که این امر بیانگر خاصیت گرماگیری و به عبارت دیگر جذب گرما توسط سامانه است.

آنتالپی مقدار گرمای سامانه در فشار ثابت است به عبارت دیگر گرمای جذب شده به وسیله‌ی واکنشی که در فشار ثابت انجام می‌گیرد برابر آنتالپی سامانه است. در واکنش‌های گرماگیر تغییرات آنتالپی سامانه مثبت و در واکنش‌های گرمازا این تغییرات منفی است. تابع ترمودینامیکی آنتالپی با استفاده از رابطه‌ی زیر بیان می‌شود [۱۱]:

$$H = E + PV \quad (۳)$$

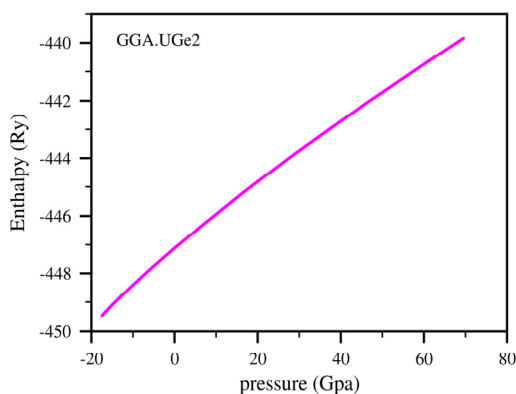


ب

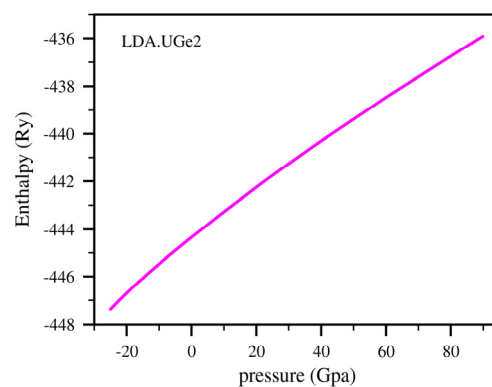


الف

شکل ۶- نمودار تغییرات آنتالپی بر حسب فشار برای ترکیب UGa_2 در تقریب (الف) GGA و (ب) LDA



ب



الف

شکل ۷- نمودار تغییرات آنتالپی بر حسب فشار برای ترکیب UGe_2 در تقریب (الف) GGA و (ب) LDA

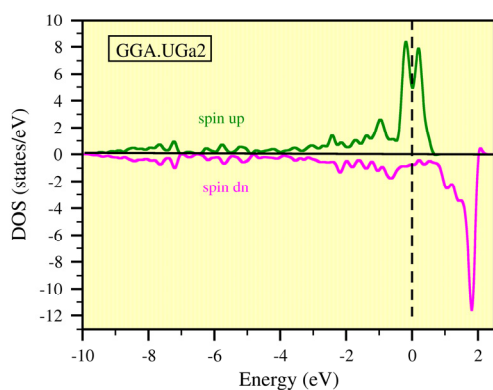


۴- خواص الکترونی

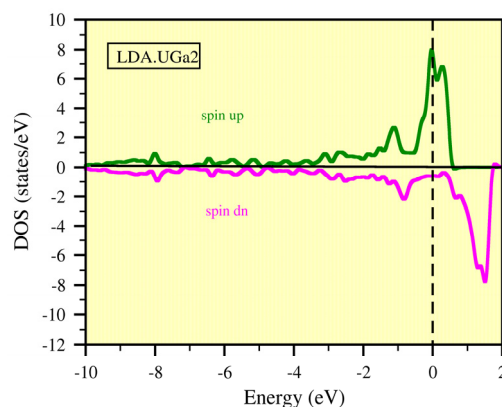
۴-۱- چگالی حالت‌های الکترونی

منحنی چگالی حالت‌های یک بلور یکی از کمیت‌های مهم در محاسبه‌ی ویژگی‌های الکترونی مواد است. منحنی چگالی حالت‌های الکترونی طیفی است که نحوه‌ی توزیع الکترون‌ها درون هر یک از اربیتال‌های اتمی را نشان می‌دهد و به کمک آن می‌توان سهم مربوط به اربیتال هر اتم شرکت کننده در ترکیب در ساختار نواری بلور را بیان کرد. نمودار چگالی حالت‌های کلی برای هر دو ترکیب UGe_2 و UGa_2 با استفاده از تقریب‌های GGA و LDA در شکل‌های ۸ و ۹ با در نظر گرفتن اسپین در دو حالت اسپین بالا و اسپین پایین آمده است. سطح فرمی بر روی نقطه صفر قرار دارد. مهم‌ترین پارامتری که می‌توان از نمودار چگالی حالت‌های کلی برداشت کرد گاف نواری^۱ است.

شکل ۸ چگالی حالت‌های کلی ترکیب UGa_2 را در تقریب‌های GGA و LDA در بازه‌ی ۱۰- تا ۲ الکترون ولت و شکل ۹ چگالی حالت‌های کلی ترکیب UGe_2 را در بازه‌های ۱۰- تا ۲ و ۱۲- تا ۲ الکترون ولت نشان می‌دهد. نمودارهای چگالی حالت‌های کلی برای هر دو ترکیب در تقریب‌های GGA و LDA نشان می‌دهند که بلندترین قله‌ها در حول انرژی صفر است و چگالی حالت‌ها برای هر ترکیب در هر دو تقریب تقریباً مشابه هم هستند، یعنی قله‌ها در حدود یک بازه ظاهر می‌شوند. مقایسه‌ی این نمودارها نشان می‌دهد که در هر دو ترکیب در حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین گاف نواری مشاهده نمی‌شود و خط فرمی که بر روی نقطه‌ی صفر با خط چین مشخص شده است در حالت‌های اسپین بالا و پایین قطع شده است که می‌تواند نشان دهنده‌ی رفتار فلزی ترکیب‌های UGe_2 و UGa_2 باشد.



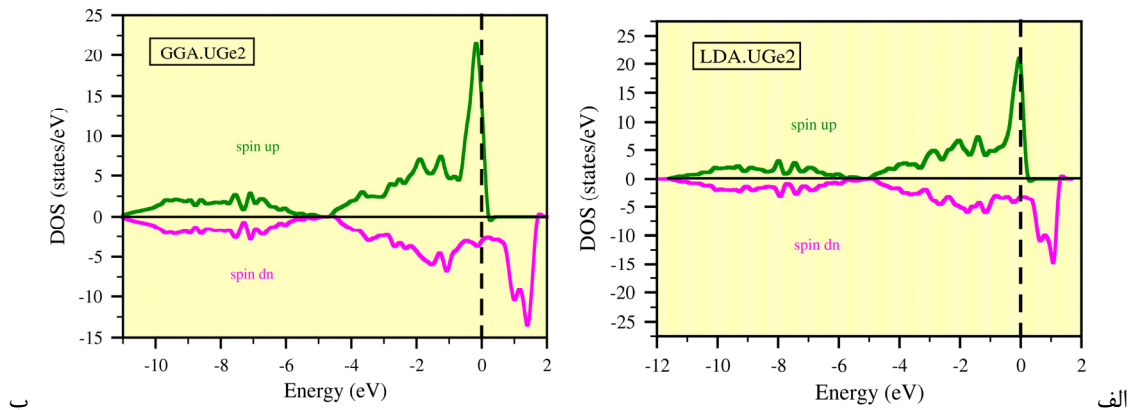
ب



الف

شکل ۸- نمودار چگالی حالت‌های کلی برای ترکیب UGa_2 در تقریب (الف) GGA و (ب) LDA

^۱ Band gap

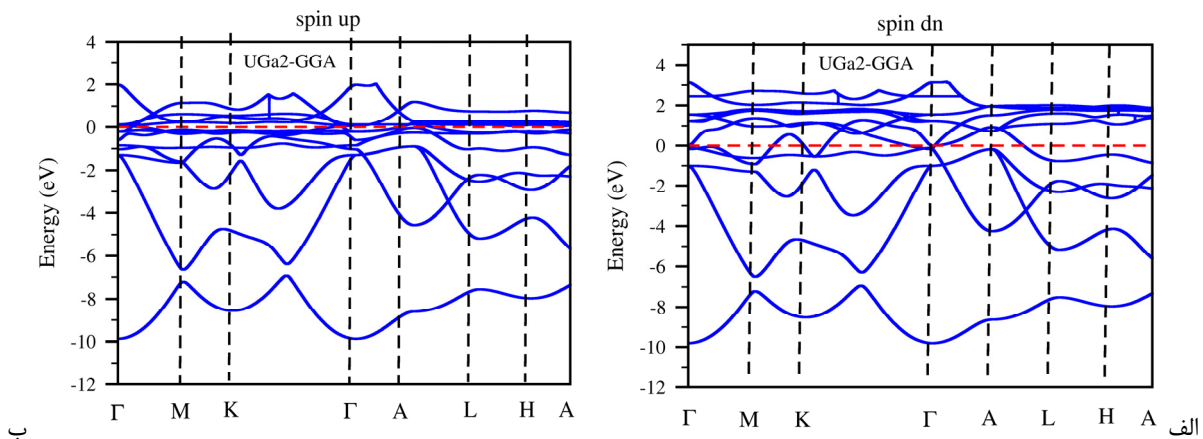


شکل ۹- نمودار چگالی حالت‌های کلی برای ترکیب UGe_2 در تقریب (الف) GGA و (ب) LDA

وارون) به دست می‌آیند. برای بررسی خواص الکترونی ترکیبات UGe_2 و UGa_2 ، نمودارهای ساختار نواری در راستای نقاط تقارن بالا در تقریب GGA و LDA محاسبه شدند و با توجه به نتایج یکسان در دو تقریب نمودارها در تقریب GGA در بازه‌ی ۱۲- تا ۴ الکترون ولت در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ رسم شده است.

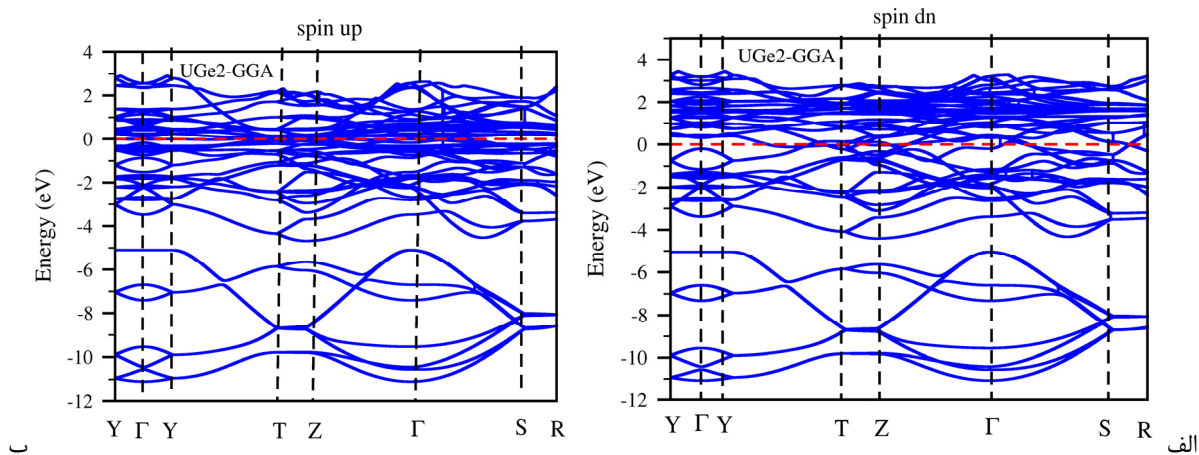
۴-۲- ساختار نواری

گاف نواری یکی از سودمندترین جنبه‌های ساختار نواری است و به مقدار زیادی روی ویژگی‌های اپتیکی و الکتریکی تأثیر می‌گذارد. چگالی حالت‌ها و ساختار نواری از حل معادلات کوهن شم و محاسبه‌ی ویژه مقادیر انرژی در نقاطی از منطقه‌ی اول بریلوئن (کوچکترین سلول شبکه‌ی



شکل ۱۰- نمودار ساختار نواری ترکیب UGa_2 با استفاده از تقریب GGA

(الف) در کانال اسپینی بالا و (ب) در کانال اسپینی پایین



شکل ۱۱- نمودار ساختار نواری ترکیب UGe_2 با استفاده از تقریب GGA

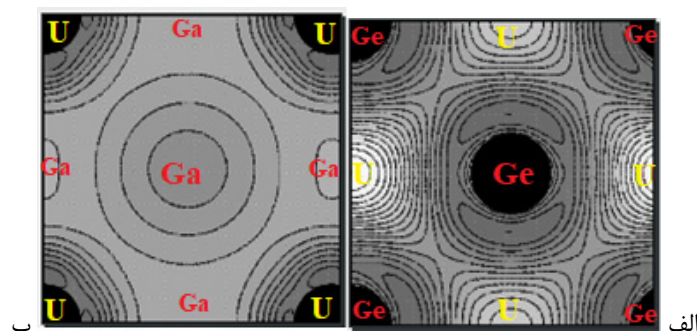
(الف) در کانال اسپینی بالا و (ب) در کانال اسپینی پایین

پایین قطع کرده‌اند و هیچ‌گونه گافی وجود ندارد تأییدی بر خاصیت فلزی این ترکیبات در هر دو تقریب می‌باشد که با نتایج بیان شده در مراجع [۱۲؛۱۳] در تطابق می‌باشد.

۴-۳- چگالی ابر الکترونی

چگالی ابر الکترونی در واقع نحوه‌ی توزیع بار در اطراف اتم‌های تشکیل دهنده ی بلور را نشان می‌دهد از طرف دیگر احتمال یافتن الکترون در هر ناحیه متناسب با چگالی ابر الکترونی در آن ناحیه است. این احتمال در ناحیه‌ای که ابر الکترونی متراکم‌تر باشد، بیش‌تر خواهد بود.

در شکل ۱۰ بر طبق نمودارهای نوار انرژی، ترکیب UGa_2 در تقریب GGA جز مواد فرومغناطیس محسوب می‌شود زیرا در هر دو حالت اسپین بالا و اسپین پایین، نوارهای انرژی سطح فرمی را قطع می‌کنند. در شکل ۱۱ برای ترکیب UGe_2 نیز نوارهای انرژی سطح فرمی را در هر دو کانال اسپین بالا و اسپین پایین قطع می‌کنند. با توجه به نمودار ساختار نواری برای ترکیب UGe_2 مشارکت اتم‌ها اطراف سطح فرمی بیشتر از ترکیب UGa_2 می‌باشد که این امر می‌تواند ناشی از بیشتر بودن الکترون‌های ظرفیت در ترکیب UGe_2 باشد. از آن‌جاکه نوارهای انرژی تراز فرمی را در هر دو کانال اسپین بالا و اسپین



شکل ۱۲- چگالی ابر الکترونی در صفحه‌ی (۰۱۰) برای ترکیب (الف) UGa_2 و (ب) UGe_2 با استفاده از تقریب GGA



است که ترازهای فرمی همدیگر را قطع می‌کنند، لذا این ترکیبات فلز است.

مراجع

- [1] V. N. Antonov, B. N. Harmon, "Electronic structure and magneto-optical Kerr effect in UGa_2 ", *Journal of Applied Physics*, Vol.94, pp. 7240-7245, 2003.
- [2] H. Kotegawa, V. Taufour, D. Aoki, G. Knebel, J. Flouquet, "Evolution toward Quantum Critical End Point in UGe_2 ", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol.80, pp.0837031-4, 2011.
- [3] A. V. Kolomiets, J. C. Griveau, J. Prchal, A. V. Andreev, L. Havela, "Variations of magnetic properties of UGa_2 under pressure", *Physical Review*, Vol. 91, pp. 0644051-0644061, 2015.
- [4] A. Huxley, I. Sheikin, E. Ressouche, N. Kernavanois, D. Braithwaite, R. Calemczuk, J. Flouquet, " UGe_2 : Aferromagnetic spin-triplet superconductor", *Physical Review B*, Vol. 63, pp. 1445191-13, 2001.
- [5] T. Honma, Y. Inada, Sh. Araki, Y. Tokiwa, T. Takeuchi, H. Sugawara, H. Sato, K. Kuwahara, M. Yokoyama, H.

در شکل ۱۲ برای ترکیب UGa_2 اتم‌هایی که در نمایش دو بعدی چگالی ابر الکترونی در گوشه جای گرفته‌اند، اتم اورانیوم و اتم‌هایی که در مرکز هر ضلع واقع شده‌اند اتم‌های گالیم می‌باشند. که برای اتم گالیم فقط تصویری از این اتم‌ها نمایش داده شده‌اند. برای ترکیب UGe_2 اتم‌هایی که در گوشه قرار گرفته‌اند، اتم ژرمانیوم و اتم‌هایی که در مرکز هر ضلع واقع شده‌اند اتم‌های اورانیوم می‌باشند. اختلاف الکترونگاتیوی عناصر مورد نظر در ترکیبات UGa_2 و UGe_2 به ترتیب ۰/۴۷ و ۰/۷۳ به دست می‌آیند که نشان‌دهنده پیوند کووالانسی قوی است و با مقایسه با شکل ۱۲ در تطابق می‌باشند. برای تقریب LDA نیز نتایج کاملاً یکسانی با تقریب GGA مشاهده شد.

۵- نتیجه‌گیری

در این کار ویژگی‌های ساختاری و الکترونی ترکیبات UGa_2 و UGe_2 با استفاده از روش شبه‌پتانسیل در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی با استفاده از تقریب‌های GGA و LDA مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج به دست آمده از پارامترهای ساختاری از توافق مناسبی با تجربه برخوردار است و با توجه به مقدار مدول حجمی در می‌یابیم که این ترکیبات از تراکم‌پذیری کم و سختی زیادی برخوردار است. با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی سامانه در فشارهای مختلف برای هر دو ترکیب در می‌یابیم که تغییر حجم سامانه در برابر فشار چشمگیر نیست که این امر نیز تأییدی بر سختی این ترکیبات است. بررسی تغییرات آنتالپی با افزایش فشار نیز بیانگر جذب گرما توسط سامانه و یا به عبارتی گرماگیر بودن آن است. ساختار نواری بیانگر این



- uranium digermanide UGe_2 ", Journal of Alloy and Compounds, Vol. 247, pp.104-108, 1997.
- [9] N. V. Ch. shekar, P. Ch. Sahu, V. Kathirvel, S. Chandra, "Electronic structure of UAL_2 and UGa_2 ", Indian Journal of Physics, Vol.86: (11), pp. 971-976, 2012.
- [۱۰] توکلی، ب، " بررسی خواص الکترونی و ساختاری SrS با استفاده از روش شبه پتانسیل"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید چمران اهواز، ۱۳۹۰.
- [11] J. P. Wright, J. P. Attfield, P. G. Radaelli, "Long Range Charge Ordering in Magnetite Below the Verwey Transition", Physical Review Letters. Vol. 87, 26, pp. 26640, 2001.
- [12] H. Yamagami, A. Hasegawa., "Fermi surface of the ferromagnetic heavy-electron compound UGe_2 ", Physica. B, Vol. 186, pp.182-184, 1993.
- Amitsuka, T. Sakakibara, E. Yamamoyo, Y. Haga, A. Nakamura, H. Harima, H. Yamagami, Y. Onuki, "Magnetic and Fermi Surface Properties of the Ferromagnetic Compound UGa_2 ", Journal of the Physical Society of Japan, Vol.69, pp. 2647-2659, 2000.
- [6] N. Kernavanois, B. Grenier, A. Huxley, E. Ressouche, J. P. Sanchez, J. Flouquet, "Neutron scattering study of the ferromagnetic superconductor UGe_2 ", Physical Review B, Vol.64, pp. 1745091-7, 2001.
- [7] P. Giannozzi, et al., "Quantum Espresso a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 21, pp. 395502, 2009.
- [8] P. Boulet, A. Daoudi, M. Potel, H. Noel, G. M. Gross, G. Andre, F. Bouree, "Crystal and magnetic structure of the

اثر نانو و میکرو سیلیس بر تغییر شکل پاپروپلاستیک کاشی پرسلانی داخلی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حمیدرضا احمدی*، وجیهه تسبیحی

^۱ گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران
^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران

* ahmadi.hamidreza@gmail.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۱ دی ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۴ اردیبهشت ۱۳۹۹

کلید واژه:

کاشی پرسلانی؛ پاپروپلاستیک؛ میکرو سیلیس؛ نانو سیلیس.

چکیده:

واژه پاپروپلاستیک به تغییر شکل‌های بدنه‌های سفید پخت اشاره می‌کند که در طول پخت بوجود می‌آید. بطور خاص، این پدیده برای کاشی‌های پخته شده در کوره‌های رولری، (بخصوص نازک و با ابعاد بزرگ) و ناهمواری‌های ایجاد شده در سطح آن، ناشی از نیروی عمودی وزن، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش ۱، ۳ و ۵ درصد از نانو و میکروسیلیس در بچ اصلی کاشی پرسلانی جایگزین شد. اثر نانو و میکروسیلیس بر پاپروپلاستیک، استحکام خمشی و خواص فیزیکی بررسی شد. آنالیزهای XRD و SEM به منظور بررسی‌های فازی و ریزساختاری بر روی نمونه‌ها انجام شد. نتایج نشان داد نانو سیلیس نسبت به میکرو سیلیس موجب افزایش بیشتر پاپروپلاستیک می‌شود. نتایج نشان داد که ۱٪ نانو سیلیس کمترین میزان پاپروپلاستیک را در میان نمونه‌های حاوی نانو سیلیس و میکروسیلیس، دربر داشت. همچنین نتایج نشان داد با افزودن ۱٪ نانو سیلیس استحکام خمشی به میزان ۲۱/۱۸٪ افزایش یافت. نتایج XRD نشان داد که نسبت به نمونه مرجع، بیشترین شدت پیک فاز کوارتز، مربوط به نمونه میکروسیلیس دار و کمترین آن مربوط به نمونه نانو سیلیس دار است.

۱- مقدمه

واژه پاپروپلاستیک به تغییر شکل یا خمش نمونه‌های سرامیکی و یا بدنه‌های سفید پخت در اثر گرانش اشاره می‌کند که در طول پخت بوجود می‌آید [۱ و ۲]. تغییر شکل پاپروپلاستیک مجموعه‌ای از عیوب مرتبط با اکثر محصولات سرامیک سنتی را در بر می‌گیرد؛ چرا که فرآیند زینترینگ در آنها با پیشرفت قابل توجه فاز مایع انجام می‌شود. این مساله اساساً بر محصولاتی تاثیر می‌گذارد که با

درجه بالایی از تراکم همراه هستند؛ بطوریکه تخلخل باز نهایی در آنها بسیار کم یا نزدیک به صفر است. از این رو، محصولاتی چون چینی‌ها، بدنه‌های سفید پخت، کاشی‌های شیشه‌ای شده^۱ و غیره به خاطر فاز مایع در داخل قطعه در حین پخت، دست‌خوش تغییر شکل می‌شوند [۳]. بطور خاص، این پدیده برای کاشی‌هایی که در کوره‌های رولری پخته می‌شوند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. هنگامی که

^۱ vitrified tiles



کاشی‌ها در کوره‌های رولری توسط رولرها حرکت می‌کنند بخشی از بدنه به علت نیروی عمودی ناشی از وزنش خمیده می‌شود. در نتیجه محصول نهایی که می‌بایست در طول پخت شکل هندسی معین خود را حفظ کند دارای سطوح ناهمواری خواهد شد. اثر این پدیده در کاشی‌های پرسلانی بخصوص در کاشی‌های نازک و با ابعاد بزرگ بیشتر به چشم می‌خورد. همچنین در کاشی‌های با ابعاد بزرگ، ضخامت کم، مستطیل شکل و حاوی گدازآورهای قوی و پرکننده‌های میکرونی بیشتر دیده می‌شود. بخصوص وقتی که دو یا چند عامل مذکور با هم عمل کنند. این پدیده در هنگام زینترینگ و با استفاده از جریان ویسکوز مقدار زیادی فاز آمورف، فعال می‌شود. پایروپلاستیک تحت تأثیر عواملی چون مقدار، شکل، اندازه و نحوه قرارگرفتن دانه‌های درشت و خواص فیزیکی فازهای آمورف در دمای بالا می‌باشد. اندازه ذرات تعیین می‌کند که آیا مواد اولیه فاز خود را تشکیل می‌دهند یا حل می‌شوند و در فاز مایع وارد می‌شوند و ترکیب و رفتار آن را تغییر می‌دهند. استفاده از مواد اولیه ریز می‌تواند باعث افزایش ویسکوزیته فاز مذاب در دمایی شود که حداکثر تراکم بدنه وجود دارد و این امر می‌تواند منجر به کاهش شاخص پیروپلاستیک شود [۱]. البته تنها وجود مواد اولیه زیر ضامن کاهش پایروپلاستیک نیست بلکه توزیع ذرات در سراسر فاز شیشه نیز مهم است [۴]. در مطالعه‌ای گسترده، آیری و برتلس، الگویی از رفتار ارائه شده در سه مرحله را تعریف کردند، که مرحله اول، شامل تغییر شکل جزئی به علت شکست ساختار متاکائولن است. تغییر شکل، بیشتر همراه با انقباض بدنه سرامیکی و تحرک بالا فاز مذاب با ویسکوزیته پایین است. مرحله دوم، در طول

گرمایش و پس از تشکیل فاز مذاب رخ می‌دهد. در نهایت، در مرحله سوم، زمانی که انقباض دیگر رخ نمی‌دهد، ذرات، تغییر شکل را با سرعت بسیار کم و تقریباً ثابت کاهش می‌دهد و باعث افزایش ویسکوزیته مذاب و تشکیل فازهای بلوری می‌شود که ساختار را تقویت می‌کند [۵]. مقدار فاز مذاب تشکیل شده در طول پخت، عمدتاً با مقدار فلاکس و دمای آستانه تعیین می‌شود. این جنبه‌ها که برای توسعه ریز ساختار نهایی کاشی‌های پرسلانی ضروری هستند، منجر به ویژگی‌های فنی مورد نظر می‌شوند. رامبالدی و همکارانش پیشنهاد دادند که تغییر شکل پایروپلاستیک در ۹۹۰ درجه سانتیگراد از طریق حرکات در مناطق با ویسکوزیته کم شروع می‌شود، اما نسبت بین مقدار فاز مذاب تشکیل شده در طول پخت و تغییر شکل پایروپلاستیک مشخص نیست [۵]. در کنار اثر منفی پایروپلاستیک، رایموندو و همکارانش از پایروپلاستیک با هدفی خلاقانه برای تولید شکل‌های خاصی از کاشی استفاده کردند [۷]. با توجه به مطالعات انجام شده، پدیده پایروپلاستیک در داخل و بخصوص بر محصول داخلی مورد بررسی قرار نگرفته لذا هدف از این تحقیق بررسی نانو و میکروسیلیس بر این پدیده در کاشی پرسلانی تولید داخل می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ و ۲ آمده است. نانو سیلیس و میکروسیلیس در فرمولاسیون کاشی پرسلانی با خاک کائولن (ASI-10) که دارای درصد سیلیس بیشتری بود با مقادیر ۱، ۳ و ۵ درصد جایگزین شد.



جدول ۱- آنالیز شیمیایی (XRF) مواد اولیه

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	L.O.I	نام ماده
۶۸/۸۳	۱۳/۷۲	۰/۳۱	۲/۱۴	۰/۸۶	۳/۰۱	۱/۱۰	۳/۳۱	۵/۷۷	کائولن بوبین زهرا (ASI-10)
۷۵/۶۹	۱۶/۲۸	۰/۴۰	۰/۴۹	۰/۰۵	۰/۱۴	۰/۴۱	۰/۸۴	۵/۱۱	کائولن خراسانلو
۶۱/۴۳	۱۱/۵۴	۰/۲۰	۱/۷۷	۱/۹۷	۸/۸۸	۰/۵۴	۱/۹۶	۱۰/۴۴	بنتونیت همدان
۶۹/۹۵	۱۴/۷۹	۰/۳۶	۰/۸۵	۰/۶۲	۲/۹۷	۵/۲۵	۱/۱۶	۳/۳۴	فلدسپار عباس آباد
۷۳/۷۵	۱۳/۲۹	۰/۲۲	۰/۵۸	۲/۲۸	۰/۹۳	۵/۹۹	۰/۲۳	۲/۳۶	تالک زنجان
۹۹/۱۶	۱/۲	۰/۰۱	۰	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۰۵	۰	نانو سیلیس
۹۹/۵۴	۰/۳۰۸	۰	۰/۰۱۲	۰	۰	۰	۰	۲/۵	میکرو سیلیس

جدول ۲- مشخصات فیزیکی نانوسیلیس

نوع ماده	رنگ ظاهری	درصد خلوص	میانگین اندازه دانه (nm)	سطح ویژه (m ² /gr)
SiO ₂	سفید	٪۹۹	۳۳-۲۱	۷۸۵-۶۰۰

جدول ۳ فرمولاسیون بدنه‌ها را نشان می‌دهد که در آن هر ترکیب به صورت بیج‌های ۱۲۰۰ گرمی بارگیری شده و به همراه

۰/۲٪ کرنات سدیم، ۰/۹٪ سیلیکات سدیم و ۶۰٪ آب، به مدت ۶۰ دقیقه توسط دستگاه آسیاب آزمایشگاهی (فست میل) با قندان و گلوله‌هایی از جنس پرسلان سخت آسیاب شده تا زیره دوغاب‌های تهیه شده به کمتر از ۰/۵٪ برسد. دوغاب با چگالی ۱/۶g/cm³ و ویسکوزیته ریزشی (با قطر ۴mm) ۳۰ ثانیه آماده شد. سپس نانو و میکروسیلیس (زیر مش ۲۳۰) به دوغاب‌ها اضافه گردید. دوغاب‌های به دست آمده خشک شده و با رطوبت ۵-۶٪، توسط الک مش ۱۸ به گرانول تبدیل و به مدت ۲۴ ساعت به منظور یکنواختی رطوبت بهتر نگهداری شدند. سپس نمونه‌ها توسط دستگاه پرس آزمایشگاهی (مدل ReerKEMAC051) با فشار ۳۰۰bar در ابعاد ۱۵×۳۰cm و ضخامت ۸mm پرس و به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰°C خشک و در داخل کوره رولری خط تولید کارخانه (مدل

شکل ۱) قرار داده شدند. پس از خشک شدن، ابعاد مشخص ۳×۱۴cm آماده شدند. برای اندازه‌گیری مقدار پایروپلاستیک نمونه‌ها، بدنه‌هایی با ابعاد مشخص ۳×۱۴cm آماده شدند. پس از خشک شدن، نمونه‌ها بر روی پایه‌های مثلثی شکلی از جنس نسوز با فاصله تکیه‌گاه یکسان ۱۰cm (شکل ۱) قرار داده شدند (مقدار انقباض پخت پایه‌های نسوز مورد استفاده در دمای آزمایش نزدیک به صفر می‌باشد). سپس در داخل کوره متناسب با شرایط تولید قرار داده شد. مقدار پایروپلاستیک PI^۱ طبق رابطه ۱ تعریف شده است [۲].

$$PI = \frac{sb^2}{l^4} \quad ۱$$

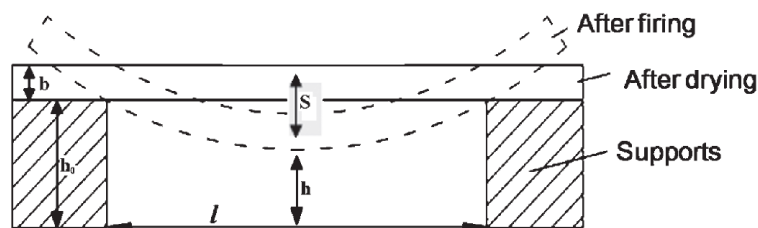
s: حداکثر مقدار تغییر شکل (خمش)، b: ضخامت نمونه، l: فاصله بین دو پایه

^۱ pyroplastic index



جدول ۳- فرمولاسیون بدنه‌های نانوسیلیس و میکروسیلیس (درصد وزنی)

کد	نمونه‌ها	کائولن ASI-10	کائولن NK1	فلدسپار عباس آباد	بنتونیت همدان	تالک زنجان	نانو سیلیس	میکروسیلیس
REF	مرجع	۳۱	۲۲	۳۴	۹	۴	۰	۰
NS-1	نانوسیلیس ۱٪	۳۰	۲۲	۳۴	۹	۴	۱	۰
NS-3	نانوسیلیس ۳٪	۲۸	۲۲	۳۴	۹	۴	۳	۰
NS-5	نانوسیلیس ۵٪	۲۶	۲۲	۳۴	۹	۴	۵	۰
MS-1	میکروسیلیس ۱٪	۳۰	۲۲	۳۴	۹	۴	۰	۱
MS-3	میکروسیلیس ۳٪	۲۸	۲۲	۳۴	۹	۴	۰	۳
MS-5	میکروسیلیس ۵٪	۲۶	۲۲	۳۴	۹	۴	۰	۵



شکل ۱- وضعیت نمونه قبل و بعد از پخت برای اندازه گیری تغییر شکل پایروپلاستیک [۴]

فازی، شیمیایی و ریزساختاری از دستگاه پراش پرتو X مدل GNR-MPD 3000 و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل Mira 3, TESCAN استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

در این قسمت علاوه بر بررسی ظاهری نمونه‌ها به لحاظ شکل ظاهری، ویژگی‌های سطحی، آنالیز فازی و بررسی‌های ریزساختاری، تاثیر ترکیب و اندازه دانه بر روی خاصیت پایروپلاستیک مورد بحث قرار می‌گیرد. جدول ۴ نتایج حاصل از این بررسی‌ها را نشان می‌دهد، که شامل اثر پایروپلاستیک (PI)، استحکام خمشی پخت، جذب آب، تخلخل باز، تخلخل بسته، چگالی بالک، و چگالی ظاهری می‌باشد.

برای تعیین مقدار استحکام خمشی بدنه‌ها از دستگاه آزمون شکست سه نقطه‌ای (Clave -IT-10XL) استفاده و مطابق استاندارد ISO 10545-4 و ISIRI 9169-4 و از رابطه ۲ محاسبه شد. که در آن W بار اعمال شده، L فاصله دو تکیه گاه، b عرض نمونه و h ضخامت آن است.

$$\delta = \frac{3WL}{2bh^2} \quad (2)$$

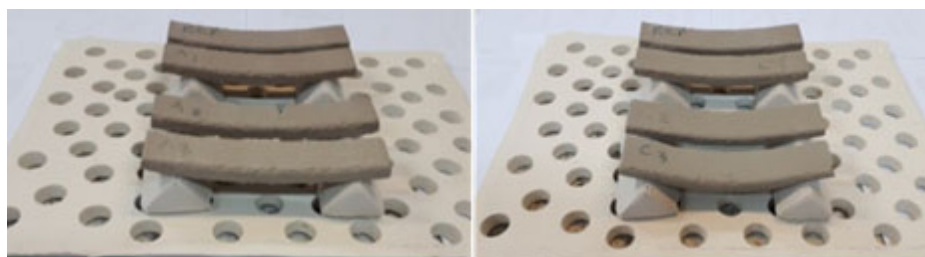
تعیین درصد جذب آب کلیه نمونه‌ها پس از پخت، مطابق استاندارد ملی ۳-۹۱۶۹ و ISO 10545-3 در دستگاه اندازه‌گیری جذب آب (ساخت شرکت کلاو) و همچنین چگالی و تخلخل نمونه‌ها طبق روش ارشمیدس و با استفاده از استاندارد شماره ASTM B962 انجام شد. برای بررسی و شناسایی



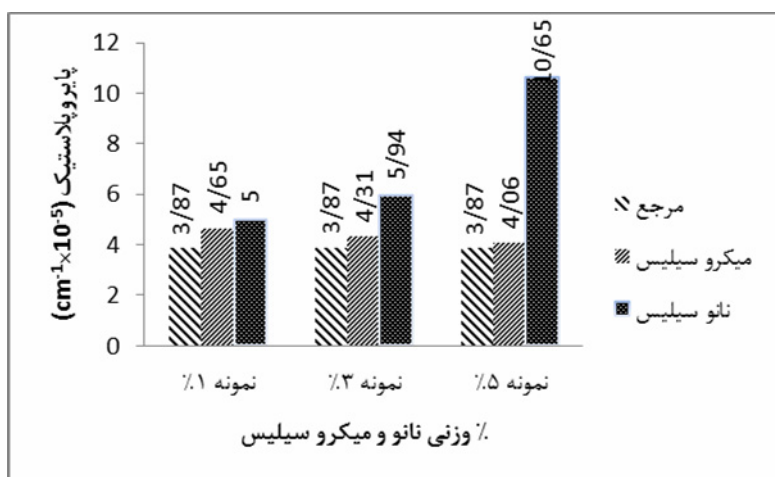
۳-۱- بررسی تغییر شکل پایروپلاستیک

شکل ۲ تغییر شکل، و شکل ۳ نمودار پایروپلاستیک نمونه‌های نانو و میکروسیلیس را نسبت به نمونه مرجع نشان می‌دهد. این نمودار بیانگر اثر اندازه ذرات سیلیس و درصد آنها بر روی تغییر شکل پایروپلاستیک است. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود اثر نانو سیلیس

نسبت به میکروسیلیس بر روی پایروپلاستیک بیشتر است. به عنوان مثال در نمونه ۵٪ اثر نانو سیلیس بیشتر بوده به طوری که ۶۳/۶٪ نسبت به مرجع باعث افزایش پایروپلاستیک شده است. این افزایش ناشی از افزایش بیشتر فاز شیشه، نسبت به نمونه‌های میکروسیلیس می‌باشد.



شکل ۲- تغییر شکل پایروپلاستیک بدنه‌ها در کنار نمونه مرجع، الف: میکرو سیلیس، ب: نانو سیلیس



شکل ۳- نمودار تغییر شکل پایروپلاستیک بدنه‌های میکرو سیلیس و نانو سیلیس در مقایسه با مرجع

این تاثیر بین میکرو و نانو سیلیس مشهودتر است. با این حال نسبت به مرجع، اثر هر دو (میکرو و نانو سیلیس) بر روی پایروپلاستیک اثری منفی است زیرا باعث افزایش پایروپلاستیک نسبت به مرجع شده است. یکی از متغیرهای شاخص پایروپلاستیک تغییر اندازه دانه

با افزایش میزان نانو سیلیس مقدار پایروپلاستیک افزایش یافته است اما برخلاف آن با افزایش میکروسیلیس شاهد کاهش اثر آن بر پایروپلاستیک هستیم. در واقع تاثیر نانو سیلیس نسبت به میکروسیلیس بر روی پایروپلاستیک بسیار بیشتر است بطوریکه در مقادیر بالاتر (۵٪) اختلاف



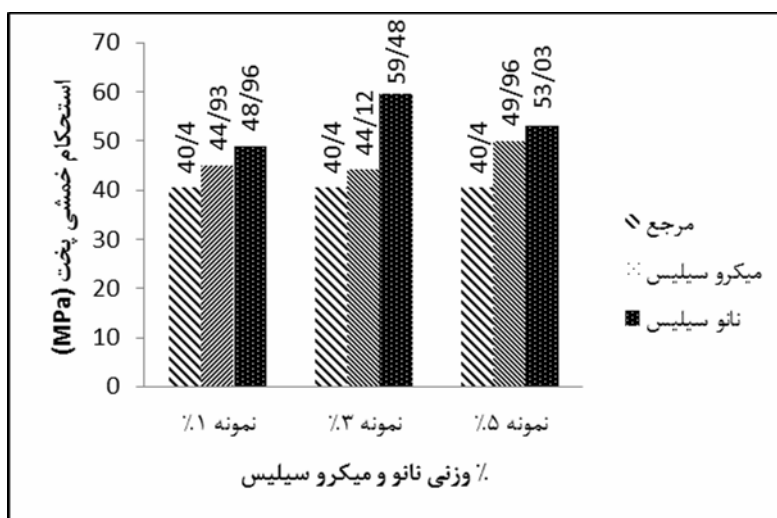
است که بر ترکیب و ویسکوزیته فاز شیشه تاثیر می‌گذارد. معمولاً تغییر شکل پایروپلاستیک از طریق حرکت در مناطق با ویسکوزیته کم شروع می‌شود، همچنین برخی از محققان معتقدند که فاز شیشه نقش مهمی را در تغییر شکل پایروپلاستیک ایفا می‌کند. اصلاح خواص فاز شیشه، برای ایجاد تثبیت بدنه سرامیکی در هنگام پخت، می‌تواند به کاهش مشکل تغییر شکل پایروپلاستیک کمک کند [۱، ۵]. چون نانوسیلیس نسبت به میکروسیلیس سطح ویژه بیشتری دارد در نتیجه واکنش پذیری آن افزایش می‌یابد و می‌تواند مشارکت بیشتری در تشکیل فاز شیشه داشته باشد و سبب کاهش ویسکوزیته فاز مذاب می‌شود در نتیجه میزان پایروپلاستیک آن افزایش می‌یابد. افزایش درصد میکروسیلیس بر خلاف نانوسیلیس تغییرات ناچیزی را بر روی تغییر شکل پایروپلاستیک داشته است. بنابر آنچه که مشاهده می‌شود به علت اینکه فاز شیشه کمتری ناشی از میکروسیلیس در بدنه تشکیل شده، شاهد تغییرات کمتر تغییر شکل پایروپلاستیک نسبت به نمونه‌های نانوسیلیس می‌باشیم.

۳-۲- بررسی استحکام خمشی

اندازه دانه کوارتز در مقایسه با دمای پخت و مقدار کوارتز، تاثیر بیشتری بر استحکام خمشی دارد [۸]. شکل ۴ تاثیر اندازه دانه سیلیس را بصورت نانو و میکرو بر استحکام خمشی نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که استحکام خمشی نمونه مرجع می‌تواند از اندازه دانه سیلیس، چه در حد نانو و چه در حد میکرو، تاثیر بپذیرد و افزایش آنرا در پی داشته باشد که مطابق با نظر محققین است [۱۰-۸]. این افزایش می‌تواند

ناشی از " اثر پیش تنش " باشد. مطابق این اثر، اختلاف بین ضریب انبساط حرارتی بین فاز شیشه و ذرات کوارتز باقی مانده در محدوده دمایی ۲۰ تا ۷۰۰°C، تنش فشاری در فاز شیشه ایجاد می‌کند که باعث بهبود استحکام خمشی می‌شود [۱۰-۸]. محققین این اثر بیشتر در محدوده ۳۲-۱۰ و یا ۲۰-۵ میکرون گزارش کرده‌اند [۸ و ۹] ولی با توجه به شکل ۴ به نظر می‌آید که در ابعاد نانو نیز، سیلیس می‌تواند " اثر پیش تنش " را نسبت به ابعاد میکرو بیشتر تقویت کند چراکه میزان افزایش استحکام خمشی پخت ناشی از نانو سیلیس بیشتر از میکروسیلیس است. علاوه بر این دیده می‌شود، هر چقدر درصد نانو سیلیس بیشتر می‌شود، نمونه از استحکام خمشی پخت بالاتری برخوردار است. هر چه قدر ذرات سیلیس ریزتر باشد، در طول فرآیند زینتر، با سرعت بیشتری حل می‌شود [۸]. بنابراین نانوسیلیس به دلیل ریزدانه‌گی و سطح ویژه بیشتر، در طول فرآیند زینتر، سریع‌تر حل شده و باعث کاهش ویسکوزیته مذاب و افزایش فاز شیشه می‌شود [۸] و یک فاز پیوسته ایجاد می‌کند، و علاوه بر اثر فوق، باعث کاهش تخلخل‌ها شده در نتیجه استحکام افزایش می‌یابد. به عنوان مثال استحکام پخت در نمونه ۳٪ نانوسیلیس، ۳۲٪ نسبت به نمونه مرجع افزایش پیدا کرده است. این در حالی است که در نمونه ۵٪ میکروسیلیس، تنها ۲۳/۶٪ نسبت به نمونه مرجع استحکام تغییر پیدا کرده است. در نتیجه به دلیل اینکه میکرو سیلیس نسبت به نانوسیلیس قدرت واکنش پذیری کمتری دارد، باعث افزایش ویسکوزیته می‌شود، بنابراین میزان افزایش استحکام پخت آن نسبت به نانوسیلیس کمتر است.

¹ Per- stressing effect

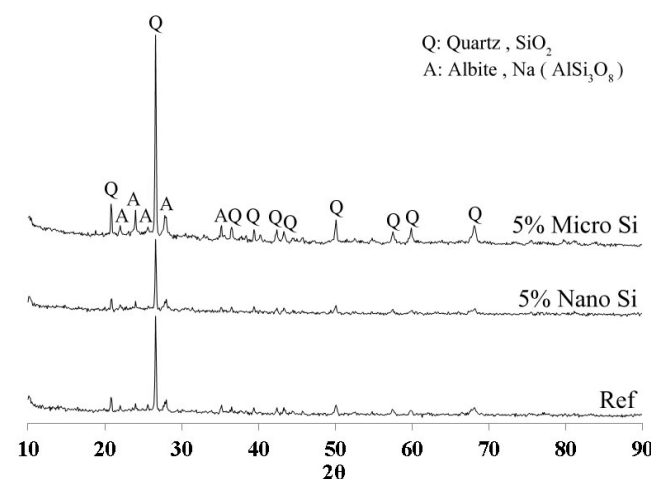


شکل ۴- نمودار استحکام خمشی پخت نمونه‌های میکروسیلیس و نانو سیلیس در مقایسه با مرجع

۳-۳- مطالعات فازی و ریزساختاری

شکل ۵ الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های نانوسیلیس و میکروسیلیس را به همراه نمونه مرجع نشان می‌دهد. بررسی منحنی آنالیزهای فازی (XRD) نشان می‌دهد که فازهای عمده تشکیل دهنده کوارتز (کد ICSD 062404) و آلبیت (کد COD database 9001630) هستند.

در نمونه‌های حاوی نانو سیلیس با افزایش درصد نانو از ۱٪ به ۳٪ استحکام افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد که این امر به ترتیب با کاهش تخلخل باز و بسته و افزایش تخلخل بسته در بیش از ۳٪ همراه است. همچنین با افزایش نانوسیلیس از ۳٪ به ۵٪ میزان تخلخل بسته ۱۱/۴٪ افزایش می‌یابد که احتمالاً این افزایش باعث کاهش استحکام شده است.

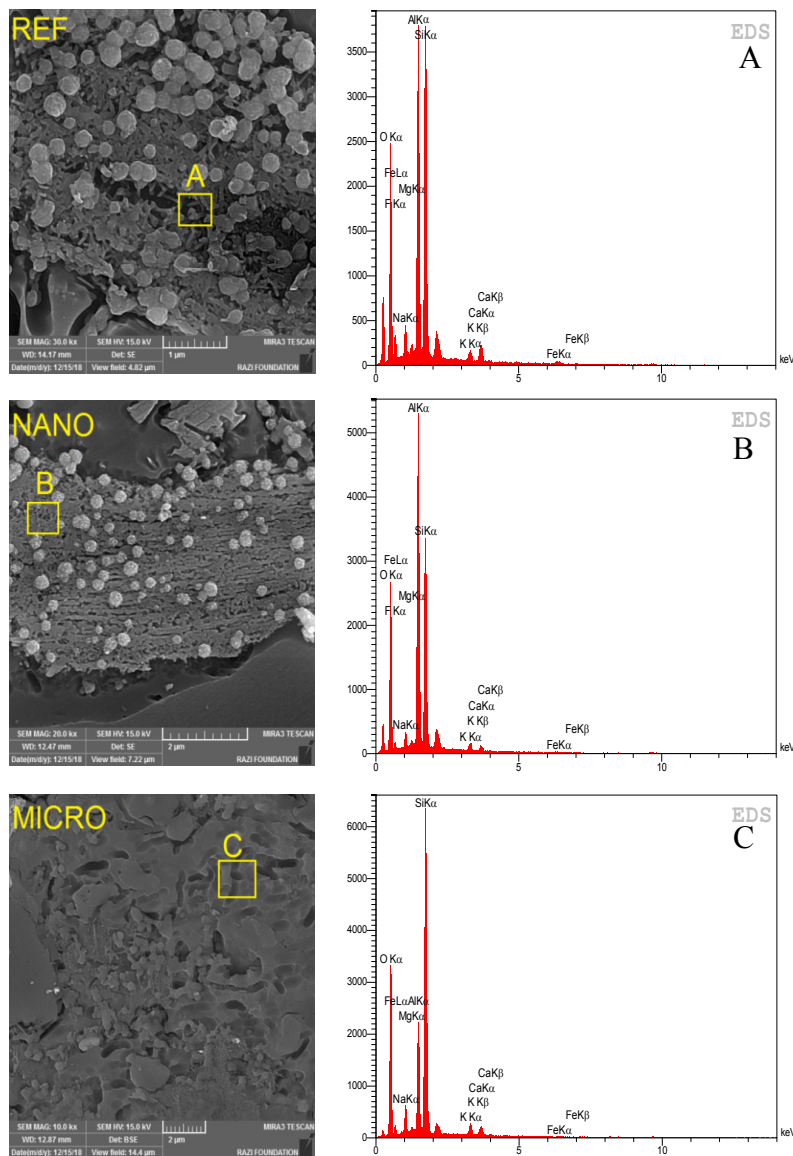


شکل ۵- الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های مرجع و نانو سیلیس ۵٪ و میکرو سیلیس ۵٪



ساختار باقی می‌ماند، به شدت کاهش می‌یابد. این در حالی است که در نمونه میکروسیلیس شدت پیک فاز کوارتز نسبت به مرجع و نانو سیلیس بیشتر می‌باشد چرا که میکروسیلیس واکنش پذیری کمتری نسبت به نانو سیلیس داشته در نتیجه فاز کوارتز بیشتری به صورت حل نشده در آن باقی مانده است. که این امر موید نتایج شکل ۳ نیز می‌تواند باشد. شکل ۶ ریز ساختار و تصاویر میکروسکوپ الکترونی

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود شدت پیک کوارتز نمونه نانو سیلیس کمتر از نمونه مرجع و میکروسیلیس می‌باشد که نشان دهنده این است که کوارتز کمتری در این نمونه وجود دارد چون که نانو سیلیس به دلیل ریزدانگی و سطح ویژه بیشتر، مشارکت بیشتری در تشکیل فاز شیشه داشته و مقدار فاز مذاب تشکیل شده را افزایش می‌دهد در نتیجه شدت پیک‌های کوارتز و آلیت که معمولاً به صورت حل نشده در



شکل ۶- تصاویر ریزساختار الکترونی (SEM) نمونه‌های مرجع و نانو سیلیس و میکرو سیلیس به همراه آنالیز نقطه‌ای (EDS)



- پايروپلاستيک نسبت به نمونه مرجع می شود.
- بررسی های صورت گرفته نشان داد که نانوسیلیس نسبت به میکروسیلیس تاثیر بیشتری بر پايروپلاستيک داشته و میزان تغییر شکل آن را بیشتر افزایش می دهد.
- نتایج پايروپلاستيک نشان داد که مقدار بهینه در استفاده از نانو سیلیس حدود ۱٪ است.
- نتایج نشان داد با افزودن ۱٪ نانوسیلیس استحکام خمشی ۲۱/۱۸٪ افزایش می یابد.

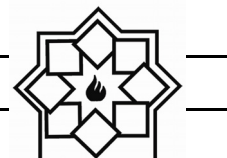
مراجع

- [1] F. G. Melchiades, A. O. Boschi, L. R. dos Santos, M. Dondi, C. Zanelli, M. Paganelli, V. Mercurio” An Insight into the Pyroplasticity of Porcelain Stoneware Tilest” Proceedings of the 13th World Congress on Ceramic Tile Quality, QUALICER 2014.Ceramic.
- [2] M. Bernardin, D. S. de Medeiros, H. G. Riella,” Pyroplasticity in porcelain tiles” Materials Science and Engineering A, Vol. 427, pp. 316–319, 2006.
- [3] E. Sánchez, V. Sanz, E. Cañas, J. Sales, K. Kayaci, M. U. Taşkıran, Ü. E. Anil, Ş. Türk ”Revisiting pyroplastic deformation. Application for porcelain stoneware tile bodies” Journal of the European Ceramic Society, Vol. 39, pp. 601-609, 2019.
- [4] T. Deng, B. LIU, X. XU and J. WU” The effect of different solid phases on the pyroplastic deformation of porcelain” Journal of the ceramic society of Japan. Vol. 123, pp. 1004–1009, 2015.
- [5] L. R. dos Santos C., Fábio G. Melchiades, S. Natri, A. O. Boschi, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, C. Zanelli” Pyroplastic deformation of porcelain stoneware tiles: Wet vs. dry processing” Journal of the European

(SEM) نمونه های حاوی نانو و میکروسیلیس را به عنوان جایگزین بخشی از کائولن آمیز بدنه در کنار نمونه مرجع به همراه آنالیز شیمیایی نقطه ای (EDS) برخی از نقاط مشخص شده، نشان می دهد. در تصویر ریزساختار نمونه مرجع مشاهده می شود که بدنه فوق پس از پخت دارای ذرات حل نشده به همراه فازهای بلوری پراکنده درون آن می باشد. با توجه به آنالیز نقطه ای ذرات مشخص شده در تصاویر SEM و نیز بررسی های فازی انجام شده توسط XRD (شکل ۵)، ترکیب ذرات فوق می تواند به مواد اولیه حل نشده مانند کوارتز تعلق داشته باشد و در تجزیه EDX نقطه A، Si و Al دیده می شوند، که احتمال دارد به فازهای بلوری مولایت تعلق داشته باشد ولی مقدار آن در نمونه بسیار کم می باشد در نتیجه در XRD مشاهده نشدند. در ریزساختار نمونه نانوسیلیس وجود فاز شیشه به صورت یک زمینه پیوسته مشاهده می شود در تصویر ریزساختار و آنالیز نقطه ای مربوط به نمونه میکروسیلیس ذرات حل نشده مواد اولیه که عمدتاً کوارتز هستند مشاهده می شود که به واسطه دانه بندی درشت تر در فرایند تولید و عملیات حرارتی پخت سریع، در فاز شیشه تشکیل شده، حل نشده و در فاز زمینه باقی مانده است [۱۱]. همچنین در تصویر ریزساختار میکروسیلیس وجود برخی از بلورهای بسیار ریز در زمینه شیشه ای تشکیل شده، مشاهده می شود.

۴- نتیجه گیری

- با افزودن نانو و میکرو سیلیس استحکام خمشی پخت، نسبت به نمونه مرجع افزایش می یابد.
- افزودن نانو و میکروسیلیس باعث افزایش میزان



- Materials in Uganda” *Advances in Materials*, Vol. 8, pp. 33-40, 2019.
- [9] G. Stathis, A. Ekonomakou, C. J. Stouraras, and C. Ftikos, “Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 24, pp. 2357–2366, 2004.
- [10] O. I. Ece and Z. E. Nakagawa, “Bending strength of porcelains,” *Ceramics International*, Vol. 28, pp. 131–140, 2002.
- [11] M. Romero, J. M. Pérez” Relation between the microstructure and technological properties of porcelain stoneware. A review” *Materiales de Construcción* Vol. 65, pp. 1- 19, 2015.
- Ceramic Society, Vol. 37, pp. 333–342, 2017.
- [6] E. Rambaldi, W.M. Carty, A. Tucci, L. Esposito” Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body” *Ceramics International*, Vol. 33, pp. 727–733, 2007.
- [7] M. Raimondo, C. Zanelli, G. Guarini, M. Dondi, R. Fabbroni, T. Cortesi” Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles” *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 1975–1984, 2009.
- [8] W. Ochen, F. Mutonyi D’ujanga, B. Oruru” Effect of Quartz Particle Size on Sintering Behavior and Flexural Strength of Porcelain Tiles Made from Raw

سفال باستانی و باستان سنجی؛ شناخت تکنولوژی ساخت سفال‌های فرهنگ علی‌آباد در تپه دهنو شهداد، جنوب شرق ایران (۳۷۵۰-۳۲۵۰ پ.م)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سید محمدمین امامی^{۱*}، یاسین صدقی^۲، اکبر عابدی^۳، نصیر اسکندری^۴

^۱ گروه مرمت و باستان‌سنجی دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

^۲ گروه باستان‌سنجی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران

^۳ گروه باستان‌سنجی و باستان‌شناسی دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران

^۴ عضو هیأت علمی دانشگاه تهران، گروه باستان‌شناسی، تهران، ایران

* m.emami@ui.ac.ir

چکیده:

توزیع و پراکندگی سفالینه‌های فرهنگ علی‌آباد، که مربوط به هزاره‌ی چهارم قبل از میلاد (دوره مس‌سنگی جدید) هستند را در مناطق مختلف جنوب شرق ایران از جمله کرمان، مکران و غرب بلوچستان پاکستان می‌توان مشاهده کرد. در جنوب شرق ایران محوطه‌ی تپه دهنو شهداد واقع در استان کرمان از این امر مستثنی نبوده و دربرگیرنده این سبک سفال‌ها نیز است. در پژوهش حاضر سعی شده است تا با بررسی و مقایسه ریزساختارشناسی و مشخصات کانی‌شناسی سفال‌های فرهنگ فوق، به تکنولوژی ساخت و منشأ آنها پی برده شود. در همین راستا به منظور بررسی تفاوت‌ها و شباهت‌های ساختاری، تکنیک ساخت و منشأ سفال‌ها از روش‌های آنالیز پتروگرافی مقاطع نازک میکروسکوپی، FESEM-EDS XRD و pXRF نیز استفاده شده است. نتایج آنالیزهای صورت گرفته بر روی سفال‌ها بیان‌گر استفاده از منابع یکسان در ساخت سفال‌ها دارد که با مقایسه آنها با سازند زمین‌شناسی منطقه می‌توان پی برد که سفالگران پیش از تاریخی منطقه شهداد از معادن خاک‌های رس محلی مشابهی استفاده نموده‌اند. سفال‌های مورد بررسی را از لحاظ پتروفابریک می‌توان به دو بخش سفال‌هایی با زمینه رسی در زمینه قرمز رنگ و زمینه سبز رنگ تقسیم نمود که تمام آن‌ها دارای تمپرهای معدنی مشابه هستند و تنها تفاوت در سفال‌ها را می‌توان در نوع تکنیک ساخت و درجه حرارت‌های پخت‌شان دانست، یعنی سفال‌ها در دو دسته، سفال‌هایی با درجه حرارت پخت کمتر از ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و سفال‌هایی با درجه پخت ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ مرداد ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۳ خرداد ۱۳۹۹

کلید واژه:

سرامیک‌نگاری؛ ساختارشناسی؛ پترولوژی؛ منشأ یابی؛ آرکئومتری؛ فرهنگ علی‌آباد؛ جنوب شرق ایران.

۱- مقدمه

کشورهای اروپایی ادامه دارد. استفاده از روش‌های نوین علمی در جهت شناسایی ساختاری مواد باستانی از زمره کاربردهای علوم پایه در مطالعات باستان‌شناسی است [۱].

مطالعات باستان‌سنجی در راستای شناسایی سفال باستانی و تکنولوژی ساخت آنان قریب به ۳ دهه است که در



اسکندری در سال ۱۳۹۰ دشت لوت را مورد بررسی‌های باستان‌شناختی قرار داد که منجر به شناخت الگوهای استقرار آن به‌ویژه دوره مس‌سنگی در این منطقه شد. استقرارهای هزاره‌ی پنجم و چهارم پ.م. یا دوره‌ی مس‌سنگی (مس‌سنگی قدیم، میانی و جدید) شناسایی شده در دشت لوت، از قدیمی‌ترین زیستگاه‌های انسانی یافت‌شده در این منطقه به‌شمار می‌آیند [۶]. اطلاعات شایان ذکر از دوره‌ی مس‌سنگی جدید (هزاره‌ی چهارم پ.م.)، از کاوش‌های تپه علی‌آباد بردسیر [۷] محوطه‌آباد جیرفت [۸] و گورستان خواجه‌عسکر بم [۱۰]، تپه دهنو شهداد [۱۱] و محوطه ورامین جیرفت [۸] به‌دست آمده است. از نتایج این مطالعات آنچنان که برمی‌آید فرهنگ غالب دوره‌ی مس‌سنگی جدید یا هزاره‌ی چهارم پ.م. جنوب‌شرق ایران، فرهنگ علی‌آباد بوده است. این فرهنگ سرتاسر منطقه کرمان و بلوچستان را دربرمی‌گیرد، همچنین سفال‌های مشابه آن از پاکستان در محوطه شاهی تمب به‌دست آمده است [۱۲]. فرهنگ علی‌آباد (ابلیس IV) برای اولین بار از لایه‌های فوقانی فرهنگ دشکر محوطه‌ی علی‌آباد در دشت بردسیر شناسایی شد [۱۳] دارای پنج گونه سفالی است [۷]. ویت و دایسون باتوجه‌به یافت‌شدن سفال‌های مشابه دوره‌ی بانس قدیم مانند کاسه‌های لبه‌واریکته، فرهنگ علی‌آباد را همزمان با بانس قدیم (۳۴۰۰-۳۲۵۰ پ.م.) دانسته‌اند [۱۴]. همچنین کمرون پتری دوره‌ی علی‌آباد را همزمان با دوره‌ی بانس قدیم و میانی (۲۹۵۰-۳۲۵۰ پ.م.) دانسته است [۱۵]. اما کاوش‌های اخیر در محوطه‌ی محوطه‌آباد جیرفت و تپه دهنو شهداد تاریخ مطلق ۳۲۵۰-۳۷۵۰ پ.م. را برای این فرهنگ در نظر گرفته است [۶]. کالدول براساس دیدگاه‌های

شناسایی ساختارهای سفالین و نوع مواد خام و درجه حرارت زینتر این مواد از زمره مطالعاتی است که در حال حاضر توجه متخصصین علوم کاربردی و پایه را بخود جلب کرده است. این مهم که سفال قدیمی‌ترین سنت بشر و جدیدترین علم بشر است را می‌توان در مطالعات سفال‌های باستانی مشاهده کرد. این تحقیقات با استفاده از روش‌های مرسوم مطالعاتی نظیر روش‌های میکروسکوپی تا شناسایی فازی و شیمیایی انجام گردیده است. در حال حاضر مطالعه بر روی خواص بین دانه‌ای و تاثیرات آن در زینتر کردن بافت سفال و خصوصیات سطحی آن موضوع مطالعات بسیار ریزبینانه‌تر و با روش‌های جدیدتر نظیر میکروسکوپ روبشی اتمی (AFM) و سینکروترون گشته است [۲]. در این خصوص در فلات ایران بدلیل سابقه ۱۰۰۰۰ ساله استفاده از سفال مطالعات علمی و دستگاهی بر روی سفال‌های تاریخی موضوعی زیبا و در خور توجه با موضوعات روز صنعت سرامیک گشته است.

شهداد در جنوب‌شرق فلات ایران یکی از بزرگ‌ترین و مهم‌ترین مناطق باستان‌شناختی ایران، در ۷۰ کیلومتری شمال‌شرق کرمان در حاشیه‌ی باختری لوت مرکزی قرار گرفته است و کویری‌ترین بخش استان کرمان به‌شمار می‌رود. این بخش بین طول جغرافیایی ۵۹ درجه و ۲۸ دقیقه تا ۵۷ درجه و ۲۱ دقیقه و عرض جغرافیایی ۳۱ درجه و ۴۵ دقیقه تا ۲۹ درجه و ۲۷ دقیقه واقع شده است [۳]. محوطه‌ی باستانی شهداد واقع در بخش میانی دشت لوت را برای اولین بار علی‌حاکمی به مدت هشت فصل کاوش کرد [۴]. پس از آن همین محوطه را میرعابدین کابلی در چهار فصل دیگر کاوش و بررسی نمود [۵]. درنهایت نصیر



سنگ، مهره، پارچه و نیز آثار سفالی منجمله سفال‌های فرهنگ علی‌آباد به‌دست آمد [۶]. از این‌رو در راستای مطالعات باستان‌شناسی انجام شده و در جهت تکمیل اطلاعات مربوط به سفال‌های علی‌آباد، سعی شد تا با بررسی‌های شیمیایی، مینرالوژیکی و ریزساختارشناسی به اطلاعات تکنولوژیکی ساخت و منشأ تولید سفال‌های فرهنگ مذکور که از تپه دهنو شهیداد به‌دست آمده‌اند، پرداخته شود.

۲- تپه دهنو شهیداد

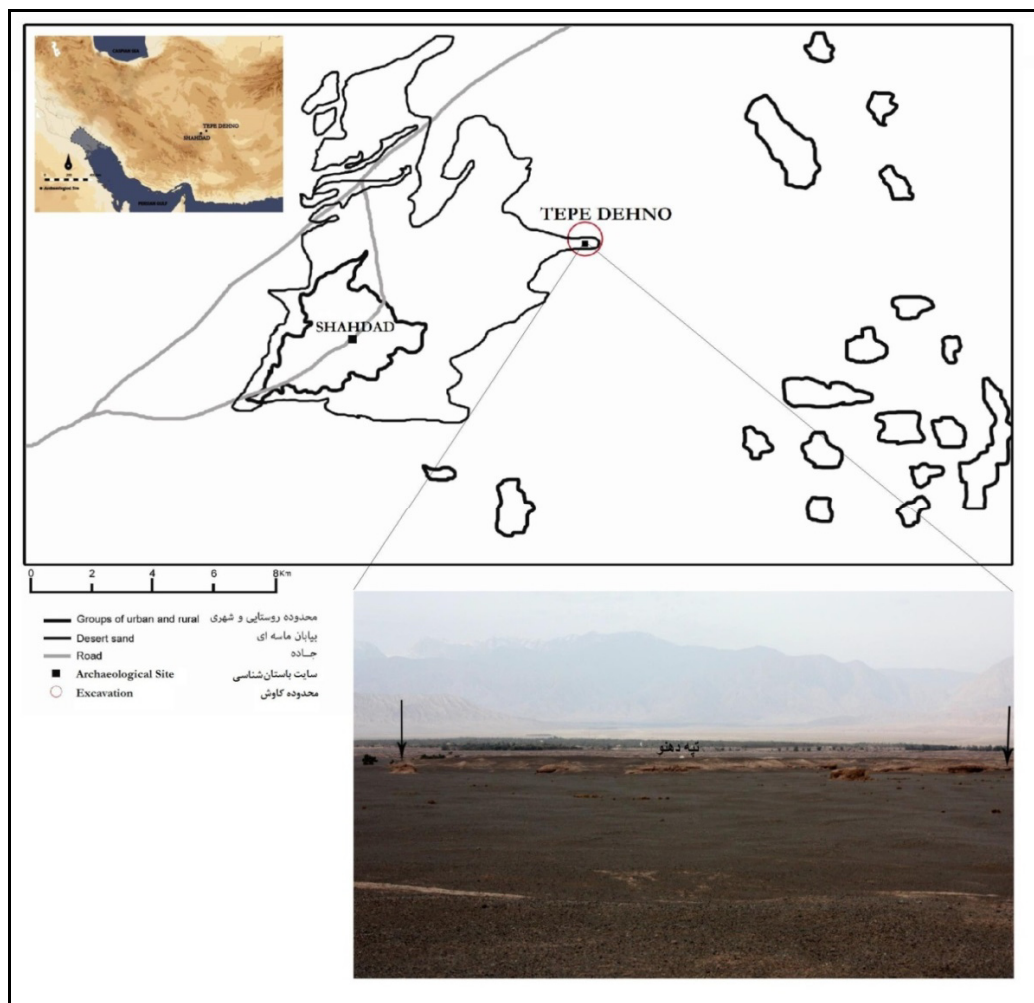
تپه دهنو در ۵ کیلومتری شرق شهر امروزی شهیداد و در بخش انتهایی مخروط افکنه شهیداد واقع شده است. نام تپه دهنو برگرفته از روستای دهنو است که در ۳ کیلومتری شرق آن قرار دارد. این تپه دارای ۷ متر بلندی نسبت به زمین‌های اطراف است و وسعت آن بیست و پنج هکتار است. تپه دهنو بر روی یک کلبه (تپه طبیعی که در اثر فرسایش بادی و آبی شکل گرفته است و از عارضه‌های منحصربه‌فرد شهیداد است) شکل گرفته است که از یک کلبه بزرگ به ابعاد ۸۰۰ در ۴۰۰ متر و کلبه‌های کوچکتر که در کمتر از یک هکتار در اطراف کلبه مرکزی پراکنده شده‌اند. تپه‌ی مذکور در شرق شهر کاوش شده هزاره‌ی سومی پ.م شهیداد واقع شده است. تپه دهنو در فاصله ۲ کیلومتری شرق محله‌ی کشاورزان شهر شهیداد کاوش شده توسط آقای کابلی، قرار گرفته است (شکل ۱). مواد فرهنگی با تراکم بسیار بالا در سطح محوطه پراکنده شده است. براساس سفال‌های سطحی، تپه دهنو دربردارنده فرهنگ‌های هزاره‌ی پنجم، چهارم و سوم پ.م است. به‌نظر

باستان‌شناسانه و نقوش، سفال‌های علی‌آباد را به پنج دسته‌ی کلی تقسیم نمود که شامل: گروه علی‌آباد ساده، علی‌آباد منقوش (نقوش با رنگ‌های قرمز، قهوه‌ای و سیاه)، علی‌آباد دو رنگ (برای نقاشی این نوع سفال‌ها از ترکیب دو رنگ قرمز و سیاه، قهوه‌ای و سبز و یا سیاه و سبز استفاده شده است)، علی‌آباد شسته و علی‌آباد دارای نوار برجسته می‌شوند [۷]. همچنین در این مقاله عنوان شده است که این سفال‌ها نیز دست‌ساز و خمیره سفال‌ها دارای شاموت گیاهی و به رنگ قهوه‌ای متمایل به صورتی یا آجری است. بعضی نمونه‌ها نیز دارای شاموت شنی هستند. سطح سفال‌ها را با لعاب گلی غلیظی به رنگ نخودی پوشش داده‌اند. سفال‌های علی‌آباد ظریف‌تر از سایر انواع دیگر هستند و ضخامت بدنه بین ۶ تا ۱۰ میلی‌متر است. ظروف به شکل کاسه‌های با دهانه باز که دارای زینه‌ای روی لبه و به‌صورت کاسه‌های با بدنه کروی و کاسه‌های دارای پایه‌های حلقوی ساخته می‌شدند. سفال‌های دارای نوار برجسته در کف دارای علامت نخ‌بری هستند که احتمال داده می‌شود برای ساختن ظروف از نوعی چرخ ساده سفالگری استفاده شده است [۱۶] و [۱۷]. سفال‌های اولیه علی‌آباد نشان از تغییر تدریجی از ابلیس III به ابلیس VI دارند و تحت عنوان علی‌آباد قدیم نامیده شده‌اند و آزمایش کربن ۱۴ ربع دوم هزاره چهارم پ.م. را برای آن‌ها نشان می‌دهد، تاریخ پیشنهادی کالبدول برای دوره ابلیس IV از ربع دوم تا اواخر هزاره چهارم پ.م. را دربر می‌گیرد [۷ و ۱۱]. در طی کاوش‌های باستان‌شناسی محوطه تپه دهنو شهیداد که به‌جهت شناخت بیشتر فرهنگ‌های پیش از تاریخ این منطقه به سرپرستی نصیر اسکندری انجام شد، آثار قابل ملاحظه‌ای از جنس مفرغ،



به غرب رشد کرده است. تپه دهنو، بزرگ‌ترین استقرار هزاره‌ی چهارم پ.م. در دشت شهداد بوده است و در امتداد آن در هزاره سوم پ.م. یک محوطه اقماری کوچک در ۲ کیلومتری شرق شهر هزاره‌ی سومی شهداد بوده است [۱۸].

می‌رسد که اوج وسعت محوطه مربوط به هزاره‌ی چهارم پ.م. است که شامل فرهنگ علی‌آباد (ابلیس IV) در منطقه شمال کرمان است (شکل ۲). این محوطه از لحاظ توپوگرافی دارای رشد افقی است و از قدیم به جدید از شرق



شکل ۱- منظر فرهنگی تپه دهنو شهداد و موقعیت آن بر روی نقشه جغرافیایی



شکل ۲- سفال‌ها و جام‌های پایه‌دار نوع علی‌آباد [۱۱]

طبقات آهکی زیاد بوده و در پاره‌ای از موارد حالت توده‌ای دارد. از لحاظ ژئومورفولوژیکی شهداد دشت عریضی است با شیب کم، از چاله لوت تا ارتفاعات اطراف امتداد دارد که سطح آن را قلوه سنگ‌های بزرگ پوشانده و جریان‌های نامنظم سیلاب‌ها، آن را قطع نموده و سطح آن بر اثر جریان آب‌ها و آبراهه‌ها از ماسه، لیمون و رس نمک‌دار پوشیده شده است و غالباً خشک است [۳]. بخش گلباف در غرب کویر لوت از طرف شرق به کویر لوت، از غرب به رشته کوه‌های مرتفع کوه سگج که ارتفاع آن بالای ۳۰۰۰ متر است، محدود می‌گردد. بنابراین از نظر توپوگرافی این بخش دو واحد کوهستانی-دره‌ای و نواحی پست و هموار با شیب خیلی ملایم تقسیم می‌شود [۳]. منطقه کرمان و به‌ویژه مناطق مورد مطالعه در سازندهای آتشفشانی قرار دارند که

فعالیت‌های زمین‌ساخت و فعالیت‌های تکنونیک منطقه شهداد متأثر از سازند لوت است. در غرب این بخش گسل معروف نهبندان به جهت شمالی جنوبی کشیده شده است که مرز شرقی سازند لوت را تشکیل می‌دهد. قسمت‌های مرکزی و شرق بخش شهداد مربوط به دوران کواترنری و متشکل از فورس سنگ و سنگ رسی سیلت‌دار است که در داخل پهنه‌های پوشیده از ماسه بادی و کلوت‌های حاصل از فرسایش آبی-بادی با جهت شمال غرب جنوب شرق واقع شده است. حواشی غربی این سازند را نهشته‌های آبرفتی جوان متشکل از پادگانه‌ها و مخروط افکنه‌های دوران کواترنری پوشانده که شهر شهداد در این قسمت واقع شده است. در منطقه شهداد رسوبات آهکی کرتاسه زیرین شامل آهک و در برخی قسمت‌ها همراه با دولومیت است. ضخامت



ترکیب و توالی کانی‌شناخت برخی از آن‌ها گرانیت، گرانودیوریت تا کوارتز می‌باشند. کانی‌های متامورفیک، پلاژیوکلازها، کلینوپیروکسن‌ها و میکاها و سنگ‌های آذرین و دگرگون در خانواده زمین‌شناسی این ناحیه قرار دارد.

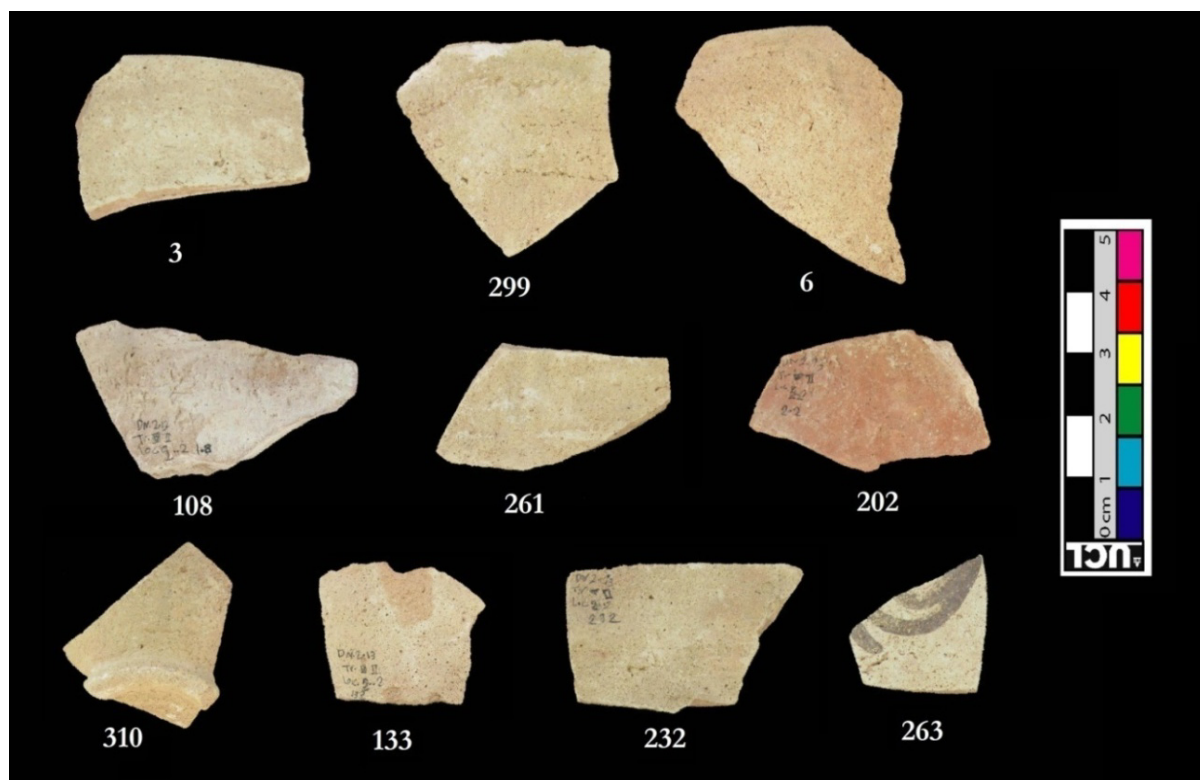
۳- فعالیت‌های تجربی

۳-۱- نمونه‌های مورد مطالعه

سفال‌های فرهنگ علی‌آباد در یک گستره جغرافیایی وسیع از کرمان تا پاکستان به دست آمده‌اند. علاوه بر دره بردسیر که از آن سفال‌های ابلیس IV به فراوانی یافت شده است [۷ و ۱۹]، این سفال‌ها در جنوب شرق ایران از دشت شهداد [۴ و ۸]، دره هلیل‌رود [۹] و بلوچستان ایران [۲۰] به دست آمده‌اند. در مکران نمونه‌های مشابه با سفال علی‌آباد از دوره IIIa شاهی تمب به دست آمده است؛ هرچند شباهت‌هایی بین دوره II شاهی تمب (سفال میری) و سفال علی‌آباد نیز دیده می‌شود [۱۲]. فرم جام‌های بلند مخروطی پایه‌دار قابل مقایسه با سفال علی‌آباد از شرق بلوچستان پاکستان و از دوره VI مهرگاه (۳۶۰۰-۳۴۰۰ پ.م.) به دست آمده است [۱۲]. سفال‌های علی‌آباد از تپه یحیی به دست نیامده است، کاوشگران تپه یحیی، دوره ابلیس IV را هم‌زمان با وقفه‌ی فرهنگی بین پایان دوره یحیی VA و یحیی VIC یعنی اواسط تا اواخر هزاره‌ی چهارم پ.م. در تپه یحیی می‌دانند [۲۱]. مواد فرهنگی مربوط به ابلیس VI در دره هلیل‌رود از لایه‌های زیرین تپه کنارصندل جنوبی [۹] و محوطه

محوطه‌آباد (دوره II) به دست آمده است و تاریخ نیمه اول هزاره‌ی چهارم پ.م. برای آنها پیشنهاد گردیده است [۸]. اطلاعات موجود نشان می‌دهد که فرهنگ علی‌آباد در هزاره‌ی چهارم پ.م. در یک گستره وسیع جغرافیایی چند صد کیلومتری از شمال استان کرمان تا منطقه مکران گسترش داشته است [۱۱ و ۱۶].

نمونه‌های مورد مطالعه شامل ۱۰ قطعه (۳ قطعه لبه، ۵ قطعه بدنه ساده، ۱ قطعه بدنه منقوش و ۱ قطعه کف) از سفالینه‌های هزاره‌ی چهارم پیش از میلاد (دوره مس و سنگ) می‌باشد که از حفاری‌های روشمند باستان‌شناسی محوطه‌ی دهنو شهداد در سال ۲۰۱۳ میلادی کشف و ضبط شده‌اند (شکل ۳). این سفال‌ها مربوط به فرهنگ علی‌آباد این محوطه بوده و ضخامت‌های متفاوتی دارند. تمامی سفال‌ها دارای تنالیت‌های به رنگ نخودی-نارنجی و بافت تقریباً سست و متخلخلی را دارا هستند. سفال‌های صورتی رنگ دارای استحکام بیشتری نسبت به سفال‌های نخودی هستند. سفال‌ها تقریباً حالت متخلخل و سبکی را دارا هستند و حفرات موجود در آن را به راحتی می‌توان با چشم غیرمسلح دید. بیشتر سفال‌های علی‌آباد منقوش هستند اما قطعات انتخاب شده در این پژوهش بیشترشان بدون نقش هستند البته نه اینکه ظروف کامل آنها بدون نقش بوده است بلکه تنها این بخش‌ها از قسمت‌های بدون نقش سفال‌ها انتخاب شده است (شکل ۳ و جدول ۱).



شکل ۳- سفال‌های هزاره‌ی چهارم پ.م. (علی‌آباد) مربوط به دوره مس و سنگ

جدول ۱- مشخصات کلی نمونه‌های مطالعاتی

Sample	Type of vessel	Made	Color Paste	Shred type	Firing	Decoration	Slip	Age
3	Aliabad	Handmade	Pink	Edge	Suitable	Simple	Buff	Chalcolithic
6	Aliabad	Handmade	Buff- Pink	Edge	Suitable	Simple	Buff	Chalcolithic
310	Aliabad	Handmade	Buff	Floor	Suitable	Simple	Buff	Chalcolithic
108	Aliabad	Handmade	Pink	Body	Suitable	Simple	Buff	Chalcolithic
133	Aliabad	Handmade	Buff- Pink	Body	Suitable	Simple	Buff	Chalcolithic
202	Aliabad	Handmade	Pink	Body	Suitable	Simple	Simple	Chalcolithic
232	Aliabad	Handmade	Buff	Body	Suitable	Simple	Buff	Chalcolithic
261	Aliabad	Handmade	Buff	Body	Suitable	Simple	Buff	Chalcolithic
263	Aliabad	Handmade	Buff	Body	Suitable	Painted	Buff	Chalcolithic
299	Aliabad	Handmade	Buff- Green	Edge	Suitable	Simple	Simple	Chalcolithic



۴- روش‌های آزمایش

در تجزیه و تحلیل نمونه‌های مورد تحقیق در روش پتروگرافی (مطالعه مقاطع نازک میکروسکوپی) با استفاده از میکروسکوپ نوری پلاریزان (OPM) و با استفاده از دستگاه پلاریزان مدل Olympusbx60, Camera Dp71 ساخت کشور ژاپن در آزمایشگاه دانشگاه هنر اصفهان استفاده شده است. همچنین آماده‌سازی و ساخت نمونه‌های مقاطع نازک میکروسکوپی در کارگاه پتروگرافی شرکت زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی آماده‌سازی مقاطع و مینرالوژی اصفهان صورت گرفته است.

آنالیز XRD به‌وسیله‌ی دستگاه دیفراکتومتر مدل PW1730 ساخت کمپانی Philips و محصول کشور هلند انجام شده است. آزمایش مذکور با استفاده از لامپ تیوپ تولیدکننده‌ی پرتو ایکسی که از جنس مس (Cu) و انرژی تولید شده $K\alpha 1=1.5406$ بوده و با اختلاف پتانسیل ۴۰ کیلوولت و شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر، پرتو ایکس مورد نیاز را تولید می‌کرد انجام شد. آزمایش XRD روی نمونه از زاویه ۱۰ تا ۵۵ درجه برای نمونه‌ها ($2\theta = 10-55$) انجام شده است. این آزمایش در آزمایشگاه بیم گستر تابان صورت پذیرفته است.

آنالیز FE-SEM-EDS (میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی مجهز به طیف‌بینی پاشنده انرژی پرتو ایکس) به‌وسیله دستگاه مدل MIRA3 ساخت شرکت Tescan (محصول آمریکا) با قدرت تفکیک در حد $1/5\text{mm}$ در ولتاژ 15KV و $4/5\text{nm}$ در ولتاژ 1kv با آشکارساز BSE صورت پذیرفت. آنالیز EDS به کار رفته در این دستگاه دارای قدرت تفکیک 126 ev و حد تفکیک بیشتر از 5000 ppm است.

برای آنالیز pXRF از دستگاه Niton XL3t 8.0.0 دارای شرایط دتکتور SDD، آند Ag، با فاصله‌ی شیء از پرتو 5cm و بیشترین میزان ولتاژ 50 kV و ابعاد اشعه‌ی 3mm مورد استفاده قرار گرفته است.

۵- نتایج و بحث

۵-۱- نتایج پتروگرافی

مطالعات پتروگرافی در جهت شناسایی بافت زمینه سفالینه‌ها و شناسایی سه جزء مهم در بافت سفال یعنی بافت زمینه، مواد افزودنی و تخلخل صورت گرفته است (جدول ۲). بافت زمینه سفال‌های تپه دهنو شه‌داد یک بافت زمینه رسی با افزودنی‌های درشت بلور ناهمگن و درجه حرارت بالا است که خود را به رنگ‌های تقریباً سبز و قرمز نشان می‌دهد [۲۲]. عمده کانی‌های مشاهده شده در بافت سفال‌ها دانه‌های کوارتزی هستند که به دو فرم تک‌بلور و چندبلوری است. کانی‌های کوارتز در تمام نمونه‌ها دارای لبه‌های تیز و گوشه‌دار بوده که حاصل خردکردن و آسیاب نمودن قطعات سنگی و متامورف است. پلاژیوکلازها (آنورتیت و بیوتیت) از دیگر کانی‌هایی است که در تمام نمونه‌ها وجود دارند و ساختار خود را با ماکل پلی‌سنتتیک آلیتی نشان می‌دهند. آنورتیت در دمای 1550°C و آلیت در حرارت 1100°C در سنگ‌های آذرین متبلور می‌شوند و به‌همین دلیل در این سرامیک‌ها بدون تغییر دیده می‌شوند [۲۳]. در بیشتر نمونه‌های سفالی افزودنی‌هایی با منشا دگرگونی مشاهده می‌شوند که اجزای مهم تشکیل‌دهنده‌ی بسیاری از رسوبات خشکی‌زاد هستند [۲۴] و غالباً می‌توان دانه‌های کوارتز، فلدسپار و مسکویت را در آن‌ها مشاهده کرد. آپاتیت از گروه

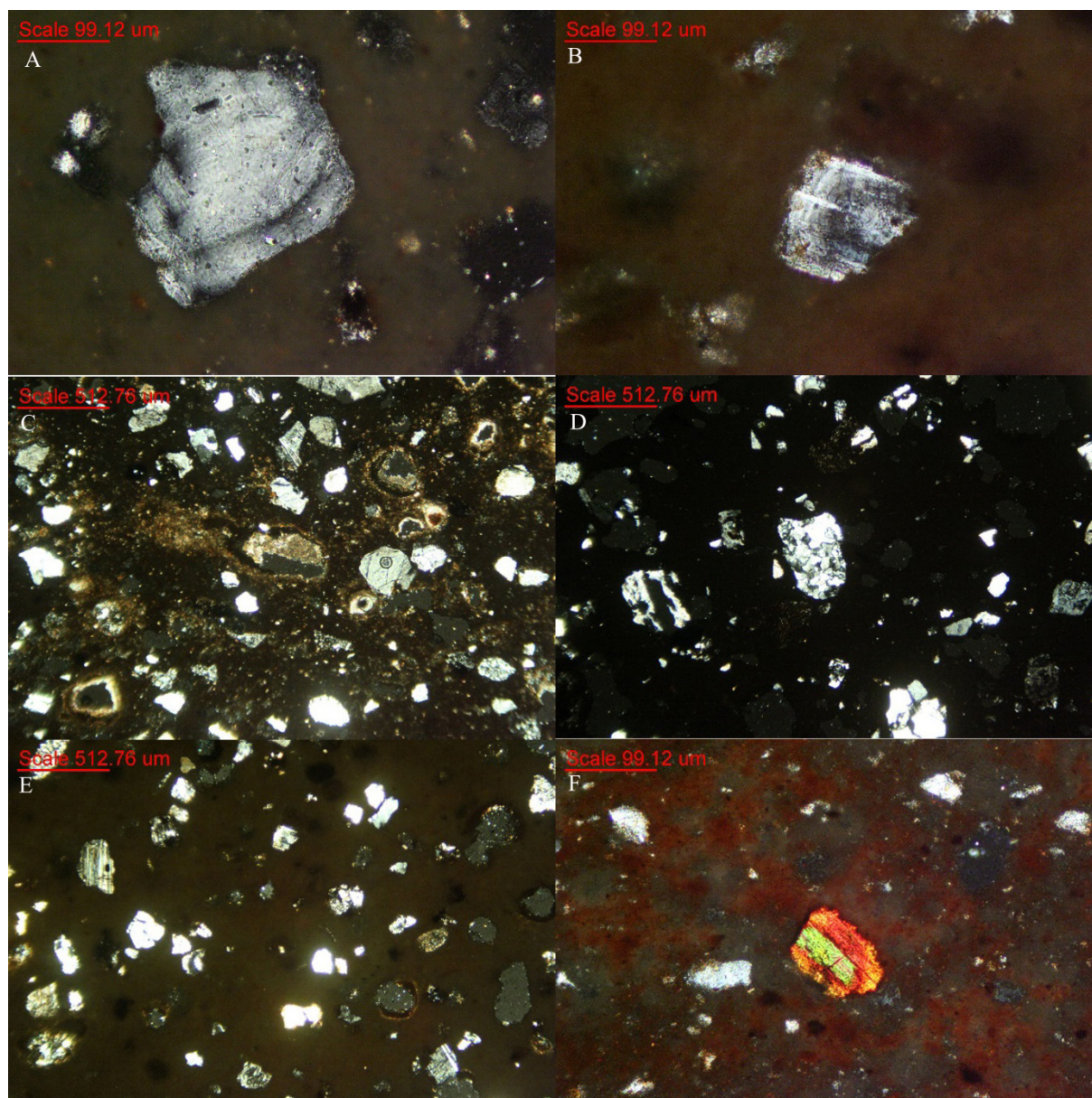
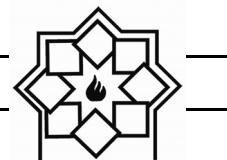


ساختار صفحه‌ای به رنگ نارنجی نشان می‌دهد. کانی‌های مسکویت موجود در بافت سفال‌های دهنو بسیار ریز و محدود بوده و دارای منشأ گرانیتهی هستند. مسکویت از دسته کانی‌هایی است که باتوجه به حضورشان در بافت سفال‌ها می‌توان آن‌ها را به‌عنوان یک فاز حرارتی و ترمومتر در نظر گرفت و تاحدودی دمای پخت را تخمین زد [۲۶]. مسکویت در دمایی بالاتر از 900°C خواص نوری خود را از دست داده و به رنگ زرد سوق پیدا می‌نماید. اغلب کانی‌های مسکویت موجود در سفال‌ها به رنگ نارنجی بوده و هیچ‌گونه تخریبی در آن‌ها مشاهده نمی‌شود که نشان‌گر فراتر نرفتن دمای پخت از 900 درجه سانتی‌گراد است. اما در مواردی مسکویت را می‌توان با حاشیه‌هایی به رنگ زرد و بافت درونی نارنجی رنگ مشاهده نمود که بیانگر رسیدن دما به 1000°C بوده درحالی‌که دما از 1020°C فراتر نرفته است. از دیگر نکات شاخص موجود در این نمونه‌ها مشاهده پدیده زون‌افکت^۱ (باندازه‌های رنگی) یا میرمکیتی^۲ شدن فلدسپات‌ها است. این پدیده در اثر تأثیر مواد رادیواکتیو موجود در محل دفن سفال‌ها و به پیروی از آن باعث تشکیل ساختارهای لایه‌ای در فلدسپات‌ها می‌شود [۲۷] و ۲۸ و ۲۹ و ۳۰].

کانی‌های فسفاتی است که در نمونه شماره ۶ وجود داشته و می‌توان منشأ آن را به کانی‌های اولیه و دگرگونی موجود در منطقه مربوط دانست. آهک در بافت بیشتر سفال‌ها مشاهده می‌شود که اغلب با جذب رطوبت به‌صورت ثانویه و قرارگیری در محیط دفن تبدیل به کانی پرتلندیت شده‌اند. دانه‌های کلسیتی موجود در برخی نمونه‌ها را می‌توان به‌عنوان شاخص حرارتی در نظر گرفت و تخمین مناسبی برای دمای پخت سفال‌ها داشت [۲۴ و ۲۵]. در نمونه ۲۰۲ بافت کلسیت سالم در مرکز دانه حضور دارد که اطراف آن را آهک فرا گرفته و در مرز بیرونی آن واکنش تشکیل پرتلندیت صورت گرفته است. این نکته نشان می‌دهد که قاعدتاً دمای پخت سفال به‌دلیل وجود کلسیت فراتر از 850°C نرفته از طرفی واکنش تبدیل کلسیت به آهک و فرآیند تشکیل پرتلندیت اتفاق افتاده است، که این امر احتمالاً می‌تواند گویای استفاده از یک کوره درجه حرارت بسیار بالا بوده یا می‌توان این نکته را مطرح نمود که صنعتگر پیش از تاریخی این سفال را در لحظه‌ی آخر با دمای بسیار بالا برای پخت در کوره قرار داده که سرعت حرارت‌دهی بالا بوده است. مسکویت از دسته کانی‌های گروه میکا است و خود را با

¹ Zoning of Plagioclase

² Myrmekite Texture



شکل ۴- (A) پدیده میرمیکیتی شدن فلدسپات‌ها (2Pol-X40). (B) فلدسپات با خاصیت پدیده زون افکت (2Pol-X20). (C) پراکندگی کانی‌ها در نور XPL (2Pol-X40). (D) کوارتز با منشا متامورف (2Pol-X10). (E) پراکندگی دانه‌های پرکننده کوارتز، کربنات‌ها و پلاژیوکلازها در بافت زمینه، مربوط به نمونه ۲۳۲، (2Pol-X40). (F) کانی مسکوویت در حال از دست دادن خواص نوری در بافت زمینه رسی قرمز رنگ، مربوط به نمونه ۱۰۸، (2Pol-X20).



جدول ۲- فازهای کریستالین مشاهده شده در سفال‌ها و تنوع وجود آنان

Texture	Color Texture	Hornblende	chert	Gehlenite	Alkali-Feldspar	Apatite	Calcite	Fe-oxid	Muscovite	Pyroxene	Plagioclase	Quartz	No. Sample
Immature	Green	-	+	-	+	-	++	+	+	+	++	++	3
Immature	Green	-	-	-	-	tr	+	+	+	+	++	++	6
Immature	Red	-	++	-	-	-	-	++	+	tr	+	++	108
Immature	Red	-	+	-	+	-	+	+	+	+	++	++	133
Immature	Red	-	-	+	-	-	+	+	+	+	++	++	202
Immature	Green	tr	-	-	-	-	-	+	Tr	+	++	++	232
Immature	Green	-	+	-	-	-	++	+	+	+	++	++	261
Immature	Green	-	+	-	-	-	+	+	+	+	++	++	263
Immature	Green	-	+	-	-	-	+	++	+	+	++	++	299
Immature	Green	-	+	-	-	-	++	+	+	+	++	++	310

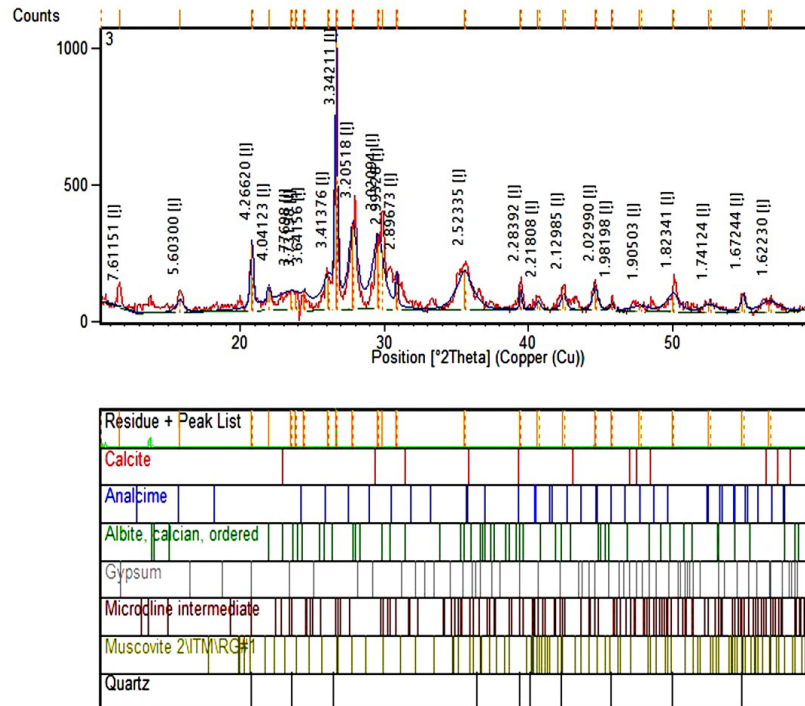
۶- نتایج آنالیز فازی (XRD)

سانتی‌گراد می‌توان دمای پخت سفال‌هایی که دارای کلسیت هستند پایین‌تر از ۸۵۰ درجه تخمین زد [۳۱ و ۳۲]. فازهای آهن‌دار هماتیت تنها در نمونه ۲۰۲ شناسایی شده است. این فاز از جمله فازهای مهم تأثیرگذار در شرایط اکسیداسیون می‌باشد و یا اینکه دلیل تشکیل آن با توجه به مطالعه پتروگرافی که بافت قرمز حرارت بالا را دارد، به وجود آمده است. تشکیل ترکیبات جدیدی همانند آنالسیم (زئولیت سدیم‌دار) نشان از تخریب آلبیت در شرایط مرطوب دارد. این فاز از نظر آسیب‌شناسی بسیار مهم است زیرا این ساختار با قابلیت جذب بالای مولکول‌های آب و تمایل به تبادل یونی خوب، سبب ناپایداری در بافت سفال‌ها می‌شود [۲۳ و ۳۲]. سانیدین و مشخصه سنگ‌های با منشأ آذرین می‌باشند که به‌عنوان فازهای کریستالی که در دسته اورتوکلازها قرار می‌گیرد، شناسایی گردیده‌اند (شکل ۵ و جدول ۳). با توجه به اینکه محل پیک‌های محاسبه شده بر

به‌جهت مقایسه و شناخت فازهای بلوری و کریستالین موجود در سفال‌های موجود از تمامی نمونه‌های موردنظر آنالیز XRD تهیه شد که فازهای شناسایی شده در جدول شماره ۳ بیان شده‌اند. کوارتز از بیشترین و شاخص‌ترین فازهای شناسایی شده در تمام سفال‌ها است که در واقع بافت غنی از سیلیس سفال‌ها را نشان می‌دهد. این فاز در بررسی‌های مقاطع نازک میکروسکوپی و شیمیایی مشاهده و شناسایی شده است. فلدسپات‌ها و پلاژیوکلازها به‌مقدار زیاد در نمونه سفال‌ها مشاهده و شناسایی شد. این دسته از آلومینوسیلیکات‌ها از دسته فازهایی هستند که از خاک منطقه و یا مواد خرد شده‌ی پرکننده در بافت سفال‌ها می‌باشند. کلسیت از دسته فازهایی است که وجود آن‌ها در سفال‌ها به‌عنوان شاخص حرارتی در نظر گرفته می‌شود. باتوجه به تجزیه کلسیت در دمایی بالاتر از ۸۵۰ درجه



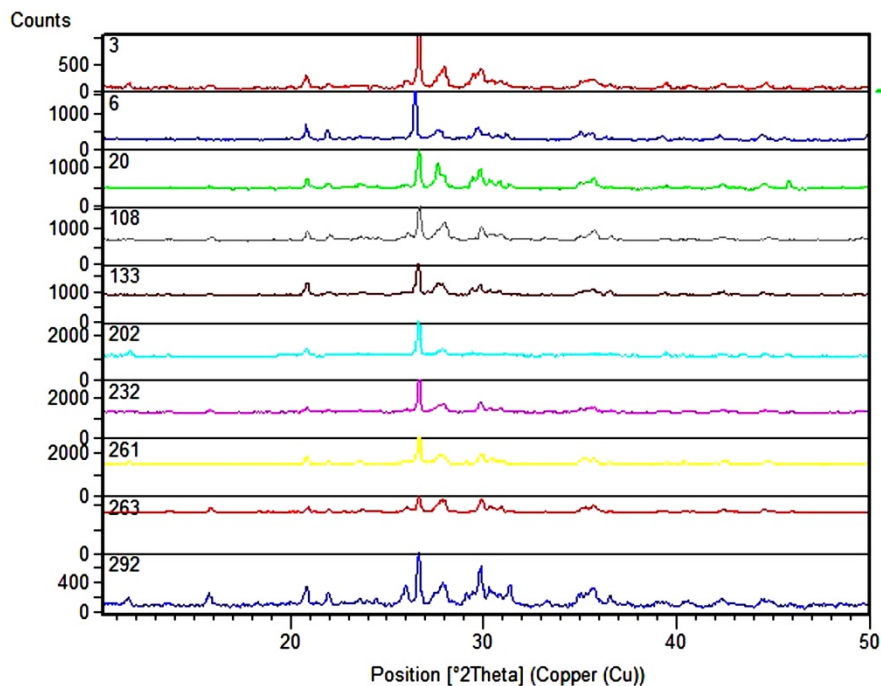
اساس 2θ وابسته به شدت اشعه ایکس تولید شده است،
تمتمی پیک‌ها بر اساس فاکتور d-spacing در نمودار آورده
شده که خصلت وابسته با ثابت شبکه کریستالی بوده و
بعنوان یک اثر انگشت برای شناسایی فازها استفاده می‌شود.



شکل ۵- دیاگرام XRPD قطعه شماره ۳ و فازهای کریستالین شناخته شده

جدول ۳- حضور و عدم حضور فازهای کریستالین در سفال‌ها براساس نتایج کیفی ریتفلد

Sample	Quartz	Albite	Analcime	Anorthite	Calcite	Diopside	Enstatite	Gypsum	Hematite	Illite	Labradorite	Gehlenite	Muscovite	Microcline	Pyroxene	Sanidine
3	+	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	-
6	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-	+	-	+	+
108	+	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	-
133	+	+	+	+	-	-	+	+	-	+	+	-	-	-	+	+
202	+	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+	-
232	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-
261	+	+	-	+	-	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	+
263	+	+	+	+	-	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+
299	+	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-	-
310	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	+	-



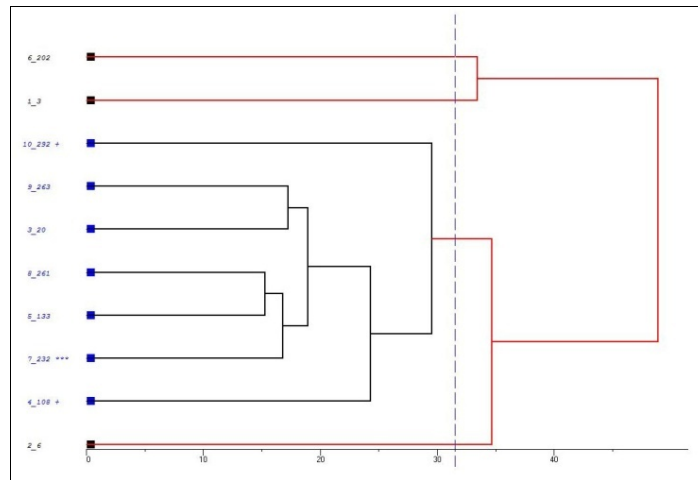
شکل ۶- دیاگرام مقایسه‌ای آنالیز پراش پرتو ایکس پودری ۱۰ قطعه سفال مورد مطالعه

می‌توان نمودارهای شباهت (دندوگرام) نمونه‌های مطالعاتی را رسم و تشابهات و تفاوت‌ها را در قالب دیاگرام مشاهده کرد (امامی، ۱۳۹۱). براساس نمودارهای شکل ۱۱ و ۱۲ می‌توان سفال‌ها را براساس فازهای بلوری XRD به دو دسته تقسیم‌بندی نمود. این تفاوت در تقسیم‌بندی را باید به تکنیک‌های ساخت سفال‌های مذکور مرتبط دانست نه متفاوت بودن منشأ خاک آن‌ها، که سفال‌های ۳، ۶ و ۲۰۲ را باید در یک دسته و بقیه سفال‌ها را مربوط به یک دسته مرتبط دانست (شکل ۷).

در تحلیل داده‌های XRD از روش‌های آماری خوشه‌ای و PCA استفاده شده است. تحلیل خوشه‌ای^۱ (یا کلاستر) روشی برای گروه‌بندی داده‌هاست که دربردارنده الگوریتم‌ها و روش‌هایی برای گروه‌بندی موردهای مشابه درون طبقات مختلف است. PCA^۲ از جمله روش‌های تحلیل چندمتغیری است که این امکان را فراهم می‌سازد تا به‌توان داده‌های زیادی را طبقه‌بندی، تحلیل و استنتاج کرد [۳۳]. بر پایه‌ی نتایج XRD و ایجاد شباهت‌های محاسبه شده براساس نوع مواد خام کاربردی و همچنین مقدار آن

^۱ Cluster Analysis

^۲ Principal Components Analysis



شکل ۷- دندوگرام‌های خوشه‌ای شباهت در سفال‌های تپه دهنو شهاد

آلی یا تغییرات فازی موجود در خمیره در حین حرارت‌دهی و پخت آنها دانست، چرا که در مطالعات پتروگرافی نیز آثاری از حفرات موجود در اثر سوختن مواد آلی به‌دست آمده است. همانطور که قبلاً ذکر گردید برای تهیه خمیره سفال‌ها از تمپر‌ها و مواد افزایش‌دهنده معدنی‌ای که حاصل خرد کردن و آسیاب سنگ‌های متامورفیک و آذرین بوده استفاده شده است، به‌همین‌جهت در تصاویر میکروسکوپی SEM دانه‌های کوارتز، موسکویت و پلاژیوکلاز مشاهده می‌گردد که دارای لبه‌های تیز و خرد شده است (تصویر B8). دانه‌های کوارتز به‌دست آمده دارای ترک‌های واضح و مشخصی هستند، این عمل یا می‌تواند در اثر خرد شدن و آسیاب کردن آنها در هنگام تهیه عملیات حرارتی برای افزودن به خاک رس یا در اثر فشارهای حرارتی به‌وجود آمده باشد. سفال‌هایی با بافت زمینه غنی از کوارتز ممکن است به‌علت انبساط کوارتز در دمای ۵۷۳ درجه سانتی‌گراد ترک بردارند (تصویر C8). این مورد را می‌توان یکی از آسیب‌های حرارتی در حین پخت ظروف سفالی برشمرد [۲۷]. به همین جهت بایستی عنوان نمود که مرحله پختن سفال یکی از

۷- نتایج ریزساختاری FE-SEM-EDS

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی مجهز به طیف‌بینی پاشنده انرژی پرتو ایکس، از سه نمونه ۱۰۸، ۱۳۳ و ۲۶۱ آنالیز انجام شده است. تصاویر میکروسکوپی سفال‌ها بافت نیمه شیشه‌ای شده نمونه‌ها و تخلخل موجود در آن را به‌خوبی نشان می‌دهد. همان‌طور که در بررسی‌های پتروگرافی مشخص شد سفال‌ها دارای تخلخل‌ها و حفرات بسیاری بودند که این تخلخل‌ها را در تصاویر میکروسکوپی SEM در قالب حفره‌های ریز و درشت می‌توان دید که بر اساس مطالعات صورت گرفته حاکی از بافت زمینه نیمه‌شیشه‌ای بافت زمینه است (تصویر A8). که ازجمله مهم‌ترین علل آن در این سفال‌ها می‌توان به عدم ورز مناسب خمیره‌ی سفال‌ها توسط سفال‌گران در مرحله فرآوری و آماده‌سازی خمیره اشاره کرد و یا درجه حرارت پخت نه‌چندان زیاد که بافت سفال را در حالت نیمه شیشه‌ای و غلیظ نشان می‌دهد [۳۴]. همچنین برخی از حفرات که تقریباً بزرگ را می‌توان مربوط به سوختن مواد

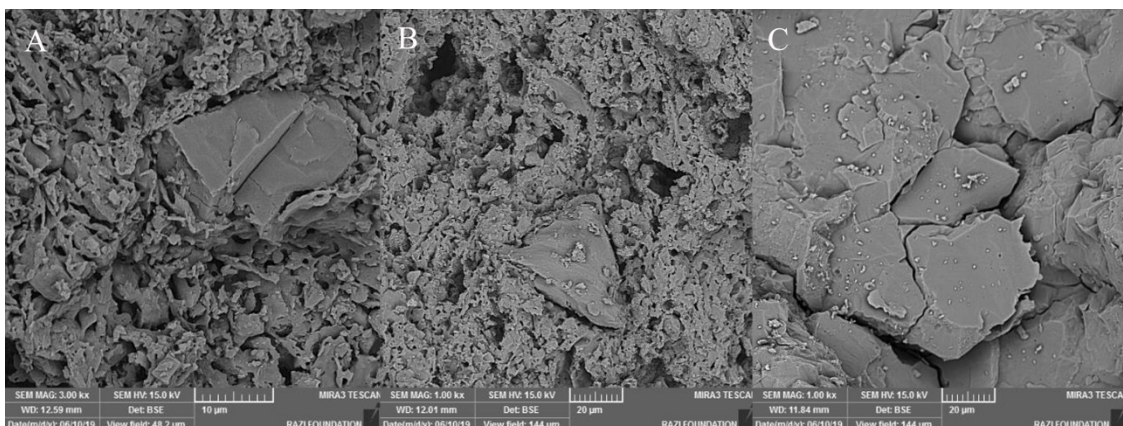
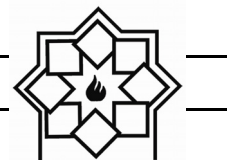


توان در بررسی‌های پتروگرافی و XRD هم مشاهده کرد. همان‌طور که در مطالعه مقطع نازک مشاهده شد در بافت تمام سفال‌ها کرنات کلسیم و کلسیت موجود می‌باشد که عنصر کلسیم شناسایی شده در اینجا می‌تواند به‌وضوح بیانگر این نکته باشد. وجود کلسیم در بافت سفال‌ها نشان می‌دهد که سفالگر هزاره چهارم در ساخت آنها از خاک‌های رسی با پایه آهکی (Calc rich clay) استفاده نموده است. همچنین وجود آهک فراوان در بافت سفال‌ها در بررسی‌های پتروگرافی مشخص گردید [۳۵]. سفال‌های علی‌آباد دارای رنگ‌های نخودی - نارنجی هستند که می‌توان حضور آهن با درصد بالا را دلیلی بر این امر دانست. دلیل دیگر حضور درصد بالای آن را می‌توان به دلیل بافت زمینه قرمز رنگ حرارت بالای سفال‌ها ناشی از تشکیل اکسید آهن از جمله هماتیت در آنها دانست. عناصر قلیایی و قلیایی خاکی را از جمله پتاسیم و منیزیم با درصدهای تقریباً بالا در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. پتاسیم بیشتر بصورت غالب در فازهای آلکالی فلدسپار (آلبیت و سانیدین) و منیزیم بصورت ترکیبات بجای مانده از دولومیت و یا دیوپسید در این چنین بافت زمینه ای مشاهده می‌شوند. که این عناصر می‌تواند بر ویژگی‌های خاک رس و در نهایت ساختار سفال تأثیرگذار باشند زیرا این عناصر می‌توانند نقش گدازآور را در بافت سفال‌ها ایفا کنند [۳۶ و ۳۷ و ۳۸]. مسئله مهم دیگری که به چشم می‌خورد درصد بالای کلر (Cl) است که این میزان نشان می‌دهد خاک محل دفن سفال‌ها دارای میزان قابل توجهی ترکیبات کلریدی بوده است و منطقه‌ای شوره‌زار را معرفی می‌نماید، که این مهم باتوجه به منطقه مورد نظر دشت شهداد صدق می‌کند (جدول ۴ و شکل ۹).

مهمترین مراحل ساخت سفال در دوران باستان بوده است. ساختار سفال‌ها وابسته به زمان موردنیاز برای پختن با توجه به نوع کوره، نوع رس و زمان سرد شدن تغییر می‌کند. بدلیل عدم کنترل کاملاً یکسان و نبود کانون حرارتی ثابت هنگام پخت در کوره‌ها مواد سفالین دچار شوک حرارتی شده و تخریب می‌شدند. این تخریبات بصورت سست شدن ترکیبات سفالین مشاهده می‌شود. از طرفی تغییرات فازی کوارتز الف (α) به بتا (β) در حین فرایند پخت سبب ایجاد ترک در داخل ذرات کوارتز شده که در بافت زمینه نمونه‌ها ادامه دارد [۲۷]. از طرف دیگر ترک‌های ایجاد شده در حین پخت سفال‌های باستانی پس از مدت زیاد فرایند دفن با ترکیبات ثانویه نظیر نمک‌ها تا حدی دوباره پر می‌شوند. به همین دلیل ایجاد تفاوت بین ترک ناشی از ساخت سفال با ترک ناشی از شوک حرارتی هنگام پخت سفال در سرامیک باستانی امری مشکل است. لیکن ترک ایجاد شده بر روی وارتز در میکروسکوپ الکترونی قابل مشاهده است.

۸- نتایج آنالیز شیمیایی (pXRF)

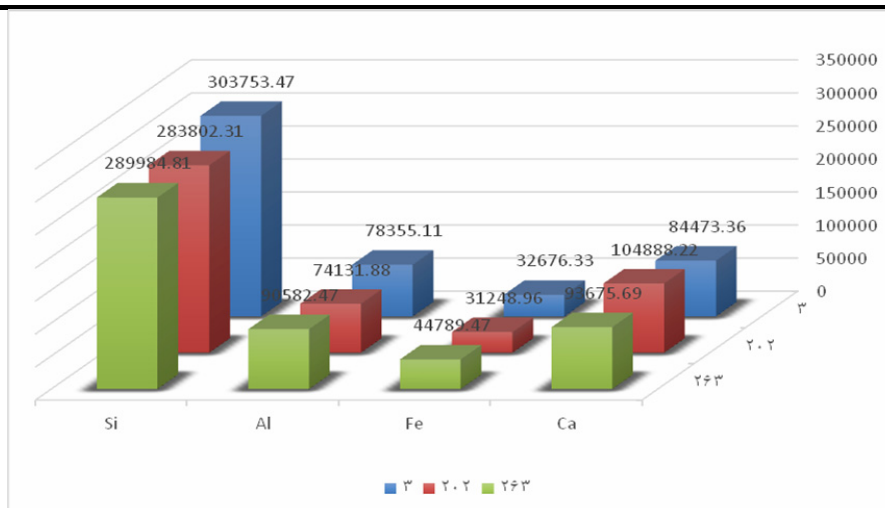
به منظور مقایسه ترکیب شیمیایی سفال‌های دهنو، تعداد سه قطعه از سفال‌ها (نمونه‌های ۳، ۲۰۲ و ۲۶۳) مورد آنالیز قرار گرفتند. نتایج آنالیز XRF پرتابل نمونه‌ها در جدول ۵ عنوان شده است. باتوجه به نتایج حاصل از آنالیز عنصری پرتابل می‌توان تقریباً تشابه یکسان و مشابهی برای مواد خام مورد استفاده در سفال‌های مذکور مشاهده کرد. چهار عنصر سیلیس، آلومینیوم، کلسیم و آهن بیشترین درصد ترکیبات در نمونه سفال‌ها را شامل می‌شوند. مقدار بالای سیلیس نشان از وجود بافت غنی سیلیسی سفال‌ها دارد که این موضوع را می‌



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپی مربوط به نمونه ۱۰۸ (A)، ۱۳۳ (B) و ۲۶۱ (C)

جدول ۴- آنالیز pXRF نمونه سفال‌های تپه دهنو (بر حسب ppm)

Sample	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	K	P	S	Cl	Sc	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Pd	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	Cs	Ba	W	Au
3	303753.47	2698.23	78355.11	32676.33	681.22	39666.48	84473.36	12183.7	804.11	3835.45	2307.47	268.53	74.32	22.51	26.21	19.87	85.85	11.94	32.06	1405.83	18.84	121.08	8.75	0.24	6.94	2.27	1.97	5.76	11.3	29.05	12.39	454.85	11.75	1.36
202	283802.31	2386.65	74131.88	31248.96	703.63	29550.05	104888.22	14425.55	360.34	3987.36	1644.4	291.02	67.1	32.53	29.28	30.83	71.95	5.62	49.98	708.94	18.63	125.28	9.84	0	6.95	3.81	14.49	15.73	27.92	79.31	29.09	626.79	35.84	1.53
263	289984.81	2340.8	90582.47	44789.47	879.77	26171.68	93675.69	11391.03	377.57	1799.77	667.61	266.57	80.07	36.27	29.32	29.2	97.46	10.58	35.18	1163.92	23.75	155.52	12.03	0	3.52	2.61	2.32	8.3	7.17	7.49	8.15	341.79	33.52	2.59



شکل ۹- نمودار مقایسه میزان عناصر سیلیس، آلومینیوم، آهن و کلسیم در سفال‌های موردنظر

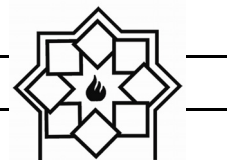


۹- نتیجه گیری

کالدول در گزارشات خود از محوطه‌ای در محدوده‌ی منطقه‌ی علی‌آباد که تقریباً در حدود ۲ کیلومتری شرق رود لاله‌زار کنونی و ۴ کیلومتری شمال تل‌ابلیس بود گزارش می‌دهد که نام علی‌آباد را برای این محوطه انتخاب می‌کند. مجموعه‌ای که ایشان از این محوطه گردآوری کردند شامل ۵۰ قطعه سفال و یک تکه از ظرفی از جنس مرمر سفید بود. به کمک اطلاعاتی که بعدها از محوطه‌ی تل‌ابلیس به دست آمد متوجه تمایز این سفال‌ها با دیگر سفالینه‌های به دست آمده شدند که آنها را سفالینه‌های علی‌آباد نامید. سبک کار این سفالینه‌ها مشابه سبک دوره چهارم تل‌ابلیس است. باتوجه به شناخت کم و محدودی که در زمینه‌ی سفال‌های علی‌آباد جنوب شرق فلات ایران وجود داشت، سعی در پاسخ‌گویی به برخی از پرسش‌های موجود از جمله تکنولوژی ساخت و منشأ آنها در این زمینه شده است. به همین جهت آزمایشاتی نظیر آنالیز مقطع نازک پتروگرافی، XRD، FE-SEM-EDS و PXRf برای دستیابی به اطلاعات فنی (تکنیک ساخت، مواد افزودنی، شرایط پخت و کوره)، شناخت منشأ (محلی یا وارداتی بودن و یکسان بودن یا چندگانگی منشأ) و غیره صورت گرفته است.

در آنالیز میکروسکوپی پتروگرافی قطعات کوارتز مشاهده شده دارای لبه‌های گوشه‌دار و تیز هستند که این مسئله دلیلی بر منشأ معدن کاوی و آسیاب نمودن مواد افزودنی به خمیره‌ی سفال است. بیشتر کوارتزها دارای منشأ متمورف یا گرانیسی است. از دیگر کانی‌های مشاهده شده پلاژیوکلازها، فلدسپات‌ها، مسکویت، بیوتیت و خرده‌سنگ‌ها

می‌باشند که باتوجه به رخنمون‌های زمین‌شناسی منطقه می‌توان مربوط به کانی‌شناسی منطقه دانست و منشأ یکسان و محلی بودن را تاحدودی برای آنها در نظر گرفت. باتوجه به مطالعه بر روی پتروفاوریک سفال‌ها که دارای زمینه رسی قرمز و سبز هستند می‌توان این را ادعا کرد که سفال‌ها حرارت تقریباً بالای را متحمل شده‌اند، که نشان می‌دهد سفال‌گران هزاره‌ی چهارم توانسته‌اند دمای کوره پخت را تاحد نسبتاً زیادی بالا ببرند؛ اما باید این نکته را هم متذکر شد که صنعتگران آن دوره هنوز به آن چنان درجه‌ای از پیشرفت نرسیده بودند تا بتوانند دما و شرایط کنترل پخت کوره را تنظیم نمایند. میزان تخلخل سفال‌ها تقریباً بالاست که می‌توان آنها را ناشی از دمای پخت بالا و تجزیه مواد موجود (آلی) و یا تغییرات پلی‌مورفیکی دانست. در برخی سفال‌ها دانه‌ها و فازهای حرارت بالا مشاهده می‌شوند که باتوجه به فازهای شناسایی شده می‌توان دمای تقریبی متحمل شده سفال‌ها را حدس زد. اما در نهایت میانگین دمایی که می‌توان پیشنهاد داد محدوده‌ی دمایی مابین ۱۰۰۰-۸۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد. سفال‌هایی با فازهای حرارت بالا در محدوده ۱۰۰۰-۹۰۰ درجه که دمای آنها فراتر از ۱۰۰۰ درجه نرفته، و سفال‌هایی با فازهای اولیه حرارت پایین نظیر کلسیت در محدوده‌ی ۸۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در نظر گرفته شده است. در نهایت باید گفت خاک مورد استفاده در ساخت خمیره سفال‌ها از یک منبع یکسان برداشت شده است و تفاوت در سفال‌ها تنها در تکنیک ساخت‌شان است که دندوگرام‌های شباهت و PCA نیز این مهم را به اثبات می‌رسانند.

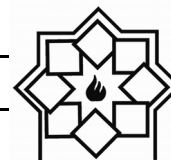


مراجع

- [۶] اسکندری، نصیر، حکمت‌الله، ملاصالحی، حسن، فاضلی. استقرارهای پیش از تاریخ دشت لوت، جنوب شرق ایران، مجله مطالعات باستان‌شناسی ایران. ۱۳۹۵، ۸، ص ۱-۱۵.
- [7] R. J. Caldwell, (ed.), "Investigations at Tal-i-Iblis", Illinois State Museum Preliminary Reports 9). Springfield: Illinois State Museum Society, 1967.
- [8] M. Vidale, F. Desset, "Mahtoutabad (KSS, Jiroft). Preliminary Evidence of Occupation of a Halil Rud Site in the early 4th Millennium BC", In C. Petrie (ed) Ancient Iran and Its Neighbours: Local Developments and Long-range Interactions in the 4th Millennium BC. The British Institute of Persian Studies, Archaeological Monographs Series III, pp. 233-252, 2013.
- [9] Y. Madjidzade, Excavations at Konar Sandal in the region of the Jiroft in Halil Basin: First preliminary report (2002-2008), IRAN, Vol. 46, pp. 69-103, 2008.
- [10] N. Soleimani, M. Shafie, N. Eskandari, H. Molasalehi, "Khaje Askar: A fourth millennium BC cemetery in Bam, southeastern Iran", Journal of Iranica Antiqua, Vol. LI, pp. 57-84, 2016.
- [1] M. Emami, R. Trettin, "Mineralogical and chemical investigations on the ceramic technology in Coga Zanbil, (Iran, 1250 B.C.)", Periodico di Mineralogia, Vol 81(3), pp. 359-377, 2012.
- [2] M. Emami, Y. Sakali, C. Pritzel, R. Trettin, "Deep inside the ceramic texture: A microscopic-chemical approach to the phase transition via partial-sintering processes in ancient ceramic matrices. Journal of Microscopy and Ultrastructure", Vol 4, pp. 11-19, 2016.
- [۳] سازمان جغرافیایی نیروهای مسلح جغرافیایی آبادی‌های استان کرمان شهرستان جیرفت. انتشارات سازمان جغرافیایی وزارت دفاع و پشتیبانی نیروهای مسلح، جلد پنجم، چاپ اول. ۱۳۸۲.
- [4] Hakemi, "Shahdad: Archaeological Excavations of a Bronze Age Center in Iran", Istituto Italiano per il Medio ed Estremo Oriente, Centro scavi e ricerche archeologiche, Reports and Memoirs 27. Rome: Oxford & IBH, 1977.
- [۵] کابلی، میرعابدین. روابط فرهنگی و بازرگانی شهداد و منطقه ترکستان در هزاره‌ی سوم ق.م. منتشر شده در مجموعه مقالات کرمان‌شناسی، به کوشش محمدعلی گلاب‌زاده، انتشارات مرکز کرمان‌شناسی. ۱۳۶۹.



- [15] C. A. Petrie, "The Chalcolithic of south Iran", in: Potts, D.T. (ed.), Oxford Handbook of Iranian Archaeology, OUP, Oxford, pp. 120–158, 2012.
- [16] ملک‌شهمیرزادی، صادق. ایران در پیش از تاریخ، باستان‌شناسی ایران از آغاز تا سپیده‌دم شهرنشینی. چاپ دوم، تهران: سازمان میراث فرهنگی کشور. ۱۳۸۲.
- [17] ملک‌شهمیرزادی، صادق. اطلس باستان‌شناسی ایران (از آغاز تا پایان دوره یکجانشینی و استقرار در روستاها). چاپ اول، تهران: سازمان مطالعه و تدوین کتب علوم انسانی دانشگاه‌ها (سمت). ۱۳۸۷.
- [18] N. Eskandari, "Excavations at the prehistoric site of Tepe Dehno and East Dehno, Shahdad, Southeastern Iran", Iranian Journal of Archaeological Studies 7, pp. 1-17, 2017.
- [19] S. K. S. Sajjadi, "Prehistoric Settlements in the Bardsir Plain, South-Eastern Iran", East and West, Vol. 37: pp. 11-129, 1987.
- [20] M. A. Stien, "Archaeological Reconnaissances in North-Western India and South-Eastern Iran", London: Macmillan, 1937.
- [21] T. Beale, C. C. Lamberg-Karlovsky, "Excavations at Tepe Yahya, Iran 1967-
- [۱۱] ملاصالحی، حکمت‌الله. شفیع، مژگان. فیروزمندی شیره‌چینی، بهمن. علی‌دادی سلیمانی، نادر و نصیر اسکندری. خواجه‌عسکر: گورستانی از هزاره‌ی چهارم پیش از میلاد در جنوب‌شرق ایران از داده‌های مشهود تا بوده‌های مفقود. پژوهش‌های باستان‌شناسی ایران. شماره ۶ (۴) ص ۲۰-۳۵.
- [12] B. Mutin, "Ceramic traditions and interactions on the south-eastern Iranian Plateau during the fourth millennium BC", In C. Petrie (ed) Ancient Iran and Its Neighbours: Local Developments and Long-range Interactions in the 4th Millennium BC. The British Institute of Persian Studies, Archaeological Monographs Series III, pp. 253-276, 2013.
- [13] D. W. Chase, G. Fehervari, J. R. Caldwell, "Reconnaissance in the Bard Sir Valley", In J. R. Caldwell (ed.), Investigations at Tal-i Iblis. Illinois State Museum Preliminary Reports 9 (Springfield), pp. 73-107, 1967.
- [14] Voigt, M., and R. H. Dyson. 1992. The Chronology of Iran, ca. 8000-2000 B.C. in: R. W. Ehrich (ed.), Chronologies in old world archaeology (3rd ed). Chicago: University of Chicago Press, Pp. 122-178.



- آجرهای کشف شده از تل‌آجری تخت‌جمشید. مجله علمی پژوهشی مطالعات باستان‌شناسی، ۱۳۹۳، ۶ (۲)، ص ۱-۱۹.
- [26] M. Emami, J. Volkmar, R. Trettin, "Characterization of Ancient Ceramic Matrices with High Resolution Microscopy Methods", Laser Scanning, Theory and Applications, Prof. Chau-Chang Wang (Ed.), ISBN: 978-953-307-205-0, InTech, 2011.
- [27] M. Emami, J. Volkmar, R. Trettin, "Quantitative characterisation of damage mechanisms in ancient ceramics by quantitative X-ray powder diffraction, polarization microscopy, confocal laser scanning microscopy and non-contact mode atomic force microscopy", Surface Engineering, Vol. 24 (2), pp. 129-137. DOI 10.1179/174329408X298157, 2008.
- [28] C. Ginibre, A. Kronz, G. Wörner, "High-Resolution quantitative imaging of plagioclase composition using accumulated backscattered electron images: new constraints on oscillatory zoning", Contrib Mineral Petrol., Vol. 142, pp. 436-448, 2002.
1975. The Early Periods, American School of Prehistoric Research Bulletin", Vol. 38, Peabody Museum of Archaeology and Ethnology, Cambridge, 1986.
- [22] M. Daghmehchi, C. Rathossi, H. Omrani, M. Emami, M. Rahbar, "Mineralogical and thermal analyses of the Hellenistic ceramics from Laodicea Temple, Iran", Applied Clay Science, Vol. 162, pp. 146-154, 2018.
- [23] M. Emami, R. Trettin, "Phase Generating Processes in Ancient Ceramic Matrices Through Microstructure Investigation with High Resolution Microscopy Methods", Journal of Advanced Microscopy Research, Vol. 5, pp. 181-189, 2010.
- [۲۴] امامی، سیدمحمدامین. آرکئومتری و مینرالوژی فن سفالگری از ۱۶۰۰ تا ۷۰۰ پیش از میلاد در چغازنبیل و هفت تپه. مجموعه مقالات ۸۰ سال باستان‌شناسی ایران (جلد دوم)، به کوشش یوسف حسن‌زاده و سیما میری، تهران: نشر پازینه، ۱۳۹۱، ص ۳۲۸-۳۱۳.
- [۲۵] امامی، سیدمحمدامین. آریانسب، سیمین. احمدی، حسین. عسگری چاوردی، علیرضا و پیر فرانجسکو کالیری. روش باستان‌سنجی به منظور ساختارشناسی



- [۳۳] نیکنامی، کمال‌الدین. روش‌های پیشرفته آماری در تحلیل داده‌های باستان‌شناختی. تهران: سمت. ۱۳۹۰.
- [34] Y. Maniatis, M.S. Tite, "Technological examination of Neolithic-Bronze Age pottery from central and southeast Europe and from the Near East", *Journal of Archaeological Science*, Vol. 8, pp. 59-76, 1981.
- [۳۵] بلت، هاروی. تریسی، رابرت. اوزن، برنت. پترولوژی سنگ‌های رسوبی. ترجمه محمد لنکرانی، حبیب‌الله قاسمی، سید مسعود هماد. مشهد: دانشگاه صنعتی شاهرود. ۱۳۸۹.
- [36] R. B. Heimann, M. Maggetti, "Ancient and Historical Ceramics: Materials, Technology, Art, and Culinary Traditions", Germany, stuttgart: E.Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nagele u. Obermiller), 2014.
- [37] P.S. Quinn, „Ceramic Petrography: The Interpretation of Archaeological Pottery & Related Artefacts in Thin Section", Oxford: Aechaeopress, 2013.
- [38] B. K. Shahraki, B. Mehrabi, K. Gholizadeh, M. Mohammadinasab, "Thermal behavior of calcite as an expansive agent", *Journal of Mining and Metallurgy*, Vol. 47(1), pp. 89-97, 2011.
- [29] J. Riederer, "Thin Section Microscopy Applied to the Study of Archaeological Ceramics", Kluwer Academic Publishers, Printed in the Netherlands, 2004.
- [30] M. Gorres, C. Evangelakakis, H. Kroll, V. Kohl, "The application of mineralogical techniques to the characterization of archaeological ceramic finds", *Applied Mineralogy*, Vol. 2, pp. 985-987; 2000.
- [31] M. A. Cau Ontiveros, M.D. Peter, G. Montana, "Secondary Calcite in Archaeological Ceramics: Evaluation of Alteration and Contamination Processes by Thin Section Study", In Kilikoglou Vassilis; Anno Hein & Yannis Maniatis (eds). *Modern Trends in Scientific Studies on Ancient Ceramics*: 9-18. Oxford: Archaeopress, 2002.
- [32] C. Rathossi, Y. Pontikes, P. Tsoilis-Katagas, "Mineralogical Difference Between Ancient Sherds and Experimental Ceramics: Indices for Firing Conditions and Post-Burial Alteration", *Bulletin of the Geological Society of Greece*, Proceedings of the 12th International Congress Patras, 2010.

سنتر و بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و خاصیت آنتی باکتریال نانو ذرات فریت کلسیم-منیزیم به روش عملیات گرمایی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سیده اعظم هاشمی^۱، مرضیه هدایتی^۱، محمود ناصری^{۱*}، سعیده قیاسوند^۲

^۱ دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر، ^۲ دانشکده علوم پایه، گروه زیست، دانشگاه ملایر

* mahmoud.nasari55@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش خواص نوری، مغناطیسی و ضد باکتریایی نانوساختارهای کلسیم منیزیم مورد بررسی قرار گرفت. این نانو ساختارها در دمای کلسیناسیون ۵۰۰ K با روش ساده‌ای بنام عملیات گرمایی سنتز شد. تأثیر دمای کلسیناسیون بر میزان فاز بلوری، و مورفولوژی (ساختار ریز)، توسط تکنیک‌های مختلف، مانند پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR) مورد بررسی قرار گرفت. گاف انرژی توسط طیف جذب (UV-vis) مورد مطالعه قرار گرفت. خصوصیات مغناطیسی نانو مواد از جمله مغناطش اشباع (MS) و القای مغناطیسی (HC) توسط دستگاه مغناطیس سنج نمونه لرزش (VSM) در دمای اتاق بررسی شد نتایج نشان داد نانوذرات کلسیم-منیزیم رفتار ابرپارامغناطیس دارند. خواص آنتی باکتریایی نمونه‌ها توسط باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس (*S aureus*) و باسیلوس (*Bacilli*) به عنوان باکتری‌های گرم مثبت و اشرشیا ایکالای (*E. coli*) به عنوان یک باکتری گرم منفی با روش کشت چمنی مورد بررسی قرار گرفت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ مهر ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۴ اردیبهشت ۱۳۹۹

کلید واژه:

عملیات گرمایی؛ مغناطش اشباع؛ گاف انرژی؛ خواص آنتی باکتریال.

۱- مقدمه

در بین نانومواد، نانو فریت‌ها دسته مهمی از نانو مواد هستند. فریت‌ها به مواد مغناطیسی فوق‌العاده مفید برای طیف گسترده از برنامه‌های کاربردی مانند سیستم‌های الکترونیکی، سیستم جرقه‌زنی، پرتاتور، ایمپلنت‌های پزشکی، ساعت‌های مچی، هسته سیم پیچ‌ها، حسگرهای مغناطیسی و تجهیزات ضبط، ارتباطات از راه دور، نانوسیال‌های مغناطیسی، جاذب‌های ریزموجی و کاربردهای دیگر در بسامد

بالا تبدیل شده‌اند [۱ و ۲]. فریت، ساختار اسپینلی، دارای فرمول کلی $M_8Fe_{16}O_{32}$ است. یون‌های اکسیژن چارچوب اسپینلی را می‌سازند. در این ساختار یون‌های اکسیژن یک شبکه FCC به وجود می‌آورد و کاتیون‌های M و Fe به صورت بین نشینی در دو زیر شبکه چهاروجهی (جایگاه A) و هشت وجهی (جایگاه B) می‌نشینند. تعداد کل این جایگاه ۹۶ می‌باشد که ۶۴ عدد از آن‌ها جایگاه‌های تتراهدرال (A) هستند که در آن‌ها یک کاتیون به‌وسیله‌ی ۴ یون اکسیژن احاطه شده است. ۳۲ عدد از آن‌ها جایگاه‌های

اکتاهدرا (B) هستند که در آن‌ها یک کاتیون به‌وسیله‌ی ۶ یون اکسیژن احاطه شده است. چنانچه تمام این جایگاه‌ها با کاتیون‌های ۲ یا ۳ ظرفیتی پر شوند، بار مثبت شبکه بیشتر از بار منفی ناشی از آنیون‌های اکسیژن ۲ ظرفیتی خواهد شد و شبکه از لحاظ الکتریکی دچار عدم توازن خواهد شد. بنابراین از جایگاه تتراهدرا تنها ۸ عدد و از جایگاه اکتاهدرا تنها ۱۶ عدد پر می‌شوند تا توازن میان بارهای مثبت و منفی برقرار شده و اصل خنثی بودن بار در شبکه برقرار گردد. در صورتی که جایگاه‌های A با کاتیون‌های دو ظرفیتی و جایگاه‌های B با کاتیون‌های سه ظرفیتی اشغال شوند، فریت ساختار اسپینلی دارد، اگر جایگاه‌های A با کاتیون‌های سه ظرفیتی و جایگاه‌های B با کاتیون‌های دو ظرفیتی اشغال شوند، فریت ساختار اسپینلی وارون دارد. اگر این جایگاه‌ها با مخلوطی از کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی اشغال شوند، فریت اسپینل مخلوط داریم. ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی فریت‌ها به شدت به نحوه توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های چهار و هشت وجهی وابسته است. این توزیع با انتخاب نوع روش ساخت و عملیات حرارتی تغییر می‌کند [۳]. فریت کلسیم-منیزیم فریت مخلوط است و به شدت به پیش ماده و شیوه ساخت وابسته است که این موضوع به‌خوبی در این پژوهش نشان داده شده است. تا کنون مطالعات زیادی بر روی فریت‌های اسپینل حاوی فلزات واسطه مانند آهن، نیکل، کبالت، منگنز و روی انجام شده است. اما پژوهش‌های محدودی در مورد فریت اسپینل حاوی فلزات قلیایی خاکی مانند فریت کلسیم و منیزیم انجام شده است. از آنجایی که بسیاری از

کاتیون‌های فلزی مانند کبالت، نیکل و منگنز بصورت ذاتی دارای سمیت برای محیط زیست هستند. از آن طرف فریت کلسیم و منیزیم می‌تواند در کاربردهای بیولوژیکی نقش موثری را ایفا کند [۴ و ۵]. نانوذرات ابرپارامغناطیس فریت منیزیم به‌دلیل ویژگی‌های منحصر بفرد مغناطیسی و ارتباط فراوان آن با فن‌آوری‌های جدید از جمله تشدید مغناطیسی داروهای حاجب در تصویربرداری مغناطیسی (طول عمر داده‌ها در ذخیره سازی اطلاعات با MRI) چگالی بالا، فن‌آوری سیالات فرومغناطیسی و سردسازی مورد استفاده قرار گرفته است [۶ و ۷]. در چند دهه‌ی اخیر به دلیل اهمیت و کاربرد چشمگیر نانو فریت‌ها، این مواد به روش‌های گوناگون از جمله سل-ژل، سونوشیمی، روش شیمیایی، و مایکروویو [۸]، سنتز شده‌اند. اما استفاده از آن در یک مقیاس بزرگ دشوار است زیرا روش‌های ذکر شده به دلیل پرهزینه بودن، دمای واکنش بالا، زمان واکنش طولانی، فرآورده‌های سمی تولید شده و آسیب‌های جبران ناپذیر به محیط زیست در این پژوهش برای سنتز نانو فریت‌ها از یک روش نوین و ساده کم هزینه و سازگار با محیط زیست بنام روش عملیات گرمایی استفاده شده است این روش علاوه بر مقرون به صرفه بودن توانسته خواص و ویژگی‌های کاربردی متفاوتی در صنعت و پزشکی نسبت به سایر روش‌ها برای نانو فریت ایجاد کند [۹-۱۱].

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

در این پژوهش از آب مقطر به عنوان حلال و از پلی وینیل پیرولیدون (PVP) برای جلوگیری از کلوخه شدن ذرات و



قرار داده شد تا مرحله اول خشک سازی صورت پذیرد. ماده خشک شده در ادامه به مدت ۲۰ دقیقه آسیاب شد تا پودری صاف و یک دست بدست آید. در نهایت پودر حاصل به منظور کلسینه شدن و شکل گیری نانوبلور در دمای ۷۷۳ کلوین برای به مدت نه ساعت در کوره قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نتایج طیفسنجی پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس X مدل Philips و PW1730 و با طول موج $\lambda=1/54$ آنگستروم مورد بررسی قرار گرفت. که اطلاعاتی راجع به آنالیز فازی، تعیین پارامترهای شبکه بلوری، اندازه متوسط دانه های بلوری، وجود ناخالصی در نمونه و... در اختیارمان قرار می دهد. با توجه به تفسیر الگوهای پراش X، نمونه های کلسینه شده در صفحات براگ (۴۰۰)، (۵۱۱)، (۳۱۱)، (۲۲۰)، (۴۴۰) در همه ی نمونه ها دیده می شود. در این صفحات تشکیل ساختار ارتورومبیک برای فریت کلسیم و مکعبی برای همه ی نمونه های فریت کلسیم-منیزیم تأیید شده است. که به ترتیب با الگوی استاندارد (گروه فضایی Pnma, ICDD:00-047-1744; Z=4) و (Orthorhmic, Cubic, گروه فضایی Fd³m, Z=8; ICDD:00-036-039) مطابقت داشتند [۱۰]. فازهای ناخالص α -Fe₂O₃ و MgO در نانوذرات فریت منیزیم، α -Fe₂O₃ و CaFe₃O₅ و CaFe₂O₃ در نانوذرات فریت کلسیم و نانوذرات فریت ترکیبی کلسیم-منیزیم مشهود است. وجود فاز ناخالصی α -Fe₂O₃ در همه ی غلظت ها

عاملی برای پایدارسازی این نانوذرات استفاده شد. نیترات کلسیم Ca(NO₃)₂.6H₂O، نیترات آهن Fe(NO₃)₃.9H₂O و نیترات منیزیم Mg(NO₃)₂.9H₂O با درصد خلوص بالای ۹۹ درصد از شرکت Aldrich Sigma خریداری و مورد استفاده قرار گرفت. ساختار نانوذرات فریت، کلسیم-منیزیم با استفاده از پراش اشعه ایکس با طول موج $\lambda=1/54$ آنگستروم مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ریخت شناسی و اندازه میانگین نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. از طیفسنج تبدیل فوریه (FT-IR) برای تعیین ساختار مولکولی و شناسایی گروه های عاملی و دستگاه مغناطیس سنج نمونه لرزان (VSM) جهت اندازه گیری خواص مغناطیسی، مواد مغناطیسی به کار گرفته شد و از طیفسنج فرابنفش-مرئی (UV-visible) برای تعیین گاف انرژی استفاده شد. با استفاد از روش کشت چمنی خواص آنتی باکتریال این نانو ترکیب بررسی شد.

۲-۲- روش انجام آزمایش

سنتز نانوذرات فریت (Ca_{1-x}Mg_xFe₂O₄) با استفاده از روش عملیات گرمایی در مراحل مختلف: مخلوط کردن پیش ماده ها (mixing)، ژل شدن (gelation)، خشک کردن (drying)، آسیاب کردن (comminute)، کلسینه کردن (calcination) انجام شد در ابتدا یک محلول آبی با حل ۳/۵ گرم PVP در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای ۳۶۳ کلوین روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و سپس نیترات های کلسیم، آهن و منیزیم با مقادیرهای متفاوتی در فاصله اندکی از هم به محلول مورد نظر اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت داخل آون با دمای ۳۷۳ کلوین

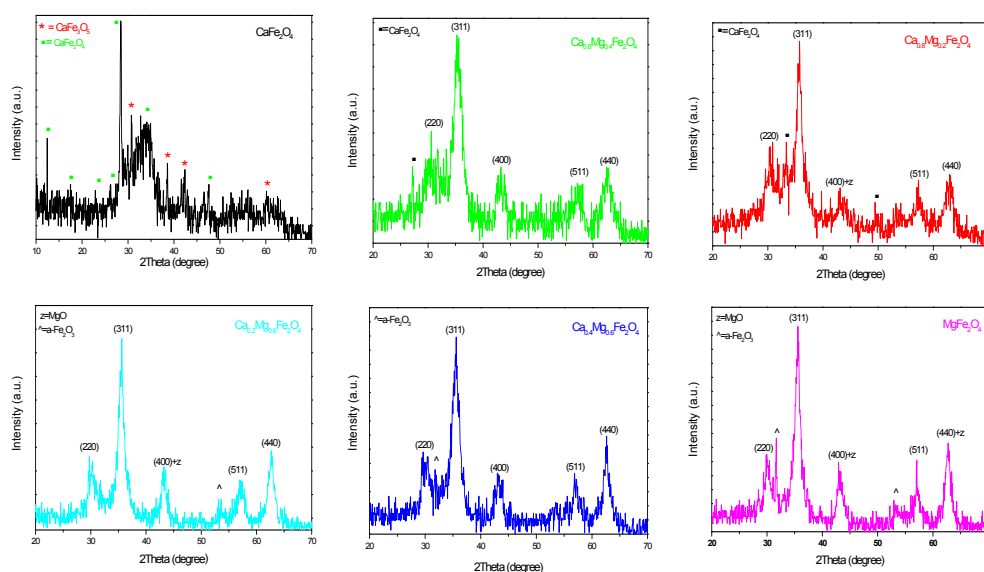
تمامی اشکال به طور خلاصه و برای مقایسه بهتر در شکل (۲) جمع شده است [۱۳ و ۱۴]. با استفاده از پراش پرتو ایکس پارامتر ثابت شبکه (a) برحسب انگستروم با استفاده از رابطه (۱) از $8/84$ تا $8/27$ به دست آمد. در رابطه (۱) فاصله صفحات براگ a پارامتر ثابت شبکه h, k و l اندیس‌های میلر است. اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شر (۲) محاسبه گردید.

$$\alpha = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

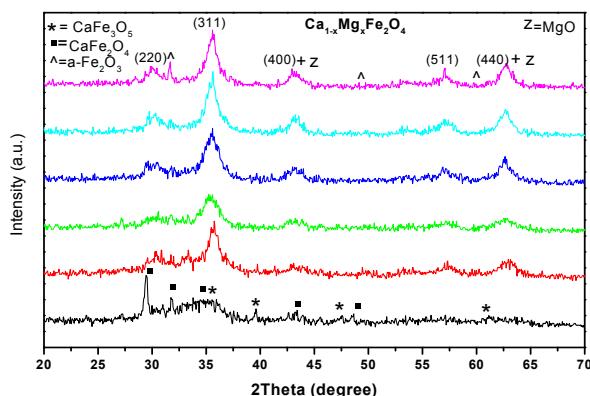
$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

در رابطه (۲) d اندازه دانه کریستالی λ طول موج اشعه ایکس و β پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) برحسب رادیان است و θ زاویه پراش می‌باشد. مقادیر به دست آمده از غلظت‌های مختلف نمونه‌ها در جدول (۱) درج گردیده است.

حاکی از آن است که یون Fe^{+3} از جایگاه B به جایگاه A انتقال داده شده است [۱۲، ۸-۱۴]. همچنین شرایط گرما و افزایش غلظت کاتیون‌ها باعث می‌شود که بعضی از یون‌های Fe^{+3} از جایگاه B به جایگاه A و همچنین تعداد مشابهی از یون‌های Mg^{+2} و Ca^{+2} از جایگاه A به جایگاه B انتقال یابند به این ترتیب یون‌های Fe^{+3} در جایگاه A و یون‌های Mg^{+2} و Ca^{+2} در جایگاه B انباشته می‌شوند که باعث ایجاد یک حالت ترکیبی جدید در آن می‌شود. به این ترتیب برهم کنش گشتاور یون‌ها در جایگاه مختلف A-B بیشتر از A-A و B-B می‌شود همچنین در بعضی از غلظت‌ها، به علت تغییر مقدار اکسیژن موجود در ماده، اکسیدهای ناخالص MO که M شامل پیوند یون‌های Mg^{+2} و Ca^{+2} با اکسیژن (CaO, MgO) است تشکیل می‌شود. با استفاده از این تفسیر می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت Mg و Ca، شدت فاز MO در ساختار شبکه نیز افزایش پیدا می‌کند در شکل (۱) نمودارهای پراش پرتو ایکس در شش غلظت مجزا نشان داده شده است. و نمودار



شکل ۱- نمودار پراش پرتو ایکس در شش غلظت به صورت مجزا



شکل ۲- نمودار پراش پرتو ایکس نانو ذرات ترکیبی $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ به صورت تجمیع

جدول ۱- نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس برای $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

نمونه	$a(\text{\AA})$	Cristal Size(nm)
$x=0$	۸/۸۴	۵۹/۲
$x=0/۲$	۸/۶۵	۴۹/۵
$x=0/۴$	۸/۵۴	۵۱/۱
$x=0/۶$	۸/۴۸	۶۴/۶
$x=0/۸$	۸/۳۸	۷۳/۶
$x=۱$	۸/۲۷	۴۱/۶

جذبی 3438cm^{-1} ، 1636cm^{-1} و 1457cm^{-1} به ترتیب مربوط به مدهای ارتعاشی O-H، C=O، H-O-H و در نهایت قلهی وارون جذبی 1457cm^{-1} را می توان به پیوند H-C نسبت داد [۱۵]. حضور قله وارون جذبی $1500-1000\text{cm}^{-1}$ در نمونه ها نشان از وجود C-O در ترکیبات دارد. قله وارون جذبی موجود در 1400cm^{-1} تا 1500cm^{-1} و $3438-3771\text{cm}^{-1}$ مربوط به پیوند H-O-H، O-H بوده [۸]. و قله وارون جذبی 852cm^{-1} مربوط به پیوندهای Ca-Fe می باشد [۱۶]. قله های وارون جذبی $1600-1700\text{cm}^{-1}$ مربوط به مد ارتعاشی C=O و قله وارون جذبی 2925cm^{-1} تا 3438cm^{-1} و قله وارون جذبی

۳-۲- بررسی نتایج طیف سنج

مادون قرمز (FT-IR)

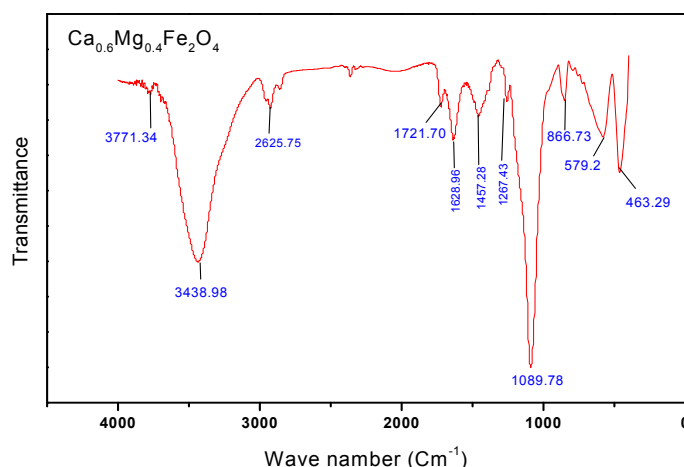
برای شناسایی گروه های عاملی موجود در نانو ساختارهای تهیه شده، نانوذرات فریت کلسیم- منیزیم، با طیف سنج مادون قرمز در محدوده ی عدد موجی 400cm^{-1} تا 4000cm^{-1} مورد مطالعه قرار گرفت. شکل (۳) طیف مادون قرمز (FT-IR) این نانو ذرات، به منظور شناسایی گروه های عاملی و مدهای ارتعاشی در محدوده ی عدد موجی 400cm^{-1} تا 4000cm^{-1} را نشان می دهد. قله وارون جذبی در $1089/75\text{cm}^{-1}$ مربوط به C-O-C و همچنین قله وارون

بررسی‌ها نشان داد که با افزایش غلظت منیزیم، مغناطش اشباع و پسماند در برخی غلظت‌ها افزایش و در برخی غلظت‌ها کاهش یافته است که این افزایش و کاهش، می‌تواند ناشی از توزیع مجدد کاتیون‌ها در جایگاه‌های A و B باشد. این توزیع مجدد کاتیون‌ها می‌تواند ناشی از روش عملیات گرمایی و نوع سنتز مواد باشد [۱۸-۲۰]. شرایط گرمایی باعث می‌شود که بعضی از یون‌های Fe^{+3} از جایگاه B به جایگاه A و همچنین تعداد مشابه‌ای از یون‌های Mg^{+2} و Ca^{+2} از جایگاه A به جایگاه B انتقال یابند. به این ترتیب یون‌های Fe^{+3} در جایگاه A و یون‌های Mg^{+2} و Ca^{+2} در جایگاه B انباشته می‌شوند که باعث ایجاد یک حالت ترکیبی جدید در آن می‌شود. به این ترتیب برهم‌کنش گشتاور یون‌ها ناشی از A با B بیشتر از A با A و B با B می‌باشد و این می‌تواند باعث افزایش مغناطش اشباع در این نانو ذرات شود [۲۱، ۲۲، ۸]. بررسی‌ها نشان داد که مقادیر مغناطش اشباع Ms با افزایش اندازه نانو ذرات، در برخی غلظت‌ها افزایش یافته است. به نظر می‌رسد که سطح خارجی این نانو ذرات از گشتاورهای بی‌نظمی تشکیل شده که مانع از هم‌جهت شدن گشتاورهای

1256cm^{-1} مربوط به پیوند C-H می‌باشد. در تمامی این ساختارها دو جذب اصلی در محدوده $400-600\text{cm}^{-1}$ وجود دارد که به مدهای ارتعاشی (ν_1 و ν_2) یعنی پیوند کاتیون با اکسیژن در جایگاه تتراهدرال و اکتاهددرال $M_{Octa} \leftrightarrow O$ ، $M_{Tetra} \leftrightarrow O$ مربوط می‌شود. اختلاف این دو مد ارتعاشی مربوط به ارتعاشات فلز اکسیژن بوده و اختلاف موجود میان مقادیر ν_1 و ν_2 ناشی از کوتاه‌تر بودن طول پیوند یون فلز با اکسیژن در جایگاه اکتاهددرال نسبت به طول پیوند یون فلز با اکسیژن در جایگاه تتراهدرال می‌باشد. شکل (۳) نمودار FT-IR را برای یک نمونه با غلظت ۰/۴ را نشان می‌دهد [۱۷].

۳-۳- بررسی خواص مغناطیسی

در این بخش خواص مغناطیسی نانوذرات با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه لرزان (VSM) مورد بررسی قرار گرفته است. حلقه‌های پسماند نانوذرات مغناطیسی شش نمونه در دمای ۷۷۳ کلوین در شکل‌های ۴ و ۵ به صورت مجزا و در یک صفحه نشان داده شده‌اند. نتایج حاصل از نمودار نشان می‌دهد که همه‌ی نمونه‌های نانوذرات فریت کلسیم-منیزیم کلسینه شده، رفتار سوپر پارامغناطیس را از خود نشان دادند.



شکل ۳- طیف FT-IR نمونه $(Ca_{0.6}Mg_{0.4}Fe_2O_4)$

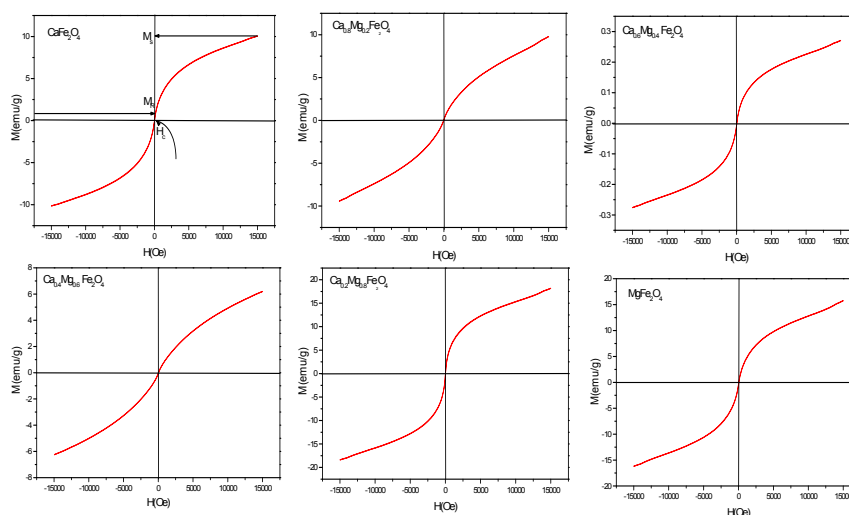


نتایج حاصل از آن، اندازه‌گیری میانگین نانوذرات بعد از کلسینه شدن را برای نمونه‌ای با $x=0.4$ ($64/53$) نانومتر تخمین زد. که توافق خوبی با نتایج حاصل از XRD و محاسبه حاصل از رابطه شرر دارد. این ذرات دارای ساختار مکعبی بوده و نوع اسپینل آن یک اسپینل ترکیبی است. با توجه به تصاویر، تجمع ذرات در برخی از نواحی می‌تواند به دلیل مغناطش بالای نمونه‌ها و برهمکنش‌های دوقطبی مغناطیسی ذرات پخت داده شده باشد [22-24]. عامل دیگری که می‌تواند در حجم ذرات در روش عملیات گرمایی نقش داشته باشد این است که با بالا رفتن دما ذرات کوچک‌تر در یکدیگر ذوب شده و تبدیل به ذرات بزرگ‌تری می‌شود. علاوه بر همه‌ی این موارد عامل دیگری که می‌تواند در تجمع ذرات در یک نقطه مؤثر باشد نامتقارن بودن فضای داخل کوره‌ی الکتریکی است، چون دما به‌طور یکنواخت به تمام نقاط ماده مورد نظر نمی‌رسد [23]. شکل (۶) تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی مربوط به نانوذرات کلسیم-منیزیم می‌باشد.

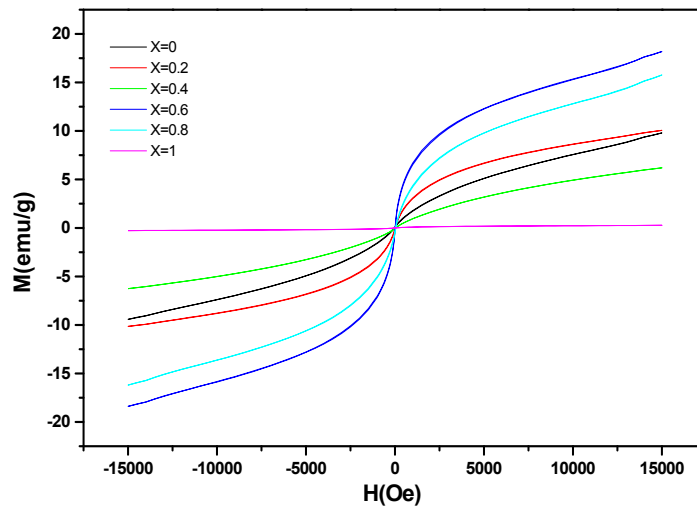
داخلی این نانو ذرات با جهت میدان اعمالی می‌شود. در نتیجه مغناطش اشباع برای ذراتی با اندازه‌ی بزرگ‌تر، در برخی غلظت‌ها افزایش و در برخی غلظت‌ها کاهش می‌یابد. کوچک‌ترین مغناطش اشباع نانو ذرات فریت کلسیم-منیزیم در $x=0.4$ ($0.138 \text{ A.m}^2/\text{kg}$) بود و بزرگ‌ترین مغناطش اشباع در $x=0.6$ ($18.268 \text{ A.m}^2/\text{kg}$) است تمامی مقادیر اندازه‌گیری شده از آزمایش VSM در جدول (۲) درج شده است.

۳-۴- بررسی ریخت‌شناسی و اندازه نانوذرات

شکل (۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) برای نانوذرات فریت کلسیم-منیزیم را نشان می‌دهد تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به نمونه‌ایی با $x=0.4$ می‌باشد. با توجه به تصاویر، نانوذرات کاملاً ابعاد نانومتر را دارا بوده و به‌صورت مجزا از یکدیگر با توزیع و اندازه یکنواختی تشکیل شده‌اند، که اندازه میانگین این ذرات به‌وسیله، نرم‌افزار (Digimizer) مورد بررسی قرار گرفته و محاسبه شد. که



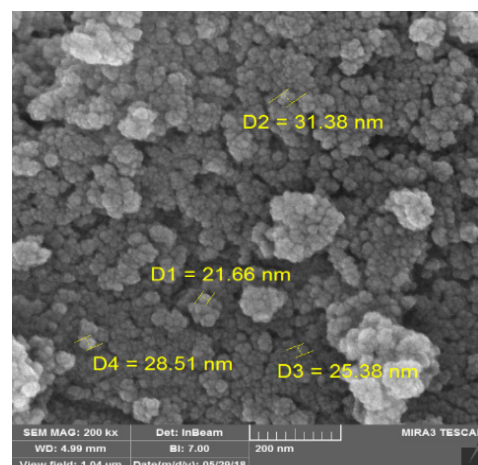
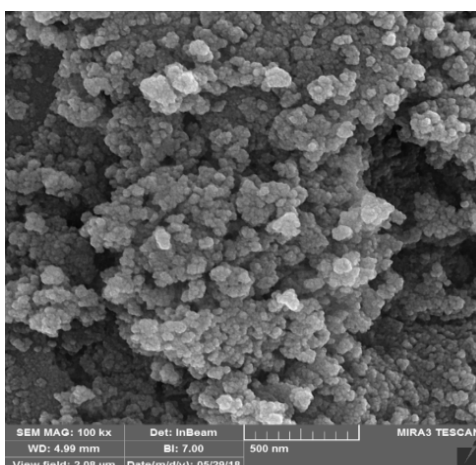
شکل ۴- نمودار حلقه پسماند نانوذرات $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ به صورت مجزا



شکل ۵- نمودار حلقه پسماند نانوذرات $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ به صورت تجمیع

جدول ۲- پارامترهای مغناطیسی و گاف انرژی نانو ترکیب $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

E_g	$R = M_r / M_s$	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	نمونه
۲/۰۱۸	۰/۰۸۱	۰/۸۲۵	۲۹/۸۶	۱۰/۱۸	$x=0$
۲/۰۲۴	۰/۰۳۹	۰/۳۸۸	۸/۵۳	۹/۸۳۱	$x=0/2$
۲/۰۱۶	۰/۱۷۴	۰/۰۴۷	۲۶/۰۲	۰/۲۷۰	$x=0/4$
۲/۰۱۳	۰/۰۵۵	۰/۳۴۵	۵۹/۷۲	۶/۲۴۶	$x=0/6$
۲/۰۰۲	۰/۱۷۲	۳/۱۵	۲۰/۰۵	۱۸/۲۱۱	$x=0/8$
۱/۹۸۳	۰/۱۰۵	۱/۶۶۴	۵۹/۷۲	۱۵/۷۶۶	$x=1$



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به نانو ذرات $\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$



۳-۵- بررسی خواص اپتیکی

یکی از مهم‌ترین ویژگی مواد، گاف نوری انرژی است که گزینه مناسبی برای کاربردهای اپتوالکترونیکی می‌باشند. مقادیر انرژی متناسب با گاف انرژی (E_g) نوار ظرفیت و رسانش با استفاده از رابطه‌ی زیر که به رابطه تاک مشهور است به دست می‌آید [۲۴].

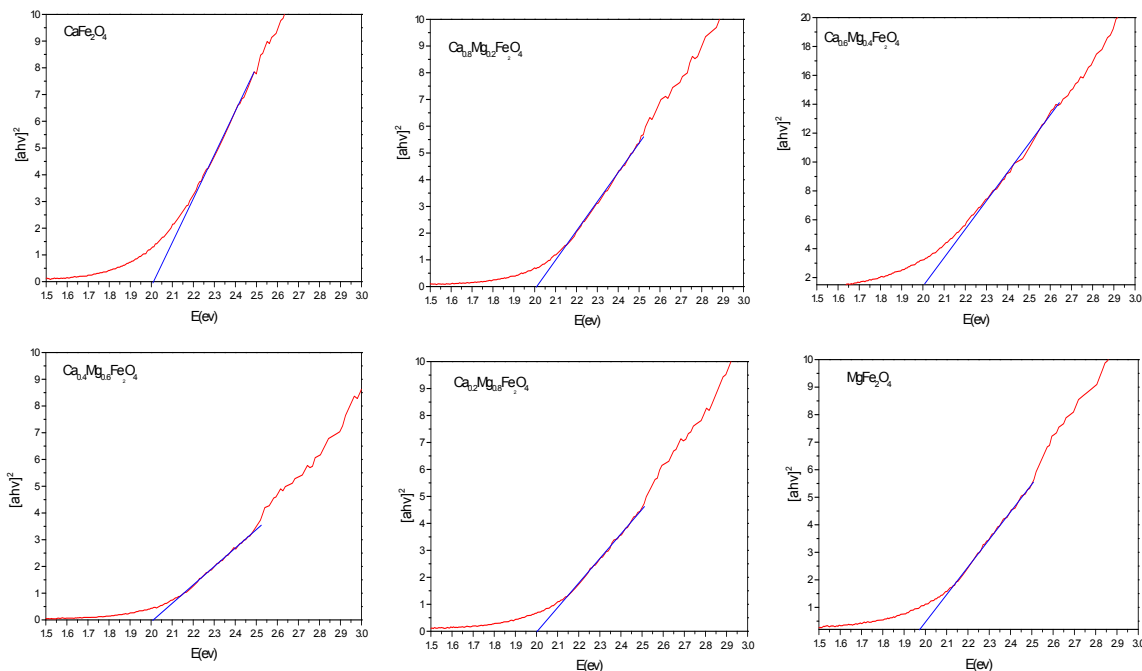
$$\alpha_{hv} = \alpha_0 (E - E_g)^n \quad (3)$$

در رابطه بالا، α_0 یک مقدار ثابت بوده که شعاع بور نام دارد. $E=hv$ انرژی فوتون ورودی و α نیز ضریب خطی جذب است. توان (n) پارامتری است که وابسته به نوع انتقال بین نوارها است بدین ترتیب که: $n=1/2$ و $n=3/2$ برای گذارهای مجاز و ممنوع مستقیم بین نوارها در نظر گرفته می‌شود. $n=2$ و $n=3$ به ترتیب برای گذارهای بین نواری غیرمستقیم مجاز و ممنوع در نظر گرفته می‌شود [۲۵]. شکل (۷) نمودار $[\alpha hv]^2$ برحسب گاف انرژی برای غلظت‌های متفاوت نانوذرات فریت کلسیم-منیزیم را نشان می‌دهد.

با استفاده از رابطه (۳) مقادیر گاف انرژی به دست می‌آید نتایج حاصل حاکی از آن است که با افزایش غلظت منیزیم در نانو ترکیب کلسیم-منیزیم گاف انرژی کاهش یافته است. این مقادیر در جدول (۲) نشان داده شده است. یکی از دلایل کاهش گاف انرژی، این است که با افزایش غلظت منیزیم اندازه ذرات افزایش پیدا کرده است که نتایج حاصل از رابطه شرر ادعای ما را ثابت می‌کند. با افزایش اندازه ذرات فضای بین‌اتمی و ارتعاشات شبکه افزایش پیدا کرده و سبب می‌شود که فاصله بین‌اتمی و پتانسیل الکترون‌ها در ماده کاهش یابد، در نتیجه گاف انرژی کاهش می‌یابد.

۳-۶- روش بررسی خواص آنتی باکتریال

پس از استریل کردن محیط کار با شعله، با استفاده از سوپ یا فالکون از سه محیط کشت مایعی که قبلاً در هر یک از آن‌ها یکی از سه باکتری گرم منفی و گرم مثبت (*E. coli*, *Stahylococcus*, و *Bacil*) کشت داده شده بود، نمونه برداشته شد و به سه لوله آزمایش حاوی محیط کشت مایع باکتری اضافه شد و پس از نامگذاری، این سه لوله آن‌ها به مدت ۱۸ ساعت درون انکوباتور قرار داده شد تا فرصت لازم را برای تکثیر داشته باشند. پس از ۱۸ ساعت نمونه‌ها از انکوباتور خارج و مشاهده شد که محیط شفاف کشت کدر شده است که نشان دهنده رشد باکتری می‌باشد مجدداً در مجاورت شعله درب محیط کشت برداشته شد سوپ را در محلول باکتری فرو برده و پس از اطمینان از آغشته شدن آن به روش کشت چمنی روی محیط کشت جامد نوترینت آگار باکتری‌ها کشت داده شدند برای هر باکتری به طور مجزا محیط کشت جامد آماده شد. سپس اثر آنتی‌باکتریال ترکیبات نانو ذرات کلسیم منیزیم را روی سه باکتری بررسی شد با آغشته کردن کاغذهای صافی پانچ شده با مخلوط نانو ترکیبات کلسیم-منیزیم و آب اتوکلاو شده دیسک آنتی بیوتیکی تهیه شد. از هر ترکیب سه دیسک تهیه شد و هر کدام روی سه باکتری با فاصله ۲ سانتی‌متر از دیواره پلیت به حالت عقربه ساعت قرار داده شد. پس از مدت زمان معین مشاهده شد که با افزایش غلظت کلسیم در این نانوترکیب قطر عدم هاله رشد باکتری افزایش یافته است. مشاهدات در جدول (۳) گزارش شده است.



شکل ۷- نمودار مربوط به گاف انرژی نانوذرات فریت $Ca_{1-x}Mg_xFe_2O_4$

جدول ۳- نتایج بررسی خواص آنتی باکتریال نانو ترکیب کلسیم منیزیم

Bacil		Stahylococcus		E.coli		نام نانو ترکیب
قطر هاله (mm)	جوابدهی	قطر هاله (mm)	جوابدهی	قطر هاله (mm)	جوابدهی	
ناچیز	+	۰	-	۰	-	MgFe ₂ O ₄
۱۴	+	۱۱	+	۱۳	+	Ca _{0.8} Mg _{0.2} Fe ₂ O ₄
۱۰	+	۱۰	+	۱۱	+	Ca _{0.6} Mg _{0.4} Fe ₂ O ₄
۱۶ باکلنی	+	۳۴	+	۱۸	+	دیسک کنترل سفالکسین

[۲۶-۲۸]. نانوتکنولوژی با ذراتی با ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر سر و کار دارد. نانوذرات انواع مختلفی دارند که در این میان نانوذرات فلزی با اثرات ضد میکروبی گسترده، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. از میان نانوذرات فلزی نیز نانوذرات فلزات قلیایی و ویژگی‌های ضد میکروبی گسترده دارند به دلیل میل ترکیبی پایین با سایر عناصر، مقاومت بالا در برابر اکسید شدن و ویژگی‌های نوری و...

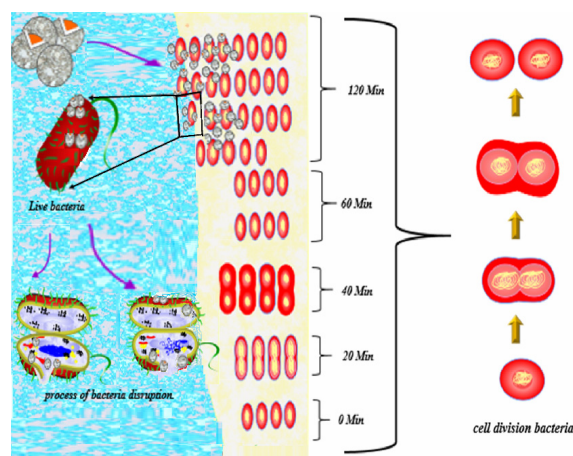
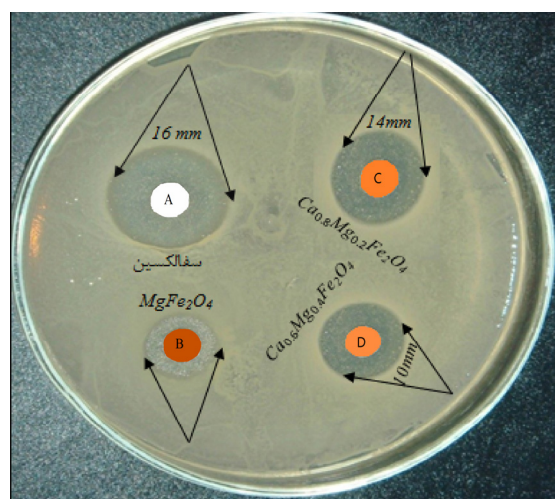
۳-۶-۱- نتایج به دست آمده از اثرات بررسی خواص آنتی باکتریال

از آن جایی که در عصر حاضر مقاومت باکتری‌های مختلف به آنتی بیوتیک‌ها در حال افزایش است، بسیاری از پژوهشگران در پی یافتن روشی هستند که میزان آنتی بیوتیک مصرفی را کاهش داده و همزمان اثر بهتر و موثرتری در روند حذف سلول‌های باکتریایی داشته باشد



نمایند. پس از ورود نانوذره به درون سلول باکتری، به ملکول‌های DNA و RNA متصل شده و از نسخه برداری و همانندسازی جلوگیری می‌کنند و یا با اتصال به زیر واحدهای ریبوزوم و مولکول‌های tRNA عمل ترجمه و پروتئین سازی را متوقف می‌نمایند [۳۰]. در نتیجه تمامی این اتفاقات، سلول‌های باکتریایی دیگر نمی‌توانند تقسیم شوند و جمعیت باکتریایی رفته رفته کاهش می‌یابد [۳۱]. نتایج حاصل این ادعا را تایید می‌کند. در شکل ۸ تصویر شماتیک این فرآیند برای باکتری Bacil نشان داده شده است.

کاربردهای بسیاری را در زمینه‌های دارویی و پزشکی به خود اختصاص داده‌اند. اندازه کوچک این ذرات و نسبت سطح به حجم بالا سبب می‌شود به سلول هدف خود بهتر متصل شوند از این رو خاصیت ضدباکتریایی قابل توجهی را از خود بروز می‌دهند [۲۷، ۲۸]. این ذرات می‌توانند با نیروی الکترواستاتیک به سطح باکتری هدف متصل شده [۲۵] و با تخریب دیواره سلولی سبب نشت محتوای درون سلولی باکتری به بیرون شوند و با تخریب شیب پروتونی از سنتز ATP ممانعت می‌کنند همچنین با اتصال به آنزیم‌های زنجیره تنفسی و آنزیم‌های سطح سلول، آن‌ها را غیرفعال



شکل ۸- تصویر شماتیک نحوه اثر گذاری نانو ذرات بر روی باکتری

۴- نتیجه گیری

مقرون به صرفه از نظر اقتصادی بوده و کنترل شرایط تولید، اندازه آن‌ها در ابعاد کوچک‌تر مخصوصاً کنترل شکل نانو ذرات سنتز شده بسیار دقیق و ارزان‌تر از سایر روش‌های معمول می‌باشد. ثانیاً نانو ترکیب ساخته شده در این روش، دارای بلورک‌های کروی شکل بوده و با عنایت به چگونگی اثر واکنش آن‌ها با مکانسیم‌های که توضیح داده شد، هنگام بکار بردن آن‌ها به عنوان یک ماده آنتی باکتریال با افزایش غلظت کلسیم موجب تقویت قدرت آنتی باکتریال آن می‌گردد. لازم به ذکر است این هم افزایی مثبت میان سایر نانو ترکیبات با باکترهای مختلف نیز می‌تواند مورد ارزیابی قرار گیرد.

مراجع

- [1] E. C. Snelling., "Soft Ferrites: Properties and Applications", second ed., Butterworth Publishing, London 1989.
- [2] B. Reddy., R. Sivasankar, T. Sivakumar, M. V. S. Moholkar, "Physical facets of ultrasonic cavitation synthesis of zinc ferrite particles", *Ultrasonics Sonochemistry* 17, pp. 416-426, 2010.
- [3] M. Naseri., E. Naderi, & A. R. Sadrolhosseini, "Effect of phase transformation on physical and biological properties of PVA/CaFe₂O₄ nanocomposite. *Fibers and Polymers*", vol.17, PP(10), 1667-1674, 2016.

در این پژوهش تولید نانوذرات فریت کلسیم-منیزیم به روش عملیات گرمایی صورت گرفت. در این تحقیق تأثیر عوامل مختلفی از جمله افزایش غلظت کلسیم بر فریت منیزیم برای بررسی‌های ریخت‌شناسی، خواص مغناطیسی، اپتیکی و آنتی‌باکتریال بررسی گردید. مشخص شد در سنتز نانوذرات فریت کلسیم-منیزیم تغییر جایگاه کاتیون‌ها در خواص مغناطیسی و شکل این نانوذرات اهمیت شایانی دارد. برای شناسایی و تعیین خواص نانوذرات تولید شده از آنالیزهای FT-IR, FESEM, XRD, UV-visible, VSM استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس اطلاعاتی راجع به فازهای بلوری، اندازه‌ی بلورک‌ها، نوع شبکه بلوری ماده، و... در اختیارمان قرار داد. تصویر میکروسکوپ الکترونی تشکیل نانوذرات با میانگین کمتر از ۷۰ نانو متر را تایید کرد. در نهایت با بررسی نانوذرات توسط مغناطیسی سنج نمونه لرزان مشخص شد که مقادیر مغناطش اشباع Ms با افزایش اندازه نانوذرات، در برخی غلظت‌ها افزایش یافته است. همچنین با افزایش غلظت منیزیم در این نانو ترکیب و با بررسی طیف سنجی فرابنفش-مرئی گاف انرژی کاهش یافته است. با استفاده از روش کشت چمنی اثرات آنتی باکتریال این نانو ترکیب بررسی شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت کلسیم در نانو ترکیب میزان کشندگی باکتری‌ها افزایش یافته است. مهمترین هدف در این پژوهش دستیابی به نانو ترکیبی با فعالیت مغناطیسی و بیولوژیکی مناسب بود که با اثر ضد باکتریایی ارزیابی گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که نانو ترکیب کلسیم-منیزیم تهیه شده با یک روش نوین، اولاً بسیار ایمن و



- گرمایی"، (۱۳۹۵) نانومقیاس، شماره یک بهار ۱۳۹۵.
- [9] M. G Naseri., E. B., Saion, , H. A Ahangar. M., Hashim, , & Shaari, A. H. (2011). Simple preparation and characterization of nickel ferrite nanocrystals by a thermal treatment method. Powder Technology, 212(1), 80-88.
- [10] L Gharibshahi, E. Saion, E., Gharibshahi, A. H, Shaari., & K. A, Matori (2017). Structural and optical properties of Ag nanoparticles synthesized by thermal treatment method. Materials, 10(4), 402.
- [11] M. G Naseri, E. B., Saion, M., Hashim, A. H, Shaari., H. A. & Ahangar, Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method. Solid State Communications, (2011). 151(14-15), 1031-1035.
- [12] W. Shi, Q. Li, S. An, T. Zhang, & L. Zhang, "Magnetic nanosized calcium ferrite particles for efficient degradation of crystal violet using a microwave-induced catalytic method" insight into the degradation pathway. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 91, pp, 2- 367-374. 2016.
- [4] Kheradmand., O. Vahidi, and S. M. Masoudpanah, "Magnetic, hyperthermic and structural properties of zn substituted CaFe_2O_4 powders," Applied Physics A, vol. 124, pp. 255, 2018.
- [5] L. Khanna., N. K. Verma, "Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity study of calcium ferrite nanoparticles," Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 16, pp. 1842-1848, 2013.
- [6] N. Mongia., A. K. Srivastava, D. Bansal, "Effect of pH on Magnetic and Structural Properties of Low Temperature Synthesized MgFe_2O_4 Nanoparticles"; International Conference on Advancad Nanomaterial and nanotechnology(ICANN- 2009), Conference Proceedings vol. 1276, pp. 394, 2010.
- [7] M. G, Naseri., M. H. Majles Ara, B.E. Saion, A. H. Shaari, "Superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles fabricated by a simple, thermal-treatment method"; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 350, pp.141 – 147, 2014.
- [۸] ن، محمود، ن، احسان، س، الیاس، "مطالعه خواص نانو ذرات فریت سنتز شده به روش عملیات

- (2015). 392, 107-113.
- [18] M. G., Naseri, & R.Ghasemi, "Structure and physical properties of Fe₆O₈/ba/Fe₆O₁₁ nanostructure". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 406, 200-206. 2016.
- [19] M. G., Naseri, M. K. Halimah, A. Dehzangi, A. Kamalianfar, E. B. Saion, & B. Y. Majlis, "A comprehensive overview on the structure and comparison of magnetic properties of nanocrystalline synthesized by a thermal treatment method". Journal of Physics and Chemistry of Solids, 75(3), 315-327. 2014.
- [20] M. G., Naseri, E. B. Saion, H. A. Ahangar, M. Hashim, & A. H. Shaari, "Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method". Journal of Magnetism and magnetic Materials, 323(13), 1745-1749. 2011.
- [21] Y., Ichiyanagi, M. Kubota, S.Moritake, Y.Kanazawa, T.Yamada, & T. Uehashi, "Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310(2), 2378-2380., 2007.
- [13] Y., Ichiyanagi, M. Kubota, S. Moritake, Y. Kanazawa, T. Yamada, & T.Uehashi, "Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310, pp. 2-2378-2380. 2007.
- [14] Y Ichiyanagi, M., Kubota, S, Moritake., Y. Kanazawa, T. Yamada, & Uehashi, T. (2007). Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310(2), 2378-2380.
- [15] A., Samariya, S. N. Dolia, A. S. Prasad, P. K. Sharma, S. P. Pareek, M. S. Dhawan, & S.Kumar, Size dependent structural and magnetic behaviour of CaFe₂O₄. Current Applied Physics, 13, pp. 5-830-835. 2013.
- [16] L., Khanna, & N. K. Verma, "PEG/CaFe₂O₄ nanocomposite Structural, morphological, magnetic and thermal analyses Physica B" Condensed Matter, 427, 68-752013.
- [17] M. G Naseri, Optical and magnetic properties of monophasic cadmium ferrite (CdFe₂O₄) nanostructure prepared by thermal treatment method. Journal of magnetism and magnetic materials,



- [26] D. Bhattacharya., B. Saha, A. Mukherjee, C. R. Santra, & P. Karmakar “Gold nanoparticles conjugated antibiotics: stability and functional evaluation”. *Nanosci. Nanotechnol*, 2 pp. (2). 2012.
- [27] V. D., Badwaik, L. M.Vangala, D. S.Pender, C. B Willis, Z. P.Aguilar, M. S Gonzalez, & Dakshinamurthy, “Size-dependent antimicrobial properties of sugarencapsulated gold nanoparticles synthesized by a green method”. *Nanoscale research letters*, 7,pp.(1), 1-11. 2012.
- [28] J.,Díaz-Visurraga, C. Gutiérrez, C. Von Plessing, & A. García, “Metal nanostructures as antibacterial agents. Science And Technology Against Microbial Pathogens” *Research, Development and Evaluation. Badajoz Formatex*, 210-218, 2011.
- [29] Y., Zhou, Y. Kong, S.Kundu, J. D.Cirillo, & H. Liang, “Antibacterial activities of gold and silver nanoparticles against *Escherichia coli* and *Bacillus Calmette-Guérin*”. *Journal of nanobiotechnology*, 10, pp. (19), 1-9. 2012.
- [22] M. G., Naseri, M. H. M. Ara, E. B.Saion, & A. H.Shaari, “Superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles fabricated by a simple, thermal-treatment method” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 350, 141-147. (2014).
- [23] H. M. Hashemi “The effect of increasing zinc concentration on the structural and magnetic properties of Zinc- Iron ferrite nanoparticles “ Requirements for The Degree of Master of Science (M.Sc.) Malayer, Iran, 1397.
- [24] M. G., Naseri, H. M. Kamari, A. Dehzangi, A. Kamalianfar, & E. B. Saion, “Fabrication of a novel chromium-iron oxide ($\text{Cr}_2\text{Fe}_6\text{O}_{12}$) nanoparticles by thermal treatment method”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 389, 113-119. 2015.
- [25] M. G., Naseri, E. B. Saion, H. A.Ahangar, & A. H. Shaari, Fabrication, characterization, and magnetic properties of copper ferrite nanoparticles prepared by a simple, thermal-treatment method. *Materials Research Bulletin*, 48(4), 1439-1446. 2013.

- [30] V. A Black., & G. Njewel, Search for the next “silver bullet”: a review of literature. Journal of the Arkansas Academy of Science, 64, 50. 2010.
- [31] C., Marambio-Jones, & E. M. Hoek. “A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment” Journal of Nanoparticle Research, 12(5), 1531-1551. 2010.

مقایسه تأثیر اکسید کروم و اکسید منگنز بر خواص مکانیکی و ریز ساختار کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکینا

نوع مقاله: علمی پژوهشی

امید اکبری، هودسا مجیدیان*، لیلا نیکزاد، اسمعیل صلاحی

البرز، کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

* h-majidian@merc.ac.ir

چکیده:

کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکینا با استفاده از روش سینتر واکنشی میان پودرهای آلومینا و زیرکینا تهیه و تأثیر دو افزودنی اکسید کروم و اکسید منگنز بر خواص آنها بررسی شد. مقدار ۲ و ۴ درصد وزنی از هر اکسید به ترکیب مواد اولیه افزوده و پس از پرس، نمونه‌ها در دمای ۱۶۳۰ درجه سینتر شدند. نتایج نشان داد که اکسید کروم موجب کاهش چگالش، استحکام و سختی نمونه‌ها شده در حالی که اکسید منگنز موجب افزایش چگالش، استحکام و سختی می‌شود. همچنین ریزساختار کامپوزیت تهیه شده با اکسید کروم یکنواخت و همگن‌تر شده و اندازه دانه‌ها نسبتاً ریزتر شد؛ در حالی که برخلاف خواص مکانیکی بهبود یافته با اکسید منگنز، این افزودنی موجب رشد دانه‌های زمینه کامپوزیت شد. فاز مرز دانه‌ای تشکیل شده در نمونه دارای اکسید منگنز نیز مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر اکسید کروم و منگنز بر ترکیب فازهای نهایی کامپوزیت یعنی تشکیل مولایت و زیرکینای تتراگونال متفاوت از یکدیگر بود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۳ مرداد ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۳ خرداد ۱۳۹۹

کلید واژه:

کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکینا؛ اکسید کروم؛ اکسید منگنز؛ مرز دانه.

۱- مقدمه

آلومینا به عنوان یکی از سرامیک‌های متداول و در دسترس، در بسیاری از صنایع مورد استفاده می‌باشد. کاربرد چشمگیر آلومینا در صنایع گوناگون به دیرگدازی، سختی، استحکام و قیمت مناسب آن نسبت داده می‌شود. با این حال تردی و چقرمگی شکست پایین آلومینا نسبت به دیگر کامپوزیت‌ها و عدم مقاومت به شوک حرارتی آن مشکلاتی را به وجود می‌آورد؛ به‌ویژه در صنایعی که به استحکام دما بالا نیاز

است، کاربرد آلومینا بسیار محدود می‌شود [۱، ۲]. از این رو پژوهشگران تلاش کرده‌اند تا با افزودن مواد مختلف و تهیه کامپوزیت‌های آلومینایی، ویژگی‌های آن را بهبود دهند. تحقیقات بسیار زیادی در این زمینه انجام شده است. با نگاهی به روند پیشرفت کامپوزیت‌های سرامیکی بر پایه آلومینا می‌توان دریافت که استفاده از مواد مختلفی چون زیرکینا، مولایت، کاربیدسیلیسیوم و غیره توانسته است ویژگی‌های مفیدی را مانند استحکام شکست، چقرمگی، مقاومت به خوردگی، مقاومت سایشی و غیره را بهبود



هزینه تولید این کامپوزیت است [۹]. مواد اولیه آلومینا و زیرکن انتخاب شد تا از روش سینتر واکنشی جهت تهیه کامپوزیت استفاده شود. زیرکن تا حدودی نسبت به زیرکنیا، در دسترس تر و ارزان قیمت تر است و پس از تجزیه در دمای حدود ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد، به زیرکنیا و سیلیس تبدیل می شود. سیلیس با آلومینای موجود در سیستم واکنش کرده و مولایت را تشکیل می دهد. در صورتی که نسبت میان آلومینا و زیرکن، استوکیومتری انتخاب شود، تمام آلومینا مصرف شده و کامپوزیت مولایت-زیرکنیا برجای می ماند [۱۰].

هدف از انجام این مطالعه بررسی تأثیر دو افزودنی اکسید کروم و اکسید منگنز بر ویژگی های نهایی کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکنیا است. در مورد تأثیر افزودنی های مختلف مانند منیزیا، سریا، ایتریا و غیره در سیستم مولایت-زیرکنیا بسیار مطالعه شده و نشان داده شده است که برخی از افزودنی ها می توانند موجب کاهش دمای سینتر، افزایش تشکیل مولایت و در نتیجه کاهش ضریب انبساط حرارتی کامپوزیت، بهبود سینتر و ... شوند [۱۱-۱۳]. گرچه مطالعاتی در مورد خواص سایشی، مقاومت به شوک حرارتی، مقاومت به خوردگی و روش های مختلف سینتر این کامپوزیت ها دیده می شود ولی مطالعات و بررسی تأثیر افزودنی ها بیشتر در ترکیب استوکیومتری مولایت-زیرکنیا محدود شده است؛ در حالی که در ترکیب کامپوزیت مورد نظر این مطالعه، فاز غالب آلومینا و به همراه ذرات مولایت و زیرکنیا است که کاربرد و ترکیب این دو کامپوزیت، متفاوت است. در خصوص ترکیب انتخاب شده ی فعلی، مقالات بسیار کمی دیده می شود. پژوهشگران نشان دادند که

بخشد؛ به طوری که همچنان پژوهشگران به دنبال طراحی های گوناگون و استفاده از مواد سرامیکی مختلف می باشند [۳، ۴]. در میان کامپوزیت های سرامیکی، می توان به کامپوزیت های آلومینا-زیرکنیا، آلومینا-مولایت، آلومینا-مولایت-زیرکونیا و کامپوزیت های آلومینا-کاربید سیلیسیم اشاره کرد. یکی از بهترین سیستم ها از نظر پژوهشگران، کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکنیا یا AMZ است که ویژگی مکانیکی مطلوبی دارد. این کامپوزیت در دیواره کوره ذوب شیشه، نازل ها، بلانچرها و غیره کاربرد دارند [۵، ۶]. کامپوزیت های AMZ شامل ذرات مولایت و زیرکنیا در زمینه آلومینا می باشند که ویژگی های مکانیکی و مقاومت به شوک حرارتی بهتری نسبت به کامپوزیت های آلومینا-مولایتی و آلومینا-زیرکنیایی دارند. مقاومت خوردگی این کامپوزیت بسیار بالا است و در محدوده وسیعی از دما ویژگی های مکانیکی عالی دارند. نتایج مطالعات پژوهشگران نشان داده که کامپوزیت تهیه شده با ۱۵٪ زیرکن و ۸۵٪ آلومینا، بهترین استحکام و چقرمگی شکست را دارد [۷، ۸]. از اینرو در این مطالعه تلاش می شود تا در مورد کامپوزیت تهیه شده با این نسبت وزنی، بررسی های بیشتری انجام شود.

در این پژوهش تأثیر افزودنی های مختلف بر ویژگی های کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکنیای تهیه شده از مواد اولیه (آلومینا و زیرکن) بررسی شد. آلومینا و زیرکن مواد اولیه تهیه کامپوزیت های سرامیکی مورد استفاده در نازل ها و آجرهای دیرگداز دیواره کوره هستند که در چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته اند. آنچه مهم است کاربردی کردن این کامپوزیت در مصارف داخلی و کم کردن هرچه بیشتر



عنوان یکی از افزودنی‌هایی که بر بدنه‌های خالص زیرکینیا یا آلومینا [۲۰-۲۵] به تنهایی بررسی شده است، در نظر گرفته شد. استفاده از این اکسید موجب افزایش چگالی و کاهش تخلخل بدنه‌های آلومینایی و از سویی موجب رشد ناهمگن دانه‌های آلومینا خواهد شد [۲۶] ولی درصد بهینه اکسید منگنز برای رسیدن به خواص بهینه باید تعیین شود. بنابراین تأثیر دو افزودنی مذکور بر تخلخل، ترکیب فاز نهایی، استحکام، سختی و ریزساختار کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکینیا تهیه شده در این پژوهش بررسی شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

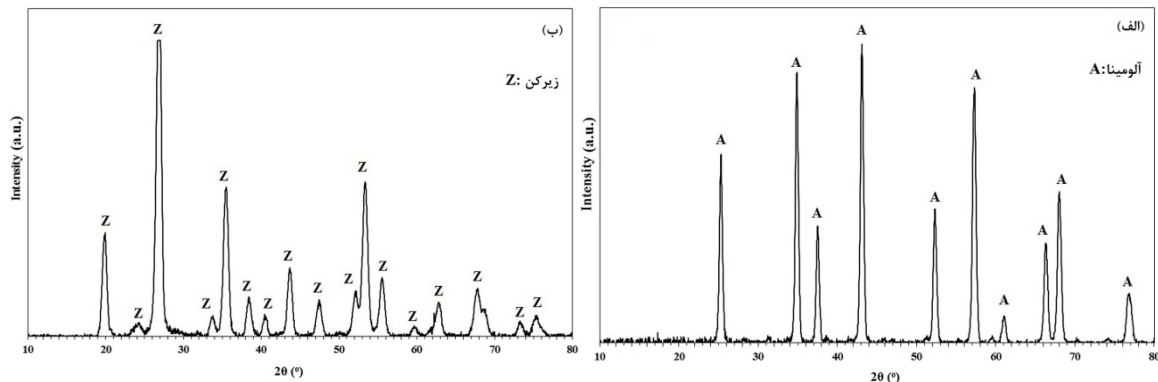
در این پژوهش اکسیدهای منگنز و کروم به عنوان افزودنی با پودر آلومینا و زیرکین (جدول ۱) مخلوط و در آسیاب ماهواره‌ای با گلوله‌های آلومینایی آسیاب تر شدند. الگوی پراش پرتو ایکس مواد اولیه در شکل ۱ آورده شده است.

ترکیب منیزیا و تیتانیا موجب افزایش مقدار زیرکینیا تراگونا ولی کاهش خواص مکانیکی کامپوزیت AMZ می‌شود [۱۴]، کلسیا موجب تشویق سینتر واکنشی و افزایش چگالش می‌شود [۱۵]؛ کلسیا موجب جلوگیری از تشکیل مولایت و رشد دانه‌ها شده ولی منیزیا موجب بهبود چگالش، تجزیه‌ی سریع‌تر زیرکن و تشکیل بیشتر مولایت می‌شود [۱۶]، اکسیدکروم موجب بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۱۷، ۱۸]. در پژوهش باکر و همکارانش [۱۹] آلومینا و زیرکن با نسبت‌های ۴۵/۵ به ۵۴/۵ تا ۱۷ به ۷۶/۵ به همراه منیزیا سینتر شد. با افزودن منیزیا تجزیه‌ی زیرکن به طور قابل توجهی افزایش یافت.

در این پژوهش، اکسیدکروم به عنوان یکی از افزودنی‌های متعارف و در دسترس، که توسط دیگر محققان بررسی شده و نتیجه‌ی مطلوبی را داده است، انتخاب شد. اکسید کروم در افزایش چگالی و بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت مولایت- زیرکینیا نقش دارد. اکسیدمنگنز نیز به

جدول ۱- ویژگی‌های مواد اولیه مورد استفاده

زیرکن	آلومینا	آنالیز و مشخصات ماده
۰/۵۰	۹۹/۸	Al ₂ O ₃
۳۴/۱۰	۰/۰۸	SiO ₂
۶۴/۴۰	-	ZrO ₂ +HfO ₂
-	۰/۰۱	Na ₂ O
-	۰/۰۲	CaO
۰/۳	۰/۰۳	Fe ₂ O ₃
-	۰/۰۶	MgO
۰/۷۰	-	TiO ₂
۱/۵	۰/۵-۰/۸	متوسط اندازه ذرات (میکرومتر)



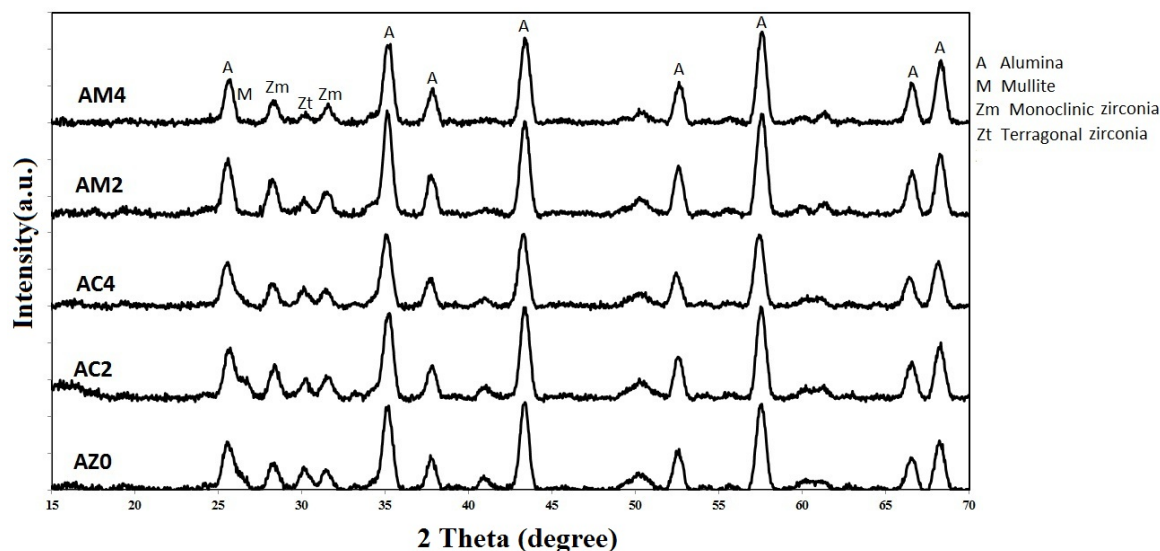
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (الف) آلومینا و (ب) زیرکن

۳- نتایج و بحث

۳-۱- XRD

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده در شکل ۲ آورده شده است. فازهای آلومینا، مولایت و زیرکنیا در این نمونه‌ها دیده شد. تفاوت چندانی میان فازهای این کامپوزیت‌ها وجود نداشت. زیرکن کاملاً تجزیه شده بود و پیک آن در نمونه‌ها دیده نشد. پس از تجزیه‌ی زیرکن، فازهای زیرکنیا و سیلیس حاصل شده که از واکنش آلومینا با سیلیس، مولایت تشکیل می‌شود. از آنجا که مقدار آلومینا در ترکیب اولیه بسیار زیاد است، آلومینای اضافی در سیستم باقی می‌ماند و ترکیب نهایی، کامپوزیتی از زمینه آلومینا با ذرات پراکنده‌ی زیرکنیا و مولایت خواهد بود. مقداری زیرکنیای تتراگونال نیز علاوه بر زیرکنیای منوکلینیک در نمونه‌ها دیده شد. در نمونه‌ی AC2 مقدار تشکیل مولایت بیشتر است. تأثیر اکسید کروم بر کاهش فاز زیرکنیای منوکلینیک و افزایش زیرکنیای تتراگونال گزارش شده است [۲۷]. گزارش شده است که اکسید کروم مانع از تشکیل مولایت می‌شود زیرا ساختار شبکه‌ای آلومینا و اکسید کروم مشابه است و اکسید کروم به راحتی وارد ساختار آلومینا شده و از واکنش آن با سیلیس و تشکیل مولایت جلوگیری می‌کند [۱۸].

افزودنی‌ها در مقادیر مختلف (۰، ۲ و ۴٪ وزنی) به پودرهای آلومینا و زیرکن با نسبت ۸۵ به ۱۵ درصد وزنی افزوده شد. برای همگنی بهتر از ۰/۵٪ پراکنده‌ساز دولاپیکس CE64 استفاده و نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت آسیاب شدند. این درصدها و اعداد، با توجه به مطالعات انجام شده انتخاب شدند. سپس مواد آسیاب شده، خشک و با استفاده از دو الک، گرانول شد؛ سپس با فشار ۴۰۰ مگاپاسکال پرس شد. پس از شکل‌دهی، نمونه‌ها در کوره معمولی در دمای ۱۶۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت سینتر شده و ویژگی‌های آنها از جمله تخلخل (با روش ارشمیدس، حداقل ۳ نمونه)، آنالیز XRD، استحکام خمشی سه نقطه‌ای (ASTM-C1161، ۵ نمونه با ابعاد ۵×۵×۲۵ میلی‌متر مکعب و سرعت اعمال بار ۱ میلی‌متر بر دقیقه)، سختی (بار ۱۵ کیلوگرم، ۱۵ ثانیه) بررسی شد. برای بررسی ریزساختار، نمونه‌ها در ابتدا تا سنباده ۲۰۰۰ پولیش شدند، سپس فرایند اچ حرارتی برای آنها در دمای ۱۴۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. برای شناسه گذاری نمونه‌ها از شناسه‌های A0 برای نمونه اولیه، AM2 و AM4 برای نمونه‌های با ۲ و ۴ درصد اکسید منگنز، AC2 و AC4 برای نمونه‌های با ۲ و ۴٪ اکسید کروم استفاده شد.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های AM4 و AM2، AC4، AC2، A0

نفوذ کم در مرز دانه و درون شبکه مولایت، تشکیل مولایت به دما و زمان نسبتاً بالایی نیاز دارد. همچنین، قابلیت سینتر پودر زیرکن از آلومینا کمتر است و در نتیجه افزودن زیرکن به آلومینا موجب کاهش سینترپذیری آن می‌شود. در جدول ۲ دیده می‌شود که با استفاده از اکسید کروم، تخلخل ظاهری افزایش می‌یابد در حالی که با استفاده از اکسید منگنز تخلخل نمونه‌ها کم می‌شود. در مطالعات دیگران نیز گزارش شده است که حضور افزودنی اکسید کروم [۱۸] و اکسید منگنز [۲۰] موجب بهبود سینترپذیری و چگالی آلومینا می‌شود؛ زیرا اکسید منگنز موجب افزایش سرعت سینتر و رشد دانه‌ها شده و مکانیزم نفوذ را از مرز دانه‌ای به نفوذ درون دانه‌ای تغییر می‌دهد. علاوه بر این، افزودنی‌ها موجب تشکیل فاز مایع سیلیسی می‌شوند که ممکن است سینترپذیری را بهبود دهند. گزارشی نیز مبنی بر افزایش تخلخل و در نتیجه کاهش خواص مکانیکی آلومینا با حضور اکسید کروم وجود دارد [۲۸] که در آن علت افزایش تخلخل، افزایش زاویه دی هدرال از ۲۵ به ۳۰ درجه (زاویه میان

در نمونه‌های دارای اکسید منگنز تغییری در مقدار مولایت دیده نشد ولی مقدار زیرکنیای تتراگونال کمتر شده است. همان طور که در ادامه دیده می‌شود، اکسید منگنز موجب رشد دانه‌ها می‌شود؛ زیرکنیای حاصل از تجزیه‌ی زیرکن، از نوع تتراگونال است که ممکن است در حین فرایند سرد کردن به منوکلینیک استحاله یابد. با بزرگ شدن دانه‌های زیرکنیا، نیز احتمال استحاله آنها به فاز منوکلینیک بیشتر می‌شود در نتیجه از شدت پیک زیرکنیای تتراگونال کاسته شده است.

۳-۲- سینترپذیری

درصد تخلخل ظاهری کامپوزیت‌های تهیه شده در جدول ۲ آورده شده است. استفاده از افزودنی‌ها جایگاه مطالعاتی ویژه‌ای در سینتر سرامیک‌ها دارد. گرچه از سینتر واکنشی آلومینا و زیرکن به عنوان روشی ساده با استفاده از موادی ارزان و در دسترس یاد می‌شود، ولی رسیدن به چگالی بالا در کامپوزیت حاصل از آن مشکل است؛ زیرا به علت ضریب



قابلیت نفوذ مرز دانه آلومینای دوپ شده با منگنز افزایش می‌یابد. در مقالات ارکالفا [۲۹، ۳۰] گزارش شده است که یون منگنز اندازه کوچکتری از آلومینیم دارد و می‌تواند مسیرهای نفوذ را سریع‌تر کند، در نتیجه چگالش آلومینا بهبود یافته و حرکت یون‌ها و نفوذ آنها بیشتر می‌شود.

۳-۳- خواص مکانیکی

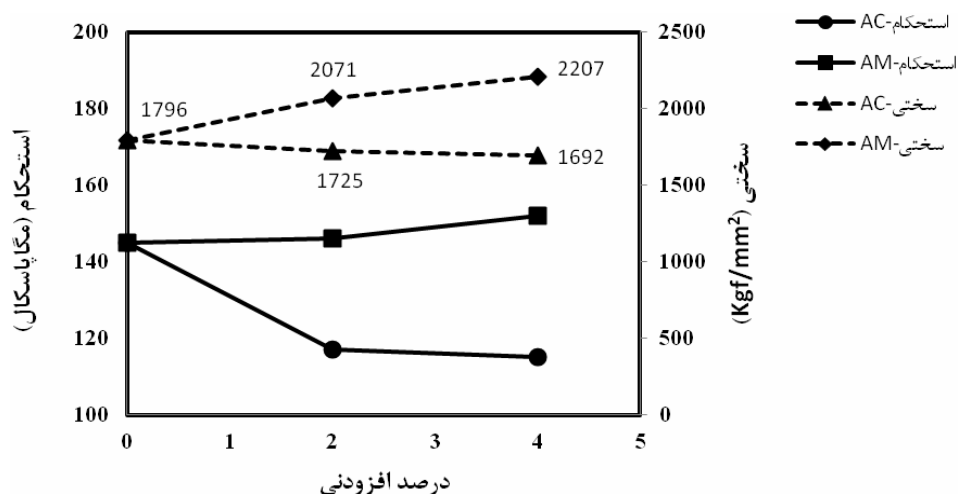
نتایج حاصل از ارزیابی خواص مکانیکی در شکل ۳ آورده شده است. استحکام نمونه‌های تهیه شده با افزودنی اکسید کروم، کاهش یافته ولی استحکام نمونه‌های تهیه شده با اکسید منگنز افزایش یافته است. در جدول ۲ دیده شد که با حضور اکسید کروم، تخلخل نمونه‌ها افزایش یافت؛ از آنجا که استحکام رابطه مستقیمی با تخلخل دارد، کاهش استحکام نمونه‌های AC به تخلخل بیشتر آنها ارتباط دارد. در جایی گزارش شده است که اکسید کروم موجب افزایش اندازه دانه زمینه و در نتیجه کاهش استحکام می‌شود [۱۳، ۳۰]؛ این مورد را باید بر اساس مشاهدات ریزساختاری بررسی کرد. در بخش ریزساختاری دیده می‌شود که اکسید کروم موجب کاهش اندازه دانه شده است؛ اگر سینتر شدن این نمونه‌ها کامل انجام می‌شد، استحکام نمونه‌ها افزایش خوبی را نشان می‌داد. در خصوص حضور اکسید منگنز می‌توان با توجه به جدول ۲ بیان داشت که کاهش نسبی تخلخل، موجب افزایش استحکام نمونه‌ها شده است. با توجه به ریزساختار درشت این نمونه‌ها، اگر چگالش بهتر نمی‌شد، استحکام کمتری به دست می‌آمد. به نظر می‌رسد دو عامل اندازه دانه و چگالش نقش مهمی در خواص کامپوزیت تهیه شده دارد.

دانه‌ها و فاز مایع سیلیسی) با حضور اکسید کروم بیان شده است؛ هرچه زاویه دی هدرال بیشتر باشد، نفوذ فاز مایع سیلیسی به مرز دانه‌ها محدودتر و در نتیجه چگالش کمتر می‌شود. اکسید کروم سینترپذیری آلومینا را کم می‌کند؛ زیرا مقادیر کمی کروم حین عملیات پخت تبخیر شده که این امر را دلیلی بر افزایش تخلخل زمینه دانسته‌اند [۱۳]. از سویی، اکسید منگنز موجب تشکیل فاز مایع سیلیسی و افزایش نفوذپذیری می‌شود (این موضوع در بخش ریزساختاری تأیید می‌شود). به نظر می‌رسد که افزایش سرعت سینتر با حضور اکسید منگنز، علاوه بر تشکیل فاز شیشه سیلیسی، به خاطر یون‌های منگنز با دو بار مثبت است که مکان کاتیونی را اشغال می‌کنند و در نتیجه غلظت جای خالی یون اکسیژن را می‌افزایند.

جدول ۲- درصد تخلخل ظاهری کامپوزیت‌های تهیه شده

شناسه کامپوزیت	درصد تخلخل ظاهری
A0	۱/۵۷±۰/۴
AC2	۲/۱۶±۰/۷
AC4	۲/۴۹±۰/۴
AM2	۱/۴۱±۰/۵
AM4	۱/۰۸±۰/۳

رونک [۲۵] ۰/۵ تا ۰/۵٪ وزنی MnO_2 را به آلومینا دوپ و گزارش کرد که چگالی بالک با افزایش اکسید منگنز تا حدود ۱/۵٪ افزایش و پس از آن کاهش یافت. علت کاهش چگالی پس از درصد خاص اکسید منگنز، افزایش تخلخل در ساختار است. نتایج وی نشان داده است که اکسید منگنز موجب افزایش چگالی آلومینا به ویژه در دماهای پایین می‌شود زیرا



شکل ۳- استحکام و سختی کامپوزیت‌های تهیه شده با افزودنی اکسید کروم و اکسید منگنز

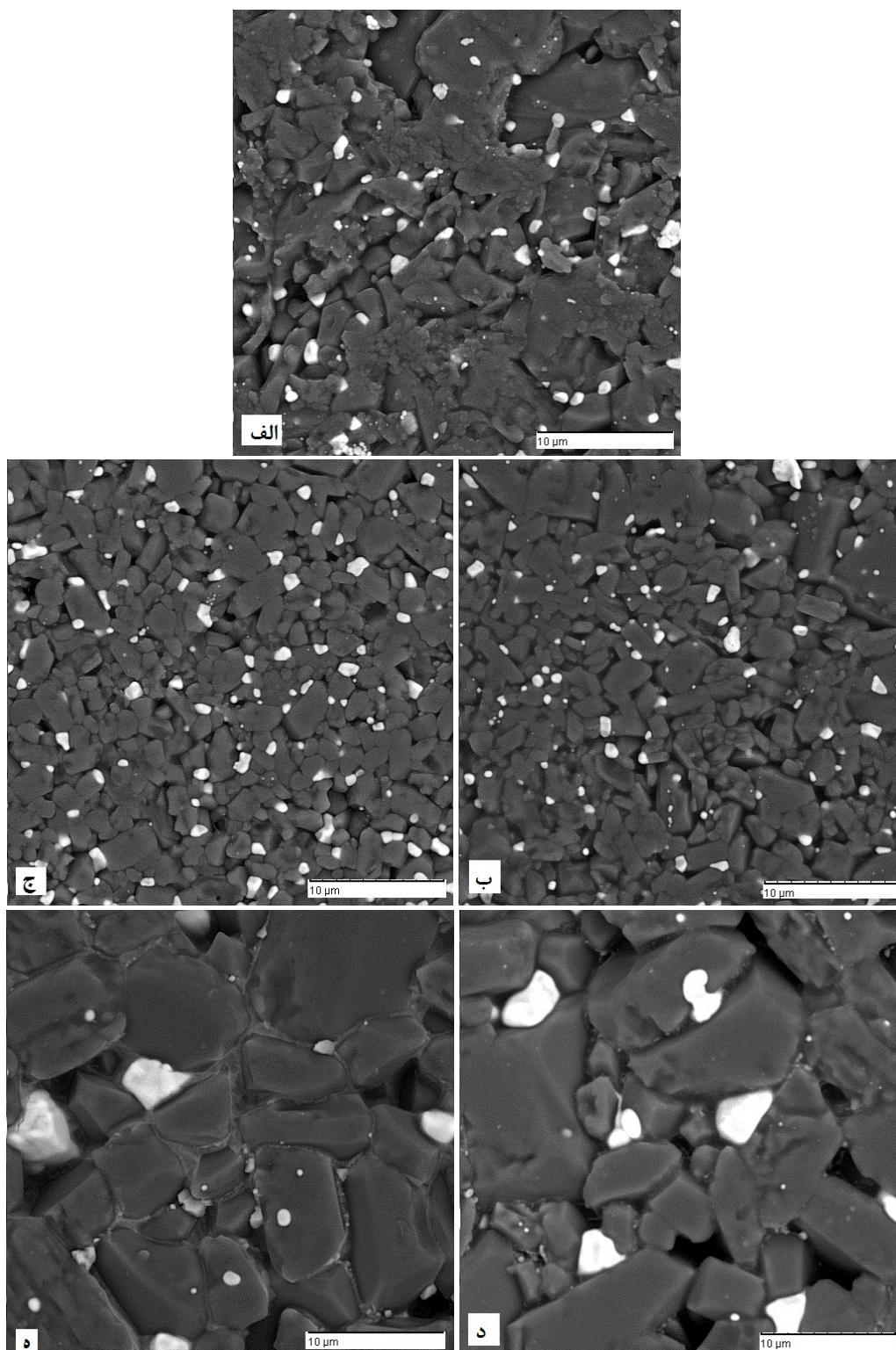
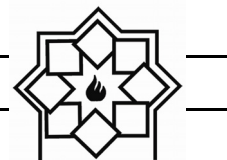
تشخیص نیستند. توزیع نسبتاً یکنواختی از زیرکینا در زمینه دیده می‌شود. تخلخل در نمونه‌های تهیه شده نیز وجود دارد.

در تصویر ۴ الف برخی از دانه‌ها رشد کرده و به هم پیوسته‌اند؛ سطح وسیعی از دانه‌های چسبیده با توزیع ناهمگن در این تصویر دیده می‌شود. اندازه دانه‌ها کمتر از ۵ میکرومتر گزارش می‌شود؛ در حالی که در تصویرهای ۴ ب و ج این وضعیت دیده نمی‌شود. به نظر می‌رسد ریزساختار نمونه‌های دارای اکسید کروم یکنواخت‌تر شده است و این نمونه‌ها از توزیع همگن و مناسب‌تری از فازها برخوردارند. در شکل ۴ ب و ج به روشنی قابل تشخیص است که اندازه دانه‌های زمینه نیز کمتر شده است. اندازه دانه‌های نمونه‌های تهیه شده با اکسید کروم، کمتر از ۳ میکرومتر گزارش می‌شود. به نظر می‌رسد با افزایش اکسید کروم تا ۴٪ وزنی، اندازه دانه‌ها کمتر نیز شده‌اند. همچنین در مرز دانه‌ها نیز فازی تشخیص داده نشد. این در حالی است که گزارش‌هایی مبنی بر رشد اندازه دانه‌های آلومینا با حضور اکسید کروم [۲۷] و کاهش اندازه دانه‌های آلومینا با حضور آن [۳۲] وجود دارد.

سختی رابطه مستقیمی با چگالی بدنه دارد. همانند روند مشاهده شده برای استحکام، مقدار سختی کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکینا با حضور اکسید کروم کاهش و با حضور اکسید منگنز افزایش یافته است. مقدار اندک کاهش سختی با حضور اکسید کروم توسط کانتز [۳۱] و سینگ [۳۲] گزارش و ناچیز شمرده شده است. گزارش شده است [۲۵] اکسید منگنز موجب افزایش سختی آلومینا می‌شود و بیشترین مقدار سختی با ۵٪ وزنی افزودنی به دست آمده است. در مقاله دیگری [۲۶] تأثیر مثبت اکسید منگنز را بر استحکام و سختی آلومینا هنگامی ذکر کرده‌اند که مقدار افزودنی بیش از ۰/۵٪ باشد.

۳-۴- ریزساختار

ریزساختار کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکینای تهیه شده با افزودنی‌های مورد نظر در شکل ۴ آورده شده است. زمینه با رنگ خاکستری روشن نشانگر آلومینا، رنگ خاکستری تیره نشانگر مولایت و دانه‌های سفید زیرکینا هستند. مقدار دانه‌های مولایت کم است و به راحتی قابل

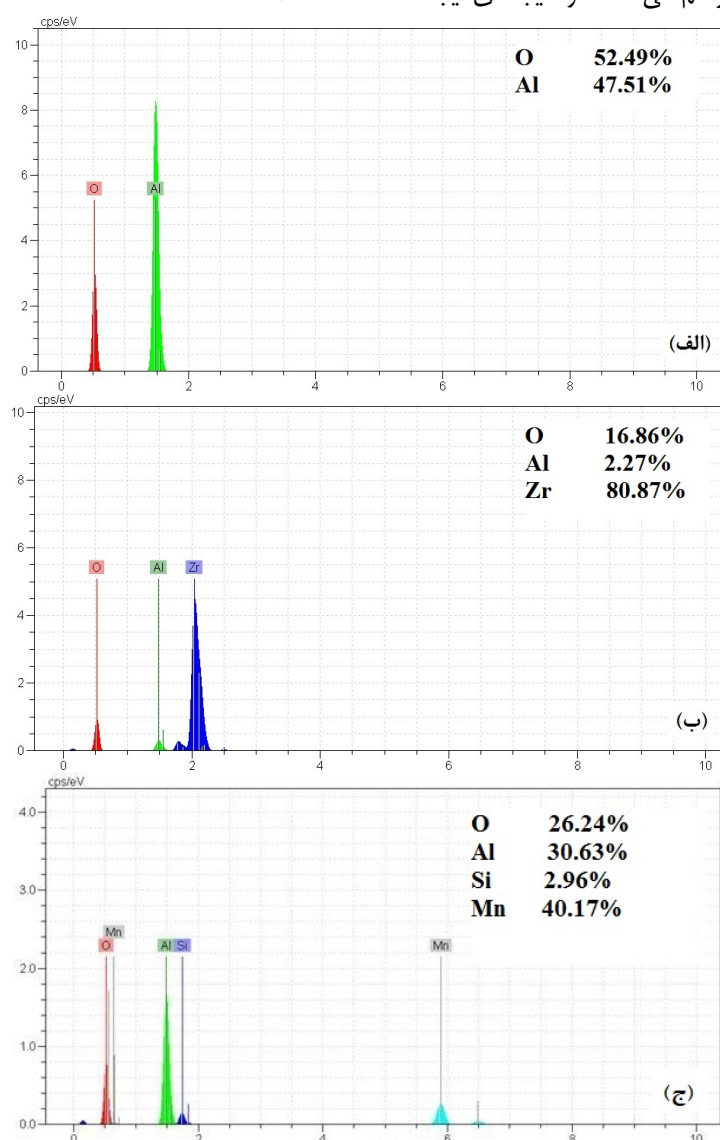


شکل ۴- ریزساختار کامپوزیت‌های AMZ تهیه شده (الف) A0، (ب) AC2، (ج) AC4، (د) AM2 و (ه) AM4



مسیر نفوذ سریع، فرایند رشد اضافی دانه تشویق می‌شود [۳۳]. رشد افراطی دانه‌ها با حضور حتی ۱٪ وزنی اکسید منگنز گزارش شده است که دانه‌هایی تا ۱۰۰ میکرومتر نیز ایجاد می‌شود [۲۶]. در مرز دانه‌های آلومینا در نمونه‌های دارای اکسید منگنز، فاز جدیدی قابل مشاهده است که آنالیز آن در شکل ۵ آورده شده است.

در شکل ۴ و ۵ به روشنی رشد قابل توجه دانه‌های آلومینا و زیرکینا قابل مشاهده است؛ اندازه دانه‌های آلومینا به حدود ۱۰ میکرومتر رسیده است و دانه‌های زیرکینا نیز رشد قابل توجهی داشتند. گزارش شده است که کاتیون‌های منگنز دو ظرفیتی در مکان‌های آلومینیم سه ظرفیتی جانشین می‌شوند و با ایجاد جای خالی شبکه‌ای، مسیر نفوذ سریع را در دانه‌ها در حین سینتر فراهم می‌کنند. در نتیجه‌ی ایجاد



شکل ۵- آنالیز EDS (الف) آلومینا، (ب) زیرکینا و (ج) مرز دانه در نمونه AM4



نتایج کاملاً متفاوتی دیده شد؛ اکسید کروم چگالش، استحکام و سختی را کاهش داد ولی دانه‌های زمینه را ریزتر کرده و مقدار مولایت و زیرکنیای تشکیل شده در کامپوزیت نهایی بیشتر بود. فاز مرز دانه‌ای در کامپوزیت تهیه شده با اکسید منگنز وجود داشت و با افزایش مقدار افزودنی، ضخامت بیشتری از آن دیده شد. بنابراین برای افزایش چگالش زمینه از اکسید منگنز و برای افزایش چقرمگی باید از اکسید کروم استفاده کرد زیرا موجب تشکیل زیرکنیای تتراگونال بیشتری شده و ریزساختار دانه ریزتری را نتیجه می‌دهد.

مراجع

- [1] Poowancum, S. Watcharamaisakul, "Effect of nano-oxide addition on mechanical properties of alumina-mullite-zirconia composites", *Advances in Materials Research*, Vol. 1102, pp. 87–90, 2015.
- [2] A. M. Abyzov, "Aluminum oxide and alumina ceramics (review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and commercial production of dispersed Al_2O_3 ", *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 60, pp. 24–32, 2019.
- [3] M. M. S. Wahsh, R. M. Khattab, M. Awaad, "Thermo-mechanical properties of mullite/zirconia reinforced alumina ceramic composites", *Materials and Design*, Vol. 41, pp. 31–36, 2012.

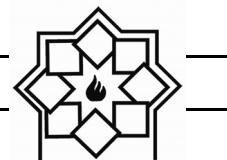
با ۴٪ اکسید منگنز مقدار این فاز و ضخامت آن بیشتر شده است. در مقالات گزارش شده است [۲۹] که این فاز می‌تواند اسپینل تشکیل شده میان آلومینا و اکسید منگنز (Al_2MnO_4) باشد. اگر مقدار فاز مایع زیاد باشد، به بستن حفرات و افزایش چگالی بالک کمک می‌کند. تشکیل محلول جامد منگنز در آلومینا نیز گزارش شده که به صورت فاز مرز دانه‌ای بین دانه‌ها یا فاز دوم تنها در آلومینای دوپ شده با ۱/۵–۰/۵٪ وزنی اکسید منگنز که در دمای ۱۵۵۰ درجه به مدت ۲ ساعت سینتر شده باشند، دیده شده است [۲۵]. تصور بر این است که افزودن اکسید منگنز موجب تشکیل فاز دوم میان دانه‌ها می‌شود. یک ترکیب یوتکتیک در دمای ۱۵۲۰ درجه در ضلع غنی از اکسید منگنز سیستم دوتایی آلومینا-اکسید منگنز وجود دارد. این موضوع پیشنهاد می‌دهد که یک فاز مایع تکه تکه در حین فرایند سینتر در دمای بیش از ۱۵۵۰ درجه تشکیل می‌شود [۳۳]. همچنین حضور فاز دوم بین دانه‌ای به دو شکل لایه پیوسته و شکل‌های نامنظم، به این دلالت می‌کند که مکانیزم کنترل کننده، فرایند نفوذ مرز دانه است [۲۰، ۲۶].

۴- نتیجه‌گیری

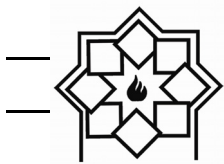
کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکنیا با استفاده از سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن تهیه شد. تأثیر ۲ و ۴ درصد افزودنی اکسید کروم و اکسید منگنز بر چگالش، ریزساختار، ترکیب فاز، استحکام و سختی بررسی شد. اکسید منگنز موجب افزایش چگالش، استحکام و سختی شد ولی از سویی رشد دانه‌های زمینه را افزایش داد و مقدار زیرکنیای تتراگونال کمتری در نهایت در ترکیب کامپوزیت حاصل شد. در مورد اکسید کروم



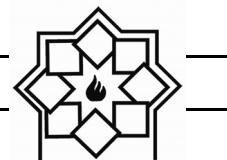
- composites obtained by reaction sintering Part II. R-Curve behavior", *Journal of Materials Science*, Vol. 35, pp. 2815–2824, 2000.
- ه. مجیدیان، ل. نیکزاد، ت. عبادزاده، ح. اسلامی شاهد، [۹] "همجوشی کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکنیا با استفاده از حرارت دهی مایکروویو"، مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، دوره ۱۰، ۱۳۹۳، ۷۱۱–۷۲۲.
- ه. مجیدیان، ل. نیکزاد، ح. اسلامی شاهد، ت. عبادزاده، [۱۰] "استفاده از آندالوزیت به منظور تهیه کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکنیا با حرارت دهی مایکروویو و کوره معمولی"، فصلنامه پدیده‌های نوین در علوم و مهندسی مواد، دوره ۱، ۱۳۹۵، ۱–۲۱.
- [11] S. Abdolazizi, R. Naghizadeh, S. Baghshahi, "The comparison of MgO and TiO₂ additives role on sintering behavior and microstructure of reaction-sintered alumina-zirconia-mullite composite", *Advanced Ceramic Progress*, Vol. 1, pp. 11–17, 2015.
- [12] P. Kumar, M. Nath, A. Ghosh, H.S. Tripathi, "Thermo-mechanical properties of mullite-zirconia composites derived from reaction sintering of zircon and sillimanite beach sand: Effect of CaO", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 26, pp. 2397–2403, 2016.
- [4] R. Nasrollahnezhad, H. Majidian, L. Nikzad, T. Ebadzadeh, "The effect of zircon on long-time corrosion resistance of alumina", *Advanced Ceramic Progress*, Vol. 3, pp. 41–48, 2017.
- [5] C. Aksel, "Mechanical properties of alumina-mullite-zircon refractories", *Key Engineering Materials*, Vol. 264-268, pp. 1791–1794, 2004.
- [6] H. Majidian, L. Nikzad, H. Eslami-Shahed, T. Ebadzadeh, "Effect of short milling time and microwave heating on phase evolution, microstructure and mechanical properties of alumina-mullite-zirconia composites", *International Journal of Materials Research*, Vol. 106, pp. 1269–1279, 2015.
- [7] H. Majidian, L. Nikzad, H. Eslami-Shahed, T. Ebadzadeh, "Phase evolution, microstructure, and mechanical properties of alumina-mullite-zirconia composites prepared by Iranian andalusite", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 13, pp. 1024–1032, 2016.
- [8] A. C. Mazzei, J. A. Rodrigues, V. C. Pandolfelli, "Alumina-mullite-zirconia



- titania as additive", *Cerâmica*, Vol. 59, pp. 487–494, 2013.
- [18] D. Chandra, B. Mishra, G. C. Das, U. Sengupta, S. Maitra, "Role of Cr_2O_3 on formation of reaction sintered dense $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ based refractory materials", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 52, pp. 370–379, 2013.
- [19] I. M. Bakr, M. M. S. Wahsh, "Fabrication and characterization of multiphase ceramic composites based on zircon–alumina–magnesia mixtures", *Materials and Design*, Vol. 35, pp. 99–105, 2012.
- [20] H. Erkalfa, Z. Misirli, T. Baykara. "The effect of TiO_2 and MnO_2 on densification and microstructural development of alumina", *Ceramics International*, Vol. 24, pp. 81–90, 1998.
- [21] S. Ramesh, M. Amiriyan, S. Meenaloshini, R. Tolouei, M. Hamdi, J. Pruboloksono, W. D. Teng, "Densification behaviour and properties of manganese oxide doped Y-TZP ceramics", *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 3583–3590, 2011.
- [22] S. Ramesh, W. J. Kelvin Chew, C. Y. Tan, J. Purboloksono, A. M Noor, M. A. Hassan, U. Sutharsini, M. Satgunam, W. [13] S. Maitra, S. Pal, S. Nath, R. Londa, "Role of MgO and Cr_2O_3 additives on the properties of zirconia-mullite composites" *Ceramics International*, Vol. 28, pp. 819–826, 2002.
- [14] E. Rocha-Rangel, S. Díaz Torre, M. Umemoto, H. Miyamoto, H. Balmori-Ramírez, "Zirconia–mullite composites consolidated by spark plasma reaction sintering from zircon and alumina", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 88, pp. 1150–1157, 2005.
- [15] L. Tiwari, S. Mishra, D. Kumar, R. K. Sinha, "Reaction sintering behaviour of alumina-zircon system", *Transactions of Indian Ceramic Society*, Vol. 60, pp. 130–136, 2001.
- [16] D. Chandra, G. Das, S. Maitra, "Comparison of the role of MgO and CaO additives on the microstructures of reaction-sintered zirconia-mullite composite", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 12, pp. 771–782, 2015.
- [17] D. Chandra, G. C. Das, U. Sengupta, S. Maitra, "Studies on the reaction sintered zirconia-mullite-alumina composites with



- International, Vol. 28, pp. 195–200, 2002.
- [27] A. Zahirani A. Azhara, H. Mohameda, M.M. Ratnamb, Z.A. Ahmad, "The effects of Cr_2O_3 addition on microstructure and fracture toughness of ZTA ceramic composite", Journal of Nuclear Relation Technology, Vol. 10, pp. 9–15, 2013.
- [28] H. Tomaszewski, "Effects of Cr_2O_3 additions on the sintering and mechanical properties of Al_2O_3 ", Ceramics International, Vol. 8, pp. 60–64, 1982.
- [29] H. Erkalfa, Z. Misirli, M. Demirci, C. Toy, T. Bayha, "The Densification and microstructural development of Al_2O_3 with manganese oxide addition", Journal of European Ceramic Society, Vol. 15, pp. 165–171, 1995.
- [30] H. Bian, Y. Yang, Y. Wang, W. Tian, H. Jiang, Z. Hu, W. Yu, "Effect of microstructure of composite powders on microstructure and properties of microwave sintered alumina matrix ceramics." Journal of Materials Science and Technology, Vol. 29, pp. 429–433, 2013.
- D. Teng, "Influence of manganese on the sintering properties of tetragonal zirconia", Ceramic Silikáty, Vol. 57, pp. 28–32, 2013.
- [23] S. M. Kwa, S. Ramesh, L. T. Bang, Y. H. Wong, W. J. Kelvin Chew, C. Y. Tan, J. Purbolaksono, H. Misran, W. D. Teng, "Effect of sintering holding time on the properties and low temperature degradation behavior of manganese oxide doped Y-TZP ceramic", Journal of Ceramic Process Research, Vol. 16, pp. 193–198, 2015.
- [24] J. R. Keski, I. B. Cutler, "Effect of manganese oxide on sintering of alumina", Journal of American Ceramic Society-Discussions and Notes, Vol. 48, pp. 653–654, 1965.
- [25] C. Chuen Rong, "Effects of manganese (IV) oxide on the physical, mechanical and microstructural properties of alumina", B.S. Thesis, University Tunku Abdul Rahman, 2011.
- [26] M. Sathiyakumar, F.D. Gnanam, "Influence of MnO and TiO_2 additives on density, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 ", Ceramics



- (Cr-ZTA) cutting insert in high speed machining of steel", *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 3338–3350, 2016.
- [33] C. Toy, M. Demirci, S. Onurlu, M. Sadik Tasar, T. Baykara, "A colloidal method for manganese oxide addition to alumina powder and investigation of properties", *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 4183–4187, 1995.
- [31] M. Kuntz, R. Krüger, "The effect of microstructure and chromia content on the properties of zirconia toughened alumina", *Ceramics International*, Vol. 44, pp. 2011–2020, 2018.
- [32] B. K. Singh, B. Mondal, N. Mandal, "Machinability evaluation and desirability function optimization of turning parameters for Cr₂O₃ doped zirconia toughened alumina

تأثیر غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 بر میکروساختار و خواص مکانیکی پوشش کامپوزیتی Ni-P- TiO_2

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مینا افضل‌ی گروه^۱، مرتضی زند رحیمی^{۱*}، هادی ابراهیمی فر^۲

^۱ بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران

^۲ بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

* M.Zandrahimi@uk.ac.ir

چکیده:

فولادهای زنگ‌نزن فریتی بطور گسترده‌ای در تجهیزاتی مانند توربین‌ها، صنایع الکتریکی، صنایع هوا و فضا، اتومبیل‌سازی و تزئینات داخلی اتومبیل به کار می‌روند. یکی از مشکلات این نوع فولادها مقاومت به سایش پایین آنها است. یکی از راه‌های رفع این مشکل، اعمال یک پوشش مقاوم در برابر سایش بر روی این نوع از فولادها است. در این تحقیق، پوشش سرامیکی نیکل-فسفر-اکسیدتیتانیوم با استفاده از روش آبکاری الکتریکی بر روی فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI 430 ایجاد شد و تأثیر غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 بر روی میکروساختار و رفتار سایشی و میکروسختی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی مقاومت به سایش نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش از آزمون پین بر روی دیسک استفاده شد. همچنین میکروسختی نمونه توسط دستگاه ریزسختی سنج ویکرز اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین فازهای موجود و محاسبه اندازه دانه، از روش آنالیز پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. مشخصه‌یابی پوشش به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) صورت پذیرفت. نتایج آزمون‌ها نشان داد که افزودن ذرات اکسید تیتانیوم باعث ریز شدن دانه‌ها و افزایش میکروسختی و مقاومت سایشی می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ اردیبهشت ۱۳۹۸
پذیرش: ۱۰ خرداد ۱۳۹۹

کلید واژه:

آبکاری الکتریکی؛ پوشش Ni-P- TiO_2 ؛ میکروسختی؛ مقاومت سایشی؛ غلظت ذرات.

مناسب صورت می‌گیرد [۱]. کروم به دلیل تشکیل لایه اکسیدی محافظ سبب افزایش مقاومت به خوردگی شده و نیز مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا را افزایش می‌دهد. وجود عنصر کروم همچنین سختی‌پذیری فولاد در هوا و روغن را سبب می‌شود. لذا به عنوان بهترین عنصر آلیاژی در فولادهای زنگ‌نزن محسوب می‌شود. دومین عنصر پس از کروم که بیشترین اثر را بر خواص

۱- مقدمه

فولاد زنگ‌نزن فولادی است که حاوی حداقل ۱۲٪ کروم است. فولادهای زنگ‌نزن عموماً علاوه بر داشتن حداقل ۱۲٪ کروم، شامل عناصر آلیاژی دیگر از قبیل نیکل، مولیبدن، مس، نیوبیوم و غیره هستند. افزودن این عناصر آلیاژی برای ایجاد خواص مکانیکی مطلوب و ساختار



گرفته‌اند [۵، ۶]. سختی این پوشش‌ها با افزایش میزان فسفر تا ۸٪ افزایش می‌یابد اما با بالا رفتن میزان فسفر بیشتر از این حد، سختی کاهش می‌یابد [۷، ۸]. تنش پس ماند موجود در پوشش‌های بدست آمده توسط آبکاری الکتریکی فلزات سخت مانند کروم و نیکل - فسفر مانع از استفاده آن‌ها در مواردی که نیاز به استحکام بالا باشد می‌شود [۹].

گزارش شده است که افزودن ذرات سرامیکی در مقیاس میکرون به داخل زمینه فلزی سختی و مقاومت به سایش آن را افزایش می‌دهد [۱۰]. این روند به دلیل پراکندگی بسیار خوب ذرات سرامیکی در زمینه فلزی است. ذرات موجود در زمینه فلزی موجب بهبود خواص سایشی شده و همچنین مانع از رشد دانه‌ی زمینه در دماهای بالا می‌شود؛ بنابراین خواص مکانیکی خوبی را ارائه می‌دهد.

رسوب‌دهی همزمان بعضی ذرات سخت مانند Al_2O_3 ، C ، B_4C ، SiO_2 ، WC ، SiC و TiO_2 می‌توانند باعث افزایش سختی و مقاومت به سایش پوشش $Ni-P$ شود [۱۱-۱۳]. فاکتورهایی که بر خواص پوشش مانند زبری، سختی و مقاومت به سایش تأثیر می‌گذارند شامل اندازه، شکل و نوع ذرات است [۱۴]. در این میان، TiO_2 به دلیل کاربرد گسترده آن در مهندسی مواد دارد توجه محققین را به خود جلب کرده است [۱۵، ۱۶]. ذرات TiO_2 به دلیل سختی بالا، دانسیته کم، نقطه ذوب بالا، مقاومت به سایش بالا و پایداری شیمیایی خوب می‌توانند تقویت کننده مناسبی برای کامپوزیت‌های $Ni-P$ باشند. تاکنون پوشش‌های کامپوزیتی $Ni-P-TiO_2$ به روش‌های الکترولس [۱۷] و سل-ژل [۱۸] ایجاد شده‌اند. همچنین مقاومت به خوردگی این پوشش

فولاد زنگ نزن دارد، نیکل است [۲]. به علت قیمت بالای نیکل، گرایش از انواع فولادهای آستنیتی به فریتی سوق پیدا کرده است. از آنجایی که فولادهای زنگ‌نزن فریتی در مقایسه با فولادهای زنگ نزن آستنیتی خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی ضعیفی به دلیل زمینه فریتی از خود نشان می‌دهند، کاربردهای آن‌ها اندکی محدود است. با اصلاح سطح و رسوب‌دهی یک لایه روی این دسته از فولادها، می‌توان خواص مورد نیاز و در نتیجه کاربردهای آن‌ها را گسترش داد [۳].

فرآیند آبکاری الکتریکی اساساً برای رسوب دادن مثلاً نیکل و نقره و غیره روی قطعات به عنوان پوششی محافظ بکار می‌رود. با استفاده از آبکاری الکتریکی می‌توان پوششی با ساختار نانو تولید کرد. کریستالیزاسیون در حین آبکاری الکتریکی از دو فرآیند رشد کریستال‌های موجود و جوانه‌زنی کریستال‌های جدید است. تشکیل کریستال‌های جدید تحت تأثیر دو مرحله اساسی یعنی تبادل بار در سطح الکتروود و نفوذ یون‌های روی سطح کریستال است. در اختلاف پتانسیل پایین و نرخ نفوذ سطحی زیاد رشد دانه غالب است در حالی که در اختلاف پتانسیل بالا و نرخ نفوذ سطحی پایین جوانه‌زنی کریستال غالب است [۴].

آبکاری نیکل برای کاربردهای تزئینی، مهندسی و شکل‌دهی الکتریکی بکار می‌رود. در این فرآیند از طریق کنترل ترکیب و پارامترهای عملیاتی محلول می‌توان خواص رسوب الکتریکی را در دامنه‌ی وسیعی تغییر داد.

پوشش‌های آلیاژ $Ni-P$ به دلیل خواص مکانیکی و شیمیایی خوب مانند سختی بالا، استحکام بالا، مقاومت به خوردگی بالا و مقاومت به سایش خوب مورد توجه قرار



به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌های فولادی در ابعاد $10 \times 10 \times 3$ میلی‌متر تهیه شدند. به منظور آماده سازی سطحی جهت فرآیند آبکاری از سنباده کاغذی کاربرد سیلیسیم (SiC) تا مش ۲۵۰۰ استفاده شد. پس از آن به منظور چربی زدایی، نمونه‌ها در اتانول در آلتراسونیک به مدت دو دقیقه قرار داده شدند. نمونه‌ها در نهایت تحت عملیات الکتروپولیش در محلول اسید فسفریک در دانسیته جریان 500 mA.cm^{-2} به مدت دو دقیقه جهت آماده سازی قرار گرفتند. برای بالا بردن فعالیت سطح و بالا بردن چسبندگی، نمونه‌ها قبل از عملیات پوشش دهی به مدت یک دقیقه در محلول شامل ۵ درصد حجمی اسید نیتریک و ۲۵ درصد حجمی اسید کلریدریک قرار گرفتند.

جدول ۱- آنالیز عنصری فولاد AISI430 (%wt)

عنصر	غلظت (درصد وزنی)
کربن	۰/۱۲
کروم	۱۷/۴
منگنز	۰/۹۲
سیلیسیم	۰/۸۵
گوگرد	۰/۰۲
فسفر	۰/۰۳
آهن	۸۰/۶۶

از ورق نیکلی با خلوص ۹۹/۹۹٪ با اندازه $5 \times 10 \times 10$ میلی‌متر به عنوان آند استفاده گردید و در فاصله دو سانتی متری از کاتد قرار گرفت.

حمام آبکاری مورد استفاده در این پژوهش شامل ۱۰ تا ۴۰ گرم TiO_2 ، ۲۸ گرم $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، ۴ گرم بوریک اسید، ۴ گرم $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، ۱/۵ گرم فسفینات سدیم

مورد بررسی قرار گرفته شده است و نشان داده شده است که ذرات TiO_2 با غلظت‌های مختلف اثر متفاوتی روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های Ni-P دارد [۱۹]. همچنین در تحقیقی که توسط خوران و همکارانش انجام شد مشخص شد افزودن ذرات سرامیکی TiO_2 به رسوب الکتروشیمیایی نیکل باعث افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون فولاد زنگ نزن فریتی ۴۳۰ می‌شود [۲۰].

در مقایسه با پوشش‌های Ni-P تولید شده با روش الکترولس که فرآیند نسبتاً پیچیده‌ای است و معمولاً نیاز به دمای کاری بالاتری دارد، آبکاری الکترولیتی Ni-P فرآیندی نسبتاً ساده است که می‌توان با تنظیم پارامترهای فرآیند می‌توان نرخ رسوب را به دقت کنترل کرد. در آبکاری الکترولیتی عوامل متعددی بر روی پوشش ایجاد شده تأثیر گذار هستند. از جمله این عوامل میزان غلظت ذرات در حمام آبکاری است که بر روی غلظت ذرات رسوب کرده در پوشش، اندازه کریستالی و خواص مکانیکی پوشش تأثیر می‌گذارند. طبق مطالعات انجام شده توسط نویسندگان مقاله، تا کنون گزارشی از اثر غلظت TiO_2 بر ریزساختار و مقاومت به سایش پوشش‌های Ni-P-TiO_2 تولید شده به روش آبکاری الکترولیتی ارائه نشده است. به همین دلیل در این پژوهش تأثیر غلظت اکسید تیتانیوم بر روی میکروساختار و خواص مکانیکی پوشش Ni-P-TiO_2 به روش رسوب‌دهی همزمان در جریان ثابت بررسی شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از فولاد AISI 430 با آنالیز عنصری ارائه شده در جدول ۱ (که با روش کوانتومتری تعیین شده است)



(H_2NaO_2P, H_2O)، ۰/۰۳ گرم SDS و ۰/۱ گرم ساخارین بود. به منظور پراکنده شدن ذرات TiO_2 در داخل حمام، محلول حمام تحتอัลتراسونیک به مدت ۲ ساعت قرار گرفته است. دمای انجام آزمون ۶۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد و مدت زمان حضور زیرلایه در حمام ۱۵ و ۳۰ دقیقه انتخاب شد. دانسیته جریان آبکاری 15 mA.cm^{-2} انتخاب شد. برای سادگی شرح نتایج نمونه‌ها با درصدهای مختلف TiO_2 شامل ۱۰ تا ۴۰ گرم به ترتیب C1 تا C4 و زیرلایه بصورت A1 نامگذاری گردید.

ساختار و ترکیب شیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cam Scan MV2300 مجهز به آنالیزگر عنصری EDS مورد بررسی قرار گرفت. برای شناسایی فازهای موجود و نیز محاسبه اندازه دانه از آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) نیز استفاده شد که این آزمایش با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل EQuniox 3000 تحت ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی آمپر انجام شد. در تمام آزمایش‌ها از پرتو ایکس Cu ka با طول موج ۱/۵۴ انگستروم و محدوده روبش بین ۱۰ تا ۹۰ درجه استفاده شد. به منظور تحلیل نتایج آنالیز XRD و برای محاسبه درصد وزنی ذرات در پوشش از نرم‌افزار X'pert HighScore Plus و برای تعیین اندازه دانه در پوشش از رابطه شرر استفاده شد.

میکروسختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ریز سختی سنج FM700 FUTHER-TECH CORP (Japan) مدل انجام شد. آزمایش ریز سختی سنجی از سطح مقطع کلیه نمونه‌ها در بار ۵۰ گرم و زمان توقف ۱۰ ثانیه انجام شد و نتایج میکروسختی گزارش شده در این تحقیق میانگین ۳

بار اندازه‌گیری است. به منظور بررسی مقامت سایشی پوشش‌های ایجاد شده آزمایش سایش به روش پین روی دیسک طبق استاندارد ASTM G99 استفاده شد. پین استفاده شده از جنس فولاد کربنی ۵۲۱۰۰ با سختی ۶۴ راکول C و شعاع عرقچین ۵ میلی متر استفاده شد. قبل از انجام آزمایش سایش، آزمایش بارپذیری با نیروی اعمالی ۲ نیوتن آغاز و در طی هر ۵۰ متر، ۲ نیوتن افزایش داده شد. این آزمایش تا مرحله‌ای ادامه یافت که کاهش جرم شدید در نمونه‌ها مشاهده شود. آزمایش سایش تحت بار اعمالی ۵ نیوتن و سرعت ۰/۰۳ متر بر ثانیه و مسافت ۲۰۰ متر در شرایط خشک و توسط دستگاه سایش WAZAU TRIBO مدل TRM250 مجهز به نرم افزار ثبت اصطکاک انجام شد. مقدار کاهش وزن نمونه‌ها با ترازویی با دقت چهار رقم اعشار وزن شدند و نتایج ضریب اصطکاک نیز با استفاده از نرم افزار CDT125 محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت ذرات سرامیکی TiO_2

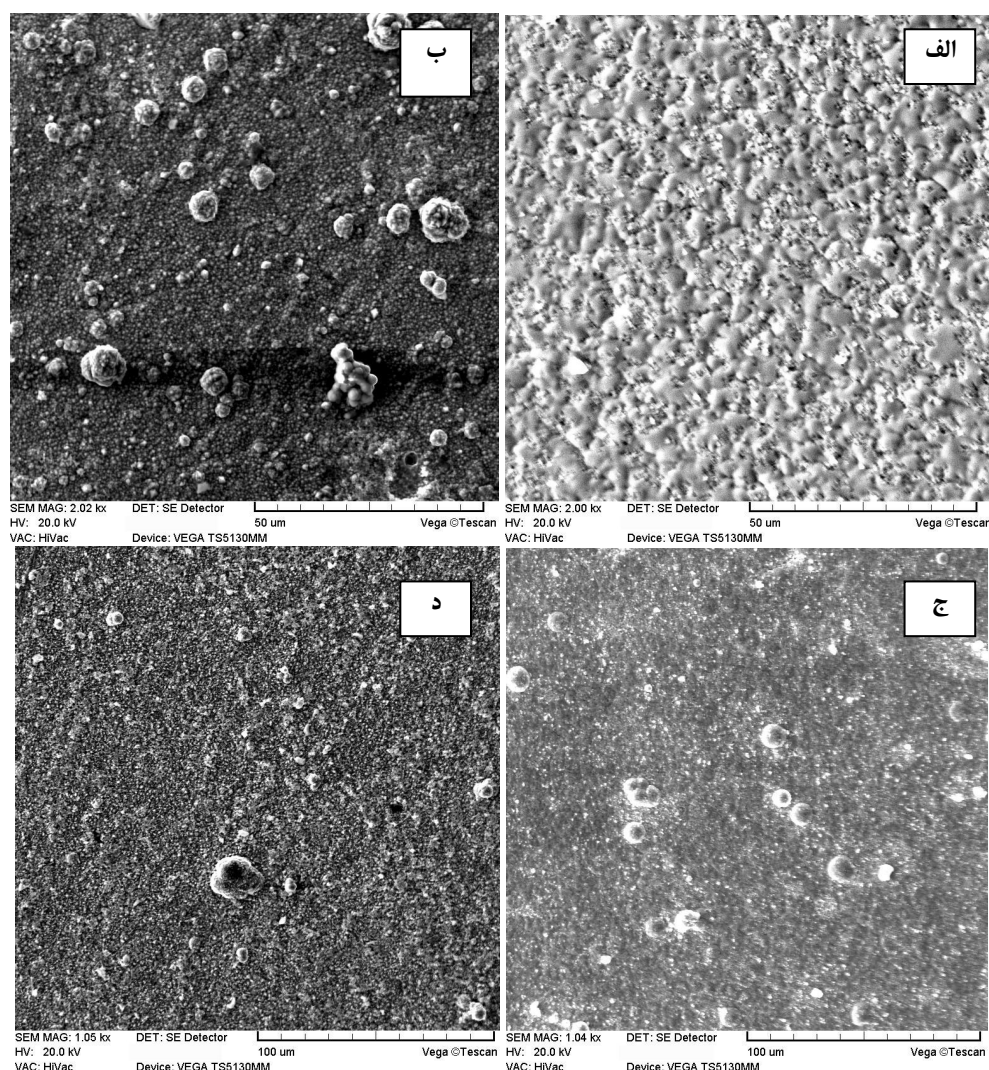
بر میکروساختار و مقدار نشست

در تصاویر SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) در شکل ۱ مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی $Ni-P-TiO_2$ در غلظت‌های مختلف ذرات TiO_2 (نمونه‌های C1 تا C4) در $pH = 3/5$ و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} نشان داده شده است. نمونه C1 (پوشش داده شده در غلظت $TiO_2=10 \text{ gr.L}^{-1}$) سطحی تقریباً یکنواخت را نشان می‌دهد (شکل ۱-الف). پوشش ایجاد شده در نمونه‌های C2 با

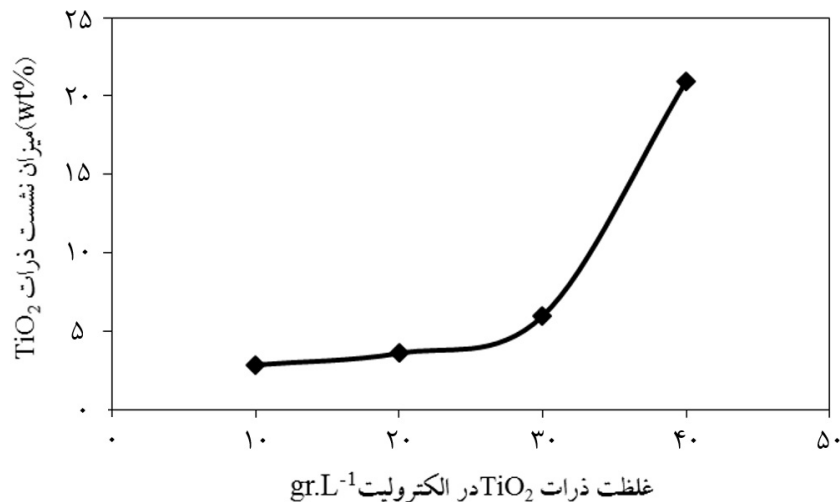
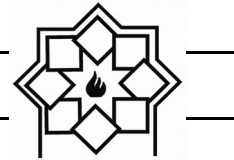


شکل ۲ تاثیر غلظت ذرات TiO_2 در الکترولیت بر مقدار نشست ذرات در پوشش (که بر اساس نتایج آنالیز EDS محاسبه گردید)، تحت دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و $\text{pH}=3/5$ نشان داده شده است. با افزایش غلظت ذرات در الکترولیت نشست ذرات روندی صعودی دارد. همان طور که مشاهده شد بیشترین مقدار نشست ذرات هنگامی رخ می دهد که غلظت ذرات در الکترولیت 40 gr.L^{-1} است.

غلظت $\text{TiO}_2=20 \text{ gr.L}^{-1}$ (شکل ۱-ب) و C3 با غلظت $\text{TiO}_2=30 \text{ gr.L}^{-1}$ (شکل ۱-ج) نیز یکنواخت بوده و ذراتی سفید رنگ در سطح این پوشش ها مشاهده می شود. بر اساس آنالیز عنصری EDS این نقاط سفید ذرات سرامیکی TiO_2 هستند. پوشش ایجاد شده در نمونه C4 با غلظت $\text{TiO}_2=40 \text{ gr.L}^{-1}$ سطحی تقریباً ناهموار را نشان می دهد (شکل ۱-د).



شکل ۱- مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO_2 در $\text{pH}=3/5$ و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و غلظت های مختلف $\text{TiO}_2=40 \text{ gr.L}^{-1}$ (د) $\text{TiO}_2=30 \text{ gr.L}^{-1}$ (ج) $\text{TiO}_2=20 \text{ gr.L}^{-1}$ (ب) $\text{TiO}_2=10 \text{ gr.L}^{-1}$ (الف)



شکل ۲- تأثیر غلظت حمام بر نشست ذرات TiO_2 در $pH=3/5$ و جریان $15 mA.cm^{-2}$

سطح ذرات احیا شده و ذرات به صورت قوی روی سطح کاتد جذب شده و به زمینه فلزی در حال رشد متصل می‌شود [۲۱]. با افزایش غلظت ذرات درون حمام آبکاری احتمال برخورد آنها با کاتد افزایش یافته و درصد آن در پوشش بالا می‌رود. در حمام حاوی مقدار کم ذرات تعداد یون‌های نیکل که بر روی ذرات جذب می‌شوند اندک بوده، که منجر به هم‌رسوبی کم ذرات می‌شود. در صورتی که مقدار ذرات درون حمام آبکاری بیش از حد شود، نیکل موجود در محلول نمی‌تواند تمامی ذرات را پوشش دهد که منجر به هم‌رسوبی کم ذرات می‌شود [۱۱]. نانو ذرات تمایل دارند که آگلومره‌های کروی تشکیل داده و به طور یکنواخت در سطح پوشش توزیع شوند. در واقع ذرات در محلول آگلومره می‌شوند زیرا که انرژی سطحی ذرات کوچکتر زیاد است و برای اینکه انرژی آزاد کل کاهش می‌یابد ذرات به صورت آگلومره در می‌آیند. اگر مقدار ذرات درون حمام آبکاری بیش از حد افزایش پیدا کند تمایل ذرات برای آگلومره شدن افزایش می‌یابد.

بیشترین مقدار ذرات TiO_2 درون پوشش مربوط به نمونه C4 است که غلظت ذرات TiO_2 درون حمام آبکاری ۴۰ گرم بر لیتر است و این مقدار بیشینه ۲۰/۹۵ درصد وزنی است (شکل ۲). افزایش ذرات TiO_2 درون حمام آبکاری سرعت جذبشان را افزایش می‌دهد و بنابراین درصد بالاتری از ذرات هم‌رسوب شده و درون پوشش قرار می‌گیرد. افزایش مقدار نشست ذرات درون پوشش با افزایش غلظت ذرات درون حمام آبکاری با مدل جذب دو مرحله‌ای گاگیلمی^۱ قابل توجیح است. براساس این مدل در ابتدا ذرات با توده‌ای از یون‌های مثبت فلزی احاطه شده‌اند. در مرحله اول وقتی که ذرات به سطح کاتد نزدیک می‌شوند، توسط پیوندهای ضعیف واندروالس در سطح کاتد جذب می‌شوند در این مرحله هنوز سطح ذرات با لایه نازکی از یون‌های فلزی احاطه شده است. افزایش غلظت نانو ذرات درون حمام آبکاری باعث افزایش نرخ جذب ذرات روی سطح کاتد می‌شود. در مرحله دوم لایه یون‌های فلزی جذب شده روی

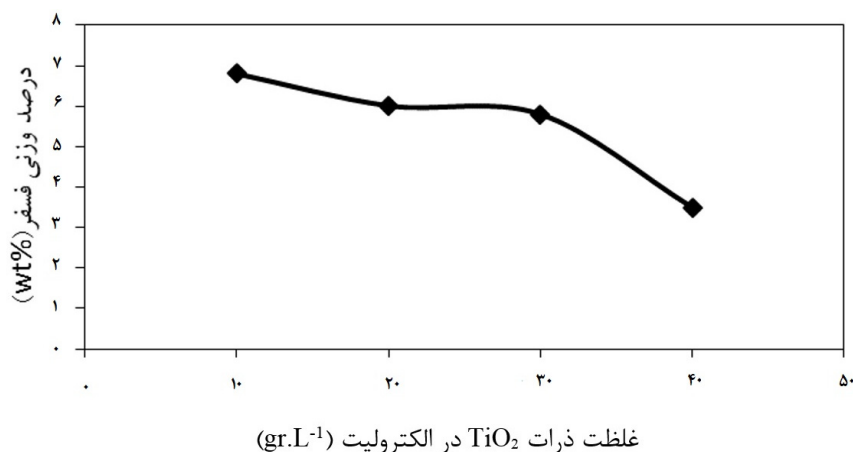
¹ Guglielmi



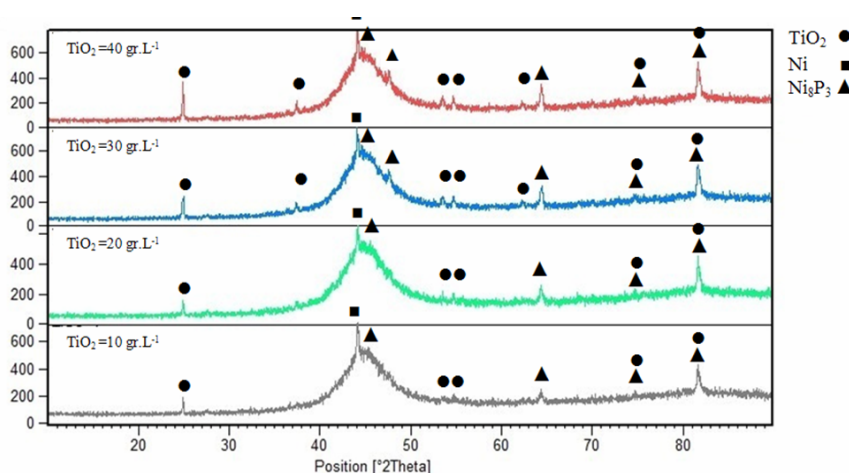
دلیل این امر با توجه به واکنش $H_3PO_3 + 6H \rightarrow PH_3(g) + 3H_2O$ این است که با افزایش میزان غلظت TiO_2 در الکترولیت، ذرات TiO_2 یون‌های هیدروژن را به خود جذب می‌کند و یون هیدروژن برای تولید فسفر کم می‌شود و مانع از تولید فسفر و نشست آن در پوشش را می‌شود [۶]. شکل ۴ نتایج XRD پوشش کامپوزیتی $Ni-P-TiO_2$ در غلظت‌های مختلف ذرات TiO_2 را نشان می‌دهد. الگوی پراش حضور فازهای Ni , TiO_2 , Ni_8P_3 را نشان می‌دهد.

با افزایش غلظت ذرات TiO_2 درون حمام آبکاری، مقدار کمی از ذرات درون پوشش آگلومره شدند ولی در غلظت TiO_2 برابر ۴۰ گرم بر لیتر از آگلومره شدن ذرات اثری نیست و به همین دلیل نشست ذرات بیشتر است.

شکل ۳ نشان دهنده تغییرات درصد فسفر موجود در پوشش بر حسب افزایش میزان غلظت TiO_2 در حمام است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش میزان غلظت TiO_2 در داخل حمام میزان فسفر رسوب کرده در پوشش کاهش می‌یابد.



شکل ۳- تاثیر غلظت TiO_2 در الکترولیت بر میزان نشست فسفر در پوشش



شکل ۴- نتایج XRD در غلظت‌های مختلف ذرات TiO_2 در الکترولیت



۲-۲- تأثیر غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 بر خواص مکانیکی

تأثیر غلظت ذرات TiO_2 در الکترولیت تحت دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و $pH=3/5$ بر میکروسختی پوشش در شکل ۶ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت ذرات در الکترولیت، میکروسختی پوشش افزایش یافته است. در نمونه C4 با غلظت ذرات $TiO_2=40 \text{ gr.L}^{-1}$ میکروسختی به بیشترین مقدار خود (۵۹۸/۷ ویکرز) رسید.

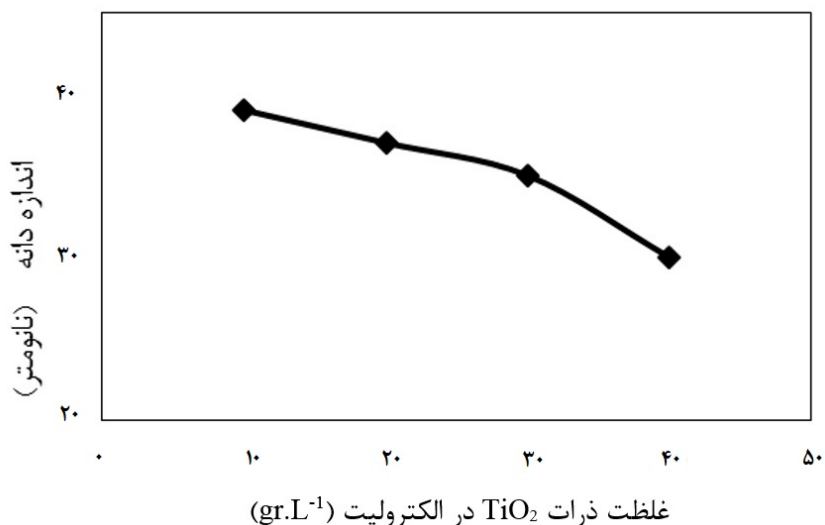
دلیل این امر را می‌توان اینگونه توضیح داد که با افزایش غلظت ذرات درون حمام آبکاری مقدار نشست ذرات درون پوشش افزایش یافته است. سختی پوشش‌ها تحت تأثیر اندازه دانه‌های نیکل و توزیع ذرات درون آن است. حضور ذرات درون پوشش از دو طریق سختی را افزایش می‌دهند [۲۳].

۱- ذرات از طریق فرآیند پراکنده سختی (مکانیزم اوراوان) سختی را افزایش می‌دهند.

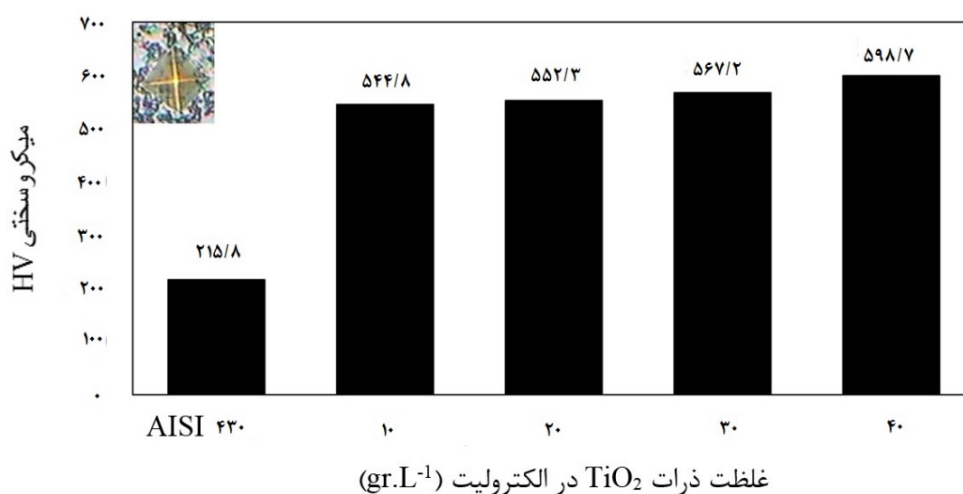
۲- ذرات پراکنده شده در پوشش می‌توانند از طریق کاهش میانگین اندازه دانه پوشش، باعث اصلاح اندازه دانه شده و براساس رابطه هال - پیچ باعث سختی پوشش شوند. افزایش ذرات درون پوشش باعث افزایش هسته‌گذاری، کاهش رشد دانه‌ها و در نتیجه کوچک شدن دانه‌های نیکل شده و بنابراین سختی پوشش‌ها افزایش می‌یابد. از طرف دیگر حضور ذرات در زمینه نیکل به عنوان مانعی در برابر تغییر فرم پلاستیکی زمینه تحت بارگذاری و مانعی در برابر حرکت نابجایی‌ها بوده و از این طریق سبب افزایش سختی پوشش می‌شوند [۲۴].

طبق الگوی XRD پهنای پیک نیکل تأثیر چندانی ندارد. از طرفی مقایسه الگوها نشان می‌دهد که افزایش غلظت TiO_2 در کامپوزیت منجر به افزایش شدت پیک TiO_2 می‌شود. همچنین با افزایش غلظت TiO_2 موقعیت پیک Ni در نانوکامپوزیت به دلیل تغییر پارامتر شبکه تغییر می‌کند. شکل ۵ رابطه اندازه دانه (که با استفاده از رابطه شرر بدست آمد) با غلظت ذرات TiO_2 را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه دانه با افزایش غلظت TiO_2 در الکترولیت کاهش پیدا می‌کند و مقدار اندازه دانه در نمونه C4 با غلظت 40 gr.L^{-1} به کمترین میزان خود می‌رسد که حدود ۳۰ نانومتر است.

در حالتی که نیکل خالص پوشش داده می‌شود، یون‌های نیکل بر روی زیرلایه جوانه‌زنی و رشد می‌کنند ولی در حضور ذرات TiO_2 ، با نشست ذرات در پوشش، مکان‌های جوانه‌زنی زیاد شده و جوانه‌ها شروع به رشد می‌کنند و مانع رشد و بزرگتر شدن دانه‌های اطراف می‌شود. در واقع این ذرات با افزایش سرعت تشکیل هسته و جلوگیری کردن از رشد این دانه‌ها باعث ریز ساختار شدن پوشش کامپوزیتی $Ni-P-TiO_2$ شده است. دو پارامتر مهم، یکی سرعت تشکیل مکان‌های جوانه‌زنی و دیگری رشد هسته‌ها بر روی اندازه دانه‌ها تأثیر می‌گذارد. کنترل هر پارامتر روی پارامتر دیگر اثر می‌گذارد به طوری که اگر شرایط طوری باشد که هسته‌های بیشتری تشکیل شود، رسوبی دانه ریز، سخت و صاف تولید خواهد شد و برعکس اگر شرایط به گونه‌ای باشد که رشد هسته‌های فلزی روی کاتد تسریع شود رسوبی دانه درشت، زبر و نرم تولید خواهد شد [۲۲].



شکل ۵- تاثیر غلظت ذرات TiO₂ در الکترولیت بر اندازه دانه پوشش کامپوزیتی



شکل ۶- تاثیر غلظت ذرات TiO₂ در الکترولیت بر میکروسختی پوشش کامپوزیتی

کمترین کاهش وزن در نمونه C4 غلظت 40 g.L^{-1} و بیشترین کاهش وزن مربوط به زیر لایه فولادی AISI 430 است (شکل ۷). با افزایش غلظت ذرات از 10 g.L^{-1} (نمونه C1) به 40 g.L^{-1} (نمونه C4)، وزن نمونه بعد از آزمون سایش کاهش یافت و به کمترین مقدار خود رسید که بر اساس قانون آرچارد^۱ هر چه میکروسختی نمونه‌ای

شکل ۷ تاثیر مقدار کاهش وزن نمونه را بعد از آزمون سایش پین روی دیسک در شرایط خشک تحت بار اعمالی ۵ نیوتن و سرعت $0.3/0$ متر بر ثانیه و مسافت ۲۰۰ متر انجام شد. با تغییر غلظت ذرات TiO₂ در الکترولیت، تحت دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و $\text{pH}=3/5$ نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان غلظت ذرات TiO₂ در محلول، مقدار وزن از دست رفته نمونه، کاهش می‌یابد.

¹ Archard

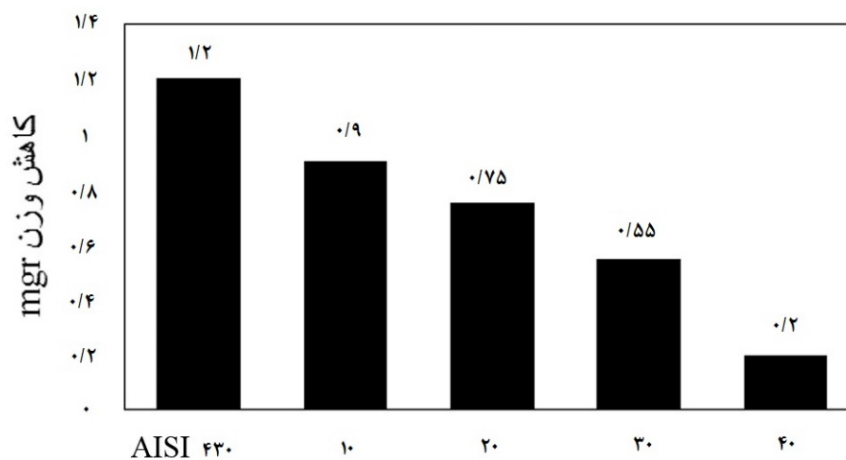


نرم افزار CDT125 محاسبه شد. همانطور که مشاهده می شود کمترین منحنی ضریب اصطکاک مربوط به نمونه های پوشش داده شده تحت غلظت 40 g.L^{-1} است و بیشترین ضریب اصطکاک مربوط به زیر لایه فولادی AISI 430 است.

با افزایش غلظت ذرات TiO_2 سختی افزایش می یابد. این موضوع باعث افزایش مقاومت سایشی پوشش می گردد. همچنین کاهش شدید ضریب اصطکاک با افزایش غلظت TiO_2 به علت خاصیت روانکاری ذرات افزوده شده به پوشش نیز است. از آنجا که ذرات سرامیکی TiO_2 حین سایش از سطح جدا می شوند این ذرات با قرار گرفتن بین سطح پین و سطح نمونه باعث کاهش تماس پین و سطح نمونه می گردد و مانند یک روانکار عمل می کند [۲۷ و ۲۸].

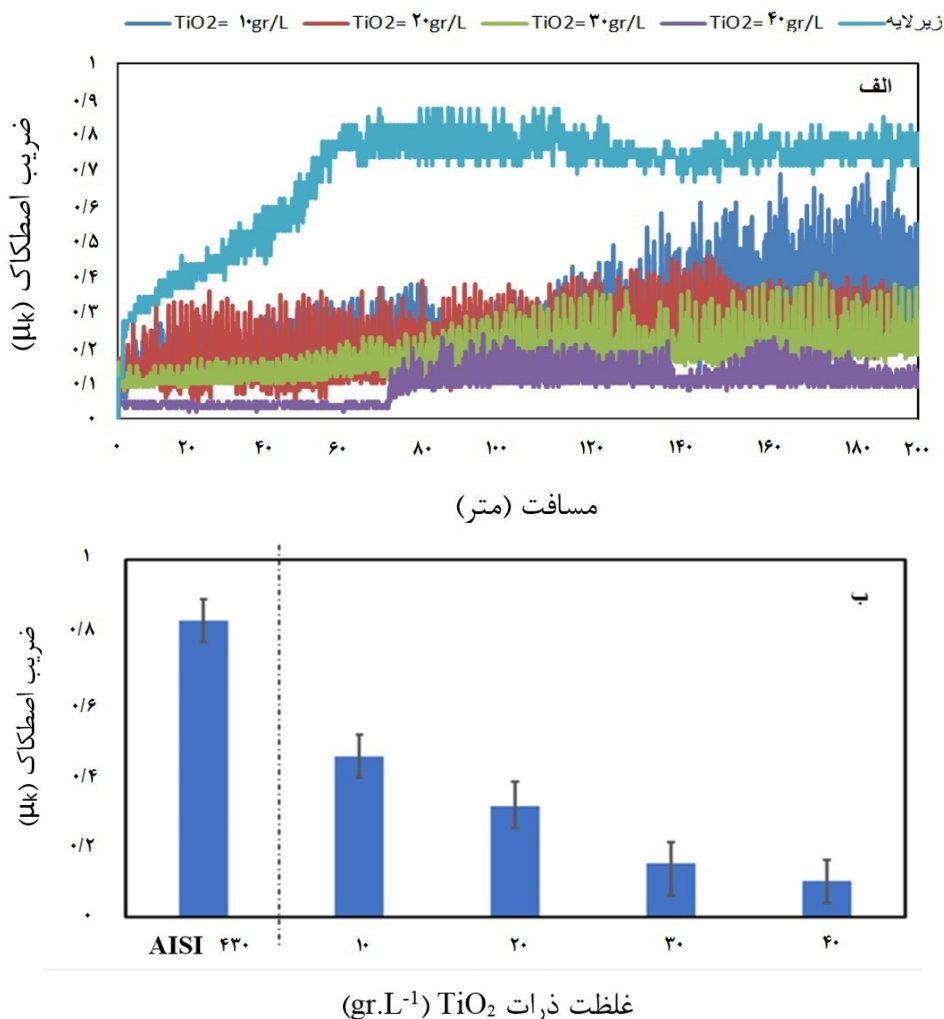
کاهش یابد، نمونه کاهش وزن بیشتری خواهد داشت [۲۵]. پوشش ایجاد شده در غلظت ذرات 40 g.L^{-1} بیشینه میکروسختی را دارد و در غلظت های دیگر میکروسختی کمتر است. بر اساس قانون آرچارد با کاهش میکروسختی، کاهش وزن نمونه بعد از آزمون سایش افزایش می یابد و مقاومت به سایش کاهش می یابد [۲۶]. کمترین کاهش وزن مربوط به نمونه های پوشش داده شده در غلظت ذرات 40 g.L^{-1} مقدار 0.2 mg است که دارای بیشترین مقاومت به سایش هستند.

شکل ۸ تأثیر غلظت ذرات TiO_2 در الکترولیت را بر مقدار ضریب اصطکاک پوشش کامپوزیتی $Ni-P-TiO_2$ تحت دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و $\text{pH}=3/5$ نشان می دهد. حین انجام آزمون سایش، ضریب اصطکاک با استفاده از



غلظت ذرات TiO_2 (gr.L^{-1})

شکل ۷- تأثیر مقدار کاهش وزن نمونه ها را با تغییر غلظت ذرات TiO_2 در الکترولیت، تحت دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و $\text{pH}=3/5$.



شکل ۸- الف- تغییرات ضریب اصطکاک بر حسب مسافت، ب- منحنی مقادیر متوسط ضریب اصطکاک پوشش بر حسب تغییرات غلظت در الکترولیت بعد از طی مسافت ۲۰۰ متر

است و ذرات بیشتر آگلومره شدند و میزان نشست فسفر

در پوشش کاهش یافته است.

۲- با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO₂ تا ۴۰ g.L⁻¹ در

الکترولیت اندازه دانه کاهش یافته است و کمترین اندازه

دانه مربوط به غلظت ذرات ذکر شده است همچنین

میکروسختی افزایش یافته است و بیشترین میکروسختی

در غلظت ذرات TiO₂ ۴۰ g.L⁻¹ بدست آمد.

۴- نتیجه گیری

رسوب الکتروشیمیایی Ni-P-TiO₂ بر روی زیر لایه AISI

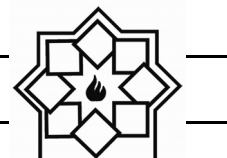
430 ایجاد شد و تاثیر غلظت ذرات سرامیکی TiO₂ بر

میکروساختار و خواص مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت و

نتایج زیر حاصل شد:

۱- با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO₂ تا ۴۰ g.L⁻¹ در

الکترولیت میزان نشست ذرات در پوشش افزایش یافته



- [9] H. Yua, X. J. Li, S. J. Zheng, W. Xu, "Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Film Non-Uniformly Doped by Ni", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 97, pp. 59-63, 2006.
- [10] P. Peeters, G. v. d. Hoorn, T. Daenen, A. Kurowski, G. Staikov, "Properties of Electroless and Electroplated Ni-P and its Application in Microgalvanics", *Electrochimica Acta*, Vol. 47, pp. 161-169, 2001.
- [11] K. H. Hou, Y. C. Chen, "Preparation and Wear Resistance of Pulse Electrodeposited Ni-W/ Al_2O_3 Composite Coating", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 6340-6346, 2011.
- [12] L. Li, Y. Zhang, S. Deng, Y. Chen, "Effect of Ammonium on Low-Temperature Electrodeposition of Ni-P Alloys", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 3444-3448, 2003.
- [13] M. G. Fontana, "Corrosion engineering", 3rd edition, McGraw-Hill, pp. 304, 1985.
- [14] A. Kurowski, J.W. Schultze, G. Staikov, "Initial Stages of Ni-P Electrodeposition Growth Morphology and Composition of Deposits", *Electrochemistry Communications*, Vol. 4, pp. 565-569, 2002.
- [15] M. Srivastav, V. E. Selvi, V. K. W. Grips, K.S. Rajam, "Corrosion Resistance and Microstructure of Electrodeposited Nickel-Cobalt Alloy Coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 3051-3060, 2006.
- [16] L. Chang, P. W. Kao, C. Chen, "Strengthening Mechanisms in Electrodeposited Ni-P Alloys With Nano Crystalline Groins", *Scripta Materialia*, Vol. 56, pp. 713-716, 2007.
- [17] C. K. Lee, "Comparative Corrosion Resistance of Electroless Ni-P/nano- TiO_2 and Ni-P/nano-CNT Composite Coatings on 5083 Aluminum Alloy", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, pp. 12941-12954, 2012.
- [18] W. Chen, W. Gao, Y. He, "A Novel

۳- با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 تا $40 g.L^{-1}$ کمترین کاهش وزن نمونه بعد از تست سایش در این غلظت مشاهده شد و مقاومت به سایش افزایش یافت.

مراجع

- [1] C. J. Novak, "Structure and constitution of wrought austenitic stainless steels, Handbook of stainless steels", New York: McGraw-Hill, pp. 4-1, 1977.
- [2] S. Avner, "Introduction to physical metallurgy", 2nd edition, New York: McGraw-Hill, pp. 362, 1974.
- [3] C. H. Hsu, C. K. Lin, K. H. Huang, K. L. Ou, "Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD-(Ti,Cr) N coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 231, pp. 380-384, 2013.
- [4] I. U. Haq, Kh. Akhtar, T. I. Khan, A. A. Shah, "Electrodeposition of Ni- Fe_2O_3 nanocomposite coating on steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 235, pp. 691-698, 2013.
- [5] S. Geng, S. Qi, Q. Zhao, S. Zhu, F. Wang, "Electroplated Ni- Fe_2O_3 Composite Coating for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Application" *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 10850-10856, 2012.
- [6] M. Chou, M. Ger, S. Ke, Y. Huang, S. Wu. "The Ni-P-SiC Composite Produced by Electro Code Position." *Materials chemistry and physics*, Vol. 92, pp. 146-151, 2005.
- [7] B. G. Mellor, "Surface coating for protection against wear", 1st edition, Cambridge Eng: CRC Press, pp. 184, 2006.
- [8] M. H. Staia, E. J. Castillo, E. S. Puchi, B.Lewis, H. E. Hintermann, "Wear Performance and Mechanism of Electroless Ni-P Coating", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 86, pp. 598-602, 1996.



- [23] Y. C. Lin, J. G. Duh, "Effect of Surfactant on Electrodeposited Ni-P Layer as an Under Bump Metallization", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 439, pp.74-80, 2007.
- [24] J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens, "A Mathematical Model for The Electrolytic Codeposition of Particle With a Metallic Matrix", *Journal of Electrochemistry Society*, Vol. 134, pp. 1402-1408, 1987.
- [25] J. F. Archard, "Contact and Rubbing of Flat Surfaces", *Journal of Applied Physics*, Vol. 24, pp. 981-988, 1953.
- [26] D. H. Jeong, U. Erb, K. T. Aust, G. Palumbo, "The Relationship Between Hardness and Abrasive Wear Resistance", Vol. 48, pp.1067-1072, 2003.
- [27] M. Neale, M. Gee, "A Guide to Wear Problems and Testing for Industry", 1st edition, New York: William Andrew, pp. 30, 2002.
- [28] P. Baghery, M. Farzam, A. B. Mousavi, M. Hosseini, "Ni-TiO₂ Nanocomposite Coating with High Resistance to Corrosion and Wear", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, pp.3804-3810, 2010.
- Electroless Plating of Ni-P-TiO₂ Nano-composite coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 2493-2498, 2010.
- [19] L. Yongfeng, Z. Limin, W. Zhankui, M. Lijie, S. Jianxiu, L. Chang, J. MingChao, "Ni-P TiO₂ Nanoparticle Composite Formed by Chemical Plating: Deposition Rate and Corrosion Resistance", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 12, pp. 3385-3397, 2017.
- [20] E. Khoran, M. Zandrahimi, H. Ebrahimifar, "Microstructure and Oxidation Behavior of Ni-TiO₂ Composite Coating at High Temperature", *Oxidation of Metals*, Vol. 91, pp. 177-189, 2019.
- [21] N. Guglielmi, "Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths", *Journal of Electrochemistry Society*, Vol. 119, pp.1009-1012, 1972.
- [22] C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J.-M. Zhao, J. Xiong, "Effects of Surfactants on Electrodeposition of Nickel-Carbon Nanotubes Composite Coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 3385-3390, 2008.

بررسی اثر افزودن منیزیا بر خواص، تحولات فازی و ریزساختاری بدنه‌های ریخته‌گری ژلی زیرکونیایی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

آریا نیاززاده، حسین سرپولکی*

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، گرایش سرامیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

* hsarpoolaky@iust.ac.ir

چکیده:

زیرکونیای جزئی پایدار شده با منیزیا به سبب نقطه ذوب، استحکام مکانیکی، چقرمگی، مقاومت به شوک حرارتی و پایداری بالای شیمیایی بهترین گزینه برای نازل‌های ریخته‌گری مورد استفاده در صنعت فولادسازی است. برای ساخت این نازل‌ها از روش پرس ایزواستاتیک سرد استفاده می‌گردد؛ اما به‌کارگیری روش‌های فرآوری تر، به ساخت ارزان قیمت و دستیابی به خواص مشابه با نازل‌های ساخته شده با پرس ایزواستاتیک سرد، کمک می‌نماید. هدف از این پژوهش بررسی اثر منیزیا بر خواص، ساختار و ریزساختار بدنه‌های زیرکونیای جزئی پایدار شده با منیزیا به روش ریخته‌گری ژلی با استفاده از زیرکونیا مونوکلینیک و منیزیا ذوبی به عنوان مواد اولیه و آگار به عنوان عامل ژل‌کننده است. به منظور مشخصه‌یابی بدنه‌های ساخته شده از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی رومشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و استحکام فشاری سرد (CCS) استفاده شد. براساس نتایج، بهترین نمونه با چگالی 4.91 g/cm^3 ، استحکام فشاری 363 MPa و کسر حجمی $18/77$ فاز مونوکلینیک ساخته شد که با خواص نازل‌های زیرکونیایی مورد استفاده در صنعت فولادسازی همخوانی دارد. با افزایش درصد منیزیا علاوه بر افزایش پایداری زیرکونیا، ایجاد شرایط زینتر در حضور فاز مایع، منجر به بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۶ آبان ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۵ اردیبهشت ۱۳۹۹

کلید واژه:

زیرکونیای جزئی پایدار شده با منیزیا (Mg-PSZ)؛ ریخته‌گری ژلی؛ استحاله‌ی فازی زیرکونیا.

۱- مقدمه

در بین اکسیدهای سرامیکی، زیرکونیا به دلیل دارا بودن استحاله‌ی فازی، یکی از بهترین گزینه‌ها در زمینه‌ی خواص مکانیکی از جمله استحکام و چقرمگی است [۱]. بدنه‌ی زیرکونیایی بسته به نوع و مقدار پایدارکننده، خواص ویژه‌ای مانند چقرمگی بالا، مقاومت به سایش و مقاومت به

خوردگی برای کاربرد مورد نظر از خود به نمایش می‌گذارد [۲]. در سرامیک‌های پایه زیرکونیایی، سه نوع بدنه شامل زیرکونیای جزئی پایدار شده (مانند پایدار شده با منیزیا - Mg-PSZ)، زیرکونیای تتراگونال چند بلور (مانند پایدار شده با ایتریا - Y-TZP) و سرامیک‌های چقرمه شده با

¹ Magnesia Partially Stabilized Zirconia

² Yttria-Tetragonal Zirconia Polycrystal



زیرکونیا (آلومینا- ZTA^1) برای کاربردهای متفاوت عرضه شده‌اند [۳].

زیرکونیای پایدار شده با ایتریا به سبب ساختار یکنواخت و ریزدانه‌ی فاز تتراگونال، دارای استحکام مکانیکی فوق‌العاده بالایی است، اما به سبب لغزش مرزدانه‌ها در دمای بالا، دارای محدودیت دمایی کارکرد تا حداکثر $500^\circ C$ می‌باشد [۵و۴]. در مقابل، زیرکونیای پایدار شده با منیزیا برای کاربردهای دما بالا طراحی شده و از لغزش مرزدانه‌ها در دمای بالا به دلیل ریزساختار غیریکنواخت جلوگیری شده است. همچنین به دلیل وجود استحاله‌ی فازی تتراگونال به مونوکلینیک، چقرمگی بالایی از خود نشان می‌دهد. آلومینای چقرمه شده با زیرکونیا، نسبت به آلومینا خواص مکانیکی بالاتر و نسبت به زیرکونیای پایدار شده قیمت تمام شده‌ی کمتری دارد که موجب مناسب بودن آن برای کاربردهای مقاومت به سایش و نیازمند چقرمگی می‌شود [۳و۶]. هنگام اعمال تنش و ایجاد ترک در زیرکونیای جزئی پایدار شده با منیزیا، استحاله فازی رسوب‌های تتراگونال به دوقلوبی‌های مونوکلینیک با انبساط $3-5\%$ منجر به بسته شدن نوک ترک و توقف رشد آن می‌شود [۷]. مقدار منیزیا در این نوع زیرکونیا در محدوده $7-10\%$ درصد مولی و ریزساختار آن دارای زمینه‌ای مکعبی با پایداری در دماهای بالا است. زمینه‌ی مکعبی از فرآیند زینتر در دمای $1700^\circ C$ (انحلال منیزیا درون شبکه زیرکونیا) حاصل می‌گردد و رسوب‌های درون‌دانه‌ای تتراگونال با عملیات حرارتی در دماهای پایین‌تر (فرآیند پیرسازی) ایجاد می‌شوند. البته با انجام عملیات حرارتی در شرایط کنترل شده امکان

دستیابی به سه فاز دیگر زیرکونیا شامل مونوکلینیک، اورتوگونال و فاز دلتا (ترکیب میانی با فرمول شیمیایی $Mg_2Zr_5O_{12}$) به صورت رسوب و دوقلوبی فراهم می‌شود [۹و۸].

مورفولوژی رسوب‌های تتراگونال به دو شکل بیضوی یا عدسی مانند می‌باشد. در حالت عدسی مانند، جوانه‌زنی و رشد موازی با صفحات مکعبی رخ می‌دهد و در این حالت طول رسوب‌های تتراگونال نهایتاً به 250 نانومتر می‌رسد [۱۰]. در مقابل براساس مطالعات آنزیریس^۲ و همکارانش رسوب‌های بیضوی تتراگونال با اندازه کوچک‌تر از 1 میکرومتر روی دانه‌های نانومتخلخل مکعبی مشاهده می‌شود [۱۱]. مهم‌ترین ویژگی این رسوب‌های نیمه پایدار (علیرغم همدوس بودن با ذرات مکعبی تا پیش از رسیدن به اندازه بحرانی) توانایی استحاله مارتنزیتی تتراگونال به دوقلوبی‌های مونوکلینیک است. این اتفاق می‌تواند ناشی از ناپایداری حرارتی (پیرسازی در شرایط زیریوتکتوئیدی و درشت شدن رسوب‌های تتراگونال)، ناپایداری مکانیکی (اعمال تنش و بار مکانیکی)، ناپایداری شیمیایی (وجود ناخالصی‌های موجود در مواد اولیه و یا وجود اکسیدهای ناپایدارکننده مانند SiO_2 و Al_2O_3) باشد که منجر به ناپایداری رسوب‌های تتراگونال و فاز مکعبی می‌شود [۱۵-۱۲]. همچنین ناپایداری سینتیکی در اثر رشد و رسیدن رسوب‌های تتراگونال به اندازه بحرانی، یکی دیگر از دلایل استحاله فازی زیرکونیا می‌باشد. این پدیده در هنگامی که قطعه به مدت طولانی در دمای بالاتر از استحاله یوتکتوئیدی ($1100^\circ C$) تحت عملیات حرارتی قرار

² Aneziris

¹ Zirconia toughened Alumina



ریخته‌گری ژلی به سبب ویژگی‌هایی مانند هزینه سرمایه‌گذاری ناچیز، قابلیت ساخت بدنه‌های مترامک و متخلخل با هندسه پیچیده، استحکام مکانیکی خام بالا و قابلیت ماشین‌کاری، می‌تواند روش مناسبی برای ساخت ارزان‌قیمت نازل‌های زیرکونیایی باشد [۲۳]. در روش ریخته‌گری ژلی از پلیمری شدن درجای دوغاب روان سرامیکی با بار جامد بالا و حاوی مونومر آلی یا عامل ژل کننده برای تثبیت ذرات استفاده می‌گردد [۲۴]. در ابتدای توسعه این روش، از اکریل‌آمید به عنوان مونومر آلی استفاده می‌شد، اما به سبب سمی بودن این مونومر، استفاده از سیستم‌های ژل‌کننده با سمیت کم یا فاقد سمیت پیشنهاد شد. در این بین، استفاده از عوامل ژل‌کننده فاقد سمیت مانند آلژینات‌ها، آگار و آگارز، نشاسته، پروتئین‌ها، کاراژینان و دیگر زیست‌پلیمرها مطرح شده‌است [۲۵ و ۲۶].

هدف از انجام این پژوهش، ساخت بدنه‌ی مترامک زیرکونیایی پایدار شده با منیزیا به روش ریخته‌گری ژلی با عامل ژل‌کننده آگار و بررسی اثر افزودن منیزیا بر ریزساختار و خواص نهایی این نوع بدنه‌ها است.

۲- فعالیت‌های تجربی

برای ساخت بدنه‌های زیرکونیایی جزئی پایدار شده با منیزیا، از پودر زیرکونیایی مونوکلینیک (Zirconia ef-3, ZIROX Technologies, India) با میانگین اندازه ذرات ۳ میکرومتر و خلوص ۹۸ درصد، پودر منیزیایی ذوبی با خلوص ۹۷/۵ درصد (IRP FM 97.5T, IRREP Co., Iran) با دانه‌بندی کوچکتر از ۴۵ میکرومتر، پودر آگار خوراکی، روانساز بر پایه اسید کربوکسیلیک (Dolapix CE64،

می‌گیرد، با رشد و افزایش اندازه رسوب‌های تتراگونال مشاهده می‌گردد [۱۷ و ۱۶]. استحاله تتراگونال به مونوکلینیک دارای ساختار نواری می‌باشد و نوار استحاله فازی دوقلوبی‌های تشکیل شده، موازی یا عمود بر جهت صفحات بلورین دانه‌های مکعبی می‌باشد [۱۸].

با توجه به نقطه ذوب بالای زیرکونیا (2680°C) و وجود استحاله فازی مارتنزیتی، این اکسید به یکی از کاندیدهای مناسب برای استفاده به عنوان نازل ریخته‌گری آلیاژهای فولاد و آلیاژهای مس تبدیل شده‌است [۱۹]. به طور معمول، برای ساخت این نوع نازل‌ها از زیرکونیای از پیش پایدار شده به عنوان ماده اولیه و به سبب نیاز به بدنه‌ای با توزیع یکنواخت چگالی، از روش پرس ایزواستاتیک سرد برای شکل‌دهی استفاده می‌گردد. به دلیل هزینه سرمایه‌گذاری بالا برای این نوع پرس، نگاه به روش‌های شکل‌دهی جایگزین برای یافتن روشی ارزان‌قیمت و با هزینه‌ی سرمایه‌گذاری کم اما با عملکرد و خواص مشابه، مورد توجه قرار گرفته است [۲۰].

در مقابل روش‌های فرآوری خشک (مانند پرس پودر)، روش‌های فرآوری تر یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌های شکل‌دهی برای ساخت بدنه‌هایی با کیفیت بالا، یکنواختی چگالی و هندسه پیچیده می‌باشد [۲۱ و ۲۲]. در روش‌های فرآوری تر به دلیل کنترل بهتر بر فعل و انفعال ذره-ذره و افزایش یکنواختی فشردگی ذرات در حالت تر، ریزساختاری با عیوب کم‌تر و کوچک‌تر ایجاد می‌گردد. برخی از روش‌های شکل‌دهی تر شامل ریخته‌گری دوغابی، ریخته‌گری نواری، ریخته‌گری انعقادی مستقیم، قالب‌گیری تزریقی و ریخته‌گری ژلی می‌باشند. در این بین روش



ارتفاع ۱ سانتی‌متر، از دستگاه استحکام سنج (Controls, Pilot 3, model 65-L11G2/C) استفاده شد. برای بررسی‌های فازی و اندازه‌گیری کسر حجمی فاز مونوکلینیک از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Bourevestnik مدل Dron-8 ساخت کشور روسیه و با استفاده از تابش تک رنگ $CuK\alpha$ بدست آمد. از step size و time per step به ترتیب 0.04° و 0.5 ثانیه استفاده گردید و زاویه گانیومتر از $5-80^\circ$ درجه انتخاب شد. آنالیز ساختار بلوری براساس الگوهای پراش اشعه ایکس با استفاده از نرم‌افزار Xpert HighScore Plus انجام شد. همچنین کسر حجمی فاز مونوکلینیک با استفاده از رابطه‌ی ۱ پیشنهاد شده توسط پورتر^۱ و هوئر^۲ محاسبه شد [۸].

$$V_m = \frac{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m}{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m + I(111)_{c+t}} \quad (1)$$

در رابطه‌ی ۱، V_m کسر حجمی فاز مونوکلینیک، I_m شدت پیک‌های فاز مونوکلینیک در صفحات بلورین (111) و $I_{c,t}$ ($\bar{1}11$) شدت پیک فاز تتراگونال و مکعبی در صفحه بلورین (111) است.

ریزساختار و مورفولوژی فازها توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه TESCAN Vega II با ولتاژ ۳۰ kV، ساخت چک مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

در جدول ۲ خواص فیزیکی نمونه‌های پخت شده در کوره‌ی

(Zschimmer & Schwarz, Germany) و آب مقطر استفاده شد.

در ابتدا با استفاده از آب مقطر، روانساز و پودر زیرکونیای مونوکلینیک، دوغابی با بار جامد ۴۵ درصد حجمی آماده شد. سپس از ۰ تا ۴ درصد وزنی منیزیا نسبت به مقدار زیرکونیا به دوغاب اضافه شد تا ۵ نمونه با درصد‌های مختلف منیزیا (از ۰ تا ۴ درصد) آماده گردد. پس از آن محلول آبی ۲ درصد وزنی آگار به دوغاب زیرکونیایی اضافه شد. پس از اختلاط کامل محلول آگار و دوغاب در $75^\circ C$ ، تخلیه دوغاب در قالب‌های پلی اتیلنی انجام گرفت و نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در محفظه‌ای در دمای $5^\circ C$ نگهداری شدند. پس از خروج نمونه‌ها از قالب، خشک شدن نمونه‌های در دمای محیط به مدت ۴۸ ساعت انجام گرفت. نمونه‌ها در کوره تونلی به مدت ۱۲ ساعت در دمای $1680^\circ C$ پخت شدند. لازم به ذکر است که کل زمان فرآیند پخت نمونه‌ها در کوره تونلی ۶۰ ساعت بود. در جدول ۱ نمونه‌ها براساس درصد منیزیا و دمای پخت کدگذاری شده‌اند.

جدول ۱- کدگذاری نمونه‌ها براساس درصد منیزیا

کد نمونه	درصد منیزیا	نوع کوره	دمای پخت ($^\circ C$)
1680-ZM0	۰	تونلی	۱۶۸۰
1680-ZM1	۱	تونلی	۱۶۸۰
1680-ZM2	۲	تونلی	۱۶۸۰
1680-ZM3	۳	تونلی	۱۶۸۰
1680-ZM4	۴	تونلی	۱۶۸۰

خواص فیزیکی (چگالی، تخلخل باز و جذب آب) به روش ارشمیدس و براساس استاندارد ASTM-C20 اندازه‌گیری شد و برای اندازه‌گیری استحکام فشاری نمونه‌ها با قطر ۲ و

¹ Porter

² Heuer



مکعبی و تتراگونال و همچنین مقدار کم فاز مایع که توانایی پر کردن فضای منقبض شده در ریزساختار را ندارد، دلیل کاهش چگالی و افزایش جذب آب و تخلخل ظاهری می‌باشد. اما با افزایش مقدار منیزیا و فاز مایع، بهبود زینتر [۲۷] و در نتیجه جبران انقباض حجمی ناشی از تشکیل فازهای تتراگونال و مکعبی در نمونه 1680-ZM4 مشاهده می‌گردد.

جدول ۲- خواص فیزیکی بدنه‌های زیرکونیایی پخت شده در کوره‌ی تونلی در دمای ۱۶۸۰°C

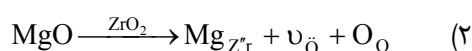
نمونه	چگالی (g.cm ⁻³)	تخلخل ظاهری (%)	جذب آب (%)
1680-ZM0	-	-	-
1680-ZM1	۵/۴۱±۰/۳۶	۳/۹۶±۰/۰۴	۰/۷۳±۰/۰۳
1680-ZM2	۵/۱۲±۰/۱۷	۶/۵۷±۰/۰۸	۱/۲۸±۰/۰۵
1680-ZM3	۴/۵۲±۰/۳۴	۱۷/۴۰±۰/۱۲	۳/۸۵±۰/۰۹
1680-ZM4	۴/۹۱±۰/۲۹	۱۷/۳۵±۰/۱۰	۳/۶۶±۰/۰۹

در جدول ۳ استحکام فشاری نمونه‌ها آورده شده‌است. روند تغییرات استحکام فشاری با روند تغییرات چگالی رابطه‌ی مستقیم دارد. در ابتدا با افزودن ۱ درصد منیزیا، استحکام فشاری قابل توجهی مشاهده می‌گردد که به دلیل اثر منیزیا به عنوان کمک زینتر می‌باشد. سپس با افزایش درصد منیزیا به ۲ درصد، استحکام تا ۱۰ درصد کاهش می‌یابد. با افزایش درصد منیزیا به ۳ و ۴ درصد، به دلیل افزایش پایداری زمینه با تشکیل فاز مکعبی و زینتر در حضور فاز مایع، بهبود چگالش و در نهایت استحکام فشاری حاصل می‌گردد [۲۰]. در بررسی آنالیز فازی (شکل ۱)، ابتدا تنها پیک فاز مونوکلینیک برای نمونه فاقد منیزیا مشاهده می‌گردد. با افزایش درصد منیزیا، شدت پیک (۱۱۱) مکعبی در زاویه ۳۰

تونلی ارائه شده است. نمونه‌ی 1680-ZM0 به دلیل انبساط حجمی ناشی از استحاله فازی تتراگونال به مونوکلینیک در هنگام سرد شدن، پس از پخت تخریب شد. با توجه به مدت طولانی (۱۲ ساعت) و دمای پخت بالای این نمونه و مقدار کمتر تخلخل، در هنگام سرمایش، نمونه توانایی تحمل تنش ناشی از استحاله فازی را نداشته و دچار شکست شد.

در ابتدا با افزودن ۱ درصد منیزیا، چگالی نسبی بالا (۹۴٪) و تخلخل ظاهری و جذب آب کم مشاهده می‌گردد. اما با افزایش مقدار منیزیا به ۲ و ۳ درصد، افت چگالی و به دنبال آن تخلخل ظاهری و جذب آب افزایش می‌یابد. مجدداً با افزایش مقدار منیزیا به ۴ درصد افزایش چگالی و کاهش بسیار اندک در تخلخل ظاهری و جذب آب مشاهده می‌شود.

با توجه به نتایج و براساس رابطه ۲، در ابتدا با افزودن ۱ درصد منیزیا، به دلیل ایجاد عیب جای خالی اکسیژن در شبکه بلوری زیرکونیا بهبود زینتر و چگالش مشاهده می‌گردد [۱۹].



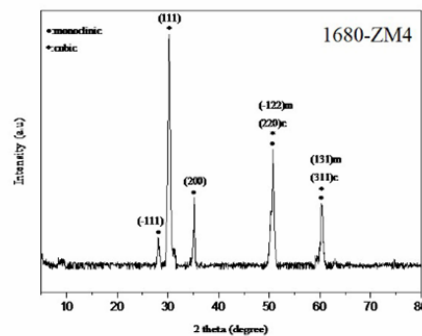
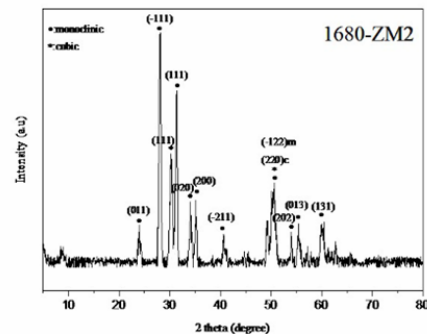
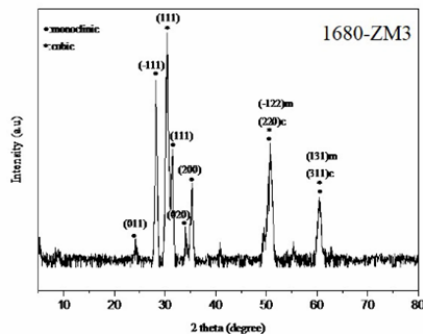
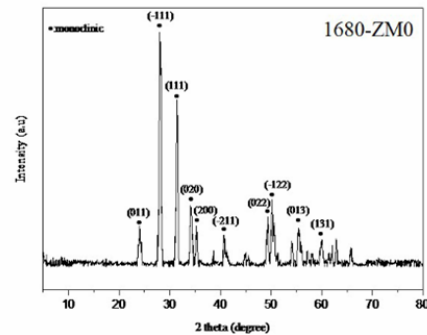
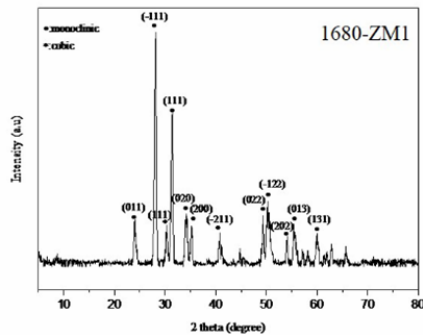
اما در مقابل، با افزایش مقدار منیزیا به ۲ درصد افت چگالی مشاهده می‌گردد. انتظار می‌رود با افزایش مقدار منیزیا، پایداری زیرکونیا و میزان فازهای تتراگونال و مکعبی (به ترتیب با چگالی ۶/۰۸ و ۶/۱ گرم بر سانتی‌مترمکعب) افزایش یابد. با توجه به چگالی پایین‌تر فاز مونوکلینیک (۵/۷ گرم بر سانتی‌مترمکعب) و مقدار کم فاز مایع ناشی از ناخالصی‌ها منیزیا (CaO و SiO₂) در نمونه‌های ۲ و ۳ درصد منیزیا، انقباض حجمی ناشی از تشکیل فازهای



جدول ۳- استحکام فشاری سرد نمونه‌های پخت شده

نمونه	استحکام فشاری سرد (MPa)
1680-ZM0	-
1680-ZM1	۳۲۴/۸۳±۲/۵۳
1680-ZM2	۲۹۰/۳۷±۱/۹۷
1680-ZM3	۳۱۹/۴۵±۵/۲۲
1680-ZM4	۳۶۲/۲۴±۳/۷۲

درجه افزایش یافته و شدت پیک‌های مونوکلینیک خصوصاً پیک‌های (۱۱۱) و (-۱۱۱) کاهش یافته که نشان‌دهنده افزایش درصد فاز مکعبی و پایداری زیرکونیا با افزایش مقدار منیزیا می‌باشد. همچنین در طیف XRD نمونه‌ها، اثری از فاز تتراگونال دیده نمی‌شود که به دلیل تبدیل فاز تتراگونال به مونوکلینیک در اثر استحاله فازی مارتزیتی ناشی از تنش اعمال شده در هنگام خردایش و آماده سازی نمونه‌ها برای آنالیز فازی می‌باشد.



شکل ۱- طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها



رسوب‌های تتراگونال روی دانه‌های مکعبی مشاهده گردد، اما همانگونه که پیش از این اثر سرعت سرد شدن و ماندگاری در دمای پایین‌تر از استحاله زیریوتکتوئیدی (1100°C) بر تغییرات فازی و تشکیل فاز مونوکلینیک مورد مطالعه قرار گرفته بود [۱۷]، با کاهش سرعت سرمایش احتمال انجام تجزیه یوتکتوئیدی و تبدیل فاز مکعبی و رسوب‌های تتراگونال به فاز مونوکلینیک وجود دارد. در نتیجه، دلیل حضور دوقلوبی‌های مونوکلینیک، تبدیل رسوب‌های تتراگونال ناشی از ناپایداری حرارتی در اثر سرعت آهسته سرمایش در کوره تونلی در دماهای زیر 1100°C می‌باشد. تصویر ریزساختار نمونه 1680-ZM2 در شکل (۲-ب) آورده شده است. در این ریزساختار، دانه‌های گرد شده مکعبی همراه با دوقلوبی‌های کشیده‌ی مونوکلینیک (با طول حدوداً ۲ میکرومتر) دیده می‌شود. زاویه 90° درجه‌ای دوقلوبی‌های شکل گرفته نشان دهنده استحاله فازی تتراگونال به مونوکلینیک در اثر سرعت آهسته سرمایش می‌باشد. در شکل (۲-ج و د) تصاویر ریزساختار نمونه 1680-ZM3 آورده شده است. حضور دانه‌های مکعبی گرد شده در شکل ۴-ج مشاهده می‌گردد و مشابه با نمونه‌های قبلی، در شکل ۴-د حضور دوقلوبی‌های مونوکلینیک (با اندازه حدوداً ۲ میکرومتری) با ساختار نواری روی دانه‌های مکعبی مشاهده می‌گردد. با توجه به افزایش درصد منیزیا و افزایش میزان فاز مکعبی زمینه از مقدار حضور دوقلوبی‌های مونوکلینیک کاسته شده است که نشانگر توزیع یکنواخت منیزیا در ریزساختار می‌باشد. در شکل (۲-ه و و) تصاویر ریزساختار نمونه 1680-ZM4 آورده شده است که در شکل ۲-ه تشکیل ذرات مکعبی و

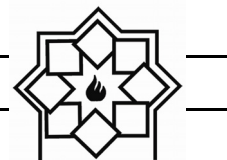
برای بررسی بهتر اثر مقدار منیزیا بر تحولات، با استفاده از رابطه ارائه شده [۸] کسر حجمی فاز مونوکلینیک محاسبه شد (جدول ۴). همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار منیزیا، کسر حجمی فاز مونوکلینیک کاهش می‌یابد که بیانگر پایداری زیرکونیا و افزایش کسر حجمی فاز مکعبی می‌باشد.

جدول ۴- کسر حجمی فاز مونوکلینیک در بدنه‌های پخت

شده

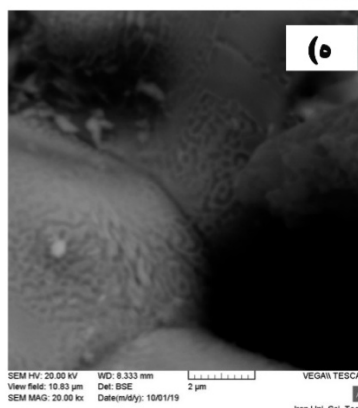
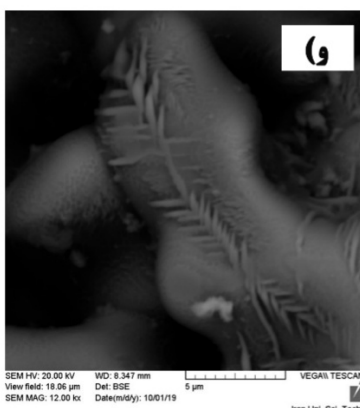
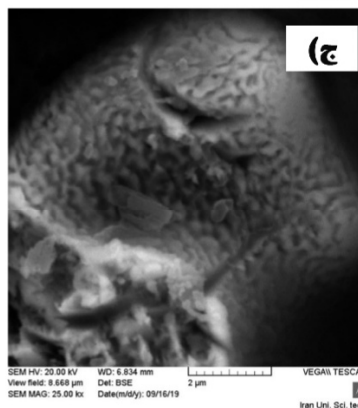
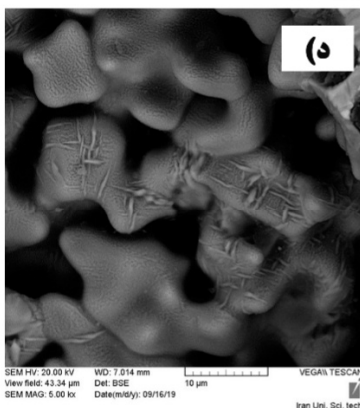
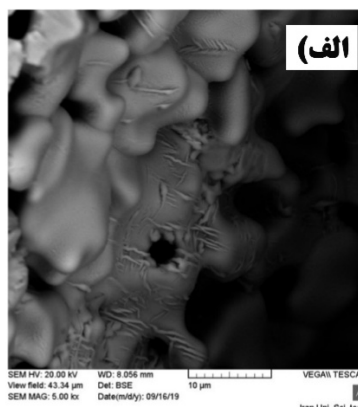
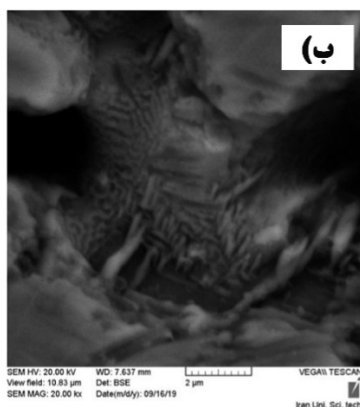
نمونه	کسر حجمی فاز مونوکلینیک
1680-ZM0	$99/87 \pm 0/03$
1680-ZM1	$90/90 \pm 0/66$
1680-ZM2	$79/48 \pm 0/37$
1680-ZM3	$56/90 \pm 0/36$
1680-ZM4	$18/77 \pm 0/12$

در شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های پخت شده در کوره‌ی تونلی آورده شده است. با توجه به تخریب نمونه 1680-ZM0 در هنگام سرمایش پس از فرآیند پخت، تصویری از ریزساختار این نمونه آورده نشده است. در تصویر (۲-الف) ریزساختار نمونه 1680-ZM1 دیده می‌شود که زمینه مکعبی به صورت دانه‌های نانومتخلخل به خوبی قابل مشاهده می‌باشد و همچنین وجود ذرات مدور و گرد شده بیانگر زینتر در حضور فاز مایع ناشی از ناخالصی‌ها می‌باشد. در ریزساختار این نمونه، دوقلوبی‌های کشیده و در حال تبدیل از رسوب‌های تتراگونال به راحتی مشاهده می‌گردد. اندازه دوقلوبی‌ها بالاتر از ۲ میکرومتر می‌باشد که با نتایج بررسی اثر آلومینا بر ناپایداری شیمیایی زیرکونیا توسط آنزیریس و همکارانش همخوانی دارد [۱۱]. انتظار می‌رفت با افزودن منیزیا



به راحتی دیده می‌شود. در این نمونه‌ها با افزایش مقدار منیزیا، تشکیل دوقلویی‌های مونوکلینیک به تدریج کاهش یافت و در نمونه 1680-ZM4، دوقلویی‌ها به ندرت در زمینه یافت می‌شدند.

گردشگری ذرات بیانگر زینتر در حضور فاز مایع (ناشی از ناخالصی‌های منیزیا) مشاهده می‌شود. همچنین در شکل ۲- و تشکیل دوقلویی‌های مونوکلینیک با اندازه حدود ۲ میکرومتری و دارای ساختار نواری روی ذرات مکعبی زمینه



شکل ۲- ریزساختار نمونه‌ها پخت شده در کوره تونلی، (الف) 1680-ZM1، (ب) 1680-ZM2، (ج و د) 1680-ZM3 و (و) 1680-ZM4. دانه‌های مدور مکعبی زمینه همراه با دوقلویی‌های مونوکلینیک با طول ۲ میکرومتر مشاهده می‌گردد. لازم به ذکر است با افزایش درصد منیزیا از شدت دوقلویی‌های مونوکلینیک کاسته شد.



مراجع

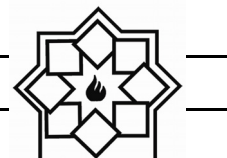
- [1] M. Marmach, D. Servent, R. Hannink, M. Murray, M. V. Swain, "Toughened PSZ ceramics-their role as advanced engine components ", SAE Technical Paper, No. 830318, 1983.
- [2] K. Narayanan, C. Sakthivel, I. Prabha, "MgO-ZrO₂ mixed nanocomposites: fabrication methods and applications ", Materials Today Sustainability, Vol. 25, pp. 137-141, 2019.
- [3] N. Claussen, "Microstructural design of zirconia-toughened ceramics (ZTC) ", Science and technology of zirconia, Vol. 2, pp. 258-266, 1983.
- [4] C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves, L. M. Moroney, "EXAFS study of yttria stabilized zirconia ", American Ceramic Society, Vol. 69.3, pp. 272-277, 1986.
- [5] J. R. Kelly, I. Denry, "Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview ", Dental materials, Vol. 24.3, pp. 289-298, 2008.
- [6] E. C. Subbarao, H. S. Maiti, K. K. Srivastava, "Martensitic transformation in zirconia ", Physica status solidi, Vol. 21.1, pp. 9-40, 1974.
- [7] S. J. Burns, M. Swain, "Fracture toughness of MgO-partially stabilized zirconia specimens with KR-curve behavior from transformation toughening ", American Ceramic Society, Vol. 69.3, pp. 226-230, 1986.
- [8] D. L. Porter, A. H. Heuer, "Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ) ", American Ceramic Society, Vol. 60, pp. 183-185, 1977.
- [9] Z. Liu, A. E. C. Spargo, "High-resolution transmission electron microscopy and electron-energy-loss spectroscopy study of the phase Mg₂Zr₅O₁₂ in MgO-partially stabilized zirconia ", Philosophical Magazine, Vol. 81, pp. 625-636, 2001.
- [10] S. C. Farmer, A. H. Heuer, R. H. J. Hannink, "Eutectoid decomposition of magnesia partially stabilized zirconia ",

با افزودن منیزیا حتی در مقادیر کم (۱ درصد)، اثری از ذرات زیرکونیای مونوکلینیک اولیه دیده نمی‌شود که به دلیل دمای بالا و زمان طولانی فرایند پخت می‌باشد که به انحلال بهتر منیزیا کمک کرده و شیب غلظت منیزیا در ریزساختار ایجاد نشده است. همچنین با افزایش مقدار منیزیا، میزان فاز مایع ناشی از ناخالصی‌های منیزیا (CaO و SiO₂) افزایش می‌یابد که به گرد شدگی دانه‌های مکعبی می‌انجامد. بهبود زینترینگ در کنار پایداری زیرکونیا دلایل اصلی بهبود خواص نمونه 1680-ZM4 نسبت به دیگر نمونه‌ها می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش ساخت بدنه‌ی زیرکونیایی متراکم به روش ریخته‌گری ژلی با استفاده از آگار به عنوان عامل ژل‌کننده با موفقیت انجام شد. براساس آزمایش‌های انجام شده نتایج زیر بدست آمد:

- منیزیا در مقادیر کم با ایجاد عیب جای خالی اکسیژن و در مقادیر بالا با ایجاد زینتر در حضور فاز مایع به متراکم شدن و بهبود خواص فیزیکی کمک می‌نماید.
- با افزایش درصد منیزیا، کسر حجمی فاز مونوکلینیک کاهش یافت و به طور همزمان در هنگام فرایند پخت، پایداری زیرکونیا نیز انجام گرفت.
- شرایط پخت و سرعت سرمایش نمونه‌های بر میزان مکعبی شدن زمینه و تشکیل دوقلوبی‌های مونوکلینیک اثر قابل توجهی دارد.
- بهترین نمونه با چگالی ۴/۹۱ g/cm³، استحکام فشاری ۳۶۳ مگاپاسکال و کسر حجمی ۱۸/۷۷ فاز مونوکلینیک ساخته شد که به خواص نازل‌های زیرکونیایی مورد استفاده در صنعت فولادسازی نزدیک می‌باشد.



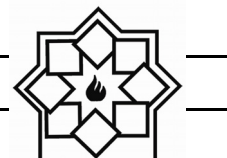
- 27-34, 1987.
- [19] J. Lamon, A. Thorel, D. Broussaud, "Influence of long-term ageing upon the mechanical properties of partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) for heat-engine applications ", *Materials Science*, Vol. 21.7, pp. 2277-2282, 1986.
- [20] S. C. Farmer, L. H. Schoenlein, A. H. Heuer, "Precipitation of $Mg_2Zr_5O_{12}$ in MgO-Partially stabilized zirconia ", *American Ceramic Society*, Vol. 66.7, pp. 107-109, 1983.
- [21] S. Rak, E. Schuring, W. Tazelaar, "Advanced forming techniques in ceramics ", *European Ceramic Society*, Vol. 22.4, pp. 19-24, 2001.
- [22] R. Gilissen, J. P. Erauw, E. Luyten, "Gelcasting, a near net shape technique ", *Materials & Design*, Vol. 21.4, pp. 251-257, 2000.
- [23] J. Yang, J. Yu, Y. Huang, "Recent developments in gelcasting of ceramics ", *European Ceramic Society*, Vol. 31.14, pp. 2569-2591, 2011.
- [24] X. Wang, Z. Xie, Y. Huang, Y. B. Cheng, "Gelcasting of silicon carbide based on gelation of sodium alginate ", *Ceramic International*, Vol. 28, pp. 865-871, 2002.
- [25] I. Santacruz, M. I. Nieto, R. Moreno, "Alumina bodies with near-to-theoretical density by aqueous gelcasting using concentrated agarose solutions ", *Ceramics International*, Vol. 31.3, pp. 439-445, 2005.
- [26] M. Lombardi, V. Nagileri, J. M. Tulliani, L. Montanaro, "Gelcasting of dense and porous ceramics by using a natural gelatin ", *Porous Materials*, Vol. 16.4, pp. 393-400, 2009.
- [27] U. Dworak, W. Burger. "Dilatation behavior of two differently heat treated commercial magnesia partially stabilized zirconia ", *American Ceramic Society*, Vol. 69.7, pp. 578-579, 1986.
- American Ceramic Society, Vol. 70.6, pp. 431-440, 1987.
- [11] C. G. Aneziris, E. M. Pfaff, H. R. Maier, "Fine grained Mg-PSZ ceramics with titania and alumina or spinel additions for near net shape steel processing ", *European Ceramic Society*, Vol. 20.11, pp. 1729-1737, 2000.
- [12] A. I. B. Rondão, M. R. Soares, D. M. Tobaldi, A. Ferreira, J. A. Labrincha, "A combined structural, microstructural and dilatometric analysis of Mg-PSZ ", *European Ceramic Society*, Vol. 38.4, pp. 1769-1777, 2018.
- [13] C. Weigelt, S. Giersberg, C. Wnzel, C. G. Aneziris, "Screening of the interactions between Mg-PSZ and TRIP steel and its alloys during sintering ", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 12.6, pp. 486-492, 2010.
- [14] L. Jiang, S. Guo, Y. Bian, M. Zhang, W. Ding, "Effect of sintering temperature on mechanical properties of magnesia partially stabilized zirconia refractory ", *Ceramics International*, Vol. 42.9, pp. 10593-10598, 2016.
- [15] A. O. Zhigachev, V. Rodaev, A. Umrikhin, Y. Golovin, "The effect of silica content on microstructure and mechanical properties of calcia-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramic ", *Ceramics International*, Vol. 45.1, pp. 627-633, 2019.
- [16] R. H. J. Hannink, "Microstructural development of sub-eutectoid aged MgO-ZrO₂ alloys ", *Materials Science*, Vol. 18.2, pp. 457-470, 1983.
- [17] I. Nettleship, R. Stevens, "The effect of cooling rate on the phase transformations in Mg-PSZ " *British Ceramics Transactions*, Vol. 86.6, pp. 183-186, 1987.
- [18] A. H. Heuer, V. Lanteri, R. Chaim, "HREM of coherent precipitates in ZrO₂ alloys", *Ultramicroscopy*, Vol. 22, pp.

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

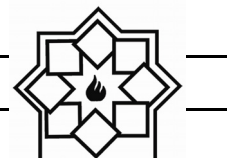
^۱ مترادف



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

Investigating the Effects of Magnesia Addition on Properties, Phase Transformation and Microstructure of Gelcasted Zirconia Bodies

Arya Niyazadeh, Hossein Sarpoolaky*

School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science & Technology,
Tehran, Iran

* hsarpoolaky@iust.ac.ir

Abstract: Magnesia Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ) is the best material for casting nozzles used in steelmaking industry due to high melting point, high mechanical strength, high thermal shock resistance, high toughness, chemical stability and neutrality, which these nozzles should be fabricated using cold isostatic pressing (CIP) method, however wet processing methods such as gelcasting can lead to cheap fabricated bodies with equivalent properties. The aim of this study is to investigate the effects of magnesia on properties, phase transformation and microstructure of Mg-PSZ bodies fabricated by gelcasting method using monoclinic Zirconia and fused Magnesia as raw materials and Agar as gelling agent. Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffraction and Cold Crushing Strength (CCS) tests are used for bodies' characterization. Based on results, 1680-ZM4 sample with density, monoclinic phase's volumetric fraction and compressive strength of 4.91 g/cm³, 18.77 % and 363 MPa is chosen as the best composition, respectively, which are in good agreement with zirconia based steel making nozzles. With higher magnesia content, in addition to higher zirconia stability, liquid phase sintering leads to better physical and mechanical properties.

Keywords: Magnesia Stabilized zirconia (Mg-PSZ); gelcasting; zirconia phase transformation.

Effect of TiO₂ Particle Concentration on Microstructure and Mechanical Properties of Ni-P-TiO₂ Composite Coatings

Mina Afzali Gorouh¹, Morteza Zandrahimi^{2*}, Hadi Ebrahimifar³

¹ Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University

² Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University

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

* M.Zandrahimi@uk.ac.ir

Abstract: Ferritic stainless steels are widely used in equipment, including parts in turbines, electrical industries, aerospace, automotive and decorating industries. One of the problems with this type of steels is their low wear resistance. One of the ways to overcome this problem is to apply a wear-resistant coating on the surface of steel. In this research, nickel phosphorus-titanium oxide coating was deposited onto the AISI 430 steel using electrical plating technique and the effect of TiO₂ particles concentration on microstructure and wear behavior was studied. To test the abrasion resistance of the coated and uncoated samples, a pin on the disk test was used. Also the microhardness was measured by Vickers microhardness device. X-ray analysis (XRD) was used to determine the available phases and calculate grain size. Characterization of the coating was performed using SEM (Scanning Electron Microscopy). The results of the tests showed that the addition of titanium oxide particles causes the decrease of grain size and the increase of microhardness and abrasion resistance.

Keywords: Electroplating; Ni-P-TiO₂ coating; Microhardness; Abrasion resistance; Particle concentration.

Comparison of the Effect of Chromium Oxide and Magnesium Oxide on the Mechanical Properties and Microstructure of Alumina-Mullite-Zirconia Composites

Omid Akbari, Houdsa Majidian^{*}, Leyla Nikzad, Esmaeil Salahi

Materials and Energy Research Center, Meshkindasht, Karaj, Alborz

^{*} h-majidian@merc.ac.ir

Abstract: Alumina-mullite-zirconia composites were prepared by the reaction sintering method between alumina and zircon powders and the effect of two additives (chromium oxide and manganese oxide) were investigated on their properties. 2 and 4 wt% of each oxide were added to the raw material composition and after pressing, the samples were sintered at 1630 °C. The results showed that chromium oxide decreased the density, strength, and hardness of the samples, while manganese oxide increased the density, strength, and hardness. The microstructure of the composite made with Chromium oxide was also uniform and homogeneous and the grain size was relatively smaller; whereas, unlike the improved mechanical properties with manganese oxide, this additive resulted in the growth of grains. The boundary phase which was formed between the grains in the samples containing manganese oxide was also investigated. The effect of chromium oxide and manganese oxide on the composition of the final phases (formation of mullite and zirconia) was different.

Keywords: Alumina-Mullite-Zirconia composite; MnO₂; Cr₂O₃; Grain boundary.

Synthesis and Investigation of Structural, Magnetic and Antibacterial Properties of Calcium-Magnesium Ferrite Nanoparticles by Thermal Treatment Method

Hashmi Sayyed Aazam¹, Hedayati Marzieh¹, Naseri Mahmud^{1*}, Ghiyasvand Saeedeh²

¹ Faculty of Science, Department of Physics, Malayer University

² Faculty of Science, Department of Biology, Malayer University

* mahmoud.naseri55@gmail.com

Abstract: This paper reports optical, magnetic and antibacterial properties of calcium-magnesium nanostructure which was prepared by a simple thermal treatment method. Calcination was conducted at temperatures 500 K, The influence of calcination temperature on the degree of crystallinity, microstructure, and phase composition was investigated by different characterization techniques, i.e., X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), respectively. The effect of calcination temperature on band gap energy was studied by UV-vis absorption spectra. Magnetic properties of nanoscale materials, such as saturation magnetization (Ms) and magnetic induction (Hc), were investigated by a vibration sample magnetometer (VSM) device in the room, Results showed that calcium-magnesium nanoparticles have been behavior of superparamagnetism. the antibacterial characteristics of studied samples were investigated against Staphylococcus aureus (S. aureus) and Bacilli as Gram- positive bacteria and Escherichia coli (E. coli) as a Gram- negative bacteria with Grass cultivation method.

Keywords: Thermal treatment; Saturation magnetization; Band gap energy; Antibacterial properties.

Ancient Pottery and Archaeometry; Investigations on the Technology of Pottery Manufacturing Process from Aliabad Culture in Dehno, Shahdad Periphery, Southeast of Iran (3750-3250 BC)

Yassin Sedghi, Mohammadamin Emami*, Akbar Abedi, Nassir Eskandari

?????

* m.emami@au.ac.ir

Abstract: The distribution and trade of pottery from Ali-Abad culture, which dates back to the fourth millennium BC, can be seen in various regions of southeastern Iran, including Kerman, Makran and West Balochistan, Pakistan. .

Dahno in Shahdad periphery located in the south-east of Iran, in Kerman province is not an exception, and includes this type of pottery as well. In the present study, the potteries have studied scientifically in order to find the technology and provenance of these materials by examining their microstructure and related mineralogical characterization.

Petrography, XRD, ESEM-EDS and pXRF is applied in order to investigate the microstructure, mineralogy and manufacturing technique. The results of the analyzes on the pottery indicate the use of the same resources in the manufacture of these kind of potteries. By comparing them with the geological formations of the region, one can be seen that prehistoric potters of the Shahdad applied similar soils from the regional reservoir.

The potteries observed can be divided into two sections in terms of matrix character; red clay and green matrix. All of which have similar mineralogical additives. In regard to the firing temperatures, the potteries classified in two categories, pottery with a cooking temperature of less than 850 °C, and pottery firing temperature 900 °C to 1000 °C.

Keywords: Ceramography; Structural; Petrology; Provenance; Archeometry; Ali-abad culture; Southeastern Iran.

Effect of Nano and Micro Silica on the Pyroplastic Deformation of Domestic Porcelain Tile

Hamid Raza Ahmadi*, Vajiheh Tasbihi

**Department of Materials Engineering, college of Technology and Engineering, Saveh Branch,
Islamic Azad University, Saveh, Iran**

* ahmadi.hamidreza@gmail.com

Abstract: The term "pyroplasticity" refers to the deformation of the white ware that occurs during firing. In particular, this phenomenon is particularly important for tiles fired in roller kiln (especially thin and large dimensions) and the roughness created on the surface by vertical weight. In this study, 1, 3 and 5% of nanosilica and microsilica were replaced in porcelain tile batch. The effect of nano and micro silica on the pyroplasticity, flexural strength and physical properties were investigated. XRD and SEM analyzes were performed on the samples for phase and microstructural studies. The results showed that nano-silica caused more pyroplastic than micro-silica. The results showed that 1% nano silica had the lowest pyroplastic content among samples containing nano silica and micro silica. The results also showed that adding 1% nanosilica increased the flexural strength by 21.18%. The XRD results showed that the highest quartz peak intensities belonged to the microsilica sample and the lowest to the nanosilica sample.

Keywords: Porcelain tile; Pyroplastic; Micro silica; Nano silica.

Investigation of Structural and Electronic Properties of $UY_2(Y=Ga,Ge)$

Hamdollah Salehi^{*}, Fatemeh Asadi, Peyman Amiri

Department of physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

^{*} salehi_h@scu.ac.ir

Abstract: In this paper, some of the electronic and structural properties of $UY_2(Y=Ga,Ge)$ compounds are investigated. The calculations was conducted using the pseudopotential method based on the density functional theory with PWscf code. The exchange function is a correlation between GGA.PBE and LDA. The increase in pressure also leads to positive changes in the enthalpy of the system, which indicates that the system is thermally stable, and the results obtained from the strip structure and the density of states It says that these compounds are metallic and have a magnetic property. The results are in good agreement with other available results.

Keywords: Density functional theory; Structural properties; Electronic properties.

Investigation of the Effect of High Alumina Cement on the Properties of Foamed Alumina Insulation Bricks

Zahra Sa'adat, Rahim Naghizadeh*, Hamidreza Rezaei, Hajar Ghanbari

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

* rnaghizadeh@iust.ac.ir

Abstract: The purpose of this study was to investigate the effect of high alumina cement and Sintering temperature on microstructure, physical and mechanical properties of foamed alumina insulation bricks. The Slurry samples were prepared containing 75wt% of alumina and 25% wt of deionised water containing 1%, 3%, 5%, 7% wt% high Alumina cement and 2% wt% foam. Then samples were poured into metal molds. After drying the samples, they were sintered at 1510 °C for 3 h. The Samples containing 7% wt cement were also sintered at 1600,1650 °C for 3. The results showed that alumina slurry containing 2% foam and 7% high alumina cement additives at 1s-1 shear velocity had a viscosity equal to 3 Pa.s, which decreased with increasing shear velocity to 100 s⁻¹ and its decreased to 0.3 Pa.s. The samples showed a total density between 63.6 and 87.6 g/cm³, a total porosity between 59 and 75%, a flexural strength between 6.6 and 6.8 Mpa and the average size of the spherical porosity between 8.5 and 11µm depending on the amount of cement and the baking temperature. phase investigations show that the peaks formed at the temperature of 1510 °C correspond to the corundum and calcium aluminate phase(CaO.6Al₂O₃).

Keywords: Alumina; Insulation bricks; Slurry casting; High alumina cement; Foam.

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. 3, 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