



نشریه علمی - پژوهشی

دوره هفتم شماره ۳ پاییز ۱۳۹۸

ISSN: 2322-2352

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

**صاحب امتیاز:**

انجمن سرامیک ایران

**مدیر مسئول:**

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

**سر دبیر:**

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

**هیئت تحریریه:**

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز

دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر

دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر

دکتر احسان طاهری نساچ، دانشگاه تربیت مدرس

دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف

دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

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

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: [www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

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

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

### گروه مشاوران:

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

### داوران این شماره:

- ◀ دکتر محمد گل محمد - پژوهشگاه نیرو
- ◀ دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی قزوین
- ◀ دکتر تورج عبادزاده - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر حمیدرضا بهاروندی - دانشگاه صنعتی مالک اشتر
- ◀ دکتر بهروز شاه بهرامی - دانشگاه صنعتی مالک اشتر
- ◀ مهندس فاطمه حسین زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر آدرینه ملک خاچاطوریان - دانشگاه صنعتی شریف
- ◀ دکتر زهره هم نبرد - پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای - سازمان انرژی اتمی

## فهرست مقالات

- ۱ ساخت کامپوزیت مکس فاز  $Ti_3SiC_2-SiC$  به روش سنتز درجا و غیر درجا  
شیدا حاجی امیری، مهدی قاسمی کاکرودی، ناصر پورمحمدی وفا
- ۹ بررسی اثر عامل کی‌لیت ساز بر مورفولوژی هیدروکسی‌آپاتیت در فرآیند هیدروترمال  
سحر هاشمی داریان، جعفر جوادپور، علیرضا خاوندی
- ۱۹ بررسی اثر عناصر انتقالی نانو بر تحولات فازی و ریزساختاری دیرگدازهای کم‌کربن  $MgO-C$   
حسین رستگار، محمد باوند وندچالی، علی نعمتی، فرهاد گلستانی‌فرد
- ۲۹ نقش عوامل مؤثر بر تغییر خواص نوری بدنه‌های سرامیک ایتیریم آلومینیوم گارنت  
ملیکا رشادی‌نژاد، سید عبدالله نوربخش رضایی، مصطفی میلانی
- ۴۱ ساخت کاشی نیمه شفاف و بررسی خواص آن  
حمید رضا احمدی، سمیرا یزدی، آرزیتا روحی، حسن مرادی
- ۵۵ بهبود ویژگی فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید تیتانیم ( $TiO_2$ ) آلائیده شده با اتم‌های سریم و  
بررسی میزان رنگ‌بری متیلن بلو و تخریب پساب ضد یخ  
اعظم جعفری، سیامک خادمی، مجید فرهمندجو
- ۶۷ تاثیر pH بر روی مورفولوژی و پلاریزاسیون مقاومتی پوشش کامپوزیتی  $Ni-P-TiO_2-ZrO_2$   
حسین خداوردی‌لو، هادی ابراهیمی‌فر





ساخت کامپوزیت مکس فاز  $Ti_3SiC_2-SiC$  به روش سنتز درجا و غیر درجا

نوع مقاله: علمی پژوهشی

شیدا حاجی امیری<sup>۱</sup>، مهدی قاسمی کاکرودی<sup>۲\*</sup>، ناصر پورمحمدی وفا<sup>۳</sup><sup>۱</sup> کارشناسی ارشد مهندسی مواد - سرامیک<sup>۲</sup> استاد گروه مهندسی مواد<sup>۳</sup> دانشجوی دکتری مهندسی مواد

\* mg\_kakroudi@tabrizu.ac.ir

## چکیده:

اخیرا دسته‌ای از ترکیب‌های سه‌تایی با ترکیب  $M_{n+1}AX_n$  که به مکس فازها معروف هستند، به عنوان یک ماده نوین مورد توجه قرار گرفتند. یکی از ویژگی‌های مهم مکس فازها، خاصیت خود ترمیم‌شوندگی آنها است. دلیل اصلی مورد توجه قرار گرفتن مکس فازها، مجموعه منحصر به فردی از خواص غیرمعمول شامل خواص فلزی، سرامیکی، فیزیکی، مکانیکی آنها است. یکی از این مکس فازها، ترکیب سه‌تایی  $Ti_3SiC_2$  است. خواص مکانیکی این نوع مکس فاز را می‌توان با استفاده از تقویت‌کننده‌های مختلفی همچون کاربیدی‌ها (مانند کاربید سیلیسیم) بهبود بخشید. سختی، دمای ذوب، استحکام مکانیکی و مدول الاستیسیته بالا از ویژگی‌های بارز کاربید سیلیسیم است. همچنین مقاومت به اکسیداسیون کاربید سیلیسیم به خاطر شکل‌گیری لایه اکسید سیلیسیم بالا است. کامپوزیت  $Ti_3SiC_2-SiC$  را می‌توان از سنتز درجای مخلوط  $Si$  و  $TiC$  با نسبت استوکیومتری مناسب به روش پرس گرم تولید کرد. در این پژوهش، هدف اصلی بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت  $Ti_3SiC_2-SiC$  ساخته شده به روش درجا و مقایسه آن با کامپوزیت ساخته شده به روش غیر درجا است. از این رو، کامپوزیت‌های  $Ti_3SiC_2-SiC$  به روش درجا و غیردرجا به وسیله پرس گرم در محدوده دمایی  $1400$  تا  $1600$  °C تحت فشار  $30$  تا  $40$  MPa برای  $30$  تا  $60$  دقیقه ساخته شدند و ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی آن شامل چگالی، سختی، استحکام خمشی و چقرمگی شکست مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفتند. برای شناسایی فازهای تشکیل شده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و بررسی ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۲ دی ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۰ آبان ۱۳۹۸

## کلید واژه:

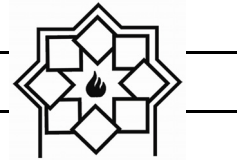
مکس فاز، کاربید تیتانیوم سیلیسیم، پرس گرم، خواص مکانیکی، سنتز درجا

## ۱- مقدمه

مکس فازها با فرمول عمومی  $M_{n+1}AX_n$ ، نیتریدها و کاربیدهای هگزاگونال و لایه‌ای فلزات واسطه سمت چپ جدول تناوبی هستند که برای اولین بار در سال ۲۰۰۰

توسط محققى به نام بارسوم<sup>۱</sup> مطرح شد. در واقع عبارت MAX خلاصه شده فرمول عمومی است که در فرمول عمومی حرف M نشان دهنده یک فلز واسطه (گروه ۳ تا

<sup>۱</sup> Barsoum



ایزوتروپ هستند [۱]. پیوند فازهایی مانند MX ترکیبی از پیوندهای فلزی، کوالانسی و یونی است. در بیشتر مکس فازها پیوند M-A نسبتاً ضعیفتر از پیوند M-X است. به دلیل تشابه بین پیوندهای اتمی در فازهای MAX و MX، برخی از ویژگی‌ها آنها از جمله رسانایی الکتریکی، پایداری حرارتی و ضریب انبساط حرارتی کم یکسان است [۲]. از لحاظ پلیمریک فاز ۲۱۱، یک پلیمر (α)، فاز ۳۱۲، دو پلیمر (α و β) و فاز ۴۱۳، سه پلیمر (α و β و γ) دارد. تا به امروز بیش از ۶۰ نوع مکس فاز شناسایی شده است [۳]. شبکه کریستالی  $Ti_3SiC_2$ ، یک ساختار لایه لایه شش ضلعی هگزاگونال با پارامترهای شبکه  $a = 3/0665 A^\circ$  و  $c = 17/67 A^\circ$  که شامل لایه‌های صفحه‌ای Si همراه با لایه‌های یک‌درمیان Ti فشرده نزدیک به هم که اتم‌های کربن را در مکان‌های هشت‌وجهی<sup>۲</sup> در بر گرفته است. شبکه کریستالی و نوع پیوندهای این ترکیب را به یک سرامیک انعطاف‌پذیر تبدیل کرده است [۴ و ۵]. دمای پایداری حرارتی  $Ti_3SiC_2$  در اتمسفر خنثی و یا در خلأ حداقل  $1700^\circ C$  است [۶]. نمونه‌های پلی کریستال  $Ti_3SiC_2$  در دمای اتاق مانند سایر سرامیک‌ها ترد و شکننده هستند، اما نمونه‌های تک کریستال این ترکیب به دلیل تغییر شکل بوسیله تشکیل باندهای کینک<sup>۳</sup>، شکل‌پذیر هستند. کاربرد سه‌تایی  $Ti_3SiC_2$  دارای چگالی نسبتاً کم در حدود  $4/53 g/cm^2$  و دارای رفتار مکانیکی و الکتریکی پایدار در درجه حرارت بالا است.  $Ti_3SiC_2$  تغییر شکل پلاستیک در دمای بالا دارد. مواد پایه  $Ti_3SiC_2$  مانند سرامیک‌های پلاستیک رفتار می‌کنند و پدیده پلاستیک را در دمای اتاق

۶، حرف A عنصری از گروه A (عمدتاً از گروه سیزده و چهارده) و X می‌تواند کربن یا نیتروژن باشد. اندیس n یکی از مقادیر یک تا سه را می‌تواند اختیار کند. به این ترتیب ترکیب‌ها  $M_2AX$  (سری ۲۱۱)،  $M_3AX_2$  (سری ۳۱۲)،  $M_4AX_3$  (سری ۴۱۳) شناسایی شده‌اند [۲ و ۱]. در این نوع ترکیب‌ها، لایه‌های نزدیک به هم و فشرده M توسط لایه‌هایی از عناصر گروه A از هم جدا شده و اتم‌های x بین لایه‌های M، مکان‌های اکتهدرال را پر کرده‌اند. دلیل اصلی برای میزان جلب توجه مکس فازها مجموعه‌ای از خواص منحصر به فرد شامل خواص فلزی، سرامیکی، فیزیکی، مکانیکی و کاربرد آنها است که با استفاده از پیوند کووالانسی و فلزی و مشخصات ساختاری می‌توان به آنها پی برد. از جمله خواص مکس فازها می‌توان به قابلیت ماشین‌کاری عالی، رسانایی حرارتی و الکتریکی فوق‌العاده، چگالی نسبتاً کم در حدود  $4-5 g/cm^2$  اشاره کرد. این خواص از ساختار لایه‌ای و پیوندهای کووالانسی و فلزی مکس فازها سرچشمه می‌گیرد. بنابراین از مکس فازها به دلیل ویژگی‌های دما بالایشان در صنعت هوا و فضا به عنوان سپر حرارتی استفاده می‌شود. همچنین از مکس فازها در کاربردهای الکتروشمیایی، کاربردهای دما بالا، به عنوان یک ماده زیست‌سازگار برای ارتوپدی، ایمپلنت و کاشت در دندان پزشکی، پوشش‌های محافظ، جایگزین کربن در دمای بالا، سنسور و کاربردهای دیگر استفاده می‌شود. مکس فازها خواص مکانیکی فوق‌العاده‌ای در دماهای بالاتر از  $1000^\circ C$  دارند. برخی نیز مانند  $Ti_3SiC_2$  و  $Ti_4AlN_3$  دارای ایزوتروپی<sup>۱</sup> خواص مکانیکی به همراه ویژگی‌های حرارتی

<sup>2</sup> Octahedral

<sup>3</sup> Kink band

<sup>1</sup> Anisotropy



### جدول ۱ - مشخصات پودرهای تجاری استفاده شده برای

#### ساخت کامپوزیت مکس فاز $Ti_3SiC_2-SiC$

شرکت سازنده	اندازه ذرات	خلوص (درصد)	ساختار بلوری	پودر
Sigma-Aldrich	45 $\mu m$	$\geq 98\%$	هگزاگونال	$Ti_3SiC_2$
Merck. Co	$\leq 0.5 \mu m$	$\geq 99\%$	معکبی	SiC

در ابتدا برای تهیه مخلوط‌های پودری، پودرها با درصدهای حجمی مشخص شده در جدول ۲ وزن شده و به منظور پراکنده‌سازی مخلوط، پودرهای وزن شده به همراه اتانول با استفاده از حمام التراسونیک، پراکنده و سپس درون ظرف پلی‌اتیلنی ریخته و به همراه گلوله‌های آلومینایی به مدت یک ساعت و با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه آسیاب شد. سپس دوغاب حاصله در خشک‌کن در دمای  $70^\circ C$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. مخلوط پودری توسط پرس گرم تحت شرایط اتمسفر خلاء ( $5 \times 10^{-2}$  Pa)، دمای  $1550^\circ C$ ، با زمان نگهداری ۳۰ دقیقه و فشار تک محوری ۴۰ MPa اعمال شد. پس از اتمام فرآیند گرمایش، کوره پرس گرم تا دمای محیط به صورت طبیعی سرد شد و نمونه‌ها از قالب خارج و ورقه‌های گرافیتی از آنها جدا شدند. به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها برای ارزیابی فیزیکی و مکانیکی بر روی نمونه‌ها فرآیند پرداخت کاری مکانیکی انجام شد.

برای اندازه‌گیری چگالی و تخلخل از روش ارشمیدوس استفاده شد. برای آنالیز فازی از الگوی پراش اشعه ایکس<sup>۵</sup> و بررسی ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۶</sup> بهره گرفته شد. همچنین ویژگی‌های مکانیکی همچون سختی ویکرز<sup>۷</sup>، استحکام

آشکار می‌سازند [۹-۷ و ۲]. در سال ۱۹۶۷، گروه نووتنی اولین دو فاز از رده  $312$  یعنی  $Ti_3SiC_2$  و  $Ti_3GeC_2$  را کشف کرد، که هر دوی آنها از لحاظ ساختاری مربوط به فازهای H بودند. با این وجود ساخت نمونه‌های تک فاز، بالک و متراکم  $Ti_3SiC_2$  بسیار دشوار بود. تلاش برای سنتز آنها به صورت بالک همیشه منجر به نمونه‌هایی شد که در اغلب موارد حاوی TiC و گاهی اوقات SiC به عنوان فاز کمکی و فازهای ناخواسته جانبی وجود داشت [۶-۷ و ۱]. در سال ۲۰۱۵ ژئی<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۰] با استفاده از روش پرس گرم و در سال ۲۰۱۷ جای<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۱] با استفاده از روش پرس گرم واکنشی کامپوزیت مکس فاز  $Ti_3SiC_2-SiC$  را به صورت غیر درجا سنتز کردند. در سال ۲۰۱۱ لیانگ<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۲] با استفاده از روش پرس گرم واکنشی و در سال ۲۰۱۲ لی<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۳] با استفاده از روش پرس گرم کامپوزیت مکس فاز  $Ti_3SiC_2-SiC$  را به صورت درجا سنتز کردند. تفاوت این دو کامپوزیت در روش سنتز آنها است. کامپوزیت مکس فاز  $Ti_3SiC_2-SiC$  در روش درجا با استفاده از پودرهای TiC و Si و در روش غیر درجا با استفاده از پودرهای  $Ti_3SiC_2$  و SiC سنتز می‌شود.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در پژوهش حاضر، برای ساخت کامپوزیت مکس فاز  $Ti_3SiC_2-SiC$  به روش غیر درجا از پودرهای  $Ti_3SiC_2$ ، SiC استفاده شد که مشخصات آنها مانند ساختار بلوری، میانگین اندازه ذرات و خلوص در جدول ۱ خلاصه شده است.

<sup>5</sup> Siemens D 5000: Cu lamp,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , 40 kV, 30 mA و

BRUKER advance D8: Cu lamp,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , 40 kV, 40 mA

<sup>6</sup> Scanning Electron Microscopy, (SEM: Mira3, Tescan, Czech Republic)

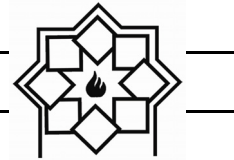
<sup>7</sup> SCTMC, Micro Vickers Hardness Tester, HV-1000Z

<sup>1</sup> CAI Yan-zhi

<sup>2</sup> Yanzhi Cai

<sup>3</sup> Baoyan Liang

<sup>4</sup> Shi-Bo Li



نمونه مکس فاز خالص ( $Ti_3SiC_2$ )، تنها دارای فازهای  $Ti_3SiC_2$  و  $TiC$  می‌باشد و هیچ فاز قابل مشاهده دیگری وجود ندارد. برای نمونه حاوی ۵ درصد حجمی کربن ( $Ti_3SiC_2$ -5vol% C)، تنها فازهای شناسایی شده  $TiC$  و  $TiSi_2$  و  $SiC$  است و پیک مربوط به فاز  $Ti_3SiC_2$  قابل مشاهده نیست. فازهای شناسایی شده برای نمونه حاوی ۵ درصد حجمی کربن و سیلیسیم ( $Ti_3SiC_2$ -5vol% C-5vol% Si)،  $TiC$ ،  $Ti_3SiC_2$  و  $SiC$  هستند. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه حاوی ۵ درصد حجمی آلومینیوم و کربن ( $Ti_3SiC_2$ -5vol% Al-5vol% C)، دارای فازهای  $TiC$  و  $TiSi_2$  و  $Ti_3SiC_2$  است. فازهای شناسایی شده برای نمونه مکس فاز با ۵ درصد حجمی کربن، سیلیسیم و آلومینیوم ( $Ti_3SiC_2$ -5vol% Al-5vol% Si-5vol% C) شامل  $Ti_3SiC_2$ ،  $SiC$ ،  $Al_2Ti_4C_2$  و  $Si$  واکنش نکرده است. نتایج به دست آمده از مطالعات فازی نمونه‌های مکس فاز شامل درصد‌های مختلف کربن، آلومینیوم و سیلیسیم حاکی از آن است که نمونه مکس فاز خالص ( $Ti_3SiC_2$ ) تحت پرس گرم در شرایط ذکر شده (دمای  $1550^\circ C$ ، فشار ۴۰ MPa و زمان ۳۰ دقیقه) دارای کمترین فاز ناخالصی بوده و پرس گرم به حذف عوامل واکنش نکرده موجود در پودر اولیه می‌انجامد. بدین منظور برای ساخت کامپوزیت مکس فاز  $Ti_3SiC_2-SiC$ ، درصد‌های مختلف  $SiC$  به پودر تهیه شده مکس فاز طبق جدول ۲ افزوده شده و تحت فرآیند پرس گرم قرار گرفت.

الگوی حاصل از پراش اشعه ایکس کامپوزیت  $Ti_3SiC_2$ -20vol%  $SiC$  (شکل ۳)، فازهای  $Ti_3SiC_2$ ،  $TiC$  و  $SiC$  را نشان می‌دهد که پیک اصلی این نمونه مربوط به فازهای  $TiC$  و  $SiC$  هستند. با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس نمونه

خمشی سه نقطه‌ای<sup>۱</sup> و چقرمگی شکست به روش اندازه‌گیری مستقیم طول ترک با میکروسکوپ نوری<sup>۲</sup> اندازه‌گیری شد.

جدول ۲- ترکیب پودر مواد اولیه

درصد حجمی		پودرهای اولیه
SiC	$Ti_3SiC_2$	
۰	۱۰۰	T
۱۰	۹۰	TS10
۱۵	۸۵	TS15
۲۰	۸۰	TS20
۲۵	۷۵	TS25

### ۳- نتایج و بحث

پودر  $Ti_3SiC_2$  مورد استفاده در این پژوهش، به صورت آماده تهیه شده که نتایج الگوی پراش اشعه ایکس آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

در الگوی پراش پرتو ایکس علاوه بر پیک اصلی مربوط به  $Ti_3SiC_2$ ، فاز  $TiC$ ، فازهای  $Ti$  و  $Si$  به صورت واکنش نداد و همچنین فاز  $TiSi$  دیده می‌شود. دلیل وجود چنین فازهایی را می‌توان به کامل نبودن واکنش‌های شیمیایی و فرآیند سنتز و همچنین دمای کم فرآیند نسبت داد. برای به دست آوردن پودر  $Ti_3SiC_2$  با خلوص بالا و حذف فازهای  $Ti$  و  $Si$  کم کربن، سیلیسیم و آلومینیوم با درصد‌های متفاوت به پودر تهیه شده اضافه شدند. بدین منظور نمونه‌ها زیر فشار ۴۰ MPa در دمای  $1550^\circ C$  به مدت ۳۰ دقیقه پرس گرم شدند. بر پایه الگوی پراش پرتو اشعه ایکس مشاهده شده در شکل ۲،

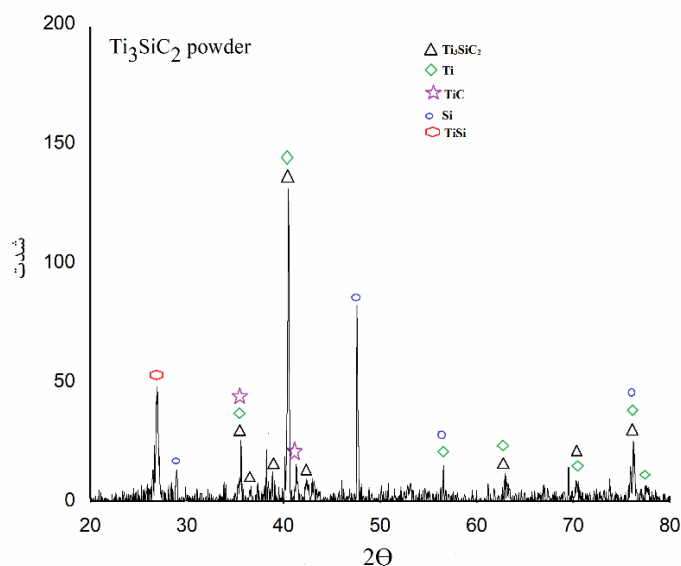
<sup>۱</sup> Zwich roel

<sup>۲</sup> مدل Eclips MA10

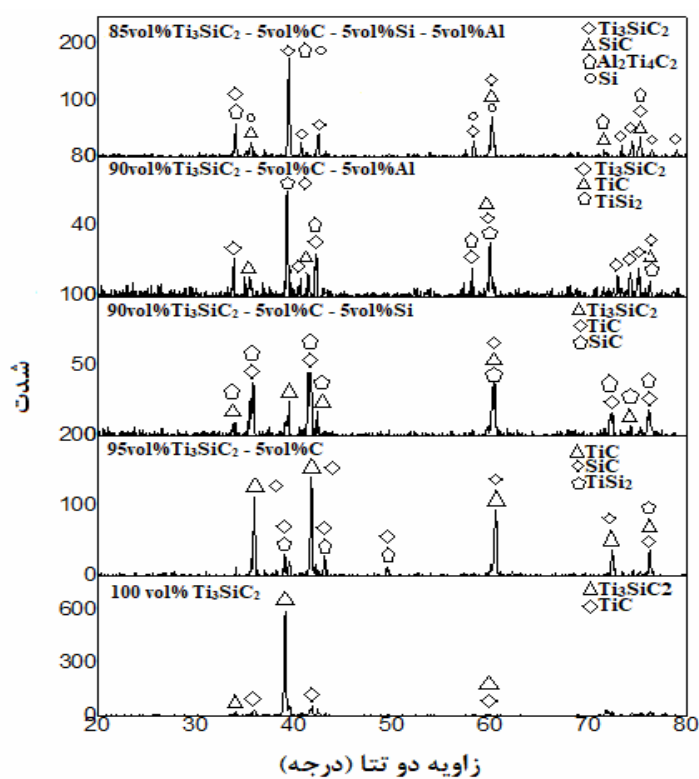


شده است. این امر نشان دهنده آن است که مقداری از  $Ti_3SiC_2$  تجزیه شده و فاز  $TiC$  تشکیل شده است.

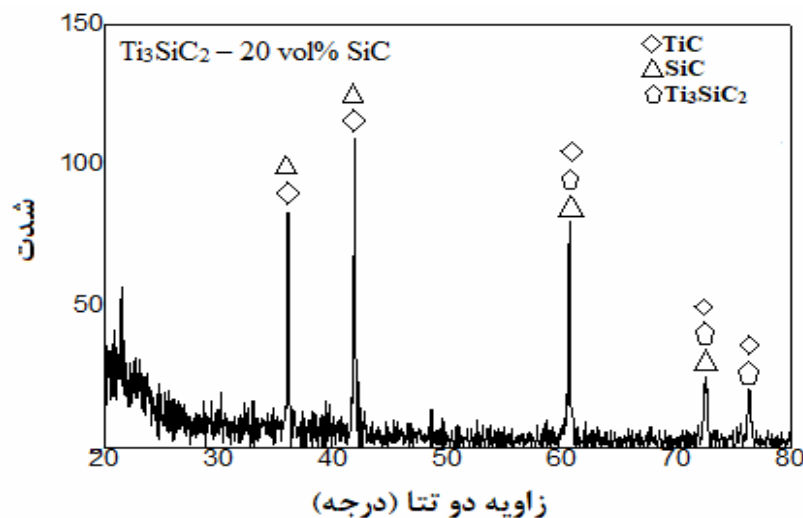
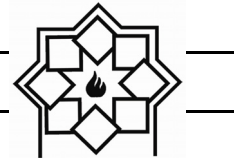
مکس فاز خالص می توان نتیجه گرفت که از شدت پیک های  $Ti_3SiC_2$  کاسته شده و بر شدت پیک های  $TiC$  و  $SiC$  افزوده



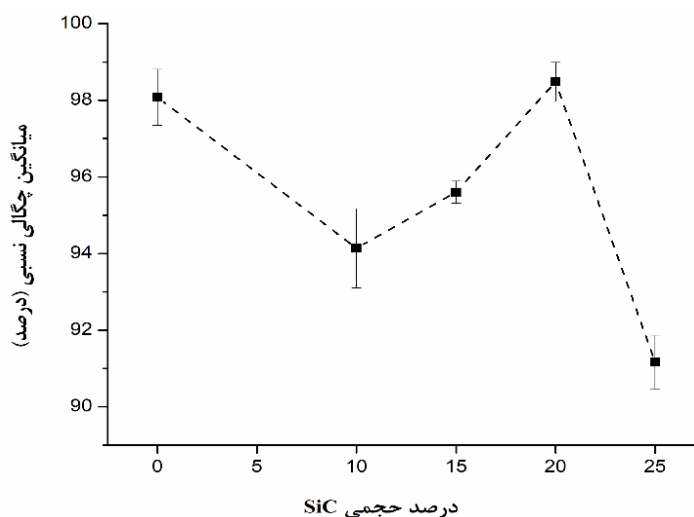
شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس پودر مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  خریداری شده



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های پرس گرم شده  $Ti_3SiC_2$  با افزودنی کربن، سیلیسیم و آلومینیوم



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس کامپوزیت  $Ti_3SiC_2 - 20 \text{ vol\% SiC}$  پرس گرم شده در دمای  $1550^\circ C$



شکل ۴- میانگین چگالی نسبی یکپارچه و کامپوزیت  $Ti_3SiC_2 - SiC$  بر حسب درصد حجمی SiC

تجزیه بخشی از  $Ti_3SiC_2$  به TiC دانست. کاهش چگالی در نمونه حاوی ۲۵ درصد حجمی SiC را می‌توان به آگلومریزاسیون<sup>۱</sup> SiC و همچنین به دلیل ترک‌های ایجاد شده در اثر اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین  $Ti_3SiC_2$  و SiC و ایجاد تخلخل نسبت داد. در جدول ۳ ویژگی‌های مکانیکی اندازه‌گیری شده برای

چگالی نسبی کامپوزیت‌های پایه  $Ti_3SiC_2$  با درصدهای مختلف SiC در شکل ۴ نشان داده شده است. چگالی نسبی برای نمونه مکس فاز خالص برابر ۹۸ درصد اندازه‌گیری شد در حالی که بیشینه مقدار چگالی نسبی برای کامپوزیت‌های  $Ti_3SiC_2-SiC$ ، برای نمونه حاوی ۲۰ درصد حجمی SiC و برابر ۹۹ درصد به دست آمد. افزایش چگالی نسبی برای ترکیب ۱۵ و ۲۰ درصد را می‌توان ناشی از

<sup>1</sup> Agglomeration



را می‌توان با چگالش بالای نمونه مرتبط دانست. شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست کامپوزیت  $Ti_3SiC_2-20vol\%SiC$  با دو بزرگنمایی مختلف را نشان می‌دهد که دانه‌های کشیده  $Ti_3SiC_2$  با ساختار لایه‌لایه‌ای به راحتی قابل مشاهده است.

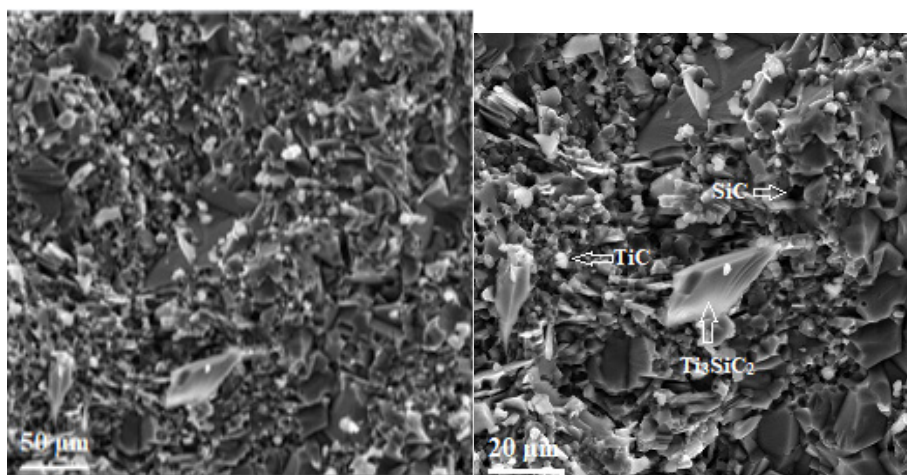
#### ۴- نتیجه‌گیری

برای به دست آوردن پودر  $Ti_3SiC_2$  با خلوص بالا و حذف فازهای Ti و Si باقیمانده، ترکیب‌های مختلفی با استفاده از کمک زینترهای کربن، سیلیسیم و آلومینیوم سنتز شده است.

کامپوزیت‌های  $Ti_3SiC_2 - SiC$  شامل سختی و استحکام خمشی گزارش شده است. سختی نمونه مکس فز خالص در حدود ۷ GPa است که با افزودن SiC به  $Ti_3SiC_2$  سختی افزایش پیدا کرده و به مقداری در حدود ۱۴ می‌رسد. دلیل اصلی افزایش سختی را می‌توان به حضور ذرات SiC و TiC، که هر دو ذراتی با سختی بالا هستند، نسبت داد. بیشترین مقدار سختی مربوط به کامپوزیت  $Ti_3SiC_2-20vol\%SiC$  است و همچنین این نمونه با توجه به شکل ۴ دارای بیشینه چگالی نسبی است که دلیل آن را می‌توان به وجود فاز ثانویه TiC که در اثر تجزیه حرارتی در این نمونه به وجود آمده است، نسبت داد. با توجه به جدول ۳، بیشترین مقدار استحکام خمشی مربوط به کامپوزیت  $Ti_3SiC_2-15vol\% SiC$  و برابر ۲۲۲ MPa است که دلیل آن

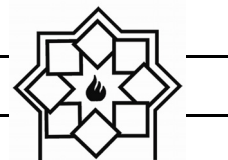
جدول ۳- مقادیر سختی و یکرز و استحکام خمشی کامپوزیت‌های  $Ti_3SiC_2 - SiC$

ترکیب	سختی (GPa)	استحکام خمشی (GPa)
$Ti_3SiC_2$	$7.046 \pm 0.073$	$179.86 \pm 16.30$
$Ti_3SiC_2 - 10vol\% SiC$	$10.25 \pm 1.01$	$127.57 \pm 29.22$
$Ti_3SiC_2 - 15vol\% SiC$	$10.74 \pm 0.45$	$222.08 \pm 25.53$
$Ti_3SiC_2 - 20vol\% SiC$	$13.88 \pm 1.50$	$142.22 \pm 8.01$
$Ti_3SiC_2 - 25vol\% SiC$	$7.09 \pm 1.36$	$121.60 \pm 14.61$



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع شکست کامپوزیت  $Ti_3SiC_2-20vol\%SiC$  در دو بزرگنمایی مختلف





- Abe, "Ternary Compound  $Ti_3SiC_2$ : Part II. Deformation and Fracture Behavior at Different Temperatures," *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 43, pp. 432-435, 2002.
- [6] N. Atazadeh, M. Saeedi Heydari, H. R. Baharvandi, N. Ehsan, "Reviewing the effects of different additives on the synthesis of the  $Ti_3SiC_2$  MAX phase by mechanical alloying technique," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 61, pp. 67-78, 2016.
- [7] I. Kero, " $Ti_3SiC_2$  Synthesis by Powder Metallurgical Methods," Luleå, Sweden, 2007.
- [8] F. Meng, B. Liang, M. Wang, "Investigation of formation mechanism of  $Ti_3SiC_2$  by self-propagating high-temperature synthesis," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 41, pp. 152-161, 2013.
- [9] J. Lis, Y. Miyamoto, R. Pampuch, K. Tanihata, " $Ti_3SiC_2$ -based materials prepared by HIP-SHS techniques," *Materials Letters*, vol. 22, pp. 163-168, 1995.
- [10] C. Yan-zhi, Y. Xiao-wei, Y. Hong-feng, "Effects of SiC amount on phase compositions and properties of  $Ti_3SiC_2$ -based composites," *J. Cent. South University*, vol. 22, pp. 14-22, 2015.
- [11] Y. Cai, L. Cheng, H. Yin, X. Yin, Y. Tian, J. Chen, N. Wang, "Preparation and mechanical properties of  $Ti_3SiC_2/SiC$  functionally graded materials," *Ceramics International*, pp. 1-33, 2017.
- [12] B. LIANG, M. WANG, X. LI, Y. MU, "Fabrication and characterization of  $Ti_3SiC_2-SiC$  nanocomposite by in situ reaction synthesis of TiC/Si/Al powders," *Indian Academy of Sciences*, vol. 34, pp. 1309-1311, 2011.
- [13] Sh. Li, G. M. Song, Y. Zhou, "A dense and fine-grained  $SiC/Ti_3Si(Al)C_2$  composite and its high-temperature oxidation behavior," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 3435-3444, 2012.

نتایج به دست آمده نشان داد که مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  تحت پرس گرم در دمای  $1550^\circ C$  و فشار  $40 MPa$  دارای فاز ناخالص کمتری است. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه حاوی  $20\%$  درصد حجمی SiC نشان دهنده فازهای  $Ti_3SiC_2$ ، TiC و SiC است. حضور فاز TiC را می توان به حضورش در پودر اولیه  $Ti_3SiC_2$  و تجزیه بخشی از  $Ti_3SiC_2$  نسبت داد. بیشترین چگالی نسبی و سختی و یکپارچگی مربوط به کامپوزیت  $Ti_3SiC_2-20vol\% SiC$  به دست آمد که دلیل آن را می توان به وجود فاز ثانویه TiC نسبت داد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست کامپوزیت ها، دانه های کشیده  $Ti_3SiC_2$  با ساختار لایه لایه را نشان دادند.

## مراجع

- [1] K. Kozak, M. Bucko, L. Chlubny, J. Lis, G. Antou, Th. Chotard, "Influence of composition and grain size on the damage evolution in MAX phases investigated by acoustic emission," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 743, pp. 114-122, 2019.
- [2] P. Tatarko, V. Casalegno, Ch. Hu, M. Salvo, M. Ferraris, "Joining of CVD-SiC coated and uncoated fibre reinforced ceramic matrix composites with pre-sintered  $Ti_3SiC_2$  MAX phase using Spark Plasma Sintering," *JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY*, vol. 36, no. 16, pp. 3957 - 3967, 2016.
- [3] M. Radovic, M. W. Barsoum, "MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics," *AMERICAN CERAMIC SOCIETY BULLETIN*, vol. 92, no. 3, pp. 20-27, 2013.
- [4] X. Liu, H. Zhang, Y. Jiang, Y. He, "Characterization and application of porous  $Ti_3SiC_2$  ceramic prepared through reactive synthesis," *Materials & Design*, vol. 79, pp. 94-98, 2015.
- [5] Z. M. Sun, Zh. Zhang, H. Hashimoto, T.



## بررسی اثر عامل کی‌لیت ساز بر مورفولوژی هیدروکسی آپاتیت در فرآیند هیدروترمال

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سحر هاشمی داریان<sup>۱\*</sup>، جعفر جوادپور<sup>۲</sup>، علیرضا خاوندی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> رشته مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت

<sup>۲</sup> رشته مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت

\* S\_daryan@just.ac.ir

### چکیده:

با توجه به شباهت بسیار زیاد هیدروکسی آپاتیت با فاز معدنی یافت سخت بدن، این ترکیب به عنوان مهمترین سرامیک زیستی شناخته شده است. از این رو ساخت این ماده با قابلیت کنترل خواص نهایی پودر به دست آمده، مورد توجه محققین است. بدین منظور در این پژوهش از روش هیدروترمال و افزودن عامل کی‌لیت ساز سیترات سدیم به محلول نیترات کلسیم و دی‌آمونیم هیدروژن فسفات، برای سنتز ذرات هیدروکسی آپاتیت با مورفولوژی‌های مختلف استفاده شد. نتایج XRD نشان می‌دهد با افزودن سیترات در فرآیند هیدروترمال، هیدروکسی آپاتیت بدست آمده دارای درجه بلورینگی و خلوص بالا است. نتایج FTIR نیز نشان می‌دهد این ماده در پیوندها و ساختار هیدروکسی آپاتیت تغییری ایجاد نکرده و گروه‌های عاملی شناسایی شده مربوط به هیدروکسی آپاتیت خالص است. در بررسی مورفولوژی ذرات توسط SEM، مشاهده شد که بدون افزودن سیترات، قبل از فرآیند هیدروترمال ورقه‌های هیدروکسی آپاتیت و بعد از فرآیند هیدروترمال نانومیله‌های پراکنده بدست می‌آید. در حالی که در غلظت مناسب سیترات، میکروکره‌های هیدروکسی آپاتیت با نانو ساختار سطحی (نانوصفحه یا نانومیله) مشاهده می‌شود. میکروکره‌های بدست آمده دارای توزیع اندازه یکنواخت در محدوده ۴-۶ میکرومتر است که ذرات به صورت مجزا از هم و غیر انباشته رشد می‌کنند. متوسط سطح ویژه بدست آمده توسط BET،  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  است. متوسط اندازه تخلخل‌ها توسط BJH،  $20\text{-}8 \text{ nm}$  است که می‌تواند نشان دهنده ساختار مزوتخلخل باشد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۲ آبان ۱۳۹۸

### کلید واژه:

هیدروترمال، مورفولوژی، سیترات، هیدروکسی آپاتیت

### ۱- مقدمه

استخوان دارد [۱]. سنتز هیدروکسی آپاتیت به دلیل خواص ویژه آن مانند زیست سازگاری، پایداری شیمیایی، تمایل به پلیمرهای زیستی، قابلیت هدایت استخوان<sup>۱</sup>، همواره مورد

در بین انواع ترکیبات کلسیم فسفاتی، هیدروکسی آپاتیت  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$  با بیشترین پایداری ترمودینامیکی فاز کریستالی، بیشترین شباهت را به قسمت معدنی

<sup>1</sup> Osteoconductive



توجه بوده است [۲]. همچنین در زمینه روش‌های نوین دارورسانی از هیدروکسی‌آپاتیت با ساختارهای مختلف، به عنوان سیستم رهایش دارو استفاده شده است [۳]. در سال‌های اخیر ساخت مواد با ویژگی‌های ابعادی و ساختاری خاص در ابعاد نانو و میکرو با واحدهای سازنده نانو ذرات، نانو میله‌ها و نوارهای نانو، مورد توجه قرار گرفته است [۴]. مورفولوژی‌های مختلف، مانند کروی [۵]، میله‌ای [۶]، سوزنی [۷]، دمبلی و ... با کنترل شرایط سنتز به دست می‌آید. میزان pH و درجه حرارت واکنش، غلظت و نوع افزودنی نقش مهمی در مورفولوژی و درجه تبلور هیدروکسی‌آپاتیت دارند [۸]. از آنجا که خواص پودر هیدروکسی‌آپاتیت به اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات، شکل و سطح آن وابسته است، پژوهش‌های قابل توجهی برای توسعه روش آماده سازی و کنترل مورفولوژی صورت گرفته است [۹].

روش‌های بسیاری برای ساخت ذرات هیدروکسی‌آپاتیت مورد مطالعه قرار گرفته است، از جمله روش‌های رسوب شیمیایی [۱۰]، سل-ژل [۱۱]، روش‌های مکانیکی، هیدروترمال و سولووترمال [۱۲]. با استفاده از روش هیدروترمال سنتز ذرات با مورفولوژی‌های مختلف و خلوص فازی بالا امکان پذیر است و به دلیل شرایط دمایی و فشاری بالا، هیدروکسی‌آپاتیتی که از این روش به دست می‌آید، دارای درجه بلورینگی بالایی است [۱۳]. برخی از ترکیبات آلی توانایی ایجاد باند کوئوردیناسیون با فلزات را دارند، با اتصال مولکول آلی (لیگاند) به یون معدنی در دو موضع و یا بیشتر، یک ساختار حلقه‌ای ایجاد می‌شود. این ترکیبات، عوامل کی‌لیت‌ساز نامیده می‌شوند که به صورت

ساخته شده و یا طبیعی موجود است. یکی از ویژگی‌های مهم عوامل کی‌لیت‌ساز، پایداری آن و به ویژه پایداری حرارتی در دمای هیدروترمال است [۱۴]. روش استفاده از مولکول‌های آلی برای رسیدن به مواد غیر آلی با شکل و اندازه کنترل شده الهام گرفته از طبیعت است [۱۵]. مولکول‌های کوچک مانند تارتارات<sup>۱</sup> و سیترات<sup>۲</sup> قابلیت کنترل رشد کریستال‌های معدنی را با جذب بر صفحات کریستالی انتخابی نشان داده‌اند [۱۵]. هاو و همکارانش [۱۶] نشان دادند یون سیترات به عنوان عامل کی‌لیت ساز برای  $Ca^{2+}$  عمل کرده و با ایجاد کمپلکس سیترات کلسیم باعث کاهش نرخ آزاد سازی  $Ca^{2+}$  در واکنش رسوب هیدروترمال می‌شود. در پژوهش حاضر از عامل کی‌لیت‌ساز سیترات سدیم در فرآیند هیدروترمال به منظور کنترل مورفولوژی استفاده گردید. برای اولین بار میکره‌کره‌های هیدروکسی‌آپاتیت با مورفولوژی‌های مختلف سطحی مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

نیترات کلسیم ( $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ )، دی‌آمونوم هیدروژن فسفات ( $(NH_4)_2HPO_4$ ) و سیترات سدیم ( $C_6H_5Na_3O_7$ ) مورد نیاز جهت سنتز هیدروکسی‌آپاتیت از شرکت مرک تهیه شدند. جهت تنظیم pH از اسید کلریدریک استفاده شد. ابتدا نمونه شاهد (بدون افزودنی و بدون قرارگیری در شرایط هیدروترمال) به روش رسوب شیمیایی آماده شد. محلول‌های اولیه حاوی یون‌های کلسیم و فسفات با نسبت ۱/۶۷ هر کدام در ۴۰ ml آب دو بار تقطیر به مدت ۱ ساعت روی

<sup>1</sup> Tartrate

<sup>2</sup> Citrate



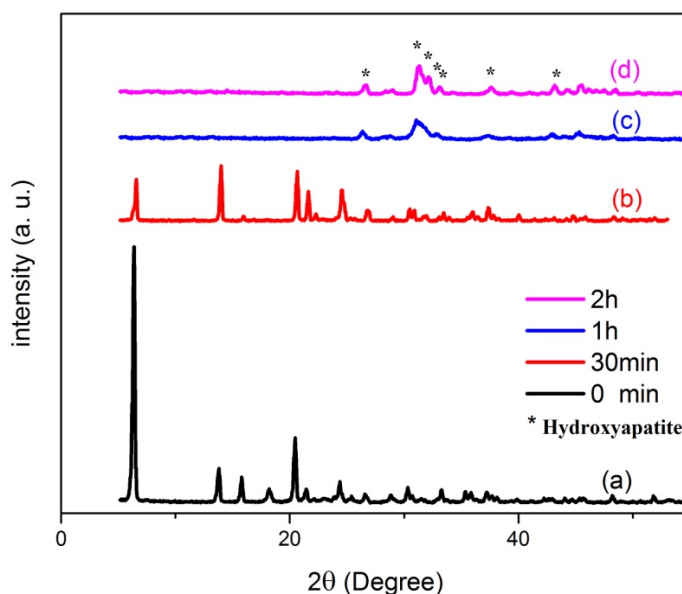
قرار گرفت (SEM, MiraII Tescan Czech). سطح ویژه ذرات توسط جذب و واجذب نیتروژن و روش (Bellsorp) BET (mini-II, Japan) تعیین شد.

### ۳- نتایج و بحث

نتایج پراش پرتو ایکس (شکل ۱) نشان می‌دهد فاز ایجاد شده در نمونه شاهد (بدون افزودن سیترات) فسفات کلسیم بروشیت- مونتیت است. با افزودن سیترات با نسبت کلسیم به سیترات معادل ۳ به محلول اولیه و قرار گرفتن تحت فرآیند هیدروترمال به مدت ۳۰ دقیقه فاز اولیه بروشیت- مونتیت با بلورینگی کمتر، باقی مانده است. در حالی که پس از یک ساعت فرآیند هیدروترمال و در حضور سیترات تغییر فاز صورت گرفته و به هیدروکسی آپاتیت خالص با بلورینگی بیشتر تبدیل می‌شود.

همزن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از انجام تیتراسیون و افزودن محلول فسفات به نیترات کلسیم، محلولی شیری رنگ با pH حدود ۵/۵ حاوی رسوب اولیه بدست آمد. رسوب حاصل بعد از سه بار سانتریفیوژ در اتانول و آب مقطر، در خشک کن در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. به منظور بررسی اثر سیترات، مقدار مناسب از این ماده به محلول نهایی افزوده شد و پس از یک ساعت در محفظه اتوکلاو در خشک کن (دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ) قرار گرفت.

پودر بدست آمده جهت بررسی ساختار بلوری مورد بررسی پراش پرتو اشعه ایکس قرار گرفت، (DRON-8) (XRD) (Bourestink, Russia,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $40\text{kV}$   $\lambda = 1.5418$  Å). آنالیز تبدیل فوریه پرتو مادون قرمز جهت بررسی پیوندها و گروه‌های عاملی هیدروکسی آپاتیت انجام شد (FTIR, Shimadzu 8400S, Japan). مورفولوژی ذرات سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه



شکل ۱- طیف پراش پرتو ایکس

(a) نمونه شاهد، (b) در حضور سیترات و زمان ۳۰ دقیقه، (c) زمان ۱ ساعت و (d) زمان ۲ ساعت.

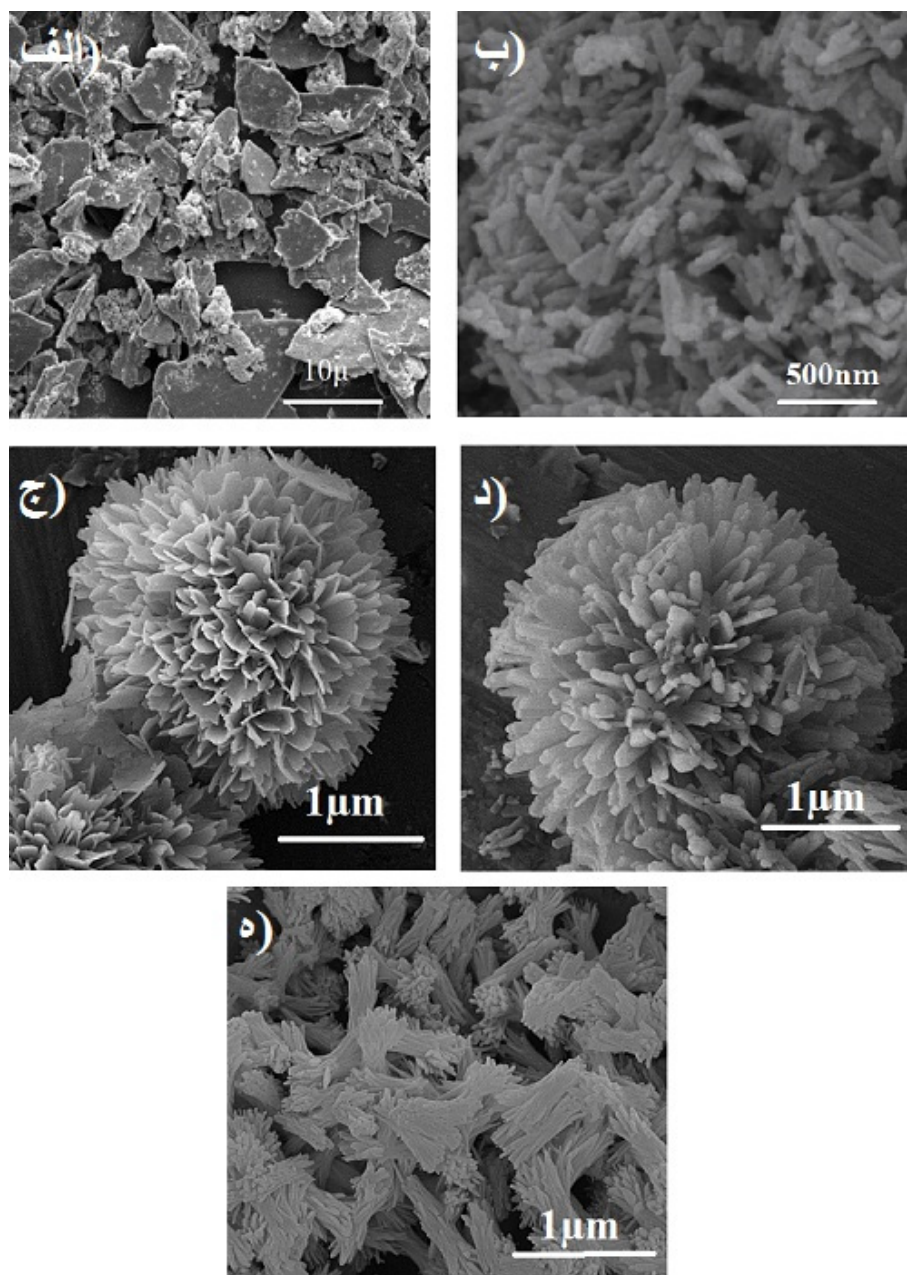


برای مطالعه اثر سیترات به عنوان عامل کی لیت ساز بر مورفولوژی هیدروکسی آپاتیت، نسبت های مختلف کلسیم به سیترات (نسبت C) در زمان ثابت مورد بررسی قرار گرفت. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی (شکل ۲) مشاهده می شود که بدون استفاده از سیترات در فرآیند رسوب شیمیایی، فاز بروشیت- موتیت دارای مورفولوژی ورقه ای شکل (ساختار دوبعدی) است. با قرار گرفتن همین پودر، تحت فرآیند هیدروترمال در دما و فشار بالا ذرات نانومتری میله ای شکل مشاهده می شود که نشان دهنده رشد یک بعدی ذرات در شرایط هیدروترمال بدون افزودن عامل کی لیت ساز است. با افزودن سیترات به سیستم مورد بررسی، در زمان ثابت و نسبت کلسیم به سیترات ۳، مورفولوژی یک بعدی و میله ای شکل به میکروکره های سه بعدی با نوساختار سطحی صفحه ای تبدیل می شود. این ساختار یک ساختار سلسله مراتبی<sup>۱</sup> نامیده می شود. با کاهش نسبت C به ۱ (افزایش غلظت سیترات) مورفولوژی سطحی میکروکره های هیدروکسی آپاتیت از نانوصفحه تبدیل به نانومیله می شود. این امر قابلیت سیترات در تغییر مورفولوژی کلی (بالک) و مورفولوژی سطحی در محدوده مشخص را نشان می دهد. کاهش نسبت C (افزایش بیشتر غلظت سیترات) با تغییر مورفولوژی از میکروکره به ساختار دسته ای شکل همراه است. نتایج طیف پراش پرتو ایکس در نسبت های مختلف کلسیم

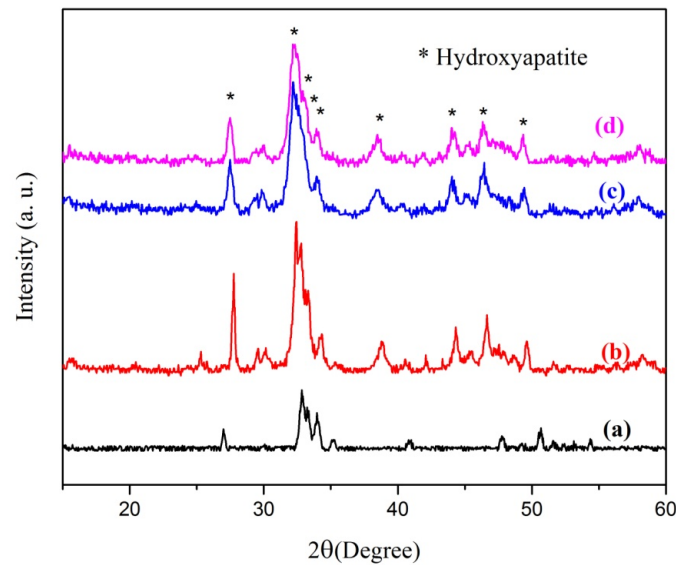
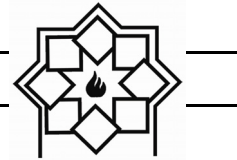
به سیترات در شکل ۳ نشان می دهد تحت فرآیند هیدروترمال، هیدروکسی آپاتیت خالص ایجاد می شود. با افزایش سیترات نسبت به نمونه شاهد مقدار بلورینگی افزایش یافته است.

شکل ۴ نتایج آنالیز تبدیل فوریه پرتو مادون قرمز پودرهای ساخته شده در نسبت های مختلف کلسیم به سیترات را نشان می دهد. نتایج این آنالیز نشان می دهد که سیترات به عنوان عامل کمپلکس کننده و کنترل کننده مورفولوژی عمل کرده، سپس تحت دمای هیدروترمال این کمپلکس تجزیه می شود و با شستشو توسط سانتریفیوژ از ساختار خارج می شود. پیک جذب نامتقارن در ۵۶۵، ۶۰۴ (خمشی)،  $1035\text{cm}^{-1}$  (کششی)، مربوط به گروه های فسفات است [۱۷]. این پیک ها تأیید کننده تشکیل ترکیب معدنی (ترکیب با کلسیم) است. باندهای خمشی ۱۴۱۷، ۱۴۵۶ و  $1640\text{cm}^{-1}$  به کربنات نسبت داده می شود. از آنجا که باندهای بیکربنات قوی و شارپ نیستند، می توان پیک های مشاهده شده را به گاز ناپایدار محبوس شده در حفرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده نسبت داد. باند پهن مشاهده شده در  $3205\text{cm}^{-1}$  مربوط به آب جذب شده در ساختار است [۱۸]. همچنین باندهای مشاهده شده در ۶۴۰ و  $3570\text{cm}^{-1}$  نیز مربوط به یون هیدروکسیل در ساختار هیدروکسی آپاتیت است [۱۵]. مشاهده می شود که با افزایش غلظت عامل کی لیت ساز سیترات، پیوندها و گروه های عاملی مربوط به ساختار هیدروکسی آپاتیت خالص است.

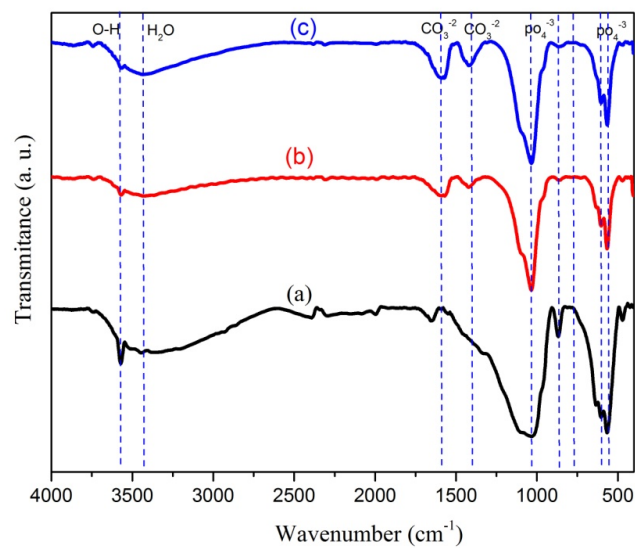
<sup>1</sup> Hierarchical



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) نمونه شاهد (بدون افزودنی و قبل از فرآیند هیدروترمال)، (ب) بدون افزودنی بعد از فرآیند هیدروترمال، (ج) میکروکره‌ها در نسبت  $C=3$ ، (د) میکروکره با نانوميله سطحی در نسبت  $C=1$  و (ه) ساختار دسته‌ای در نسبت  $C=0/3$ .



شکل ۳- طیف پراش پرتو ایکس تحت شرایط هیدروترمال (a) بدون افزودن سیترات، (b) نسبت کلسیم به سیترات ۳ (c) نسبت کلسیم به سیترات = ۱ و (d) نسبت کلسیم به سیترات = ۰/۳.



شکل ۴- نتایج آنالیز تبدیل فوریه پرتو مادون قرمز در

(a) بدون سیترات، (b) نسبت کلسیم به سیترات معادل ۳ و (c) نسبت کلسیم به سیترات معادل ۱.

حفرات  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  است. با افزایش سیترات و ایجاد میکروکره‌های کروی با نانو ساختار سطحی این اعداد به ترتیب به  $108 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$  می‌رسد. همچنین

نتایج جذب و واجذب نیتروژن برای بررسی سطح ویژه و حجم حفرات ایجاد شده بعد از عملیات خروج گاز نشان می‌دهد نمونه شاهد دارای سطح ویژه  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  و حجم





۲، درجه فوق اشباع کاهش یافته و قبل از فرآیند هیدروترمال در pH بالای ۵ میکروصفحه‌های هیدروکسی‌آپاتیت با ساختار فازی مونیتیت-بروشیت شکل می‌گیرد. تحت اثر فرآیند هیدروترمال، در دما و فشار بالا با شکسته شدن کمپلکس‌های کلسیم-سیترات، تعداد یون‌های کلسیم آزاد در محلول افزایش یافته که موجب افزایش درجه فوق اشباع و افزایش ناگهانی تشکیل جوانه‌های هیدروکسی‌آپاتیت بر سطح رسوبات اولیه می‌شود. با افزایش زمان و رشد جوانه‌ها روی سطح ذرات اولیه، بر اساس تئوری استوالد [۲۳] فاز ناپایدار اولیه نیز تبدیل به فاز پایدار هیدروکسی‌آپاتیت می‌شود. بنابراین برای کاهش انرژی سیستم و به صورت خودچینشی مورفولوژی کروی ایجاد شده و با توجه به جوانه زنی بر سطح، میکروکره با نانوصفحه‌های سطحی مشاهده می‌شود. با افزایش مقدار سیترات در سیستم، کمپلکس‌های کلسیم-سیترات افزایش یافته و در فرآیند هیدروترمال با شکسته شدن این کمپلکس‌ها تعداد جوانه‌ها بر روی سطح بیشتر می‌شود. زیاد شدن تعداد جوانه‌ها با ریز شدن آن همراه است، در نتیجه ساختار میکروکروی با نانومیله‌های سطحی مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد غلظت یون‌های سیترات و نحوه اتصال آن‌ها به سطح ذرات هیدروکسی‌آپاتیت با توجه به ساختار هگزاگونال و غیر همسانگرد<sup>۱</sup> هیدروکسی‌آپاتیت، در شکل گیری مورفولوژی‌های مختلف مؤثر است [۲۴]. ثابت شده است که یون‌های سیترات با سطح ذرات فسفات کلسیم اتصال قوی برقرار می‌کند ولی نحوه اتصال آن چالشی است که باید مورد بررسی قرار گیرد. با افزایش بیشتر یون‌های

متوسط اندازه تخلخل‌ها ۸-۲۰ nm اندازه‌گیری شد. افزایش سطح ویژه توسط سیترات با نسبت مشخص برای کنترل مورفولوژی، می‌تواند یک ویژگی متمایز در ساخت هیدروکسی‌آپاتیت به روش هیدروترمال و در حضور عامل کی‌لیت‌ساز باشد. به همین دلیل هیدروکسی‌آپاتیت با ساختار سلسله مراتبی برای بسیاری از کاربردها از جمله دارورسانی [۱۹] و تصفیه آب [۲۰] مورد مطالعه قرار گرفته است.

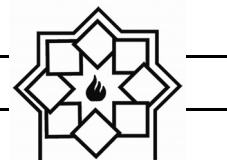
در شکل گیری مورفولوژی‌های مختلف در حضور سیترات، درجه فوق اشباع و فازهای اولیه در رسوب شیمیایی، نقش مؤثری دارند. اثر پارامترهای سنتز ذرات در فرآیند هیدروترمال از جمله pH، دما و غلظت اجزای سازنده بر انرژی آزاد تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت، توسط روابط زیر ارائه می‌شود [۲۱]:

$$\Delta G = \frac{-RT}{n} \ln(S) = \frac{-RT}{n} \ln\left(\frac{A_p}{K_{sp}}\right) \quad (1)$$

$$\ln A_p = 5 \ln(a_{Ca^{2+}}) + 3 \ln(a_{PO_4^{3-}}) + \ln(a_{OH^-}) \quad (2)$$

G انرژی گیبس، R ثابت گازها، T دما، n تعداد یون‌ها در فرمول هیدروکسی‌آپاتیت (n=۹)، S درجه فوق اشباع شدن،  $A_p$  اکتویته یون‌ها و  $K_{sp}$  حلالیت محصولات است [۲۲]. مشاهده می‌شود در دما و فشار ثابت، غلظت واکنشگرها و pH محیط نقش مؤثری در انرژی آزاد گیبس و فوق اشباع دارند. در این پژوهش دما و pH ثابت در نظر گرفته شد تا اثر نسبت کلسیم به سیترات بررسی شود. با افزودن سیترات به سیستم و تشکیل کمپلکس‌های سیترات-کلسیم توسط لیگاند‌های سیترات، تعداد یون‌های آزاد کلسیم کاهش می‌یابد. با کاهش یون‌های کلسیم بر اساس رابطه‌های ۱ و

<sup>1</sup> Anisotropy



- [4] Q. Zhang, *Advanced Hierarchical Nanostructured materials*. Wiley VCH, 2014.
- [5] Y. Jiao, Y. P. Lu, G. Y. Xiao, W. H. Xu, and R. F. Zhu, "Preparation and characterization of hollow hydroxyapatite microspheres by the centrifugal spray drying method," *Powder Technol.*, vol. 217, pp. 581–584, 2012.
- [6] W. Zhang, Y. Chai, X. Xu, Y. Wang, and N. Cao, "Rod-shaped hydroxyapatite with mesoporous structure as drug carriers for proteins," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 322, pp. 71–77, 2014.
- [7] W. P. S. L. Wijesinghe et al., "Facile synthesis of both needle-like and spherical hydroxyapatite nanoparticles: Effect of synthetic temperature and calcination on morphology, crystallite size and crystallinity," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 42, pp. 83–90, 2014.
- [8] Y. Qi, J. Shen, Q. Jiang, B. Jin, J. Chen, and X. Zhang, "The morphology control of hydroxyapatite microsphere at high pH values by hydrothermal method," *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, no. 4, pp. 1041–1046, 2015.
- [9] E. Kramer, J. Podurriel, and M. Wei, "Control of hydroxyapatite nanoparticle morphology using wet synthesis techniques: Reactant addition rate effects," *Mater. Lett.*, vol. 131, pp. 145–147, 2014.
- [10] N. E. Tari, M. M. K. Motlagh, and B. Sohrabi, "Synthesis of hydroxyapatite particles in cationic mixed surfactants template," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 1–2, pp. 132–135, 2011.
- [11] M. Fuji, C. Takai, and R. V. Rivera Virtudazo, "Development of new templating approach for hollow nanoparticles and their applications," *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, no. 1, pp. 91–100, 2014.
- [12] C. Qi, Y.-J. Zhu, G.-J. Ding, J. Wu, and

سیترات در محلول، رشد ذرات به دلیل افزایش تعداد یون سیترات در واحد سطح، به صورت طولی بوده و در اثر پیوند هیدروژنی بین مولکولی ایجاد شده، رشد میله‌ای به صورت قرینه در دو طرف صورت گرفته و ساختار دسته‌ای ایجاد می‌شود.

#### ۴ - نتیجه‌گیری

با افزودن عامل کی‌لیت‌ساز سیترات تحت فرآیند هیدروترمال، مورفولوژی‌های متفاوت مشاهده شد. این امر نشان دهنده اثر سیترات در تغییر و کنترل مورفولوژی هیدروکسی‌آپاتیت است. با افزودن نسبت‌های مختلف کلسیم به سیترات، فاز ایجاد شده تحت فرآیند هیدروترمال هیدروکسی‌آپاتیت خالص است. پیوندها و باندهای ایجاد شده نیز تأیید کننده عدم باقی ماندن سیترات در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده است. بررسی سطح ویژه و حجم تخلخل‌ها نشان می‌دهد با افزایش سیترات، سطح ویژه سه برابر و حجم تخلخل‌ها ۷ برابر شده است.

#### مراجع

- [1] K. Lin, C. Wu, and J. Chang, "Advances in synthesis of calcium phosphate crystals with controlled size and shape," *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 10, pp. 4071–4102, 2014.
- [2] D. Xiao et al., "Fabrication of hollow hydroxyapatite particles assisted by small organic molecule and effect of microstructure on protein adsorption," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 6, pp. 1971–1978, 2015.
- [3] M. Vallet-Regí and D. Arcos, "Bioceramics for drug delivery," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 890–911, 2013.





- (hmHANPs) with enhanced drug loading and pH-responsive release properties for intracellular drug delivery,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 1, no. 19, pp. 2447–2450, 2013.
- [20] S. Jiang, Q. Yao, G. Zhou, and S. Fu, “Fabrication of Hydroxyapatite Hierarchical Hollow Microspheres and Potential Application in Water Treatment,” *Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 4484–4492, 2012.
- [21] G. Nicolis, *Kinetics and thermodynamics of multistep nucleation and self-assembly in nanoscale materials*, vol. 151. JohnWiley & Sons, 2011.
- [22] Y. Yang, Q. Wu, M. Wang, J. Long, Z. Mao, and X. Chen, “Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite with Different Morphologies: Influence of Supersaturation of the Reaction System,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, pp. 4864–4871, 2014.
- [23] W. L. Noorduin, E. Vlieg, R. M. Kellogg, and B. Kaptein, “Minireviews From Ostwald Ripening to Single Chirality,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, pp. 9600–9606, 2009.
- [24] M. A. Martins, C. Santos, M. M. Almeida, and M. E. V Costa, “Hydroxyapatite micro- and nanoparticles: Nucleation and growth mechanisms in the presence of citrate species,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 318, no. 2, pp. 210–216, 2008.
- F. Chen, “Solvothermal synthesis of hydroxyapatite nanostructures with various morphologies using adenosine 5'-monophosphate sodium salt as an organic phosphorus source,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 5, pp. 3792–3798, 2015.
- [13] Y. P. Guo, Y. B. Yao, Y. J. Guo, and C. Q. Ning, “Hydrothermal fabrication of mesoporous carbonated hydroxyapatite microspheres for a drug delivery system,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 155, pp. 245–251, 2012.
- [14] M. G. Ma and J. F. Zhu, “Solvothermal synthesis and characterization of hierarchically nanostructured hydroxyapatite hollow spheres,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 36, pp. 5522–5526, 2009.
- [15] H. Yang, L. Hao, N. Zhao, C. Du, and Y. Wang, “Hierarchical porous hydroxyapatite microsphere as drug delivery carrier,” *CrystEngComm*, vol. 15, no. 29, pp. 5760–5763, 2013.
- [16] L. Hao, H. Yang, S. Du, N. Zhao, and Y. Wang, “The growth process of hierarchical porous hydroxyapatite microspheres precipitated by propionamide and citrate through hydrothermal synthesis,” *Mater. Lett.*, vol. 131, pp. 252–254, 2014.
- [17] K. W. Wang, Y. J. Zhu, F. Chen, G. F. Cheng, and Y. H. Huang, “Microwave-assisted synthesis of hydroxyapatite hollow microspheres in aqueous solution,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 15–16, pp. 2361–2363, 2011.
- [18] X. Zhang, W. Zhang, Z. Yang, and Z. Zhang, “Nanostructured hollow spheres of hydroxyapatite: Preparation and potential application in drug delivery,” *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 6, no. 3, pp. 246–252, 2012.
- [19] Y.-H. Yang, C.-H. Liu, Y.-H. Liang, F.-H. Lin, and K. C.-W. Wu, “Hollow mesoporous hydroxyapatite nanoparticles



## بررسی اثر عناصر انتقالی نانو بر تحولات فازی و ریزساختاری دیرگدازهای

## کم کربن MgO-C

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حسین رستگار<sup>۱\*</sup>، محمد باوند وندچالی<sup>۱</sup>، علی نعمتی<sup>۲</sup>، فرهاد گلستانی فرد<sup>۳</sup><sup>۱</sup> دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، گروه مهندسی متالورژی و مواد، تهران، ایران<sup>۲</sup> دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف<sup>۳</sup> دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

\* h.rastegar@srbiau.ac.ir

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۲ آبان ۱۳۹۸

## کلید واژه:

نانو ذرات آهن، کاتالیست، نانو لوله‌های کربنی، الیاف سرامیکی

## چکیده:

در این تحقیق اثر افزودن نیترات آهن به عنوان پیش ماده کاتالیستی جهت تشکیل درجای نانو ذرات Fe در رزین‌های فنولیک و تأثیر آن بر ریزساختار دیرگدازهای MgO-C بررسی شده است. بدین ترتیب جهت بررسی ریزساختار و سیستم اتصالی دیرگداز، رزین‌های بدون افزودنی و حاوی افزودنی به فاز زمینه دیرگداز MgO-C افزوده شد. نمونه‌های آماده شده در دماهای ۸۰۰°C، ۱۰۰۰°C، ۱۲۰۰°C و ۱۴۰۰°C در اتمسفر احیایی پخت شد و جهت بررسی فازهای تشکیل شده در زمینه دیرگداز و بررسی‌های ریزساختاری از XRD و FESEM استفاده شد. در این تحقیق درصد آهن نسبت به رزین ۰ و ۶ درصد وزنی انتخاب شد. نتایج نشان داد نیترات آهن در طول فرآیند پخت در اتمسفر احیایی تبدیل به نانو ذرات آهن با اندازه متوسط ۶۰ تا ۸۰ nm می‌شود. تشکیل درجای نانو ذرات آهن و تأثیر کاتالیستی آن، منجر به گرافیت شدن کربن حاصل از پیرولیز رزین فنولیک از دمای ۸۰۰°C شد و با افزایش دما نانو لوله‌های کربنی توخالی و بامبو شکل و کربن پوست پیازی در ریزساختار تشکیل و بر مقدار آن‌ها افزوده شد. از طرفی با حضور نانو ذرات آهن، سرعت انجام برخی واکنش‌های ریزساختار در فاز زمینه دیرگداز در حین فرآیند پخت بهبود یافت و مورفولوژی فازهای تشکیل شده در ریزساختار بعد از فرآیند پخت به مقدار قابل توجهی از حالت ذره‌ای به الیافی تغییر کرد. نتایج حاصل از بررسی‌های ریزساختاری نشان داد الیاف  $Al_4C_3$  و  $AlN$  از دمای ۱۰۰۰°C تشکیل شده و با افزایش دما به ۱۲۰۰°C الیاف رشد و مقدار آن‌ها نیز افزایش یافت. همچنین در دمای ۱۲۰۰°C الیاف  $MgO$  و  $MgAl_2O_4$  نیز تشکیل شد که با افزایش دما به ۱۴۰۰°C تراکم آن‌ها به مقدار قابل توجهی افزایش یافت. حضور نانو ذرات Fe در نمونه‌ها باعث قوی‌تر شدن نقش آنتی‌اکسیدان Al در تشکیل فازهای سرامیکی شد. مشاهدات ریزساختاری نشان داد عمدتاً الیاف سرامیکی در فاز اتصالی و بین اگریگیت‌ها تشکیل می‌شوند و فرآیند تشکیل الیاف و نانو لوله‌های کربنی تشکیل شده غالباً از طریق دو سازوکار بخار-مایع-جامد (V-L-S) و بخار-جامد (V-S) بوده است.



## ۱- مقدمه

افزایش دما به  $1400^{\circ}\text{C}$  تراکم آن‌ها به مقدار قابل توجهی افزایش یافت. حضور نانو ذرات Fe در نمونه‌ها باعث قوی‌تر شدن نقش آنتی‌اکسیدان Al در تشکیل فازهای سرامیکی شد. مشاهدات ریزساختاری نشان داد عمدتاً الیاف سرامیکی در فاز اتصالی و بین‌اگرگیته‌ها تشکیل می‌شوند و فرآیند تشکیل الیاف و نانو لوله‌های کربنی تشکیل شده غالباً از طریق دو سازوکار بخار-مایع-جامد (V-L-S) و بخار-جامد (V-S) بوده است.

با توجه به موارد فوق، در این تحقیق از نیتراک آهن به عنوان پیش ماده حاوی نانو ذرات کاتالیستی Fe جهت گرافیت شدن کربن آمورف حاصل از پیرولیز رزین فنولیک استفاده شد و سپس نانو ذرات Fe تشکیل شده به صورت درجا در کنار آنتی‌اکسیدان Al به کامپوزیت زمینه دیرگداز MgO-C در حالت با گرافیت و بدون گرافیت، اضافه شده و مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

به منظور بررسی تأثیر رزین‌های اصلاح شده (حاوی افزودنی آهن) بر تحولات فازی و ریزساختاری دیرگدازهای منیزیا-کربن، ترکیب زمینه دیرگداز با فرمولاسیون‌های ارائه شده در جدول ۱ آماده شد. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود از رزین فنولیک (نوالاک) ایرانی مایع با ۷۰ درصد کربن ثابت، منیزیبای ذوبی چینی با خلوص ۹۷/۵ درصد MgO، گرافیت پولکی چینی با ۹۵ درصد کربن ثابت، پودر Al بحرینی با خلوص ۹۹/۷ درصد Al، اتانول و نیتراک آهن ۹ آب-شکر Merck استفاده شد. جهت بررسی دقیق‌تر اثر افزودنی آهن در زمینه دیرگداز دو سری به صورت با گرافیت و بدون گرافیت

در این تحقیق اثر افزودن نیتراک آهن به عنوان پیش ماده کاتالیستی جهت تشکیل درجای نانو ذرات Fe در رزین‌های فنولیک و تأثیر آن بر ریزساختار دیرگدازهای MgO-C بررسی شده است. بدین ترتیب جهت بررسی ریزساختار و سیستم اتصالی دیرگداز، رزین‌های بدون افزودنی و حاوی افزودنی به فاز زمینه دیرگداز MgO-C افزوده شد. نمونه‌های آماده شده در دماهای  $800^{\circ}\text{C}$ ،  $1000^{\circ}\text{C}$ ،  $1200^{\circ}\text{C}$  و  $1400^{\circ}\text{C}$  در اتمسفر احیایی پخت شد و جهت بررسی فازهای تشکیل شده در زمینه دیرگداز و بررسی‌های ریزساختاری از XRD و FESEM استفاده شد. در این تحقیق درصد آهن نسبت به رزین ۰ و ۶ درصد وزنی انتخاب شد. نتایج نشان داد نیتراک آهن در طول فرآیند پخت در اتمسفر احیایی تبدیل به نانو ذرات آهن با اندازه متوسط ۶۰ تا ۸۰ nm می‌شود. تشکیل درجای نانو ذرات آهن و تأثیر کاتالیستی آن، منجر به گرافیت شدن کربن حاصل از پیرولیز رزین فنولیک از دمای  $800^{\circ}\text{C}$  شد و با افزایش دما نانو لوله‌های کربنی توخالی و بامبو شکل و کربن پوست پیازی در ریزساختار تشکیل و بر مقدار آن‌ها افزوده شد. از طرفی با حضور نانو ذرات آهن، سرعت انجام برخی واکنش‌های ریزساختار در فاز زمینه دیرگداز در حین فرآیند پخت بهبود یافت و مورفولوژی فازهای تشکیل شده در ریزساختار بعد از فرآیند پخت به مقدار قابل توجهی از حالت ذره‌ای به الیافی تغییر کرد. نتایج حاصل از بررسی‌های ریزساختاری نشان داد الیاف  $\text{Al}_4\text{C}_3$  و AlN از دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  تشکیل شده و با افزایش دما به  $1200^{\circ}\text{C}$  الیاف رشد و مقدار آن‌ها نیز افزایش یافت. همچنین در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  الیاف  $\text{MgO}$  و  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  نیز تشکیل شد که با



جهت بررسی فازهای تشکیل شده در کامپوزیت زمینه دیرگداز از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. برای انجام این آزمون از تابش پرتو  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج  $1/5406$  آنگستروم در یک دستگاه XRD از شرکت Philips استفاده شد. برای بررسی‌های ریزساختاری نمونه‌های زمینه دیرگداز MgO-C از میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی (FESEM) با مدل MIRA3 TESCAM استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی‌های فازی و ریزساختاری

در شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس به ترتیب نمونه‌های MC0 و MC6 پخت شده در دماهای  $800^\circ\text{C}$ ،  $1000^\circ\text{C}$ ،  $1200^\circ\text{C}$  و  $1400^\circ\text{C}$  در بستر کربن به مدت ۳ ساعت، نشان داده شده است. فازهای اصلی موجود در دمای  $800^\circ\text{C}$  پریکلاس و Al می‌باشد که در هر دو نمونه حاوی رزین معمولی و اصلاح شده با درصد‌های مختلف فازهای تشکیل شده یکسان می‌باشد. در دماهای  $1000^\circ\text{C}$ ،  $1200^\circ\text{C}$  و  $1400^\circ\text{C}$  فازهای موجود اصلی پریکلاس و اسپینل می‌باشند که پیک‌های اصلی اسپینل در ۲۵ تا ۳۷ درجه تشکیل شده است. وقتی فلز Al به عنوان آنتی‌اکسیدان به ترکیب دیرگداز MgO-C افزوده می‌شود علاوه بر جلوگیری از اکسیداسیون کربن، می‌تواند منجر به تشکیل فازهای سرامیکی از قبیل  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ،  $\text{AlN}$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  در محدوده دمایی  $700^\circ\text{C}$  تا  $1600^\circ\text{C}$  شود [۶]. در نمونه‌های پخت شده در  $1000^\circ\text{C}$  کمی  $\text{Al}_4\text{C}_3$  تشکیل می‌شود که مقدار آن بسیار محدود است و پیک‌های آن در ۲۵ های

تهیه شد تا در آزمایشات مربوطه نقش افزودنی آهن در تشکیل ساختار بلوری کربن و الیاف سرامیکی و تحولات فازی صورت گرفته در حضور و بدون گرافیت مورد بررسی قرار گیرد. بدین ترتیب ابتدا محلول اتانول و نیترات آهن با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای محیط آماده و سپس رزین فنولیک به محلول حاصل اضافه و به مدت ۱ ساعت همزده شد. سپس رزین‌های آماده شده به ترکیب پودرهای زمینه حاوی منیزیا، گرافیت و Al اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شد. ترکیب آماده شده به مدت ۱۲ ساعت پیرسازی<sup>۱</sup> شد و سپس به صورت قرص‌های با قطر ۲۰ mm تحت فشار ۱۰۰MPa پرس شد. قرص‌های آماده شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $200^\circ\text{C}$  قرار داده شده و سپس در بستر کربن در بوتنه‌های آلومینایی با نرخ ۳ درجه بر دقیقه به دماهای  $800^\circ\text{C}$ ،  $1000^\circ\text{C}$ ،  $1200^\circ\text{C}$  و  $1400^\circ\text{C}$  رسید و به مدت ۳ ساعت در این دماها پخت شد. ترکیب نمونه‌ها طوری تنظیم شد که مقدار فلز آهن پیش ماده نسبت به رزین در ترکیب صفر و ۶ درصد وزنی باشد.

جدول ۱- فرمولاسیون نمونه‌های مختلف زمینه دیرگداز MgO-C

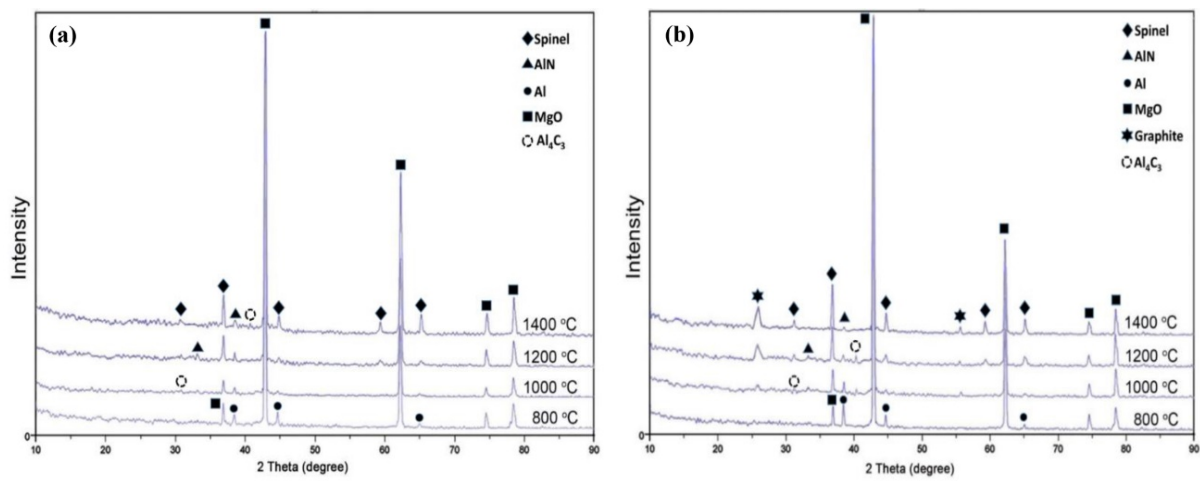
مواد اولیه	ترکیب			
	MC6	MC0	MCG6	MCG0
پودر منیزیای ذوبی	۸۷	۸۷	۸۶	۸۶
پودر Al	۶	۶	۸/۵	۸/۵
گرافیت	-	-	۵/۵	۵/۵
رزین فنولیک (PR)	-	۷	-	۷
رزین فنولیک (PRF-6)	۷	-	۷	-
هگزادی متیل آمین	۰/۷	۰/۷	۰/۷	۰/۷

<sup>1</sup> age

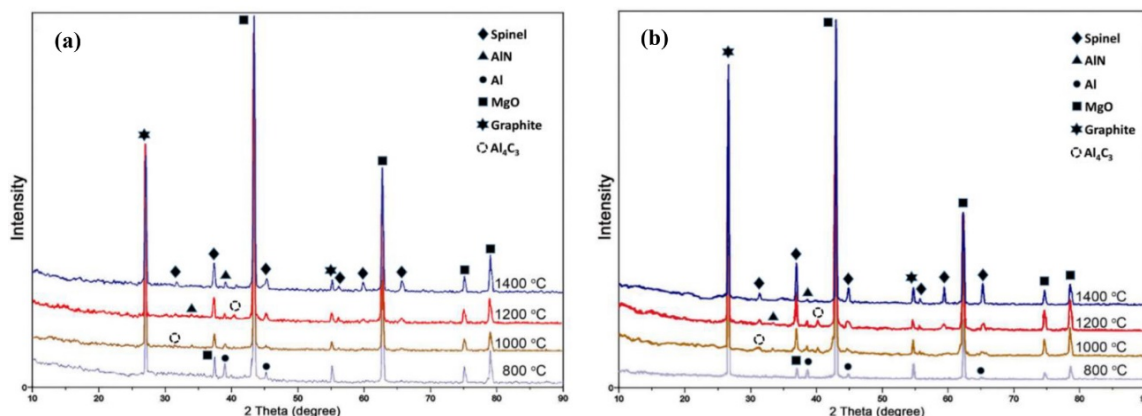


در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مرور از سیستم خارج شده است. نکته قابل توجه در نمونه MC0 عدم حضور فاز گرافیتی در  $2\theta$  حدود  $26^{\circ}$  درجه می باشد که نشان دهنده آن است که کربن حاصل از پیرولیز رزین فنولیک معمولی بصورت آمورف می باشد. در نمونه های MC6 که از رزین اصلاح شده استفاده شده است بعد از دمای پخت  $1200^{\circ}\text{C}$  مقداری پیک ضعیف گرافیتی قابل مشاهده است که نشان دهنده گرافیت شدن کربن حاصل از پیرولیز رزین فنولیک می باشد. در شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های MCG0 و MCG6 پخت شده در دماهای  $800^{\circ}\text{C}$ ،  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $1200^{\circ}\text{C}$  و  $1400^{\circ}\text{C}$  نشان داده شده است. تفاوت چندانی در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های بدون گرافیت و حاوی گرافیت مشاهده نمی شود به طوری که فازهای اصلی در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  پریکلاس و Al و در دماهای  $1000^{\circ}\text{C}$ ،  $1200^{\circ}\text{C}$  و  $1400^{\circ}\text{C}$  فازهای اسپینل و گرافیت و پریکلاس می باشد یعنی فقط به دلیل حضور گرافیت پولکی در ترکیب اولیه پیک گرافیت به الگوها اضافه شده است.

حدود  $40^{\circ}$  مشاهده می شود. مقداری فلز Al نیز در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  ممکن است باقی بماند که پیک های آن در  $2\theta = 38/7^{\circ}$  مشاهده می شود. با افزایش دمای پخت به  $1200^{\circ}\text{C}$  نیز فازهای اصلی پریکلاس و اسپینل می باشد و به دلیل افزایش دما به شدت پیک اسپینل افزوده شده و مقدار آن بیشتر شده است. در نمونه های MC6 پخت شده در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  بر شدت پیک  $\text{Al}_4\text{C}_3$  افزوده شده است اما در نمونه های MC0 پخت شده در دماهای  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $1200^{\circ}\text{C}$  پیک  $\text{Al}_4\text{C}_3$  در شکل ۱ مشاهده نمی شود. بنابراین می توان گفت حضور افزودنی حاوی آهن در نمونه های زمینه دیرگداز MgO-C می تواند روی تشکیل فاز  $\text{Al}_4\text{C}_3$  تأثیر مثبت داشته باشد. در نمونه های پخت شده در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  فازهای اصلی پریکلاس و اسپینل کماکان مشاهده می شود ولی باز هم به دلیل افزایش دما به شدت پیک های اسپینل افزوده شده است. در نمونه های MC6 در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  پیک های  $\text{Al}_4\text{C}_3$  مشاهده نمی شود زیرا به دلیل واکنش های انجام شده (در بخش ۲-۳ توضیح داده شده است) در طی فرآیند پخت



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نمونه (a) MC0 و (b) MC6 پخت شده در دماهای مختلف

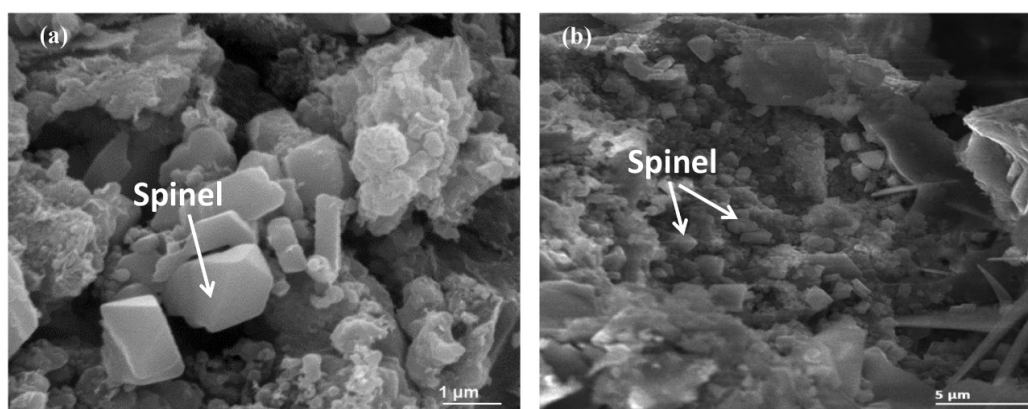


شکل ۲- الگوی پراش اشعه X نمونه (a) MCG0 و (b) MCG6 پخت شده در دماهای مختلف

کرده است (شکل ۴-ا). با افزایش دمای پخت به  $1200^{\circ}\text{C}$  و  $1400^{\circ}\text{C}$  (شکل ۴-ب) مشاهده می‌شود، بر مقدار ویسکرها سرامیکی و نانو لوله‌های کربنی افزوده شده و همچنین اندازه آنها زیاد می‌شود. با افزایش دمای پخت به  $1400^{\circ}\text{C}$  (شکل‌های ۴-ج) در نمونه‌های MC6 مورفولوژی ریزساختار بیشتر به سمت ویسکری شدن می‌رود که احتمالاً به دلیل حضور نانو ذرات Fe می‌باشد. بیشتر ویسکرها که شامل اسپینل  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$ ، MgO می‌باشند سطح صاف و شکل مستقیم و سوزنی دارند و برخی نیز در یک طرفشان یک مقدار ضخامت بیشتری دارند که نشان دهنده حضور ذرات آهن می‌باشد.

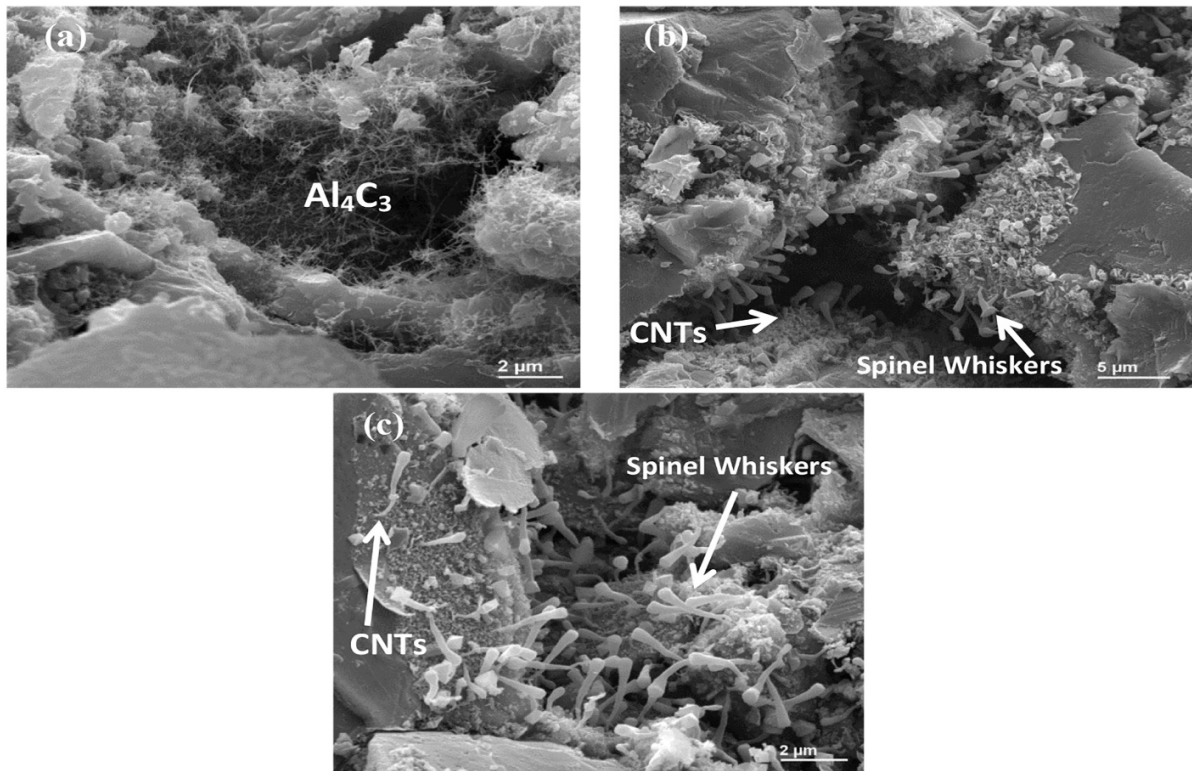
شکل ۳ تصویر SEM نمونه‌های MC0 و MCG0 پخت شده در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. در این شکل‌ها مشاهده می‌شود که ذرات اسپینل در ریزساختار تشکیل شده است و هیچگونه اثری از تشکیل نانو ذرات کربنی از قبیل کربن پوست پیازی یا نانو لوله‌های کربنی مشاهده نمی‌شود که دلیل آن عدم توانایی گرافیت شدن کربن حاصل از پیرولیز رزین فنولیک در این نمونه‌ها می‌باشد.

شکل ۴ تصاویر ریزساختاری نمونه‌های MC6 پخت شده در دماهای  $1000^{\circ}\text{C}$ ،  $1200^{\circ}\text{C}$  و  $1400^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. در این نمونه‌ها مشاهده می‌شود از دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  مورفولوژی به سمت تشکیل ویسکرها سرامیکی تغییر



شکل ۳- ریزساختار نمونه (a) MCO و (b) MCG0 پخت شده در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$





شکل ۴- ریزساختار نمونه نمونه MC6 پخت شده در دمای (a) ۱۰۰۰ °C، (b) ۱۲۰۰ °C و (c) ۱۴۰۰ °C

### ۳-۲- بررسی‌های ترمودینامیکی واکنش‌های دما بالا

با بررسی نتایج آنالیز فازی و ریزساختاری نمونه‌های زمینه دیرگداز MgO-C مشاهده شد با استفاده از افزودنی نانو Fe در ترکیب دیرگداز در نمونه‌های بدون گرافیت (MC6 و MC0) کربن حاصل از رزین فنولیک در طول فرآیند پخت به صورت کریستالی در آمده و دمای گرافیت شده آن به طور محسوسی کاهش می‌یابد که مکانیزم آن در مقاله قبلی ما توضیح داده شده است [۱۸]. علاوه بر کربن آمورف و تبدیل آن به کربن کریستالی، فازهای قابل تشکیل در زمینه دیرگدازهای MgO-C شامل  $Al_4C_3$ ،  $MgO$ ، اسپینل و گرافیت بود که برخی از این فازها با افزودن نانو Fe به شکل ویسکری مشاهده شد.

از طرفی در کنار این ویسکرها و در فضاهای بین دانه‌ای که رزین به عنوان بایندر حضور داشته و همچنین روی اگریگیت‌های MgO نانو لوله‌های کربنی به صورت درهم پیچیده شده تشکیل شده‌اند.

با افزودن نانو ذرات Fe به نمونه‌های دیرگداز حاوی گرافیت مورفولوژی ساختار تغییر قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهد. شکل ۵ تصاویر ریزساختاری نمونه MCG6 پخت شده در دماهای به ترتیب ۱۰۰۰°C، ۱۲۰۰°C و ۱۴۰۰°C را نشان می‌دهد. با حضور نانو ذرات Fe در نمونه‌های دیرگداز MCG6 و افزایش دما مشخص می‌شود تراکم ویسکریهای سرامیکی و نانو لوله‌های کربنی افزایش می‌یابد و در فاز اتصالی روی سطح اگریگیت‌ها تشکیل می‌شود.



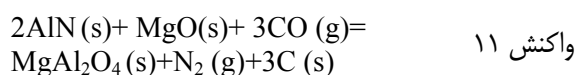
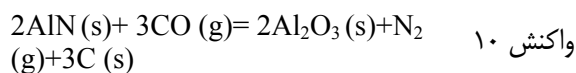
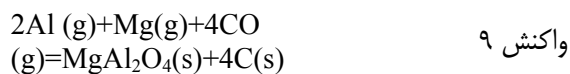
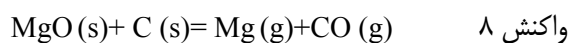
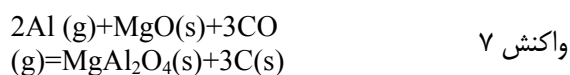
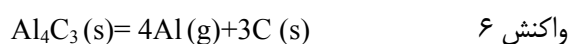
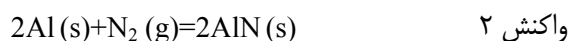
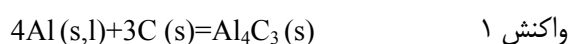


نمونه‌ها نفوذ کند. حضور Al گازی در واکنش ۷ یعنی  $Al_4C_3$  تجزیه می‌شود و شرایط ترمودینامیکی و اتمسفر ایجاد شده و فشارهای جزئی سیستم به سمتی می‌رود که واکنش ۶ پیشرفت و Al گازی تولید شود. سپس در اثر نفوذ اتمسفر به اطراف نمونه‌ها (g) Al با MgO و CO اطراف آن واکنش داده که منجر به رسوب  $MgAl_2O_4$  روی سطح اگریگیت‌های MgO می‌شود (واکنش ۷).

با افزایش دما به  $1400^\circ C$  فشار جزئی گاز Al و گاز Mg افزایش می‌یابد. دلیل افزایش گاز Mg واکنش MgO با C طی واکنش ۸ می‌باشد. با تشکیل Mg گازی حاصل از واکنش ۸، از دمای  $1300^\circ C$  به بالاتر واکنش ۹ که به صورت گاز-گاز می‌باشد نیز علاوه بر واکنش ۷ که به صورت گاز-جامد است می‌تواند منجر به تشکیل  $MgAl_2O_4$  می‌شود. یعنی در دماهای بالاتر از  $1300^\circ C$  دلیل تشکیل  $MgAl_2O_4$  احتمالاً انجام پذیری هر دو واکنش ۷ و ۹ می‌باشد.

$MgAl_2O_4$  حاصل از واکنش ۷ غالباً روی سطح اگریگیت‌های MgO و در زمینه دیرگداز می‌تواند تشکیل شود و  $MgAl_2O_4$  حاصل از واکنش ۹ غالباً در زمینه و فاز اتصالی تشکیل می‌شود که در نتیجه انتقال راحت‌تر اجزای گازی می‌باشد. این دو نوع  $MgAl_2O_4$  دارای مورفولوژی متفاوتی می‌باشد یعنی  $MgAl_2O_4$  در واکنش ۷ به صورت ذره ای و در واکنش ۹ به صورت ویسکر می‌تواند باشد که به دلیل فاز گازی Mg و Al به‌عنوان واکنش دهنده‌ها برای تشکیل  $MgAl_2O_4$  در واکنش ۹ می‌باشد. با افزایش نفوذ اتمسفر در نمونه‌ها و بالا رفتن مقدار CO (g) و  $N_2$  (g) در سیستم احتمالاً مقدار AIN کاهش می‌یابد زیرا با افزایش

در فرآیند پخت دیرگداز MgO-C با توجه به اتمسفر احیایی ایجاد شده و در حضور کربن و اکسیژن و با انتخاب ترکیب زمینه دیرگداز و انتخاب فلز Al به‌عنوان آنتی‌اکسیدان می‌توان گفت واکنش‌های ۱-۱۲ می‌تواند اتفاق بیفتد. فاز  $Al_4C_3$  و AIN طی واکنش‌های ۱ و ۲ می‌تواند تشکیل شود و با افزایش دمای پخت و اتمسفر ایجاد شده مقدار  $Al_4C_3$  کاهش یافته و مقدار AIN و  $MgAl_2O_4$  و کربن افزایش می‌یابد (واکنش‌های ۳-۵) [۱۹-۲۲].



Al (g) که منجر به تشکیل ویسکرهای  $Al_4C_3$  و AIN می‌شود می‌تواند از طریق واکنش ۶ به وجود آید و در داخل



مختلفی می‌تواند منجر به تشکیل آنها شود. به‌عنوان اولین شرط تشکیل این ویسکرها تشکیل فاز گازی و بالا بودن مقدار آنها به اندازه کافی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. به‌طور کلی دو مکانیزم برای تشکیل این ویسکرها می‌تواند حاکم باشد:

#### ۱- مکانیزم بخار-مایع-جامد (V-L-S)

در این مکانیزم نانو ذرات Fe به عنوان کاتالیست و فاز مایع (L) عمل می‌کند. گازهای تشکیل شده در سیستم از قبیل گاز Mg و گاز Al و گاز حاوی کربن همچون CO نقش فاز بخار (V) را ایفا می‌کند و ویسکر رشد کرده همان فاز جامد (S) می‌باشد. در نمونه‌هایی که ویسکرها ی سرامیکی که در غالباً در نوک آنها نانو ذرات Fe وجود دارد و رشد ویسکرها از آنجا شروع شده است این مکانیزم حاکم می‌باشد.

#### ۲- مکانیزم بخار-جامد (V-S)

برای رشد ویسکرها ی اسپینل و MgO و ... طی این مکانیزم فاز جامد (S) ویسکر سرامیکی بوده و فاز گازی (V) نیز همان گونه‌های مختلف گازی از قبیل Mg، Al و گازهای حاوی کربن می‌باشد. در تشکیل ویسکرها ی اسپینل و MgO این مکانیزم غالباً در دماهای بالای  $1300^{\circ}\text{C}$  درجه حاکم می‌باشد زیرا باید غلظت گازهای همچون Mg بسیار بالا باشد. درمورد تشکیل ویسکرها ی  $\text{Al}_4\text{C}_3$  و AlN در نمونه‌های حاوی نانو ذرات Fe می‌توان گفت مکانیزم‌های حاکم همان V-S و V-L-S می‌باشد بطوری که گازهای Al،  $\text{N}_2$  و CO باهم در واکنش بوده و اگر نانو ذرات Fe در تشکیل این ویسکرها دخالت داشته باشند مکانیزم V-L-S و اگر دخالت نداشته باشد مکانیزم V-S خواهد بود.

مقدار (g) CO احتمال اکسید شدن AlN طبق واکنش ۱۰ وجود دارد و اگر این واکنش اتفاق افتد  $\text{Al}_2\text{O}_3$  تشکیل می‌شود و نهایتاً طبق واکنش ۱۱ می‌تواند به  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  تبدیل شود. نکته قابل توجه در تأثیر فلز Al در تشکیل نانو لوله‌های کربنی و کربن‌های کریستالی ناشی از پیرولیز رزین‌های فنولیک می‌توان گفت این است که به‌طور کلی با افزودن فلز Al به عنوان آنتی‌اکسیدان به دیرگداز MgO-C در حضور نانو ذرات کاتالیستی همچون آهن باعث کاهش فشار جزئی اکسیژن و ترکیبات اکسیدی و افزایش فشار هیدروکربن‌ها در زمینه دیرگداز می‌شود [۲۲-۲۳]. این تأثیر منجر به بهبود شرایط برای رشد نانو لوله‌های کربنی و کربن کریستالی می‌شود.

در مورد تشکیل ویسکرها ی MgO می‌توان گفت، MgO حاصل از اکسیداسیون گاز Mg حاصل از واکنش ۱۲ می‌تواند دارای مورفولوژی‌های مختلفی باشد. در یک حالت می‌تواند به صورت یک لایه متراکم روی ذرات MgO تشکیل شود و یا به صورت ذره‌ای در فضای بین ذرات رسوب کند و در حالتی دیگر احتمال تشکیل ویسکرها ی MgO نیز می‌باشد. Yamagochi پیشنهاد داد [۱۵] با کنترل فشار جزئی اکسیژن از طریق فشارهای جزئی CO و  $\text{CO}_2$  می‌توان در ترکیب MgO،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و گرافیت ویسکرها ی MgO را سنتز کرد. در سنتز ویسکرها ی MgO با افزایش مقدار گاز Mg احتمال تشکیل ویسکر MgO روی سطح آن افزایش می‌یابد.

### ۳-۳- مکانیزم‌های پیشنهادی برای تشکیل ویسکرها ی سرامیکی

با بررسی‌های انجام شده می‌توان گفت پس از مهیا شدن شرایط لازم برای تشکیل ویسکرها ی سرامیکی مکانیزم‌های



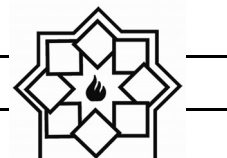
- [7] A. P. Tassot, P. Etinne, F. Wang, J. New concepts for steel ladle linings, in: UNITCER 07, pp. 462–462, 2007.
- [8] M. Luo, Y. Li, S. Jin, S. Sang, L. Zhao, Q. Wang, Y. Li, Microstructure and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes containing  $Al_2O_3$ -C refractories with addition of polycarbosilane, *Ceram. Int.* 39, pp. 4831–4838, 2013.
- [9] B. Liu, J.L. Sun, G. S. Tang, K. Q. Liu, L. Li, Y. F. Liu, Effects of nanometer carbon black on performance of low-carbon MgO-C composites, *J. Iron Steel Res. Int.* 17, pp.75–78, 2010.
- [10] T. Zhu, Y. Li, S. Sang, S. Jin, Y. Li, L. Zhao, X. Liang, Effect of nanocarbon sources on microstructure and mechanical properties of MgO-C refractories, *Ceram. Int.* 40, pp.4333–4340, 2014.
- [11] T. Zhu, Y. Li, S. Sang, Z. Xie, Formation of nanocarbon structures in MgO-C refractories matrix: Influence of Al and Si additives, *Ceram. Int.* 42, pp.18833–18843, 2016.
- [12] T. Zhu, Y. Li, S. Jin, S. Sang, N. Liao, Catalytic formation of one-dimensional nanocarbon and MgO whiskers in low carbon MgO-C refractories, *Ceram. Int.* 41, pp. 3541–3548, 2015.
- [13] B. Zhu, G. Wei, L. Xiangcheng, Z. Ma, Y. Wei, In-situ catalytic growth of  $MgAl_2O_4$  spinel Whiskers in MgO-C refractories, *Int. J. Mater. Res.* 105, pp. 593–598, 2014.
- [14] X. Zhaohui, F. Ye, In-situ formation of spinel fibers in MgO-C refractory matrixes, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 24, pp. 896–902, 2009.
- [15] A. Yamaguchi, S. Hashimoto, Growth of magnesia whiskers, *Ceram. Int.* 18, pp. 301–305, 1992.
- [16] A. Y. S. Hoshimoto, Synthesis of  $Mg_2SiO_4$  Whiskers by an Oxidation-Reduction Reaction, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1989–1991.
- [17] S. Hoshimoto, A. Yamaguchi, Synthesis

#### ۴- نتیجه گیری

- با استفاده از افزودنی فلز آهن کربن آمرف حاصل از پیرولیز رزین فنولیک در ریزساختار دیرگداز MgO-C گرافیت می‌شود.
- با استفاده از افزودنی نانو ذرات آهن در زمینه دیرگداز MgO-C مورفولوژی ساختار پس از پخت، در فاز اتصالی و زمینه عمدتاً از حالت ذره‌ای به الیاف توخالی تغییر کرده است. الیاف تشکیل شده می‌تواند ترکیب‌های مختلفی از  $Al_4C_3$ ،  $AlN$  و اسپینل داشته باشد.
- با توجه به ریزساختار به نظر می‌رسد، سازوکار غالب در تشکیل ویسکرهای سرامیکی بخار-جامد-مایع (V-L-S) و بخار-جامد (V-S) است.

#### مراجع

- [1] M. Ewais, E, Carbon based refractories, *J. Ceram. Soc. Japan.* 112, pp. 517–532, 2004.
- [2] K. Sugita, Historical Overview of Refractory Technology in the Steel Industry, *Nippon Steel Tech. Rep.* 98, pp. 8–17, 2008.
- [3] K.-S. Kwong, J. P. Bennett, Recycling Practices of Spent MgO-C Refractories, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 01, pp. 69–78. doi:10.4236/jmmce.2002.12005, 2002.
- [4] A. N. Conejo, R. G. Lule, F. Lopéz, R. Rodriguez, Recycling MgO-C refractory in electric arc furnaces, *Resour. Conserv. Recycl.* 49, pp. 14–31, 2006.
- [5] S. Chatterjee, R. Eswaran, Continual improved performance MgO-C refractory for BOF, in: UNITCER 09, 2009.
- [6] S. Zhang, N. J. Marriott, W. E. Lee, Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, pp. 1037–1047, 2001.



- of  $MgAl_2O_4$  whiskers by an oxidation-reduction reaction, *J. Am. Ceram. Soc.* pp. 491–494, 1996.
- [18] H. Rastegar, M. Bavand-vandchali, A. Nemati, F. Golestani-Fard, Catalytic graphitization behavior of phenolic resins by addition of in situ formed nano-Fe particles, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*. 101, pp. 50–61, 2018.
- [19] C. Baudin, C. Alvarez, R. E. Moore, Influence of Chemical Reactions in Magnesia – Graphite Refractories: II , Effects of Aluminum and Graphite Contents in Generic Products, 48, pp. 3539–3548, 1999.
- [20] C. O, Kubaschewski. Alcock, Metallurgical thermo-chemistry, 5th ed., Oxford Pergamon Press, 1979.
- [21] S. K. Sadrnezhad, S. Mahshid, B. Hashemi, Z. A. Nemati, Oxidation mechanism of C in MgO-C refractory bricks, *J. Am. Ceram. Soc.* 89, pp. 1308–1316, 2006.
- [22] S. K. Sadrnezhad, Z. A. Nemati, S. Mahshid, S. Hosseini, B. Hashemi, Effect of Al Antioxidant on the Rate of Oxidation of Carbon in, 515, 2007.
- [23] J. Wei, S. Yuan, X. Ji, L. Yu, J. Tu, Influence of  $Fe_2O_3$  on the Hydration Resistance of MgO-Al-C Bricks, 2, pp. 658–661, 2013.

## نقش عوامل مؤثر بر تغییر خواص نوری بدنه‌های سرامیک ایتریم آلومینیوم گارنت

نوع مقاله: علمی پژوهشی

ملیکا رشادی نژاد<sup>۱</sup>، سید عبدالله نوربخش رضایی<sup>۱\*</sup>، مصطفی میلانی<sup>۲\*\*</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی نانوفناوری، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه اصفهان  
<sup>۲</sup> پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

\* noorbakhsh\_a\_sh@yahoo.com, \*\* m\_milany2000@yahoo.com

### چکیده:

سرامیک ایتریم آلومینیوم گارنت ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) یک سرامیک شفاف با رنج وسیعی از کاربردها هم‌چون پنجره‌های با مقاومت مکانیکی بالا، منبع لیزرهای قدرت بالا و آشکارسازهای تابشی است. مهم‌ترین چالش در زمینه ساخت این سرامیک‌ها مشکل کم بودن عبور نور به ویژه در ناحیه مرئی در محدوده ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر است که به شدت توسط عوامل مختلف تحت تاثیر قرار گرفته و کاهش پیدا می‌کند. تاکنون تلاش‌های زیادی برای کاهش نواقص ساختاری و ریز ساختاری قطعات ساخته شده با استفاده از این ماده انجام شده است تا خواص نوری در این ناحیه به مقادیر تئوری نزدیک‌تر گردد. در پژوهش حاضر سرامیک شفاف معروف به YAG با خواص نوری بالا با استفاده از نانو پودرهای  $Al_2O_3$  و  $Y_2O_3$  توسط روش سنتز حالت جامد ساخته و در دمای  $1720^\circ C$  به مدت ۱۲ ساعت تفجوشی شد و از ترکیب TEOS (تترااتیل اورتوسیلیکات) به عنوان کمک تفجوش استفاده شد، سپس نمونه‌ها در دو مرحله در دمای  $1200^\circ C$  در ۴ ساعت و  $1300^\circ C$  در ۵ ساعت آنیل شدند. در بررسی ریزساختاری و نوری بدنه‌های سرامیک یگ از آزمون‌های مشخصه‌یابی SEM، PL، EDX، UV-Vis استفاده شد. نتایج نشان داد که نقص‌های اتمی و ساختاری و هم‌چنین وجود برخی ناخالصی‌ها مانند  $Ce^{3+}$  سبب ایجاد جذب و کاهش عبور نور در محدوده طول موج‌های مرئی شده‌اند. در مطالعات صورت گرفته مشخص شد مهم‌ترین عامل در کاهش خواص نوری، وجود نقص‌هایی در ساختار می‌باشد که سبب پراکنش نور شده‌اند.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۷ آذر ۱۳۹۷  
پذیرش: ۲۰ آبان ۱۳۹۸

### کلید واژه:

خواص نوری، سرامیک شفاف، یگ، نانوذرات، آلاینده‌ها

### ۱- مقدمه

مکانیکی ضعیفی دارند و گاهی اوقات پایداری شیمیایی و فیزیکی ندارند. از همه مهم‌تر این مواد در محدوده فرسوخ جذب بالایی دارند که همین امر منجر می‌شود تا برای کاربردهای نوری در این ناحیه مناسب نباشند. امروزه می‌توان

مواد شفاف نوری متعارف عبارتند از شیشه‌ها، پلیمرها و هیدریدهای قلیایی که کاربرد گسترده‌ای در صنعت و زندگی روزانه دارند. البته این مواد دارای معایبی نیز هستند، استحکام



از مواد شفاف جدیدی استفاده کرد که ویژگی‌های اصلاح شده داشته باشند [۱-۳]. از جمله مواد جدید مورد استفاده سرامیک‌های نوری پلی کریستال هستند. این سرامیک‌ها مزیت‌های مختلفی نسبت به تک بلورها دارند، مانند مقرون به صرفه بودن، قابلیت تولید در مقیاس بزرگ، امکان کنترل شکل و ویژگی‌های بهتر مکانیکی. اما در مقابل، نسبت به تک بلورها، مکان‌های متنوع برای پراش نور، شامل حفرات باقی‌مانده در دانه‌ها، مرز دانه‌ها و فازهای ثانویه دارند و امکان وجود پدیده شکست در آن‌ها جود دارد [۴]. ایتیریم آلومینیوم گارنت (YAG) جزو مواد شفاف گروه گارنت و یکی از سه فاز حالت جامد ایتیریا - آلومینا است، به صورتی که دو فاز دیگر ایتیریم آلومینیوم مونوکلینیک (YAM) و ایتیریم آلومینیوم پروسکسپلیت (YAP) هستند. YAG ساختار مکعبی داشته و سیستم بلوری متقارن دارد [۳].

در شکل‌دهی سرامیک‌ها (نوری و غیرنوری) و در روش‌های مبتنی بر پودر، اصول خاصی از جمله توزیع اندازه ذرات، میزان آگلومراسیون پودرها، میزان روانروی و ... در انتخاب ماده اولیه وجود دارد. بعد از انتخاب صحیح پودر اولیه انتخاب روش مناسب برای شکل‌دهی بسیار اهمیت دارد. شکل‌دهی باید به گونه‌ای باشد که بتوان به قطعه‌ای با توزیع یکنواخت تخلخل و همچنین به حداکثر دانسیته خام دست یافت. هر چه توزیع تخلخل‌ها یکنواخت‌تر باشد ریزساختار نهایی یکنواخت‌تر می‌شود که خود عاملی برای بالا بردن شفافیت است. کلید به‌دست آوردن ساختار زیر میکرونی در انتخاب فرآیند است، تا از هرگونه کلوخه شدن جلوگیری کند، در واقع پارامتری که باید در تمام فرآیند بهینه شود، جلوگیری از کلوخه شدن پودر و ایجاد تخلخل (بین کلوخه‌ها) است [۵]. از آنجایی که

پودرهای نانو با اندازه کمتر ۱۰۰ nm تمایل به کلوخه شدن دارند، هموژن‌تر شدن قطعه سرامیکی در اندازه ذرات بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ nm بهتر اتفاق می‌افتد [۶،۷].

نور هنگام عبور از یک ماده برهم‌کنشی به صورت ترکیبی از بازتاب، عبور، پراکندگی و یا جذب دارد. این برهم‌کنش‌ها به طول موج نور تابشی و ماهیت ماده وابسته است [۸]. عوامل تاثیرگذار بر میزان عبور ماده نیز جذب، بازتابش نور، شکست نور، تابش، پراکندگی و تداخل رنگی را است. همچنین از جمله مهم‌ترین مکانیزم‌های ایجاد رنگ در بدنه‌های سرامیکی، نقص مراکز رنگ و ناخالصی‌های موجود در قطعه نهایی است [۹،۱۰]. مطالعات در مورد تفجوشی سرامیک‌های شفاف، عمدتاً بر حذف حفره‌ها و اجتناب از ایجاد فاز ثانویه تمرکز می‌کند، زیرا به شدت بر انتقال نور تاثیر گذارند. با این وجود، نقص‌های نوری دیگر مانند مراکز رنگ، هنگامی که نقص‌های پراکندگی نور از بین می‌روند، قابل اهمیت می‌شوند [۱۱-۱۳]. در سرامیک‌ها نقص‌های نقطه‌ای مختلف (تک یا خوشه‌ای) مانند مراکز رنگ می‌توانند به‌عنوان جای خالی اکسیژن فعال (VO) حاوی یک، دو یا سه الکترون به دام افتاده، به ترتیب به نام‌های  $F^+$ ،  $F$ ،  $F^-$  باشند. جاهای خالی اکسیژن ایجاد شده در سرامیک‌ها به‌علت شرایط تفجوشی تحت خلا، می‌توانند موجب ایجاد رنگ‌های مختلف شوند [۱]. وجود ناخالصی در مواد اولیه موجب تحت تاثیر قرار گرفتن پدیده‌ی جذب و در نتیجه تغییر رنگ قطعه نهایی می‌شود. جذب پارازیتی توسط ناخالصی‌های موجود در سرامیک‌های پلی‌بلور شفاف می‌تواند به‌طور قابل توجهی عملکرد آن‌ها را مختل کند. ناخالصی‌ها باعث ایجاد ترازهای میانی و تغییر در میزان گاف انرژی مابین تراز ظرفیت و تراز رسانش خواهد



در غلظت‌های بالای ۱۰۰۰ppm موجب ایجاد رنگ در قطعه یگ می‌شوند [۱۸]. با توجه به اهمیت بسیار بالای سرامیک‌های شفاف یگ در صنایع مختلف، و مشکلات موجود در زمینه کم بودن شدت و محدوده عبور نوری در سرامیک‌ها و عدم وجود مطالعات کافی در این زمینه، در پژوهش حاضر به منظور بررسی عوامل موثر بر خواص نوری این سرامیک‌ها، سرامیک‌های یگ با ابعادی در حدود چند سانتی‌متر شکل‌دهی و سنتز گردید و ریزساختار و خواص نوری آن‌ها توسط روش‌های مشخصه‌یابی UV-Vis، EDX، SEM و PL بررسی گردید.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش از پودر آلومینای نانویی ( $Al_2O_3$ ) تهیه شده از شرکت Us-nano و از ایترای ( $Y_2O_3$ ) تهیه شده از شرکت Mrek milipore استفاده شد. کمک تفجوش تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) از شرکت Merk milipore و هم‌چنین دولاپیکس CE64 به‌کاربرده شده به‌عنوان پراکنده‌ساز، از شرکت Zschimme&Schward تهیه شد. ساخت دوغاب با پودرهای نانویی آلومینا و ایتریا کلوخه‌زدایی دوغاب به‌وسیله آسیاب سیاره‌ای شرکت امین آسیا فناور پارس صورت گرفت. برای ساخت دوغاب ۷۵ درصد وزنی بارجامد، ابتدا پودرهای اولیه آلومینا و ایتریا به‌ترتیب با میزان ۴۳ و ۵۷ درصد وزنی توزین شده و با توجه به بار جامد ۷۵ درصد وزنی، میزان آب اندازه‌گیری شد. از دولاپیکس CE64 ۱/۵ درصدوزنی و تترااتیل اورتو سیلیکات (TEOS) ۰/۵ درصد وزنی استفاده شد. ابتدا میزان آب اندازه‌گیری شده درون ظرف آلومینایی آسیاب سیاره‌ای ریخته

شد. هر چه باند گپ بزرگتر باشد تاثیر ناخالصی روی نمونه کمتر خواهد بود. بیشترین جاذب‌های جذب کننده پارازیتی که قادر به انتقال در ناحیه مرئی هستند، در سرامیک‌ها با آنالیزهای مختلفی از جمله آنالیز UV-Vis و فوتولومینسانس قابل شناسی هستند [۱، ۱۴]. افزودن تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، باعث بهبود تفجوشی سرامیک‌های یگ می‌شود و برای به‌دست آوردن سرامیک‌های یگ با شفافیت بالا غیرقابل صرف‌نظر است [۱۵]. اگر افزودن TEOS کمتر از ۰/۰۵ یا بیشتر از ۳ درصد وزنی باشد سرامیک‌های تفجوشی شده مات خواهند شد. در سرامیک YAG با ۰/۰۵ درصد وزنی TEOS، رشد دانه غیر نرمال اتفاق می‌افتد و حفره‌ها در داخل دانه‌ها به دام می‌افتند. اگر این اتفاق بیافتد، فرآیند تفجوشی تقریباً متوقف می‌شود. اگر افزودن TEOS بیش از ۳wt% باشد مقادیر زیادی فاز مذاب ایجاد می‌شود که برخی تخلخل‌های باقی‌مانده در مرز دانه‌ها برجای می‌مانند که برای شفافیت سرامیک‌های یگ مضر است. در نمونه‌هایی با ۰/۵ درصد وزنی TEOS، حفره‌ها به‌طور کامل حذف می‌شوند و سرامیک‌هایی شفاف با ریزساختار یکنواخت به دست می‌آید [۱۵-۱۷].  $Ce^{+3}$  و  $Y^{+2}$  در ساختار سرامیک یگ موجب جذب پارازیتی و تحت تاثیر قرار دادن رنگ قطعه می‌شوند.  $Ce^{+3}$  به‌عنوان ناخالصی در پودر اولیه در طیف عبوری قطعه در طول موج ۴۶۵nm موجب جذب شده و ایجاد رنگ زرد در قطعه یگ شفاف می‌کند. هم‌چنین  $Y^{+2}$  نیز در ۴۹۰nm موجب ایجاد پیک جذبی شده و به‌عنوان نقص ذاتی شبکه یگ شناخته می‌شود.  $Y^{+2}$  به‌دلیل شرایط تفجوشی تحت خلا و خارج شدن آنیون‌ها از ساختار ایجاد شده و در ساختار یگ ایجاد رنگ مایل به قرمز می‌کند. هم‌چنین  $Ti^{+3}$  و  $Ce^{+6}$





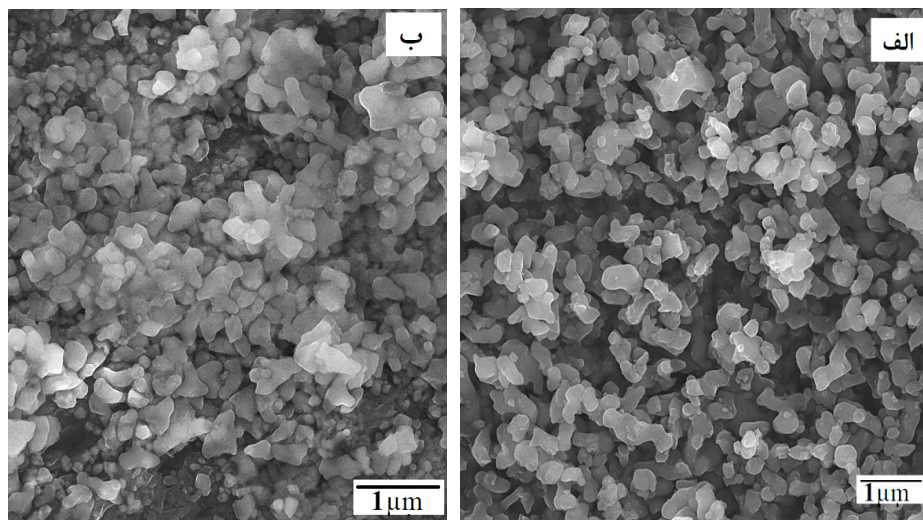
گرفت. از آزمون‌های SEM با دستگاه مدل JEOL6710 و EDX برای بررسی ریزساختار بدنه‌های نهایی استفاده شد. همچنین برای بررسی ناخالصی‌های موجود در پودرهای اولیه آزمون ICP با دستگاه ICP-OES مدل OES-۷۳۰ نیز به منظور بررسی‌های تکمیلی استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی و مشخصه‌یابی آلومینا و ایتريای مورد استفاده

به منظور بررسی مورفولوژی پودرهای آلومینا و ایتريای اولیه، تصاویر FESEM این ترکیبات ثبت و بررسی شد. شکل ۱-الف نشان‌دهنده ذرات پودر آلومینا است. ذرات آلومینای استفاده شده به طور میانگین دارای اندازه کمتر از ۲۰۰nm بوده و تقریباً همگن هستند. همچنین مورفولوژی پودر آلومینا به صورت گوشه‌دار می‌باشد. شکل ۱-ب نیز نشان‌دهنده ذرات پودر ایتريا است. تصویر ۱-ب نشان می‌دهد که ذرات پودر ایتريا دارای ابعادی در حدود ۱۵۰nm بوده و به صورت گوشه دار می‌باشند.

شد و دولایپیکس نیز به آن اضافه گردید. نسبت وزنی گلوله به پودر در این فرآیند ۵ به ۱ می‌باشد. از گلوله‌های آلومینایی به قطر ۱cm استفاده شد. سپس ظرف آسیاب سیاره‌ای درون دستگاه با سرعت ۱۹۶ تا ۲۰۴ دور بر دقیقه قرار گرفت. بعد از ۲۰ دقیقه میزان کمک تفجوش اندازگیری شده اضافه شد. در ادامه ظرف آسیاب سیاره‌ای به مدت ۱۵ ساعت و ۲۰ دقیقه درون دستگاه قرار گرفت. سوسپانسیون به دست آمده بر روی یک لوح آلومینایی متخلخل ریخته‌گری شد. قرص‌های تشکیل شده بعد از ۳ روز از قالب خارج گردید و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰°C در آون خشک شد. تفجوشی بدنه‌ها به منظور تشکیل فاز YAG به مدت ۱۲ ساعت در خلاء  $10^{-5}$  torr در دمای ۱۷۲۰°C انجام شد. بدنه‌های نهایی تفجوشی شده در دو مرحله در دمای ۱۲۰۰°C به مدت زمان ۴ ساعت و ۱۳۰۰°C به مدت زمان ۵ ساعت با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت جو هوا آئیل شدند. به منظور بررسی خواص نوری، آزمون‌های مشخصه‌یابی مانند PL مدل Shimadzu FT-IR, shimadzu RF 5301 PC مدل Shimadzu و همچنین UV-Vis مدل Jasco, V-670 انجام



شکل ۱- ریزساختار پودر اولیه، الف) آلومینا، ب) ایتريا.





مرحله در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت و  $1300^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت تحت دمای کوره قرار گرفت. شکل ۳ نشان‌دهنده‌ی تصاویر قطعه یگ قبل و بعد از فرآیند آنیل است. همچنین به منظور بررسی ریزساختار قطعه یگ قبل و بعد از فرآیند آنیل، تصاویر SEM از ریزساختار بدنه‌های تهیه شده، گرفته شد. تصویر SEM شکل ۲-الف نشان‌دهنده‌ی ریزساختار قطعه تفجوشی شده است. تصویر SEM شکل ۲-ب نشان‌دهنده‌ی ریزساختار همان قطعه بعد از فرآیند آنیل است. با توجه به تصویر شکل ۲-الف قطعه یگ قبل از فرآیند آنیل فاقد فاز ثانویه بوده و دارای حفرات بسیار ریزی در ریزساختار است. همچنین با توجه به شکل ۲-ب قطعه بعد از آنیل نیز فاقد فاز ثانویه است ولی به دلیل قرار گرفتن تحت دمای کوره، حفرات بزرگتر شده‌اند. با توجه به شکل ۳-الف قطعه یگ تفجوشی شده دارای رنگی متمایل به قرمز است. ولی در تصویر ۳-ب، قطعه بعد از قرار گرفتن تحت فرآیند آنیل به رنگی متمایل به زرد شفاف تغییر یافت.

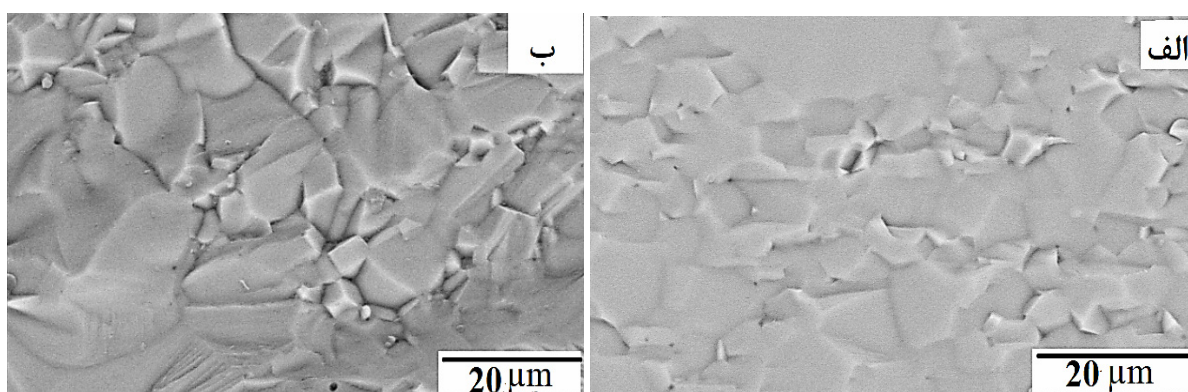
میزان ناخالصی‌های موجود در پودر اولیه توسط آنالیز ICP اندازه‌گیری شد. آنالیز ICP نشان می‌دهد میزان آهن در پودر آلومینا و ایتریا به ترتیب ۲۱۹ و ۱۲۱ ppm است و میزان کلسیم در پودرهای آلومینا و ایتریای اولیه بالای ۱۰۰ ppm است. همچنین میزان ناخالصی Ce در ایتریا ۱۲۴ ppm است. این ناخالصی‌ها ممکن است در خواص نوری قطعه نهایی تاثیرگذار باشند.

جدول ۱- ناخالصی‌های پودر اولیه

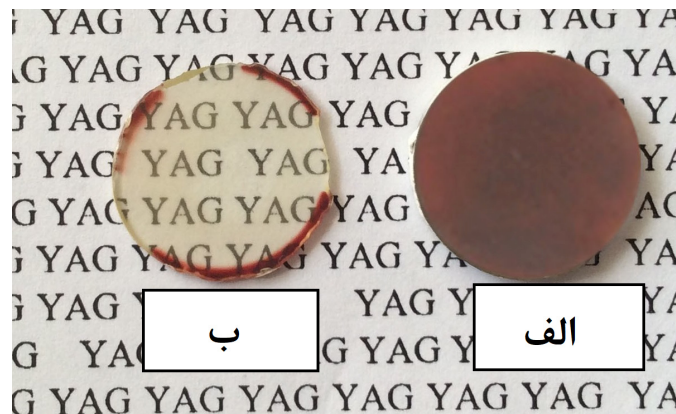
نوع پودر	Ca (ppm)	Sc (ppm)	Co (ppm)	Ce (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)
آلومینا	۳۹۲	<۰/۵	<۱	۷	۷	۲۱۹
ایتریا	۱۲۱	<۱	<۱	۱۲۴	۳	۱۲۱

### ۳-۲- بررسی اثر فرآیند آنیل بر ریز ساختار و خواص قطعه یگ

در ابتدا قطعه خام تهیه شده، به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $1720^{\circ}\text{C}$  درجه‌ی سانتی‌گراد تفجوشی شد. سپس به منظور بررسی تاثیر فرآیند آنیل قطعه یگ تفجوشی شده در دو



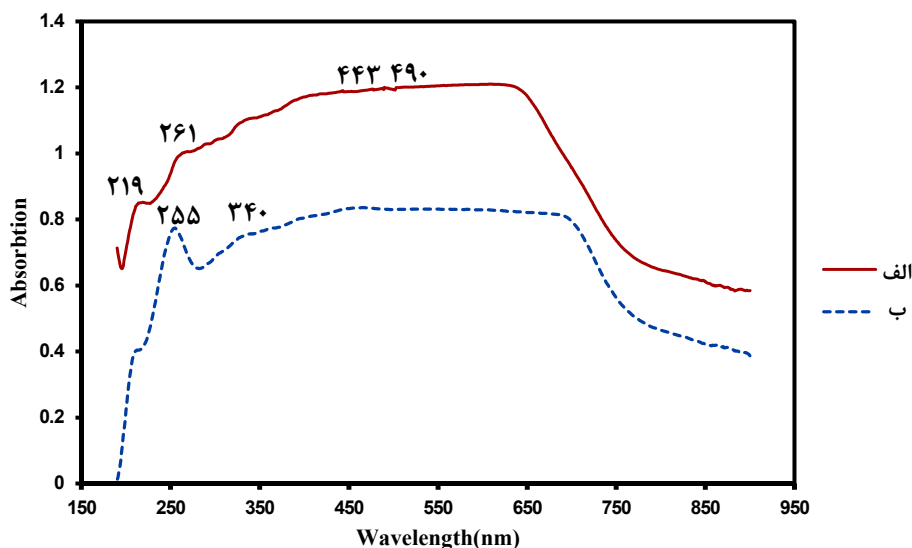
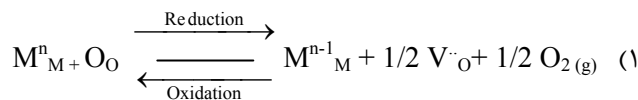
شکل ۲- تصاویر SEM از سطح شکست قطعه یگ شفاف، الف) قبل از آنیل ب) بعد از فرآیند آنی



شکل ۳- تصاویر قطعه یگ شفاف الف) قبل از آنیل ب) بعد از آنیل

در  $490\text{nm}$  دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به شکل‌گیری ناخالصی ذاتی  $Y^{2+}$  در سرامیک یگ باشد. در تفجوشی تحت خلا به دلیل خارج شدن آنیون‌ها (اکسیژن‌ها) یکسری جاهای خالی اکسیژن به وجود می‌آید که بار شبکه یگ را مثبت می‌کند. بنابراین  $Y^{3+}$  در ساختار یگ تحت تفجوشی خلاء به  $Y^{2+}$  تبدیل شده و رنگ سرامیک را به قرمز تغییر خواهد داد [۱۸]. با توجه به جدول ۱ پودر ایتریا و آلومینا به ترتیب حاوی ۱۲۱ و  $219\text{ppm}$  ناخالصی آهن هستند. وجود ناخالصی آهن بر جذب و خواص نوری قطعه تاثیرگذار است. طبق معادله ۱، در طول تفجوشی تحت اتمسفر خلاء، جای خالی اکسیژن  $V_{2}O$  ایجاد شده و یون‌های ناخالصی، مانند  $Fe^{+3}$  برای جبران بار جای خالی اکسیژن ایجاد شده احیا می‌یابند. بعد از فرآیند آنیل و پرشدن جاهای خالی آنیونی،  $Fe^{+2}$  به  $Fe^{+3}$  تغییر پیدا می‌کند. بنابراین پیک جذبی  $255\text{nm}$  در نمودار قطعه بعد از آنیل مربوط به ناخالصی  $Fe^{+3}$  است [۲۱]. هم‌چنین پیک جذبی  $340\text{nm}$  در نمودار قطعه بعد از آنیل می‌تواند مربوط به نقص  $F^{-}$  (جای خالی آنیونی) با احتمال قرارگیری سه الکترون) باشد [۲۲]. پس نقص‌های به وجود آمده در حین فرآیند تفجوشی بعد از آنیل به‌طور کامل از بین نخواهند رفت.

در ادامه برای بررسی عواملی که در سرامیک شفاف یگ باعث جذب می‌شوند، آنالیز UV-Vis انجام شد. شکل ۴-الف مربوط به طیف جذبی قطعه قبل از آنیل و طیف جذبی ۴-ب مربوط به همان قطعه بعد از آنیل است. با قرار گرفتن قطعه خام ریخته‌گری شده در کوره تحت خلا حین فرآیند تفجوشی، جاهای خالی اکسیژن ایجاد می‌شوند [۱۸]. شکل ۴ نشان‌دهنده پیک‌های جذبی مربوط به نقص‌های ایجاد شده در شبکه یگ است. با توجه به نمودار شکل ۴ مشاهده می‌شود که YAG قبل از فرآیند آنیل، به طور کلی دارای جذب بیشتری نسبت به بعد از آنیل است. همان‌طور که در نمودار الف نشان داده شده است، قطعه قبل از آنیل از طول موج  $400$  تا حدود  $600$  دارای بیشترین جذب است. پیک جذبی  $261\text{nm}$  در نمودار قطعه قبل از آنیل مربوط به نقص  $F^{+}$  (جای خالی آنیونی) با احتمال قرارگیری یک الکترون) است [۱۹]. هم‌چنین تتراتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به کار برده شده به‌عنوان کمک تفجوش، موجب شکل‌گیری نقص FA (جاهای خالی اکسیژن که الکترون‌ها درون آن‌ها قرار گرفته و تثبیت آن‌ها توسط ناخالصی کاتیونی) می‌شود، که در طول موج  $443$  در قطعه قبل از آنیل باعث جذب شده است [۲۰]. در طیف جذبی نمودار قطعه قبل از آنیل یک پیک جذب کوچک



شکل ۴- طیف جذبی قطعات سرامیک یگ، الف) قبل از آنیل ب) بعد از فرآیند آنیل

تفجوشی باشند که بعد از آنیل از بین رفته‌اند. همان‌طور که مشخص است بعضی از نقص‌های مراکز رنگ در قطعه قبل از آنیل وجود دارند و همچنان بعد از آنیل از بین نخواهند رفت.

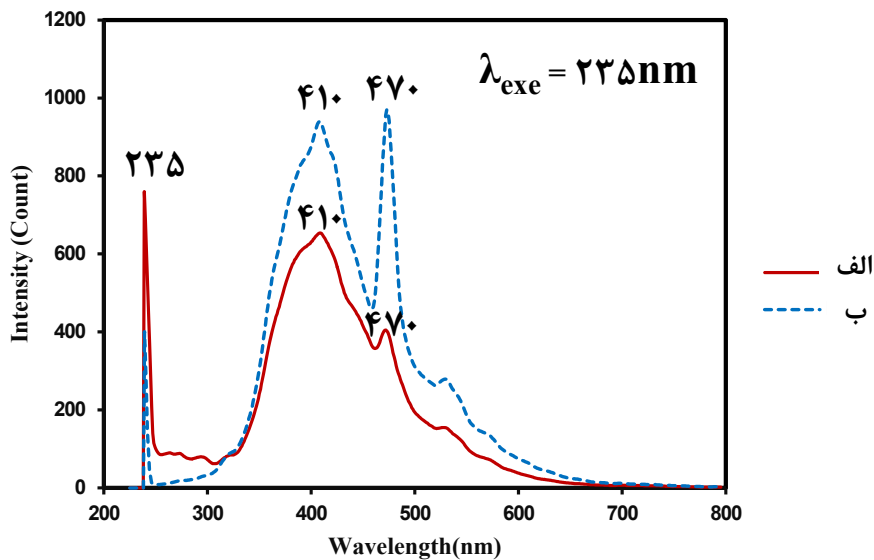
به‌منظور بررسی تاثیر فرآیند آنیل بر ساختار بلوری قطعه یگ شفاف ساخته شده از آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده شد. با توجه به شکل ۶ نمودار الف مربوط به قطعه یگ قبل از فرآیند آنیل و نمودار ب مربوط به همان قطعه بعد از آنیل است. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس، نمودار قطعه بعد از آنیل مطابق با الگوی استاندارد یگ شفاف است. ولی نمودار قطعه قبل از آنیل نسبت به نمودار بعد از آنیل، به میزان ۰/۱۵ جابجایی پیک دارد. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته در قسمت‌های قبل، حین فرآیند تفجوشی تحت خلاء، جاهای خالی آنیونی به‌وجود می‌آید که بعد از

به‌منظور بررسی بیشتر نقص‌های ایجاد شده در ریز ساختار قطعه نهایی، آنالیز فوتولومینسانس گرفته شد. در این قسمت طول موج ۲۳۵nm به‌عنوان طول موج تحریک برای برانگیختگی الکترون‌ها از حالت پایه به حالت برانگیخته انتخاب شد. با توجه به شکل ۵ پیک‌های ۲۳۵ و ۴۷۰nm را می‌توان به‌ترتیب به هارمونیک مرتبه اول و دوم نسبت داد. پیک نشری ۴۱۰nm در نمودار الف و ب مربوط به نقص  $F^+$  (جای خالی آنیونی با یک الکترون جایگزیده) است [۲۳، ۱۹، ۲۴]. هم‌چنین پیک نشری در طول موج ۳۰۰nm مربوط به نقص‌های ناشناخته درون ساختار سرامیک یگ است [۲۵]. در محدوده طول موج‌های ۲۰۰ تا ۳۰۰nm پیک‌هایی در قطعه قبل از آنیل حضور دارند که این پیک‌ها بعد از آنیل حذف شده‌اند. این پیک‌ها می‌توانند مربوط به نقص‌های ایجاد شده حین فرآیند

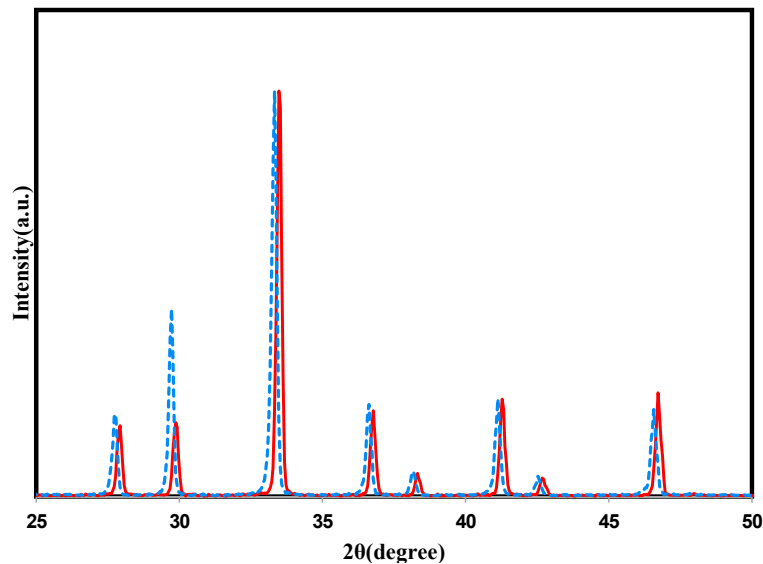


به دلیل استحکام کم پیوند Y-O به وجود می‌آید [۲۶]. با خروج اکسیژن از ساختار ثابت شبکه تغییر کرده و شبکه دچار کرنش شدید می‌گردد. کرنش‌های شبکه نیز در پراکنش اشعه ایکس سبب جابجایی پیک خواهد شد [۲۸،۲۷]

فرآیند آنیل به میزانی این جاهای خالی پر می‌شوند [۲]. دلیل این میزان جابجایی پیک در الگوی پراش پرتو ایکس در قطعه قبل از آنیل، مربوط به نقص‌های به وجود آمده حین فرآیند تفجوشی در این قطعه است. این نقص‌ها شامل جای خالی اکسیژن است که در شرایط تفجوشی خلاء و



شکل ۵- طیف نشری فوتولومینسانس قطعه یگ با طول موج تحریک ۲۳۵nm، (الف) قبل از آنیل، (ب) بعد از آنیل

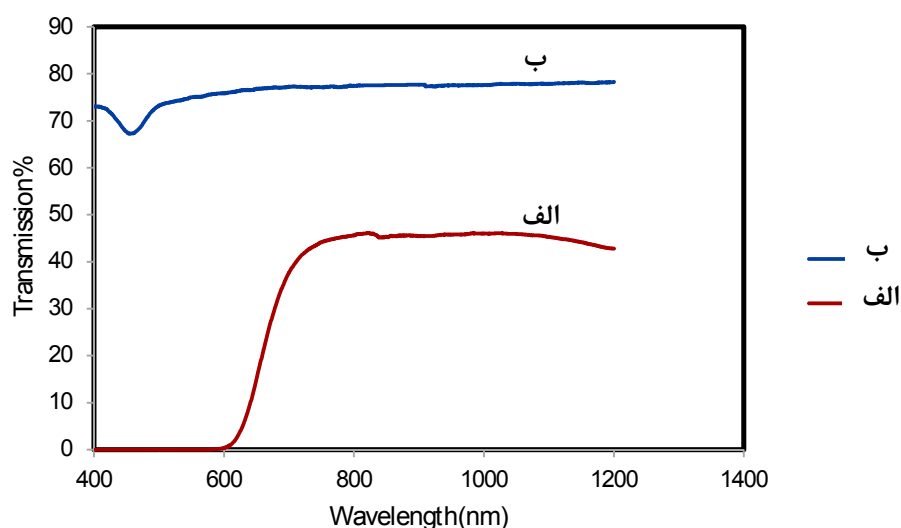


شکل ۶- نمودار پراش پرتو ایکس قطعه یگ، (الف) قبل از آنیل، (ب) بعد از آنیل



عبور می‌شوند. میزان عبور قطعه یگ شفاف در  $452\text{nm}$  به حدود  $67\%$  دچار افت شده است. مطابق جدول ۱ پودر ایتریا حاوی  $124\text{ppm}$  ناخالصی سربیم ( $\text{Ce}^{+3}$ ) است. این افت عبور در  $452\text{nm}$  در نمودار قطعه بعد از آنیل را می‌توان به وجود این ناخالصی نسبت داد [۱۸]. با توجه به تصویر ۳- ب قطعه آنیل شده به دلیل وجود ناخالصی سربیم، به رنگ شفاف مایل به زرد است. پس با توجه به بررسی‌های صورت گرفته، عبور قطعه قبل از آنیل به دلیل نقص‌های ایجاد شده در حین فرآیند تفجوشی، در تمام نواحی کمتر از قطعه آنیل شده است.

همچنین به منظور بررسی تاثیر فرآیند آنیل بر میزان عبور قطعه یگ شفاف، نمودار عبور بر حسب طول موج، برای این قطعه قبل و بعد از آنیل در شکل ۷ رسم شد. با توجه به نمودار ۷- الف عبور قطعه قبل از آنیل در طول موج‌های  $400\text{nm}$  تا  $600\text{nm}$  صفر بوده و از  $600\text{nm}$  تا ناحیه مادون قرمز نزدیک عبور قطعه تا  $43\%$  افزایش می‌یابد. میزان عبور قطعه بعد از آنیل در شکل ۷- ب در ناحیه مرئی حدود  $70\%$  بوده و در ناحیه مادون قرمز نزدیک حدود  $80\%$  است. طبق بررسی‌های صورت گرفته عوامل مختلفی مانند ناخالصی‌های موجود در پودر اولیه در قطعه شفاف باعث افت



شکل ۷- عبور قطعه یگ شفاف در ناحیه مرئی و مادون قرمز نزدیک، الف) قبل از آنیل، ب) بعد از آنیل.

فاقد فاز ثانویه است ولی حفرات، به دلیل قرار گرفتن تحت دمای کوره بزرگتر شده‌اند. قطعه یگ قبل از آنیل دارای رنگی متمایل به قرمز و رنگ قطعه بعد از آنیل به رنگی متمایل به زرد تغییر یافت. در طیف UV-Vis کل نمودار قطعه قبل از آنیل دارای جذب بیشتر و بالاتر از نمودار بعد از آنیل قرار گرفت. طیف جذبی قطعه قبل از آنیل، از طول

#### ۴- نتیجه‌گیری

سرامیک ایتریم آلومینیوم گارنت ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) با روش تفجوشی تحت خلا با مقدار مشخصی TEOS به عنوان کمک تفجوش تهیه شد. با توجه به تصاویر SEM قطعه یگ قبل از فرآیند آنیل فاقد فاز ثانویه بوده و دارای حفرات بسیار ریزی در ریزساختار است قطعه بعد از آنیل هم‌چنان



ساختار نیز سبب برهم زدن ساختار شبکه و ایجاد جذب در برخی از طول موج‌ها می‌شود.

## مراجع

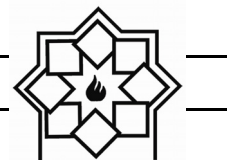
- [1] Krell, J. Klimke, T. Hutzler, "Transparent compact ceramics: inherent physical issues", *Optical Materials*, Vol. 31, p.p1144-1150, 2009.
- [2] D. W. Richerson, "Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design", CRC press, 2005.
- [3] B. C. Smith, "Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy", CRC press, 2011.
- [4] S. Wang, J. Zhang, D. Luo, F. Gu, D. Tang, Z. Dong, G.E. Tan, W. Que, T. Zhang, S. Li, "Transparent ceramics: processing, materials and applications", *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 41, pp.20-54, 2013.
- [5] H. Ferkel, R. Hellmig, "Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour", *Nanostructured Materials*, Vol. 11, pp.617-622, 1999.
- [6] A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler, "Advanced spinel and sub- $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  for transparent armour applications", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.

موج ۴۰۰ تا حدود ۶۰۰ دارای بیشترین جذب است. پیک جذبی ۲۶۱nm در قطعه قبل از آنیل مربوط به نقص  $\text{F}^+$  (جای خالی آنیونی با احتمال قرارگیری یک الکترون) است. همچنین تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS) به کار برده شده به عنوان کمک تفجوش موجب شکل‌گیری نقص  $\text{F}_A$  (جاهای خالی اکسیژن که الکترون‌ها درون آن‌ها قرار گرفته و تثبیت آن‌ها توسط ناخالصی کاتیونی) می‌شود، که در طول موج ۴۴۳nm در نمونه قبل از آنیل باعث جذب شده است. در طیف جذبی قبل از آنیل، یک پیک جذبی کوچکی در ۴۹۰nm دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به شکل‌گیری ناخالصی ذاتی  $\text{Y}^{+2}$  در سرامیک یگ و دلیل ایجاد رنگ قرمز باشد. همچنین پیک جذبی ۲۵۵ nm در قطعه بعد از آنیل مربوط به ناخالصی  $\text{Fe}^{+3}$  است. در نمودار عبور بر حسب طول موج، افت عبور در ۴۵۲nm مربوط به ناخالصی سریوم ( $\text{Ce}^{+3}$ ) است. در آنالیز فوتولومینسانس پیک نشری ۴۱۰nm در قطعه بعد از آنیل مربوط به نقص  $\text{F}^+$  (جای خالی آنیونی با یک الکترون جایگزیده) است. همچنین پیک نشری در طول موج ۳۰۰nm مربوط به نقص‌های ناشناخته درون ساختار سرامیک یگ است. در محدوده ۲۰۰ تا ۳۰۰nm پیک‌هایی در قطعه قبل از آنیل حضور دارند که این پیک‌ها بعد از آنیل حذف شده‌اند. این پیک‌ها می‌توانند مربوط به جاهای خالی اکسیژن ایجاد شده در ساختار باشند. همچنین آنالیز پراش پرتو ایکس نیز نشان داد که قطعه یگ قبل از آنیل نسبت به همان قطعه بعد از آنیل دارای جابه‌جایی پیک است. در نتیجه مهم‌ترین عامل در کاهش خواص نوری، وجود نقص‌های در ساختار می‌باشد که سبب پراکنش نور شده‌اند. جاهای خالی اکسیژن ایجاد شده در



- [14] R. Apetz, M. P. Van Bruggen, "Transparent alumina: a light - scattering model", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 86, pp. 480-486, 2003.
- [15] L. Wen, X. Sun, Z. Xiu, S. Chen, C.-T. Tsai, "Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of transparent YAG ceramics", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, pp. 2681-2688, 2004.
- [16] Y. Li, S. Zhou, H. Lin, X. Hou, W. Li, H. Teng, T. Jia, "Fabrication of Nd: YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 502, pp. 225-230, 2010.
- [17] Y. HUANG, D. JIANG, J. ZHANG, L. Qingling, Z. HUANG, "Sintering of transparent Nd: YAG ceramics in oxygen atmosphere", Journal of Rare Earths, Vol. 31, pp.153-157, 2013.
- [18] A. Goldstein, A. I. Shames, A. J. Stevenson, Z. Cohen, M. Vulfson, "Parasitic Light Absorption Processes in Transparent Polycrystalline  $MgAl_2O_4$  and YAG", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 96, pp. 3523-3529, 2013.
- [19] M. Springis, A. Pujats, J. Valbis, "Polarization of luminescence of colour centres in YAG crystals", Journal of
- 29, pp. 275-281, 2009.
- [7] A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler, M. Nebelung, "Processing of high - density submicrometer  $Al_2O_3$  for new applications", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 86, pp. 546-553, 2003.
- [8] D. Hahn, "Light Scattering theory. Department of Mechanical and Aerospace Engineering", University of Florida, 2004.
- [9] A. Ikesue, Y. L. Aung, "Ceramic laser materials", Nature photonics, Vol. 2, pp. 721-727, 2008.
- [۱۰] چ. کیتل، "مقدمه‌های بر فیزیک حالت جامد"، انتشارات دانش نگار، ۱۳۹۰.
- [11] J. Peelen, R. Metselaar, "Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina", Journal of Applied Physics, Vol. 45, pp. 216-220, 1974.
- [12] M. K. Ashurov, A. Rakov, R. Erzin, "Luminescence of defect centers in yttrium-aluminum garnet crystals", Solid state communications, Vol. 120, pp. 491-494, 2001.
- [13] K. S. Bagdasarov, L. Pasternak, B. Sevast'yanov, "Radiation color centers in  $Y_3Al_5O_{12}: Cr^{3+}$  tals", Soviet Journal of Quantum Electronics, Vol. 7, pp. 965, 1977.





- Materials Science and Engineering, 2010  
IOP Publishing, pp. 012060, 2010.
- [26] M. M. Kuklja, "Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 12, pp. 2953, 2000.
- [27] B. D. Cullity, S. R. Stock, "Elements of X-ray Diffraction", Pearson Education, 2014.
- [28] A. K. Singh, "Advanced x-ray techniques in research and industry", IOS Press, 2005.
- Physics: Condensed Matter, Vol. 3, pp. 5457, 1991.
- [20] R. Gaume, Y. He, A. Markosyan, R. Byer, "Effect of Si-induced defects on 1  $\mu\text{m}$  absorption losses in laser-grade YAG ceramics", Journal of Applied Physics, Vol. 111, pp. 093104, 2012.
- [21] A. J. Stevenson, B. C. Bittel, C. G. Leh, X. Li, E. C. Dickey, P. M. Lenahan, G. L. Messing, "Color center formation in vacuum sintered Nd<sup>3+</sup> x Y<sup>3+</sup>- 3 x Al<sup>3+</sup> O<sub>12</sub> transparent ceramics", Applied Physics Letters, Vol. 98, pp. 051906, 2011.
- [22] C. R. Varney, F. A. Selim, "Color centers in YAG, AIMS Materials Science", Vol. 2, pp. 560-572, 2015.
- [23] M. Springis, A. Pujats, J. Valbis, "Polarization of luminescence of colour centres in YAG crystals", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 3, pp. 5457, 1991.
- [24] Y. V. Zorenko, A. Voloshinovskii, I. Konstankevych, "Luminescence of F<sup>+</sup> and F centers in YAlO<sub>3</sub>", Optics and spectroscopy, Vol. 96, pp. 532-537, 2004.
- [25] Y. Zorenko, T. Zorenko, T. Voznyak, A. Mandowski, Q. Xia, M. Batentschuk, J. Friedrich, "Luminescence of F<sup>+</sup> and F centers in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide compounds", in: IOP Conference Series:

## ساخت کاشی نیمه شفاف و بررسی خواص آن

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حمیدرضا احمدی<sup>۱\*</sup>، سمیرا یزدی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران  
<sup>۲</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران

\* ahmadi.hamidreza@gmail.com

## چکیده:

کاشی‌های نیمه شفاف از جمله کاشی‌هایی است که اخیراً ساخت آن مورد توجه واقع شده است. عبور بخشی از نور تابیده به آن از ویژگی‌های مهم این کاشی‌ها است. عبور نور از درون آن می‌تواند جلوه خاصی از طرح روی آن، از لحاظ زیبایی ایجاد کند؛ بخصوص آنکه بتوان آنرا از لحاظ نور پردازی با LED تلفیق کرد که در این صورت زیبایی آن چندین برابر می‌شود. در این پژوهش تاثیر استفاده از فریت ترانس و فلدسپار در ترکیب کاشی پرسلانی برای به دست آوردن خاصیت نیمه شفاف بررسی گردید. ترکیبات با ۵۰٪-۱۰ فریت و فلدسپار به روش پرس پودر و پخت در کوره پخت سریع رولری در دمای ۱۱۵۰°C و مدت زمان ۷۰ دقیقه تهیه شدند. ترکیب ساختاری و بررسی ریز ساختاری بوسیله روش پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی SEM انجام شد. جهت بررسی عبور نور از تست طیف سنجی نوری استفاده گردید و شاخص سفیدی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین شد. همچنین سایر خواص از جمله استحکام خمشی پخت، دانسیته، جذب آب اندازه گیری شد. بررسی‌های انجام شده نشان داد ۵۰ درصد فریت در کنار ۲۰ درصد فلدسپار، عبور نور و شاخص سفیدی بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷  
 پذیرش: ۲۳ آبان ۱۳۹۸

## کلید واژه:

کاشی، نیمه شفاف، عبور نور، سفیدسنجی

## ۱- مقدمه

داخلی برای ساخت قاب، آینه، میز، اطراف شومینه، سرویس‌های بهداشتی و در محوطه‌های باز مانند باغ و حیاط برای ساخت نیمکت و صندلی و ... استفاده کرد و اثری ماندگار و با ارزش از خود بجا گذاشت. نحوه استفاده از این عنصر در معماری و زیبا سازی فضاهای امروزی موضوعی است که از تنوع بسیاری برخوردار است. در طراحی فضای شهری مطلوب و ایده‌آل علاوه بر کاشی عناصر مهمی

کاشی‌ها در معماری همیشه نماد زیبایی و شکوه بی‌پایان بوده و هستند. از دیرباز از این عناصر زیبا در تزئین خانه‌ها و معماری شهری، مراکز تجاری، فرهنگی، خرید، هتل‌ها، مهمانسراها، پایانه‌های مسافری و ... استفاده شده است و در مقام شیئی ترکیبی و هماهنگ متجلی گردیده و به آن نقشی زیبا و باشکوه بخشیده است. می‌توان از آن در دکوراسیون



برابر می‌شود. در سال‌های اخیر تلاش‌هایی مبنی بر افزایش ویژگی نیمه شفاف در برخی محصولات سرامیکی از جمله پرسلان صورت گرفته است [۳-۱]. تنها معدودی محقق به بیان برخی اطلاعات کلی بسنده کرده‌اند [۴ و ۵]. هدف از انجام این تحقیق ساخت کاشی نیمه شفاف می‌باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

آنالیز مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش و فرمولاسیون بچ‌ها به ترتیب در جدول‌های ۱ الی ۳ آمده است. کاتولن از ۱۰ تا ۵۰٪ تغییر می‌کند. فریت نیز از ۱۰ تا ۵۰٪ تغییر و جایگزین فلدسپار می‌شود.

دیگری مثل نور نیز تأثیرگذار است. در این راستا تلفیق کاشی و نور می‌توانند در کیفیت و جلوه‌ی بصری، خصوصاً سیمای شبانه ابنیه و فضاهای شهری بسیار مؤثر است و نسبت و رابطه‌ی صحیحی با آن داشته باشد. ایجاد این خاصیت در کاشی از جمله موضوعات جالب است که اطلاعات بسیاری کمی در مورد آن وجود دارد. کاشی‌های نیمه شفاف از جمله کاشی‌هایی است که اخیراً ساخت آن مورد توجه واقع شده است. عبور بخشی از نور تابیده به آن از درون آن از ویژگی‌های مهم این کاشی‌ها است. با طرحی که بر روی آنها است؛ عبور نور از آن جلوه خاصی را از لحاظ زیبایی می‌تواند ایجاد کند. بخصوص آنکه بتوان آنرا از لحاظ نور پردازی با LED تلفیق کرد که در این صورت زیبایی آن چندین

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مواد اولیه

نام ماده	L.O.I	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
کاتولن اکراین	۷	۰/۲	۰/۲	۰/۴	۰/۲۵	۰/۵	۰/۷	۳۶/۰	۴۸/۰
فلدسپار SF-10	۰/۵۹	۰/۱۳	۸/۲	۰/۶۸	۰/۲۸	۰/۲۵	۰/۰۷	۱۴/۱۴	۷۵/۶۶
کربنات کلسیم	۴۴/۰	۰/۰	۰/۵۴	۵۲/۳۲	۲/۵۱	۰/۳۱	۰/۰۳	۰/۲۶	۰/۰
آلومینا AC-45	۰/۱۳	۰/۰	۳۶۰۰ ppm	۱۳۰ ppm	۰/۰	۱۳۰ ppm	۰/۰	۹۹/۶	۱۳۰ ppm

جدول ۲- آنالیز شیمیایی فریت ترنسپارنت پرسلانی T-18937.1 لعاب مشهد

اکسید	L.O.I	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
درصد	۰/۰	۱/۰	۱/۸	۳/۸	۴/۲	۲/۰	۵/۵	۶/۵	۱/۲	۱۲/۰	۶۲/۰

ساعت و در دمای ۱۱۰°C، در دمای ۱۱۵۰°C و به مدت ۷۰ دقیقه در داخل کوره رولری خط تولید پخت شدند. با توجه به اهمیت عبور نور و سفیدی بدنه، از نمونه‌ها بوسیله دستگاه لوکسی متر مدل Hioki-200 آزمون عبور نور و بوسیله دستگاه رنگ سنجی مدل XRITE il profile 1 بر اساس استاندارد ASTM- C609-71 و بر اساس

ابتدا بچ‌ها به صورت صد گرمی و به مدت ۲۰ دقیقه توسط دستگاه فست میل آسیاب، تا زبره دوغاب‌های تهیه شده به کمتر از ۰/۵٪ بر روی الک مش ۲۳۰ برسد. سپس دوغاب به دست آمده خشک، و توسط دستگاه پرس آزمایشگاهی با فشار ۶ bar قرص‌هایی به قطر ۳۰mm شکل داده شدند. پس از خشک شدن نمونه‌ها در خشک کن به مدت یک

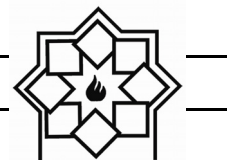


درصد وزنی و کربنات کلسیم به میزان ۲۰ درصد وزنی بجای فلدسپار (J)، فریت (Z) و کائولن (X) اضافه شد. در نهایت نمونه‌های J4، Z4 و X5 انتخاب و خواص دیگر مثل طیف عبور نور، دانسیته، تخلخل، جذب آب و استحکام خمشی بر روی آنها انجام شد. نمونه‌های آماده شده، با استفاده از دستگاه پرس آزمایشگاهی با فشار ۳۰۰ bar در ابعاد ۱۵×۳۰cm و ضخامت ۶ mm پرس شدند.

پارامترهای Hunter Lab رنگ سنجی و سفید سنجی گرفته و ترکیبات J، Z و X انتخاب شدند. به منظور مقایسه، نمونه‌ای با فلدسپار بالا که از قابلیت عبور نور بهتر و سفیدی بیشتر برخوردار است یعنی نمونه J نیز انتخاب شد. این آزمون بر روی نمونه‌های S و T به علت دفرمگی زیاد انجام نشد. به منظور افزایش سفیدی، و بهبود میزان دفرمگی پخت، به ترکیبات منتخب، آلومینا به مقدار ۵، ۱۵ و ۲۰

جدول ۳- ترکیب نمونه‌ها در این پژوهش

کد نمونه‌ها	فلدسپار SF10	کائولن اکراین	فریت T18937
A	۴۰	۵۰	۱۰
B	۵۰	۴۰	۱۰
C	۶۰	۳۰	۱۰
D	۷۰	۲۰	۱۰
E	۸۰	۱۰	۱۰
F	۳۰	۵۰	۲۰
G	۴۰	۴۰	۲۰
H	۵۰	۳۰	۲۰
I	۶۰	۲۰	۲۰
J	۷۰	۱۰	۲۰
K	۲۰	۵۰	۳۰
L	۳۰	۴۰	۳۰
M	۴۰	۳۰	۳۰
N	۵۰	۲۰	۳۰
O	۶۰	۱۰	۳۰
P	۱۰	۵۰	۴۰
Q	۲۰	۴۰	۴۰
R	۳۰	۳۰	۴۰
S	۴۰	۲۰	۴۰
T	۵۰	۱۰	۴۰
U	۰	۵۰	۵۰
W	۱۰	۴۰	۵۰
X	۲۰	۳۰	۵۰
Y	۳۰	۲۰	۵۰
Z	۴۰	۱۰	۵۰



جدول ۴- نمونه‌های J, Z و X اصلاح شده با آلومینا و کربنات کلسیم

مواد اولیه	J1	J2	J3	J4	Z1	Z2	Z3	Z4	X1	X2	X3	X4	X5
کائولن	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۳۰	۳۰	۳۰	۱۰	۱۰
فریت	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	۵۰	۵۰	۵۰	۳۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰
فلدسپار	۷۰	۷۰	۷۰	۵۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰
آلومینا	۵	۱۵	۲۰	۲۰	۵	۱۵	۲۰	۲۰	۵	۱۵	۲۰	۲۰	۲۳
کربنات کلسیم	۰	۰	۰	۲۰	۰	۰	۰	۲۰	۲۰	۰	۰	۲۰	۲۰

سرعت ۱۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه مورد گرمایش قرار گرفتند.

### ۳- نتایج و بحث

به منظور انتخاب نمونه‌های مناسب به جهت عبور نور و سفیدی بدنه، از این دو آزمون استفاده شد که نتایج آن در جدول ۵ آورده شده است. در مختصات رنگ متضاد، استدلال اینست که یک رنگ نمی‌تواند در یک زمان قرمز و سبز، یا در یک زمان زرد و آبی باشد. بنابراین قرمزی یا سبزی را می‌توان با مقدار a بیان کرد، که اگر رنگ صورتی یا قرمز باشد، مثبت و اگر سبز باشد، منفی است. به طور مشابه، زرد بودن یا آبی بودن با مقدار b بیان می‌شود، که برای زردها مثبت و برای آبی‌ها منفی است. مختصات سوم روشنی رنگ را توصیف می‌کند و L نامیده می‌شود [۶ و ۷]. نتایج، تأثیر محسوس تغییرات فلدسپار و فریت را بر سفیدی بدنه و میزان عبور نور به خوبی نشان می‌دهد.

از دستگاه اسپکتوفتومتر مدل CS-2000A از شرکت Konica Minolta برای اندازه گیری میزان عبور نور استفاده شد. برای بررسی و شناسایی فازی، شیمیایی و ریزساختاری از دستگاه پراش پرتو X مدل PHILIPS-PW دستگاه XRF مدل Venus 100 و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ( Mira 3, TESCAN) استفاده شد. استحکام خمشی نمونه‌ها با توجه به استاندارد ASTM C 348-86 و با استفاده از دستگاه استحکام خمشی سه نقطه‌ای (IT-Clave- 10XL) اندازه گرفته شد. تعیین درصد جذب آب کلیه نمونه‌ها پس از پخت، مطابق استاندارد ملی ۳-۹۱۶۹ و ISO 10545-3 انجام شد. دانسیته‌ها و تخلخل‌ها طبق روش ارشمیدس و با استفاده از استاندارد شماره ASTM B962 انجام شد. لازم به ذکر است جذب آب تمام نمونه‌ها کمتر از ۰/۵ درصد بود. برای مشخص کردن رفتار حرارتی و منحنی پخت نمونه‌ها از دستگاه دیلاتومتری ( Misura Expert مدل ODLT 3.32) استفاده شد. کلیه نمونه‌ها از دمای اتاق تا حدود ۱۱۷۰ درجه سانتیگراد، با



جدول ۵- آزمون عبور نور و سفید سنجی نمونه‌ها

لوکسی متر (لوکس)	b*	a*	L*	ترکیب
۰/۰۱	۱۳/۱۴	۹/۱	۶۰/۱۲	A
۰/۰۱	۱۳/۸	۹/۲	۵۹	B
۰/۰۱	۱۴/۱	۹/۵	۵۸/۱	C
۰/۰۱	۱۴/۳	۱۰/۲	۵۸	D
۰/۰۱	۱۵/۱۸	۱۲/۲۳	۵۵	E
۰/۰۱	۱۰/۵	۶	۶۵/۲۶	F
۰/۰۱	۱۲/۳۴	۶/۳۸	۶۴	G
۰/۰۲	۱۲/۶۵	۷/۲	۶۲/۷	H
۰/۰۲	۱۳/۱۴	۸/۱۱	۶۲/۳۶	I
۳/۲	۱۳/۵	۸/۳	۶۱/۱۵	J
۰/۰۳	۸/۴۳	۴/۳	۷۱/۳۲	K
۰/۰۷	۹/۳۷	۵/۱۲	۷۰/۴۱	L
۰/۱۲	۱۰/۵	۶/۴۶	۶۹/۸۷	M
۹	۱۰/۸۴	۶/۵	۶۸/۶	N
۱۸	۱۱/۸	۷	۶۸/۱۵	O
۰/۰۸	۶/۷۶	۳/۱	۷۳/۵	P
۰/۱۲	۷/۱۲	۳/۹	۷۲/۴۶	Q
۰/۷	۷	۴/۳۳	۷۲	R
۲/۹	۴/۱	۳	۷۳	S
۳/۳	۳/۲۴	۲/۶	۷۴/۵	T
۲۷/۵	۲/۵	۱/۷۲	۷۷	U
۳۲	۳/۱	۲/۲	۷۵	W
۳۸	۳/۶	۲/۸	۷۳	X

با توجه به نتایج جدول ۵ به نظر می‌رسد فریت نقش بسزایی را در عبور نور و سفیدی بدنه دارد. بطوری‌که با افزایش درصد فریت میزان عبور نور بیشتر و بدنه‌ها سفید تر

شده‌اند. البته فریت به تنهایی نتوانسته عبور نور خوبی را به نمایش گذارد ولی ۵۰ درصد فریت در کنار ۲۰-۴۰ درصد فلدسپار توانسته هم عبور نور و هم سفیدی خوبی را نسبت



داده‌ها نشان می‌دهد که از گروه J نمونه J4، از گروه Z نمونه Z4 و از گروه X نمونه X5 بهترین نتایج را در بردارند. با توجه به مقادیر مشخص شده در جدول ۶ و شکل ۱ می‌توان مشاهده کرد که مقدار L در ترکیب X5 از همه ترکیب‌ها بیشتر بوده و سفیدی بیشتری دارد، همچنین منفی بودن مقدار a بیانگر ته رنگ سبز و مثبت بودن b نشان دهنده زردی فام آن می‌باشد. وجود فام سبز و زرد در نتایج ترکیب می‌تواند ناشی از ناخالصی‌های جزئی همانند اکسید آهن، دی اکسید تیتانیم و ... باشد که باعث انحراف از مقدار سفیدی شده است. در کل مشاهده می‌شود که X5 دارای شاخص سفیدی بیشتری است. بررسی‌های مربوط به مواد اولیه مورد استفاده در ترکیب هر یک از نمونه‌ها، نشان می‌دهد، افزایش مقدار فلدسپار سدیک و کاهش مقدار فریت در ترکیب اولیه آمیزها، باعث کاهش شاخص سفیدی و افزایش مقادیر مربوط به شاخص‌های زردی، سبزی یا قرمزی (فام‌های رنگی) می‌شود. احتمالاً فلدسپار به دلیل داشتن ناخالصی‌های بیشتر در مقایسه با فریت، از رنگ تیره‌تری برخوردار بوده و به همین دلیل مقدار L آن کمتر می‌شود. به همین دلیل نمونه J4 از سفیدی کمتری نسبت به نمونه Z4 و X5 برخوردار است.

از یک بدنه کاشی نیمه شفاف شرکت TORRECID اسپانیا به عنوان نمونه مرجع (بدنه Ref)، به منظور مقایسه با نمونه‌های ساخته شده نیز استفاده شد. شاخص سفیدی آن در جدول ۲-۳ آمده است و مشخص است که میزان آن از نمونه‌های X4، X5 و Z4 کمتر است.

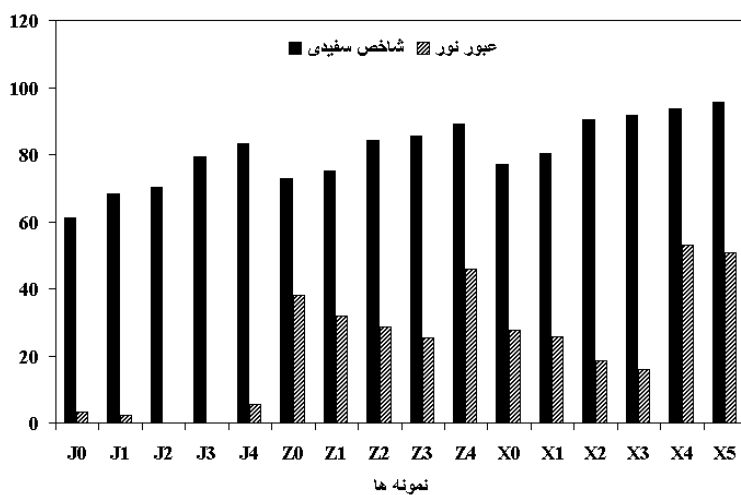
به دیگر نمونه‌ها از خود نشان دهد. همان طور که در بخش ۲ ذکر شد جدول ۴ بیانگر نمونه‌های اصلاح شده با آلومینا و کربنات کلسیم است و نتایج دو آزمون سفیدسنجی و عبور نور آنها در جدول ۶ آورده شده است. با توجه به جدول‌های ۵ و ۶ و شکل ۱ مشخص می‌گردد که افزودن آلومینا و کربنات کلسیم بر عبور نور و شاخص سفیدی نمونه‌های J، X و Z تأثیر بسزایی داشته است. همانطور که مشاهده می‌شود افزودن آلومینا باعث افزایش شاخص سفیدی نمونه‌های X و Z شده است بطوری که توانسته این شاخص را نسبت به نمونه بدون اصلاح، به ترتیب از مقادیر ۲۷/۵ و ۳۸ به ۹۱/۷ و ۸۵/۶۳ برساند ولی نتوانسته در میزان عبور نور بهبودی حاصل کند. با اضافه شدن کربنات کلسیم به دو بدنه X و Z نه تنها شاخص سفیدی به ترتیب به مقادیر ۹۳/۶ و ۸۹/۱۴ رسید بلکه میزان عبور نور نیز ۵۳ و ۴۷/۷ لوکس یعنی ۹۱/۷٪ و ۲۰/۳٪ افزایش یافت که ممکن است این بهبودی ناشی از افزایش میزان فاز شیشه باشد. البته افزودن ۳ درصد بیشتر آلومینا به نمونه X4، توانسته شاخص سفیدی را به ۹۵/۶۷ افزایش دهد ولی در بهبود میزان عبور نور نتوانسته موفقیتی کسب کند. همچنین آلومینا اثر مشابه‌ای بر نمونه J داشته است و اثر مثبت و منفی به ترتیب بر شاخص سفیدی و میزان عبور نور داشته است. افزودن ۲۰٪ کربنات کلسیم در کنار آلومینا نه تنها شاخص سفیدی بهتر شد بلکه عبور نور نیز بهبود یافت. ولی در مقایسه با نمونه‌های Z4 و X5 مقادیر، ناچیز است. به نظر می‌آید اثر فریت در کنار آلومینا و کربنات کلسیم نسبت به اثر فلدسپار به همراه آلومینا و کربنات کلسیم در تشکیل فاز شیشه بسیار بیشتر است.





جدول ۶- سنجش معیار سفیدی و عبور نور گروه Z, X, J

نام گروه	ترکیب	L*	a*	b*	لوکسی متر
گروه J	J1	۶۸/۳۸	۷/۲	۱۳	۲/۲
	J2	۷۰/۴	۳/۴۳	۸/۳۵	۰/۰۱
	J3	۷۹/۴	۱/۲	۲/۴	۰/۰۱
	J4	۸۳/۲	۰/۷۵	۰/۷۶	۵,۴
گروه Z	Z1	۷۵	۲/۱	۲/۷۸	۳۲
	Z2	۸۴/۳۷	۱/۷۳	۱/۸۶	۲۸/۶
	Z3	۸۵/۶۳	۱/۳۲	۱/۳	۲۵/۴
	Z4	۸۹/۱۴	۰/۹۶	۱/۰۱	۴۵/۷
گروه X	X1	۸۰/۴۶	۱/۵۴	۲/۱	۲۵/۸
	X2	۹۰/۵۲	۱/۵	۲	۱۸/۵
	X3	۹۱/۷	۱/۴۵	۱/۸۷	۱۶
	X4	۹۳/۶	۱/۴	۱/۸۴	۵۳
	X5	۹۵/۶۷	۱/۳۹	۱/۵	۵۰/۸
نمونه شرکت TORRECID (Ref)	REF	۸۷/۰۵	۰/۴۳	۸/۲۴	-



شکل ۱- میزان شاخص سفیدی و عبور نور نمونه‌ها

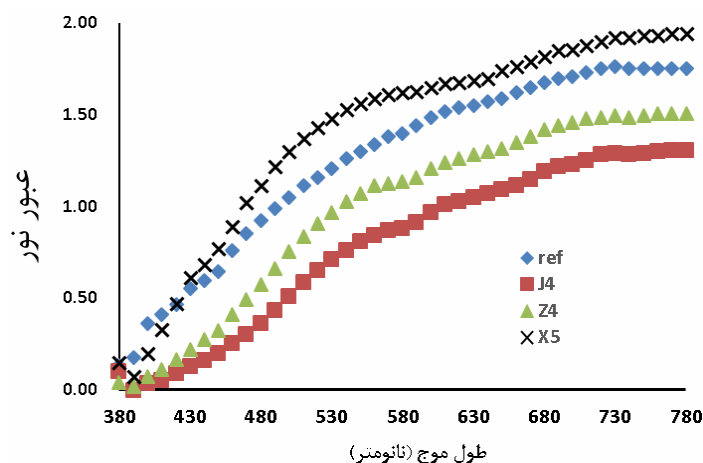
مقدار فریت، میزان نور عبوری بیشتر می‌شود. با توجه به اینکه فریت تولید فاز شیشه بسیار شفاف می‌کند که بیشتر نور تابیده

نمودار ۲ بیانگر طیف عبور نور از نمونه‌ها در محدوده ۳۸۰-۷۸۰nm می‌باشد. همانطور که دیده می‌شود با افزایش



از شیشه به عنوان ماده اولیه در کاشی پرسلانی باعث کاهش ویسکوزیته فاز مایع می‌گردد و همچنین منجر به افزایش تخلخل‌های بسته در فاز شیشه می‌شود. شکل ۴ نتایج تخلخل بسته نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که نمونه X5 بیشترین و پس از نمونه خارجی، نمونه J4 کمترین تخلخل بسته را دارد. این میزان تخلخل بسته ممکن است ناشی از عدم خروج گازها ناشی از تجزیه مواد اولیه بخصوص کربنات کلسیم باشد. با توجه به شکل ۵ فریت ترانس دمایی نرم شوندگی کمتری نسبت به فلدسپار دارد و به نظر می‌آید که، سریع‌تر می‌تواند با اجزاء بدنه واکنش کرده و نسبت به فلدسپار، تشکیل فاز شیشه را در دمایی کمتری فراهم و تسریع کند. بنابراین با توجه به نتایج A.P. Luz و S. Ribeiro [۸]، این امر ممکن است باعث بسته شدن سریع‌تر حفره‌ها و تخلخل‌ها قبل از خروج گازها شود و در نهایت منجر به افزایش تخلخل بسته شود. بنابراین آنچه که در کاهش و افزایش دانسیته بالک نمونه‌های به ترتیب X5 و J4 در شکل ۴ دیده می‌شود ناشی از، به ترتیب، بیشتر و کمتر بودن تخلخل بسته در آنهاست.

شده از آن عبور می‌کند، افزایش مقدار فاز شیشه ایجاد شده توسط این ماده باعث افزایش شفافیت نمونه می‌شود. جدول ۳ بیانگر نتایج دانسیته‌های بالک، ظاهری، پودر و تخلخل‌های ظاهری و بسته نمونه‌ها می‌باشد. از آنجا که وزن خشک و غوطه‌وری نمونه‌ها اختلاف ناچیزی با یکدیگر داشتند، تخلخل ظاهری و جذب آب نمونه‌ها نیز تقریباً برابر صفر شدند. به تبع آن اختلاف دانسیته ظاهری و بالک نمونه‌ها نیز بسیار ناچیز شدند. کمترین و بیشترین دانسیته بالک به ترتیب مربوط به نمونه خارجی و نمونه J4 است (شکل ۳). با توجه به دانسیته پودر فریت ( $4/21 \text{ g/cm}^3$ ) و فلدسپار ( $3/04 \text{ g/cm}^3$ ) و جدول ۷ و با در نظر گرفتن میزان مصرف فریت و فلدسپار در نمونه‌ها و دانسیته پودر آنها، به نظر می‌رسد می‌بایست دانسیته بالک نمونه X5 نسبت به بقیه نمونه‌ها بیشتر و برای نمونه J4 کمتر باشد که با نتیجه بدست آمده تناقض دارد. از آنجا که تخلخل باز و بسته، توأمان در دانسیته بالک نقش ایفا می‌کنند، احتمال دارد تخلخل بسته در این تناقض نقش اساسی داشته باشد. A.P. Luz و S. Ribeiro [۸] در پژوهشی که انجام داد بیان کرد که استفاده

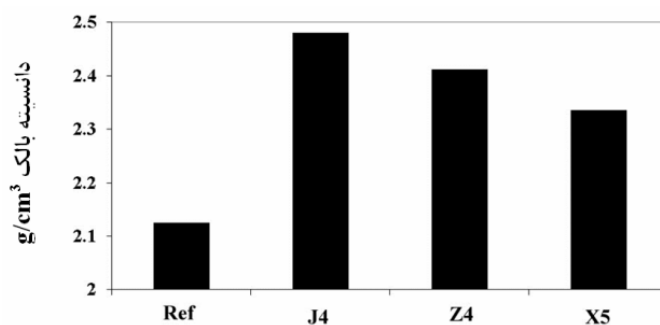


شکل ۲- طیف عبور نور از نمونه‌ها



جدول ۷- مقادیر دانسیته‌های بالک، ظاهری، پودر و تخلخل‌های ظاهری و بسته نمونه‌ها

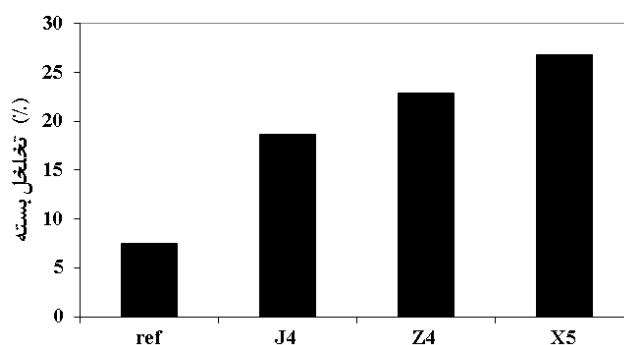
شماره نمونه	دانسیته بالک g/cm <sup>3</sup>	دانسیته ظاهری g/cm <sup>3</sup>	دانسیته پودر g/cm <sup>3</sup>	تخلخل ظاهری (%)	تخلخل بسته (%)	جذب آب (%)
خارجی	۲/۱۲۵	۲/۱۲۸	۲/۳	۰/۱۶	۷/۴۶	۰/۰۸
J4	۲/۴۷۹	۲/۴۸۱	۳/۰۵	۰/۰۹	۱۸/۶۲	۰/۰۴
Z4	۲/۴۱۱	۲/۴۱۴	۳/۱۳	۰/۱۰	۲۲/۸۵	۰/۰۴
X5	۲/۳۳۵	۲/۳۳۹	۳/۲	۰/۱۸	۲۲/۸۵	۰/۰۸



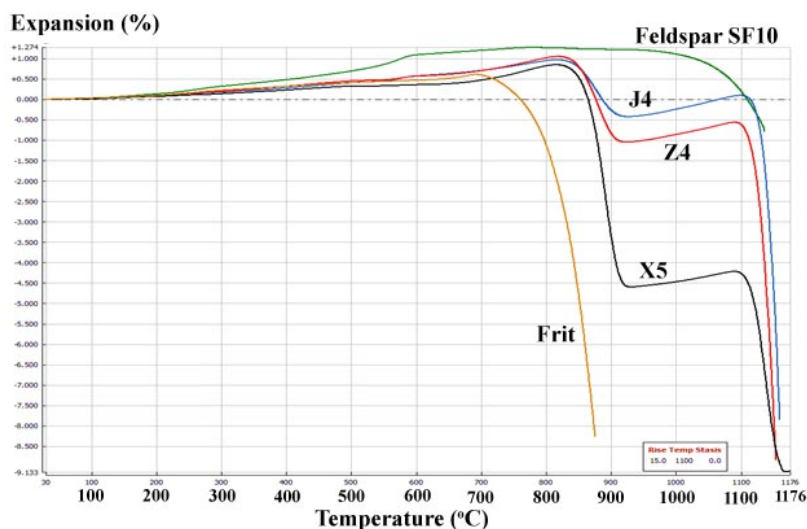
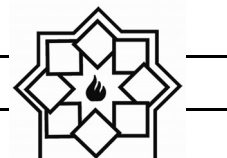
شکل ۳- تغییرات دانسیته بالک نمونه‌های Ref، J4، Z4 و X5

جدول ۸- ترکیب بدنه نمونه‌های J4، Z4 و X5

ترکیب	J4	Z4	X5
فریت ترانس	۲۰	۳۰	۵۰
فلدسپار سدیک	۵۰	۴۰	۲۰
کائولن اکراین	۱۰	۱۰	۱۰
آلومینا	۲۰	۲۰	۲۳
کربنات کلسیم	۲۰	۲۰	۲۰



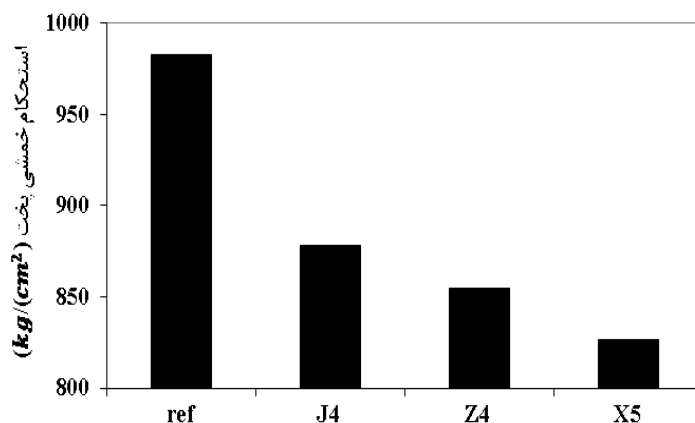
شکل ۴- تغییرات تخلخل بسته نمونه‌های Ref، J4، Z4 و X5 تغییرات تخلخل بسته نمونه‌های Ref، J4، Z4 و X5



شکل ۵- منحنی دیلاتومتری مربوط به رفتار حرارتی، نمونه‌های J4، Z4 و X5 و فلدسپار سدیک SF10 و فریت ترانس T18937

پرسلانی (استاندارد (EN 176 و ISO 13006 - BIa)) بالاتر است [۹]. مشاهده می‌شود که در بین نمونه‌های J4، Z4 و X5، و با توجه به جدول ۸، استحکام خمشی پخت با افزایش فریت کاهش می‌یابد. با توجه به شکل ۳ و ۴، با افزایش فریت علی‌رغم افزایش دانسیته بالک، درصد تخلخل بسته نمونه‌ها افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند بر کاهش استحکام با افزایش فریت اثر گذارد.

شکل ۶ تغییرات استحکام خمشی پخت نمونه‌های Ref، J4، Z4 و X5 را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که نمونه مرجع (Ref) با مقدار  $982/67 \text{ (kg/cm}^2\text{)}$  بیشترین استحکام خمشی پخت را نشان می‌دهد. کمترین مقدار نیز مربوط به نمونه X5 با مقدار  $826/53 \text{ (kg/cm}^2\text{)}$  می‌باشد. با اینکه نمونه‌ها استحکام کمتری نسبت به نمونه مرجع دارند با این حال مقدار آنها از حداقل استحکام کاشی



شکل ۶- استحکام خمشی پخت نمونه‌های Ref، J4، Z4 و X5

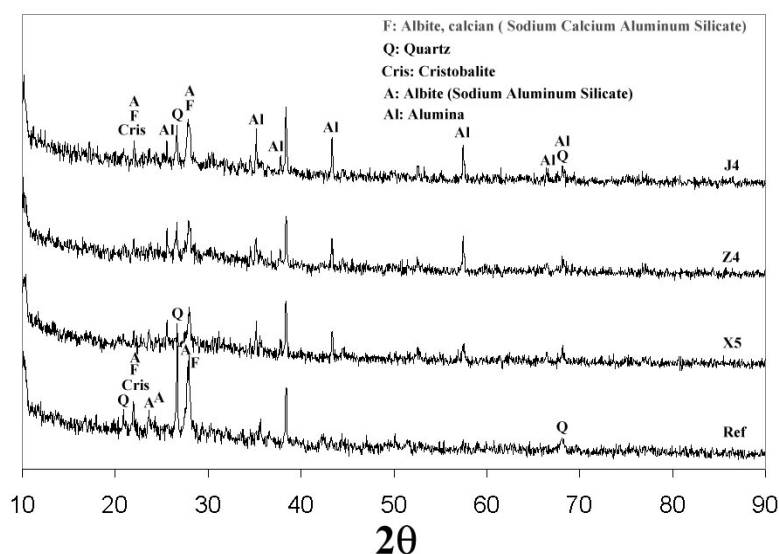


### ۳-۱- مطالعات فازی و ریزساختاری

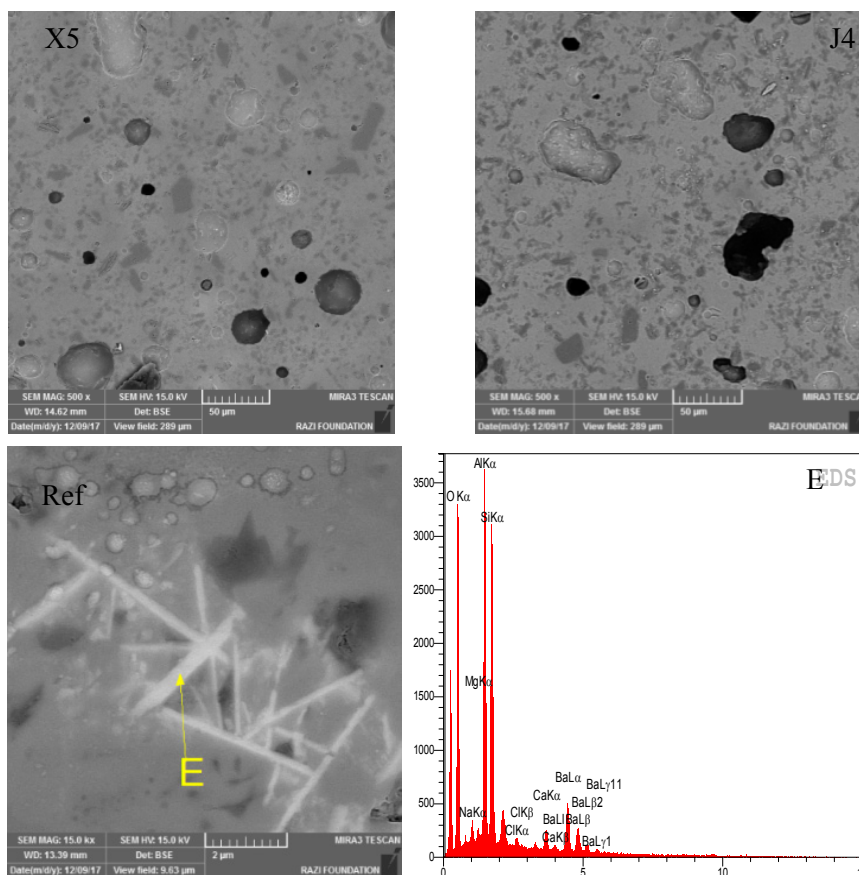
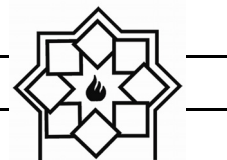
شکل ۷ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها را نشان می‌دهد. ترکیبات اصلی در بدنه مرجع کوارتز، کریستوبالیت و فلدسپار است. در سه بدنه دیگر علاوه بر ترکیبات مذکور آلومینا نیز وجود دارد که می‌تواند ناشی از آلومینای واکنش نکرده باشد. کوارتز نیز می‌تواند ناشی از سیلیس واکنش نکرده باشد. در هیچ یک از بدنه‌ها مولایت یافت نشد که ممکن است ناشی از وجود آلومینا باشد. آلومینا باعث افزایش ویسکوزیته فاز شیشه می‌شود. در نتیجه امکان تبلور فازهای بلوری از جمله مولایت سخت می‌شود [۱۰].

شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های X5، J4

و مرجع را نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که نمونه X5 نسبت به نمونه J4 دارای تخلخل بسته بیشتری است که ناشی از استفاده بیشتر از فریت در آن است. فریت می‌تواند تشکیل فاز شیشه را تسریع کند و با افزایش آن نه تنها میزان فاز شیشه نیز افزایش می‌یابد بلکه مقدار تخلخل بسته که در فاز شیشه گرفتار شده‌اند نیز افزایش می‌یابد. همچنین فاز شیشه باعث گرد شدن سطوح تخلخل‌ها شده است. با توجه به EDS شکل ۸ به نظر می‌آید که نمونه مرجع برخلاف دیگر نمونه‌ها حاوی فاز مولایت است. هرچند که در الگوی پراش آن در شکل ۷ دیده نشد که شاید ناشی از مقدار کم آن در بدنه مرجع (Ref) باشد.



شکل ۷- الگوی پراش پرتو اشعه ایکس نمونه‌ها



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های X5، J4 و مرجع و طیف EDS

ایجاد می‌کند. نتایج نشان داد با افزایش فریت علی‌رغم زیاد شدن دانسیته بالک، میزان تخلخل بسته نمونه‌ها نیز افزایش و استحکام خمشی کاهش می‌یابد.

## مراجع

- [1] N. Demirkol, A. Capoglu "Rheological and Green Strength Behaviour of Low-clay Translucent Whiteware Slurries with an Acrylic Type Emulsion Binder Addition" Proc. 10th ECerS Conf., Göller Verlag, Baden-Baden, pp. 434-438, 2007.
- [2] C. B. Ustundag, Y. K. Tur, A. Capoglu "

## ۴- نتیجه‌گیری

کاشی‌های نیمه شفاف از جمله کاشی‌هایی است که اخیراً ساخت آن مورد توجه واقع شده است. عبور بخشی از نور تابیده به آن از ویژگی‌های مهم این کاشی‌ها است. در این پژوهش تاثیر استفاده از فریت ترانس و فلدسپار در ترکیب کاشی پرسیلانی برای به دست آوردن خاصیت نیمه شفاف بررسی گردید. نتایج نشان داد فریت نسبت به فلدسپار نقش بسزایی را در عبور نور و سفیدی بدنه کاشی دارد. بررسی‌های انجام شده نشان داد ۵۰ درصد فریت در کنار ۲۰ درصد فلدسپار، عبور نور و شاخص سفیدی بهتری را



- [۹] زیارتعلی نعمتی، حمیدرضا احمدی موعاری، سید محمود ربیعی "نگرشی بر تکنولوژی کاشی پرسلانی" مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه شریف، ۱۳۸۶.
- [10] C. Zanelli, M. Raimondo, G. Guarini, M. Dondi" The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties" Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 357, pp. 3251-3260, 2011.
- [3] Losonczy" Translucent building block and a method for manufacturing the same" US Patent No.: 8091303B2, 2012.
- [4] Yoshinaga Kawamura, M. A." Exploration of material, light, and shadow" Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Fine Arts in the Graduate School of The Ohio State University" 2011.
- [5] "Translucent tile and a method of production thereof" US Patent WO2013/048353, PCT/TR2012/000047, 2013.
- [6] Ahmet Capoglu" A novel low-clay translucent whiteware based on anorthite" Journal of the European Ceramic Society Vol. 31, pp. 321-329, 2011.
- [7] M. U. Taskiran a,b, N. Demirkol a, A. Capoglu" A new porcelainised stoneware material based on anorthite" Journal of the European Ceramic Society Vol. 25, pp. 293-300, 2005.
- [8] A.P. Luz, S. Ribeiro" Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures" Ceramics International Vol. 33, pp. 761-765, 2007.





## بهبود ویژگی فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید تیتانیم (TiO<sub>2</sub>) آلائیده شده با اتم‌های سریم و بررسی میزان رنگ‌بری متیلن بلو و تخریب پساب ضد یخ

نوع مقاله: علمی پژوهشی

اعظم جعفری<sup>۱</sup>، سیامک خادمی<sup>۱</sup>، مجید فرهمندجو<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> گروه فیزیک، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

<sup>۲</sup> گروه شیمی، دانشکده شیمی دارویی، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

majidfarahmandjou@gmail.com

### چکیده:

در این تحقیق خواص فتوکاتالیستی و رنگ‌بری نانوذرات اکسید تیتانیم خالص و آلائیده شده با اتم‌های سریم با ناخالصی‌های ۱٪، ۳٪، ۵٪ و ۱۰٪ با استفاده از پیش‌ماده  $Ce(NO_3)_3$  مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دادند که بیشترین میزان رنگ‌بری متیلن بلو مربوط به نمونه با ناخالصی ۵٪ سریم، به اندازه ۹۷٪ در محیط خنثی بعد از مدت زمان ۷۵ دقیقه بدست می‌آید. پاسخ رنگ‌بری به منظور حذف پساب کارخانه‌ی ضد یخ برای نمونه با ناخالصی ۵٪ سریم، برابر ۸۰٪ در طول موج ۴۹۰ نانومتر بدست آمد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۸ بهمن ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۲ شهریور ۱۳۹۸

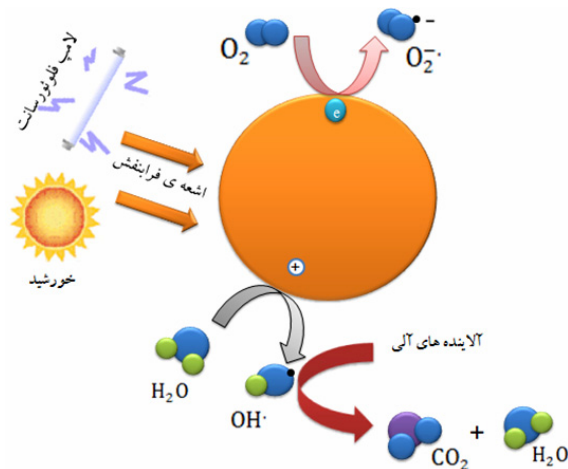
### کلید واژه:

نانوذرات اکسید تیتانیم، ناخالصی سریم، فتوکاتالیست، رنگ‌بری متیلن بلو، پساب ضد یخ

### ۱- مقدمه

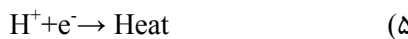
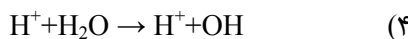
در سال‌های اخیر، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته برای حذف آلاینده‌های سمی از آب آشامیدنی و پساب کارخانه‌ها، که به سختی تجزیه می‌شوند، مطلوبیت و گسترش زیادی یافته‌اند [۱-۴]. اغلب روش‌های اکسیداسیون پیشرفته براساس تولید رادیکال هیدروکسیل، دامنه وسیعی از آلاینده‌ها را به سرعت اکسید می‌کنند [۵]. در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فناوری فتوکاتالیستی

ناهمگن با استفاده از کاتالیست اکسید تیتانیم به عنوان یک روش تخریب رنگ شناخته شده است [۶-۷]. از مزایای استفاده از این روش می‌توان به تجزیه کامل آلاینده‌های آلی و تبدیل آن‌ها به CO<sub>2</sub>، آب و اسیدهای معدنی و قابلیت انجام در دما و فشار محیط اشاره کرد. واکنش‌های فتوکاتالیستی از طریق تابش نوری با انرژی کافی به یک نیمه‌رسانا مانند اکسید تیتانیم انجام می‌شود که باعث برانگیخته شدن الکترون‌های نوار ظرفیت و انتقال آنها به نوار هدایت می‌شوند. حفره ایجاد شده می‌تواند به‌طور



شکل ۱- عملکرد فتوکاتالیستی

همچنین اگر اکسیژن در محیط باشد، طبق رابطه (۲) الکترون هم احیاء می‌شود.



اگر اکسیژن در محیط نباشد، ممکن است واکنش دیگری مانند تولید هیدروژن داشته باشیم (رابطه‌ی ۳ و ۴). در صورتیکه الکترون‌ها و حفره‌ها بطور سریع به مولکول‌های هدف (آلاینده‌ها) نزدیک نشوند، باز ترکیب می‌شوند (رابطه‌ی ۵).

برای بهبود عملکرد فتوکاتالیستی باید سه عامل، مورد توجه قرار گیرد. اولاً باز ترکیب الکترون و حفره باید به حداقل مقدار خود برسد، ثانیاً الکترون‌ها و حفره‌ها سریعاً به سطح انتقال داده شوند و در نهایت از آنجا که کاتالیست‌های حاضر فقط می‌توانند تحت نور فرابنفش فعال شوند، باید عملکرد فتوکاتالیستی را به ناحیه مرئی گسترش داد. از

مستقیم، مولکول‌های آلاینده را اکسید کرده یا با H<sub>2</sub>O یا OH<sup>-</sup> واکنش داده و آنها را به رادیکال هیدروکسیل (°OH) تبدیل کند [۹و۸]. مزایای استفاده از اکسید تیتانیوم شامل ضریب شکست بالا، فعالیت فتوشیمیایی، هزینه سنتز پایین، قدرت جذب نور ماوراءبنفش، پایداری شیمیایی و فیزیکی تحت شرایط واکنش، شفافیت لایه نازک، قدرت اکسیداسیون بالا و غیرسمی بودن است [۱۰]. در تحقیقی که توسط انوشا و همکاران در سال ۱۳۸۸ انجام شد [۱۱]، کارایی حذف رنگزاهای اسید بلک 10B<sup>۱</sup> و اسید سیانین 5R<sup>۲</sup> توسط اکسید تیتانیوم با نور UV بررسی شد. در فرایند فتوکاتالیستی، با زمان ماندگاری ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه رنگزا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر با ۳ و مقدار کاتالیست ۰/۴ گرم در لیتر از اکسید تیتانیوم، به عنوان شرایط بهینه گزارش شد. بیشترین بازده حذف رنگزاهای در این شرایط به ترتیب برابر با ۸۶/۲ و ۸۸/۶ درصد بود. در این تحقیق با تولید نانوکاتالیست‌های Ce-TiO<sub>2</sub> با روش سل ژل، کارایی رنگ‌زدایی متیلن بلو تا ۹۷ درصد گزارش می‌شود.

فرآیند فتوکاتالیستی، پروسه‌ی فعال شدن کاتالیست با استفاده از نور است که به دلیل استفاده از نور خورشید و کاربردهای فراوانی، بسیار مورد توجه است [۱۲ و ۱۳]. وقتی فوتونی با انرژی بالاتری از باند ممنوعه یک نیم‌رسانا به آن می‌تابد، الکترون برانگیخته شده و از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌رود و یک حفره به جای می‌گذارد و در نتیجه رابطه‌ی (۱)، این حفره موجب اکسید شدن مولکول ارگانیک می‌شود. شکل ۱، شماتیک از عملکرد فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد.

<sup>۱</sup> Acid Black 10B

<sup>۲</sup> Acid Cyanine 5R

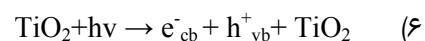


واکنش زیر باعث تجزیه آلاینده‌ها می‌شوند.

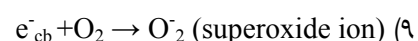


از نظر ساختاری، دی اکسید تیتانیم در سه فاز آناز (تتراگونال)، روتایل (مکعبی) و بروکیت (ارتورمبیک) وجود دارد و دارای باند ممنوعه  $3/2 \text{ eV}$  در فاز آناز است [۱۵-۱۷]. این نیمه‌رسانا دارای باند ممنوعه غیر مستقیم است و به دلیل خواص فوق العاده‌اش یکی از بیشترین مطالعات مربوط به نیمه رساناها را به خود اختصاص داده است [۱۸]. از طرفی به دلیل باند ممنوعه بزرگ  $\text{TiO}_2$ ، فعالیت‌های فوتوکاتالیستی آن در محدوده‌ی UV است. بدین ترتیب فقط در حدود ۳ تا ۵ درصد نور خورشید مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۹]. علاوه بر این میزان بازترکیب الکترون و حفره‌های برانگیخته شده تحت تابش نور خورشید، در نانوذرات دی اکسید تیتانیم زیاد است که بازدهی فوتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد. بنابراین برای تسهیل کاربردهای مستقیم نانوذرات دی اکسید تیتانیم بسیار مهم است که پاسخ فعالیت نوری  $\text{TiO}_2$  را به ناحیه مرئی گسترش داد و همزمان بازترکیب الکترون و حفره را مهار کرد [۲۰]. پژوهشگران برای گسترش پاسخ فعالیت نوری  $\text{TiO}_2$  به ناحیه مرئی، آلاییدن  $\text{TiO}_2$  با یون‌های آنیونی یا کاتیونی را مطرح کرده‌اند [۲۱ و ۲۲]. همچنین تلاش‌های فراوانی برای افزایش خواص این نانو ساختارها صورت گرفته است، که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان ترکیب  $\text{TiO}_2$  با نیمه‌هادی‌های فلزات واسطه مانند  $\text{ZnO}$ ،  $\text{SnO}_2$ ،  $\text{WO}_3$ ،  $\text{CuO}$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CeO}_2$  اشاره کرد [۲۳-۲۹]. از میان این اکسیدهای فلزی، اکسید سریم به دلیل داشتن حالت‌های اکسید و احیای  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  توجه زیادی را به خود

میان فوتوکاتالیست‌های معمول، دی اکسید تیتانیم  $\text{TiO}_2$  به دلیل پایداری بالا، غیر سمی بودن، مقاومت در برابر خوردگی، ارزان بودن و ویژگی الکترونیکی و نوری و فعالیت نوری بالا (فوتواکتیویته)، به عنوان یکی از بهترین فوتوکاتالیست‌ها، برای تجزیه آلاینده‌ها بکار می‌رود. در سال ۱۹۷۲ فوجی شیما<sup>۱</sup> و هندل<sup>۲</sup> [۱۴]، پی به خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  برای تجزیه آلاینده‌های موجود در آب، تحت تابش نور فرابنفش بردند. از آن زمان فعالیت‌های زیادی روی گسترش کاربرد خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  صورت گرفته است. در تجزیه فوتوکاتالیستی، مواد آلوده کننده، تحت تاثیر تابش پرتو فرابنفش (UV) و در حضور ذرات اکسید فلزی مانند  $\text{TiO}_2$  تجزیه می‌گردند. وقتی که نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، در معرض تابش نور فرابنفش قرار می‌گیرند، بر طبق رابطه (۶)، فوتون‌ها، انرژی خود را به الکترون‌های لایه ظرفیت داده و باعث انتقال این الکترون‌ها به لایه هدایت می‌گردند و یک جفت الکترون - حفره بوجود می‌آورند.



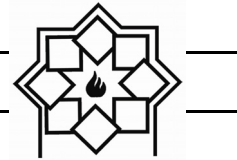
سپس بر طبق رابطه‌های (۷ الی ۹) الکترون - حفره‌های بوجود آمده با مولکول‌های آب و یون‌های هیدروکسیل  $\text{OH}^-$  واکنش داده و رادیکال‌های فعال  ${}^{\circ}\text{OH}$  تولید می‌شوند.



در آخر مطابق رابطه (۱۰) این رادیکال‌های واکنشی، طبق

<sup>1</sup> Fujishima

<sup>2</sup> Honda



پیش ماده  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  که قبلا در آزمایشگاه با روش سل ژل ساخته شده‌اند، برای بررسی خواص فتوکاتالیستی استفاده شده است. در این روش برای ساخت نمونه خالص  $\text{TiO}_2$ ، ابتدا ۶۵ میلی‌لیتر پیش‌ماده تترایتانیم ایزوپروپوکساید (TTIP) در ۵۰ میلی‌لیتر اتانول خالص توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق حل شد. پس از ۱۰ دقیقه، مقدار ۲ میلی‌لیتر اسید استیک بعنوان کاتالیزور اضافه و دما تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. سپس ۲ میلی‌لیتر پایدارساز اتیلن گلیکل (EG) را به محلول اضافه کرده و اجازه داده شد تا محلول به طور کامل خشک شود. پس از آن به منظور حذف ناخالصی‌ها، پودر نمونه‌های حاصل را چندین بار با آب و اتانول شستشو داده و در نهایت در آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. در ادامه، برای ساخت نمونه خالص  $\text{Ce-TiO}_2$ ، مشابه روش ساخت نمونه خالص  $\text{TiO}_2$ ، ابتدا ناخالصی سریم با استفاده از حلال آبی  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ، ۲ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر آب خالص، بصورت محلول ۱ مولار تهیه شد و سپس با درصدهای مولی مختلف ۱٪، ۳٪، ۵٪ و ۱۰٪ به محلول الکلی TTIP در دمای اتاق اضافه شد. مشابه حالت خالص پس از خالص‌سازی و خشک‌شدن، نمونه‌های پودری در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۴ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. برای مطالعه نمونه‌ها، خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژیکی نانوذرات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. الگوهای پراش اشعه X با استفاده از یک دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل X'Pert PRO MPD PANalytical Compan ساخت کشور هلند، با تابش  $\text{K}\alpha$  مس (Cu) ثبت شد. همچنین برای

اختصاص داده است. با وارد شدن ناخالصی  $\text{Ce}$  درون شبکه  $\text{TiO}_2$ ، بدلیل ایجاد نوار ناخالصی پایین نوار رسانش، گاف نوار انرژی کاهش می‌یابد. همچنین برخی مطالعات نشان می‌دهند که فعالیت فتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$ ، به شدت به دو فاکتور جذب و میزان جدا سازی زوج الکترون و حفره‌ها بستگی دارد. از طرفی، فعالیت فتوکاتالیستی به طور قابل ملاحظه‌ای به وسیله دوپ کردن اکسید/ یون لاتانیدها، که اربیتال الکترونی 4f دارند، افزایش می‌یابد. سریم توانایی تولید زوج اکسیداسیون و احیای  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  با تغییر بین دو حالت اکسیدی  $\text{CeO}_2$  و  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  دارد و دیگر اینکه یون‌های سریم قابلیت وارد شده به شبکه بلوری  $\text{TiO}_2$  را بدلیل وجود تهی‌جای اکسیژن در ساختار بلوری نانوذرات  $\text{TiO}_2$  دارد. علاوه بر این ساختار اوربیتالی متفاوت  $\text{Ce}^{3+}$  بصورت  $4f^1 5d^0$  و  $\text{Ce}^{4+}$  بصورت  $4f^0 5d^0$  به خواص نوری متفاوتی منجر می‌شود. این خواص سبب شده است که  $\text{TiO}_2$  دوپ شده با  $\text{Ce}$  نسبت به دی‌اکسید تیتانیم خالص از نظر عملکرد فتوکاتالیستی بیشتر مورد استفاده قرار گیرد. نوآوری این تحقیق استفاده از روش ساخت شیمیایی کم هزینه در بهبود خواص فتوکاتالیستی و رنگبری نانوذرات آلیاژی  $\text{Ce-TiO}_2$  تا ۹۷٪ می‌باشد. در تحقیق حاضر با استفاده از پیش ماده‌های موجود، خواص فتوکاتالیستی و رنگ‌بری نانوذرات اکسید تیتانیم آلائیده شده با اتم‌های سریم با درصدهای متفاوت آنها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از نانوذرات خالص  $\text{TiO}_2$  و نانوذرات  $\text{Ce-TiO}_2$  با ناخالصی‌های ۱، ۳، ۵، ۱۰ درصد سریم با استفاده از



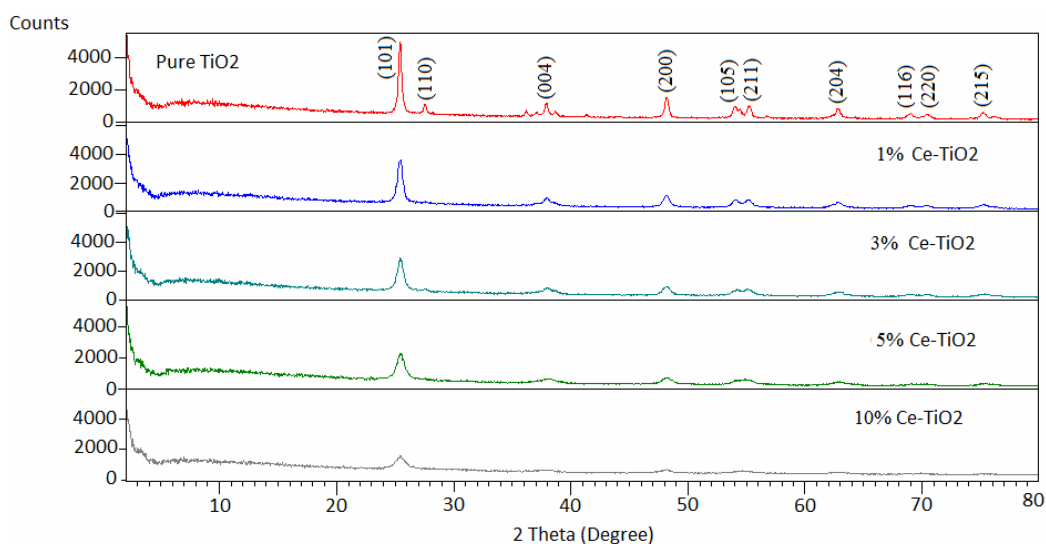
اندازه نانوکریستال‌ها از ۴۰ nm برای نمونه خالص به ۸ nm برای نمونه با ناخالصی ۱۰٪ سریم می‌شود. همچنین مقدار بلورینگی نمونه‌ها با افزایش ناخالصی کاهش می‌یابد، بطوریکه با افزودن یون‌های ناخالصی سریم و جایگزینی آنها در شبکه  $TiO_2$ ، فاز اکتاهدرال Ti تشکیل می‌شود و در نتیجه از کریستال شدن فاز روتایل جلوگیری به عمل می‌آید [۳۰ و ۳۱].

شکل ۳، مورفولوژی سطح نانوذرات بوسیله میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان (FESEM) برای نمونه خالص  $TiO_2$  و نمونه ناخالص را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصویر مشخص است با اضافه کردن سریم از یکنواختی نانوذرات به واسطه کاهش اندازه، کاسته می‌شود. در حقیقت با کاهش اندازه، نیروهای بین اتمی و مولکولی افزایش می‌یابد و این منجر به کلوخه‌ای شدن آنها می‌شود [۳۱].

بررسی ساختار میکروسکوپی و یکنواختی نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) با دستگاه MIRA3 شرکت TE-SCAN استفاده شد.

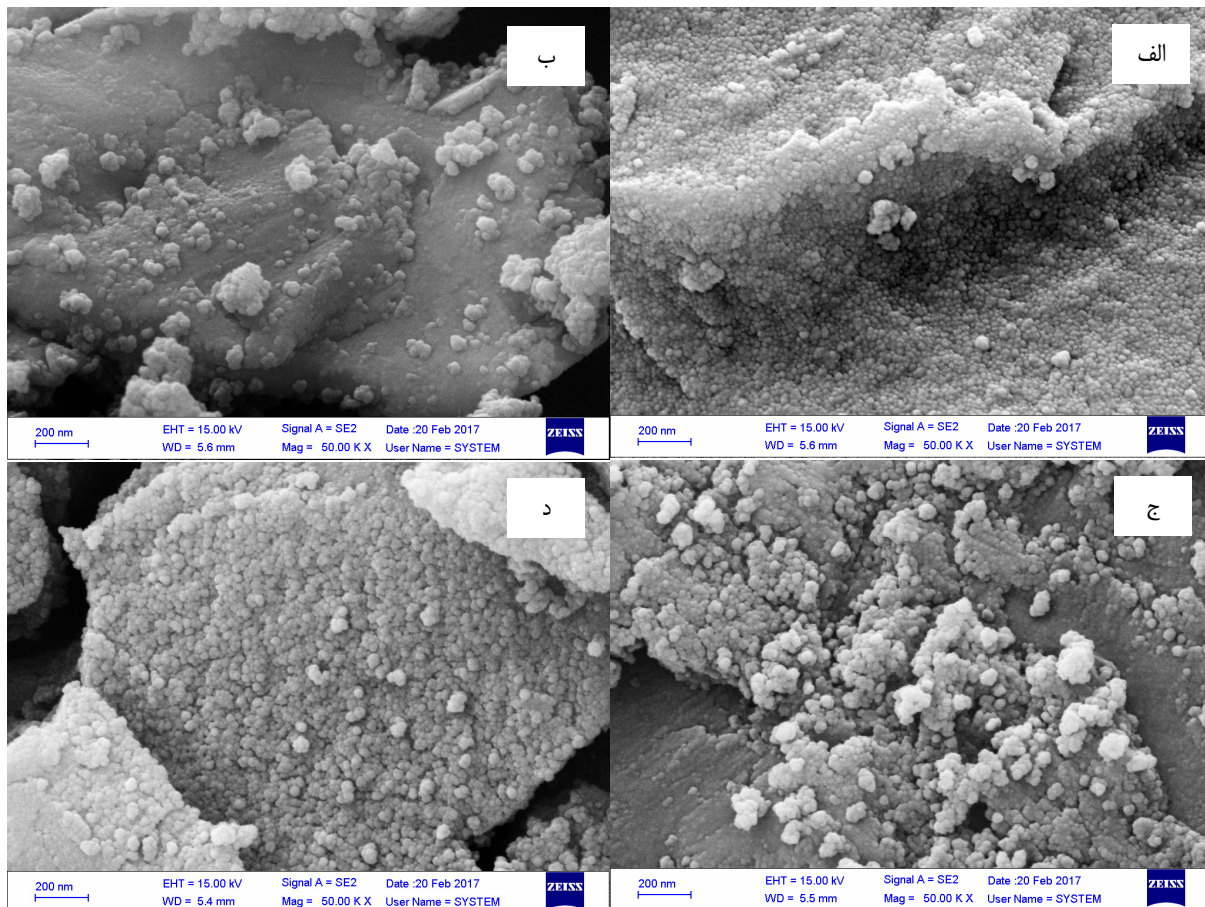
### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲، نتایج آنالیز طیف اشعه ایکس (XRD) برای نمونه‌های خالص و نمونه با ناخالصی‌های متفاوت سریم را نشان می‌دهد. نمونه‌ها در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۴ ساعت گرمادهی شدند. قله‌های بوجود آمده نشانگر فاز آناتاز در ساختار تتراگونال  $TiO_2$  نمونه خالص می‌باشند. همچنین در نمونه خالص در زاویه  $2\theta$  ۲۷/۱° قله کوچکی با صفحه بلوری (۱۱۰) مربوط به فاز ظاهر می‌شود که با افزایش ناخالصی از میزان آن کاسته و ساختار نمونه به طور کامل به فاز آناتاز تبدیل می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهند که با افزایش ناخالصی، با کاهش شدت قله‌ها،



شکل ۲- طیف پراش اشعه X مربوط به نمونه خالص و نمونه آلییده شده با ناخالصی سریم با درصد‌های متفاوت





شکل ۳- تصاویر FESEM نانوذرات (الف) نمونه خالص، (ب) نمونه ناخالص ۱٪، (ج) نمونه ۳٪ و (د) نمونه ۵٪ سریم

است. در ابتدا برای یافتن بهترین درصد کاتالیست به منظور بهینه‌سازی میزان تخریب و رنگ‌بری متیلن بلو، از نمونه‌ها، محلول‌های ۰/۰۱، ۰/۰۲ و ۰/۰۳ گرم از کاتالیست، برای بررسی منحنی استاندارد ساخته شد و بهترین درصد کاتالیست ۰/۰۲ گرم در محلول متیلن بلو با غلظت  $\text{C}_0=5\text{ppm}$  بدست آمد. شکل (۴) طیف جذب رنگ متیلن بلو برای یافتن طول موج موثر در بیشترین میزان جذب، نشان داده شده است.

با انجام تست رنگ‌بری در pH خنثی و pH برابر ۴، میزان رنگ‌بری متیلن بلو در حضور کاتالیست  $\text{Ce-TiO}_2$  انجام

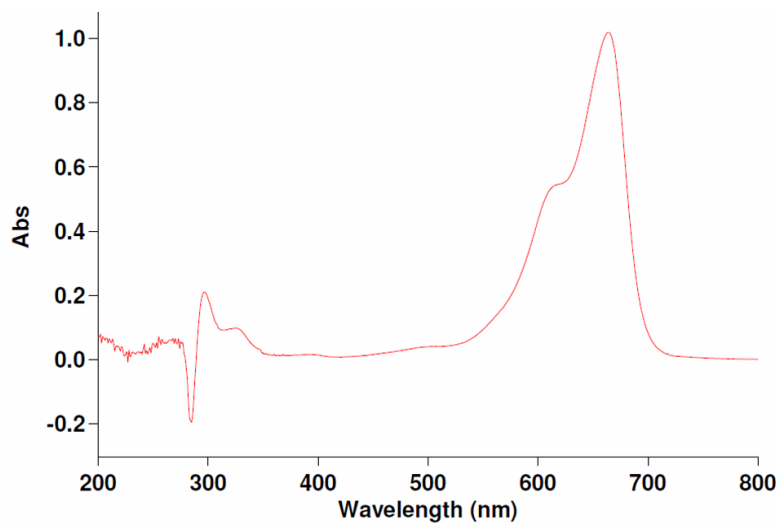
در این مطالعه به منظور بررسی خواص فتوکاتالیستی، بعد از ساخت نمونه میزان تخریب و رنگ‌بری متیلن بلو، با استفاده از نور UV در حضور درصدهای مختلفی از ناخالصی سریم در نانوکاتالیست‌های  $\text{Ce-TiO}_2$  نسبت به حالت خالص  $\text{TiO}_2$  مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تخریب فتوکاتالیستی مربوط به پساب کارخانه‌ی ضد یخ با استفاده از نور UV در حضور نانوکاتالیست‌های  $\text{Ce-TiO}_2$  با ناخالصی بهینه ۵ درصد سریم، مورد مطالعه قرار گرفت. لازم به ذکر است که این درصد ناخالصی‌های بهینه، با توجه به حالت اشباع در میزان رنگ‌بری متیلن بلو بدست آمده



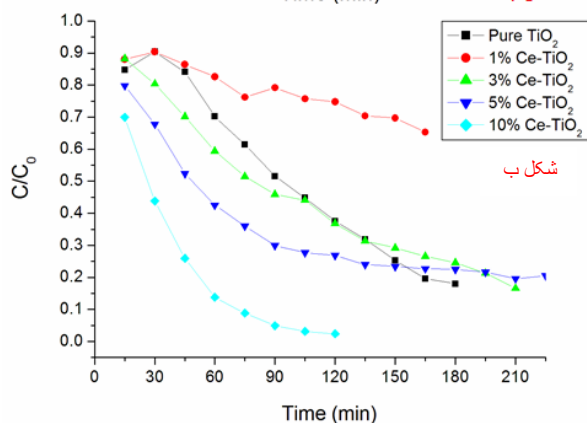


افزایش محسوسی در میزان جذب و رنگبری متیلن بلو بعد از زمان ۷۵ دقیقه مشاهده نمی‌شود. همچنین جدول ۱، نتایج درصد رنگبری نانوکاتالیست‌های  $\text{Ce-TiO}_2$  در pHهای مختلف را با درصدهای متفاوت سریم نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است برای محیط اسیدی بیشترین میزان رنگبری برای ناخالصی ۱۰٪ به مقدار ۹۵٪ بدست می‌آید.

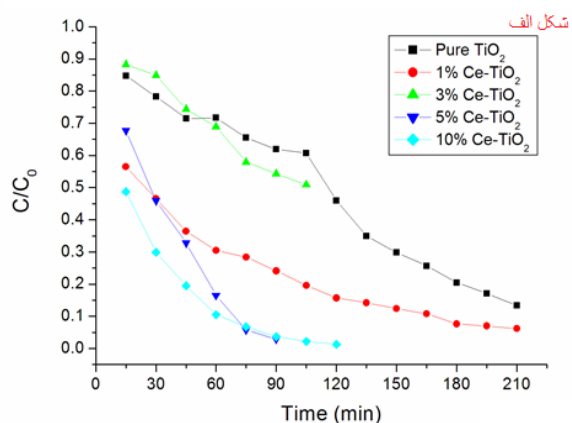
شکل ۵، میزان رنگبری متیلن بلو در نمونه‌های فتوکاتالیست  $\text{Ce-TiO}_2$  با درصدهای مختلف را برای  $\text{PH}=4$  و  $\text{PH}=7$  نشان می‌دهد. مشخص شد که بیشترین میزان رنگبری برای نمونه ۵٪ در pH خنثی برابر با ۹۷٪ بدست می‌آید، که نسبت به تحقیقات صورت گرفته افزایش قابل توجهی را نشان می‌دهد [۱۰-۱۲]. نتایج همچنین نشان دادند که با افزایش ناخالصی تا ۱۰٪



شکل ۴- طیف جذب رنگ متیلن بلو

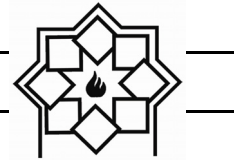


شکل ب



شکل الف

شکل ۵- میزان رنگبری متیلن بلو نمونه‌های  $\text{Ce-TiO}_2$  با درصدهای مختلف (الف:  $\text{pH}=7$ , ب:  $\text{pH}=4$ )



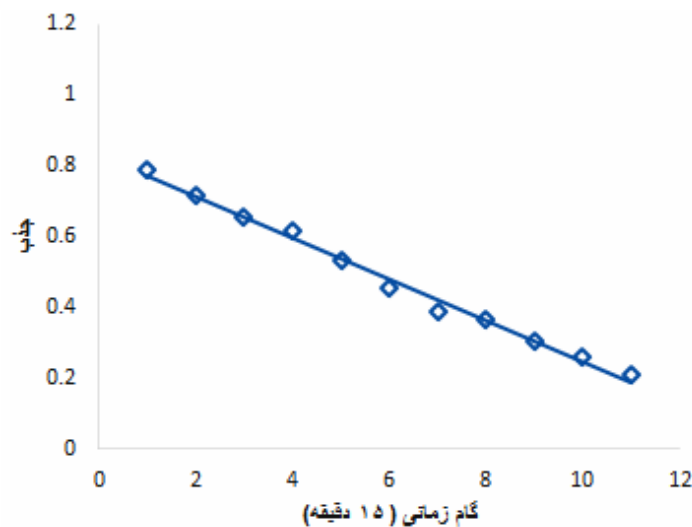
جدول ۱- درصد رنگ‌بری نانوکاتالیست‌های Ce-TiO<sub>2</sub> پس از زمان ۷۵ دقیقه با درصدهای مختلف سریم با تغییر pH

نمونه A	TiO <sub>2</sub> خالص	ناخالصی ۱٪	ناخالصی ۳٪	ناخالصی ۵٪	ناخالصی ۱۰٪
pH=۷	۳۸٪	۷۶٪	۴۶٪	۹۷٪	۹۶٪
pH=۴	۴۹٪	۲۱٪	۵۴٪	۷۷٪	۹۵٪

جذب با استفاده از طیف سنج UV-VIS در طول موج ۴۹۰ نانومتر اندازه گیری شد. در نهایت، میزان رنگ بری ضد یخ برای نمونه ۵٪ برابر ۸۰٪ حاصل شد.

در نهایت مکانیزم فرآیند فتوکاتالیستی نانوذرات Ce-TiO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفت. خاصیت فوتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> با آلاینده یون‌های لاتانیدها با الکترون 4f افزایش می‌یابد، به طوری که یون‌های لاتانید با پایه‌های لوئیس متفاوت شامل اسیدهای ارگانیک، آمین‌ها، آلدئیدها، الکل‌ها و تیول‌ها از طریق برهم‌کنش گروه‌های عاملی با اربیتال f لاتانید تشکیل کمپلکس می‌دهند. همچنین تاثیر اکسیدهای لاتانید بر روی جدایی الکترون-حفره تحت نور مرئی باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود.

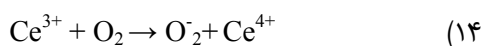
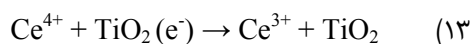
واکنش‌های فتوکاتالیستی زمانی فعال می‌شوند که انرژی کافی برای برانگیخته شدن الکترون‌های لایه ظرفیت و انتقال به لایه هدایت را دریافت کند. تنها در این صورت است که واکنش‌های (۶) تا (۱۰) برای جفت الکترون-حفره انجام می‌شوند. در مولکول‌های ماده رنگزا و نانوذرات اکسید تیتانیوم، جذب سطحی روی سطح فتوکاتالیست، نقش مهمی را در فرایند رنگ‌بری دارند. در این تحقیق، پاسخ رنگ‌بری نمونه برای پساب کارخانه ی ضد یخ با pH=۷ بررسی شد (شکل ۶). بدین ترتیب که ۱۰۰ میلی لیتر از محلول رقیق شده پساب ضد یخ با ۰/۰۲ گرم از کاتالیست، با ناخالصی بهینه ۵ درصد سریم مخلوط شد و سپس تحت تابش UV در راکتور و بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. نمونه برداری در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه انجام شد و



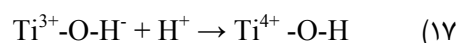
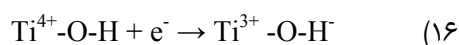
شکل ۶- پاسخ رنگ‌بری نمونه‌های ۵٪ ناخالصی سریم برای پساب کارخانه ضد یخ



یون‌های Ce ذخیره‌ساز و انتقال‌دهنده خوب حامل‌ها به شمار می‌رود. بنابراین الکترون‌های تحریمی به راحتی به  $O_2$  روی سطح  $Ce^{3+}-TiO_2$  منتقل می‌شوند.



از طرف دیگر  $Ti^{3+}$  می‌تواند نوارهای انرژی از نقایص شبکه را تشکیل دهد و نقش به دام‌اندازی حفره را برای انتقال بار داشته باشد. این نقایص  $TiO_2$  می‌تواند از باز ترکیب الکترون - حفره جلوگیری کند. مکانیزم انتقال بار در معادله‌های (۱۶) و (۱۷) آمده است.



#### ۴- نتیجه‌گیری

خواص فتوکاتالیستی و رنگ‌بری نانوذرات اکسید تیتانیم آلائیده شده با اتم‌های سریم ( $Ce-TiO_2$ ) با درصد‌های مختلف با موفقیت بررسی شدند. نتایج جذب نور UV نشان داد که در نمونه کاتالیست بیشترین میزان رنگ‌بری متیلن بلو مربوط به نمونه با ناخالصی ۵٪ سریم و به اندازه ۹۷٪ در محیط خنثی بعد از مدت زمان ۷۵ دقیقه می‌باشد که با افزایش بیشتر ناخالصی تغییری در میزان رنگ‌بری متیلن بلو مشاهده نمی‌شود. همچنین تست رنگ‌بری کاتالیست برای حذف پساب کارخانه ضد یخ نشان داد که میزان رنگ‌بری ضدیخ برای نمونه با ناخالصی ۵٪ سریم برابر ۸۰٪ بدست می‌آید.

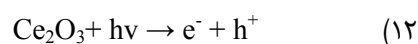
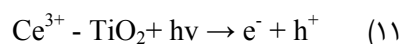
از بین این لاتانیدها Ce دارای مزیت ویژه است:

- (۱) تشکیل عامل اکسید - احیا  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  با تغییر  $CeO_2$  و  $Ce_2O_3$  تحت واکنش اکسید - احیا
- (۲) تشکیل آسان جای‌خالی‌های اکسیژن<sup>۱</sup>
- (۳) تشکیل ساختارهای الکترونی متفاوت  $(4f^0 5d^0)Ce^{4+}$ ،  $(4f^1, 5d^0) Ce^{3+}$  که منجر به خواص اپتیکی متفاوتی می‌شود.

همچنین جفت الکترون - حفره از  $Ce^{3+} - TiO_2$  و  $Ce_2O_3$  تولید شوند. پس می‌توان گفت که:

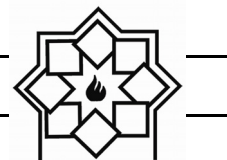
- (۴) الکترون می‌تواند از تراز ظرفیت  $Ce^{3+}-TiO_2$  به تراز  $Ce(4f)$  برانگیخته شود.

یک الکترون می‌تواند از حالت پایه  $Ce_2O_3$  به تراز  $Ce(4f)$  برانگیخته شود. بنابراین جذب انتقال قرمز از طریق دو معادله (۱۱ و ۱۲) زیر به وجود می‌آید. ترازهای  $Ce(4f)$  نقش بسیار اساسی در تولید جفت الکترون - حفره تحت نور مرئی ایفا می‌کنند.



یون‌های لاتانید نقش مهمی در به دام انداختن الکترون‌های رسانش  $TiO_2$  دارند. یون‌های لاتانید نقش اسید لوئیس در به دام انداختن الکترون‌های رسانش دارند. الکترون‌های به دام افتاده در سایت‌های  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  به اطراف اکسیژن‌های جذب شده منتقل می‌شوند (معادله‌های ۱۳ و ۱۴). با تشکیل گروه OH الکترون‌هایی که از طریق فرایند نوردهی تولید شده‌اند، منتقل می‌شوند (معادله ۱۵).

<sup>۱</sup> Oxygen vacancy

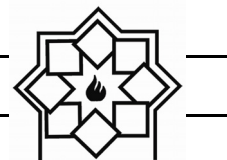


## مراجع

- photocatalytic process”, Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering, vol. 8, pp. 35-40, 2011.
- [9] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, “TiO<sub>2</sub>-assisted photo-catalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A Review”, Applied Catalyst B: Environmental, vol. 49, pp. 1-14, 2004.
- [10] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems”, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, vol. 9, pp. 1-12, 2008.
- [11] J. Jeni and S. Kanmani, “Solar nano photocatalytic decolorization of reactive dyes using titanium dioxide”, Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering, vol. 8, pp. 15-24, 2011.
- [12] N. Mahmoodi, M. Arami, N. Limaee and K. Gharanjig, “Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nano photocatalysis using immobilized nano particles of titanium dioxide”, Colloid Surface A: Physicochemical Engineering Aspects, vol. 29, pp. 125-131, 2006.
- [13] M. Saravanan, N. Pabmanavhan and M. Sivarjan, “Kinetics of heterogeneous photo-catalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor”, Journal of Colloid Interface Science, vol. 295, pp. 159-164, 2006.
- [14] Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, Nature, vol. 238, pp. 37, 1972.
- [15] M. Ramazani, M. Farahmandjou and T.P. Firoozabadi, “Fabrication and Characterization of Rutile TiO<sub>2</sub> Nanocrystals by Water Soluble Precursor”, Physical Chemistry Research, vol. 3, pp. 293-298, 2015.
- [1] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, I.M. Nigam, R. Marchant and W.F. Smyth, “Microbial decolorization and degradation of textile dyes”, Applied Microbiology and Biotechnology, vol. 56, pp. 81-87, 2001.
- [2] I. M. Banat, P. Nigam, D. Singh and R. Marchant, “Microbial decolorization of textile dye-containing effluents: A review”, Bioresource Technology, vol. 58, pp. 217-227, 1996.
- [3] C. I. Pearce, J. R. Lloyd and J. T. Guthrie, “The removal of color from textile wastewater using whole bacterial cells: A review”, Dyes and Pigments, vol. 58, pp. 179-196, 2003.
- [4] S. Akhtar, A. A. Khan and Q. Husain, “Potential of immobilized bitter melon (Momordica charantia) peroxidases in the decolorization and removal of textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent”, Chemosphere, vol. 60, pp. 291-301, 2005.
- [5] N. Azbar, T. Yonar and K. Kestioglu, “Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent”, Chemosphere, vol. 55, pp. 35-43, 2004.
- [6] U. Altinbas, S. Domeci and A. Baristiran, “Treatability study of wastewater from textile industry”, Environmental Technology, vol. 16, pp. 389-394, 1995.
- [7] H. Movahedian Attar and R. Rezaee, “Investigating the efficiency of advanced photochemical oxidation (APO) technology in degradation of direct azo dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process”, Journal of Water and Wastewater, vol. 59, pp. 75-83, 2006.
- [8] M. H. Ehrampoosh, G. R. Moussavi, M. T. Ghaneian, S. Rahimi and M. Ahmadian, “Removal of Methylene blue dye from textile simulated sample using tubular reactor and TiO<sub>2</sub>/UV-C



- from H<sub>2</sub>O Photochemical & Photobiological Sciences”, vol. 4, pp. 857–861, 2005.
- [24] X. Zhang and L. Lei, “Preparation of Photocatalytic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- TiO<sub>2</sub> Coatings in One Step by Metal Organic Chemical Vapor Deposition”, Applied Surface Science, vol. 254, pp. 2406–2412, 2008.
- [25] L. Shi, C. Li, H. Gu and D. Fang, “Morphology and Properties of Ultrafine SnO<sub>2</sub>- TiO<sub>2</sub> Coupled Semiconductor Particles”, Materials Chemistry and Physics, vol. 62, pp. 62–67, 2000.
- [26] J. He, Q. Z. Cai, Q. Luo, D. Q. Zhang, T. T. Tang and Y.F. Jiang, “Photocatalytic Removal of Methyl Orange in An Aqueous Solution by a WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite Film Korean Journal of Chemical Engineering”, vol. 27, pp. 435–438, 2010.
- [27] Y. Zhao, C. Li, X. Liu, F. Gu, H.L. Du and L. Shi, “Zn doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with High Photocatalytic Activity Synthesized by Hydrogen-Oxygen Diffusion Flame”, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 79, pp. 208–215, 2008.
- [28] E. A. Kozlova, T. P. Korobkina, A. V. Vorontsov and V.N. Parmon, “Enhancement of the O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub> Photoproduction Rate in a Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>-TiO<sub>2</sub> System by the TiO<sub>2</sub> Surface and Structure Modification”, Applied Catalysis A: General, vol. 367, pp. 130–137, 2009.
- [29] S. Watanabe, X. Ma and C. Song, “Selective Sulfur Removal from Liquid Hydrocarbon Over Regenerable CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Adsorbent for Fuel Cell Application”, American Chemical Society: Division of Fuel Chemistry, vol. 49, pp. 511–513, 2004.
- [30] Jafari, S. Khademi and M. Farahmandjou, “Nano-crystalline Ce-doped TiO<sub>2</sub> Powders: Sol-gel Synthesis and Optoelectronic Properties”, Material Research Express, vol. 5, pp. 095008, 2018.
- [16] M. Ramazani, M. Farahmandjou and T.P. Firoozabadi, “Effect of Nitric acid on Particle Morphology of the Nano-TiO<sub>2</sub>”, International journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 11, pp. 115-122, 2015.
- [17] M. Farahmandjou, “Self-Cleaning Measurement of Nano-Sized Photoactive TiO<sub>2</sub>”, Journal of Computer & Robotics, vol. 5, pp. 15-19, 2014.
- [18] R. Knizikevicius, “Simulation of Reactive Sputter Deposition of TiO<sub>2</sub> Films”, Materials Science (Medziagotyra), vol. 16, pp. 202–204, 2010.
- [19] S. Watanabe, X. Ma and C. Song, “Selective Sulfur Removal from Liquid Hydrocarbon Over Regenerable CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Adsorbent for Fuel Cell Application”, American Chemical Society: Division of Fuel Chemistry, vol. 49, pp. 511–513, 2004.
- [20] S. Deng, Z. Lia, J. Huang and G. Yua, “Preparation, Characterization and Application of a Ce–Ti Oxide Adsorbent for Enhanced Removal of Arsenate from Water”, Journal of Hazardous Materials, vol. 179, pp. 1014–1021, 2010.
- [21] M. B. Radoicic, I. A. Jankovic, V. N. Despotovic, D.V. Sojic, T.D. Savic, Z.V. Saponjic, B.F. Abramovic and M.I. Comor, “The role of surface defect sites of titania nanoparticles in the photocatalysis: Aging and modification”, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 138, pp. 122–127, 2013.
- [22] Hamdi, A.M. Ferraria, A.M. Botelho do Rego, D.P. Ferreira, D.S. Conceic, L.F.V. Ferreira and S. Bouattour, “Bi-Y doped and co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Characterization and photocatalytic activity under visible light irradiation”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 380, pp. 34–42, 2013.
- [23] J. Bandara, C. P. K. Udawatta and C. S. K. Rajapakse, “Highly Stable CuO Incorporated TiO<sub>2</sub> Catalyst for Photocatalytic Hydrogen Production



- [31] Jafari, S. Khademi, M. Farahmandjou, A. Darudi and R. Rasuli, "Structural and Optical Properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -Doped  $\text{TiO}_2$  Nanocrystals Prepared by Sol-Gel Precursors", *Journal of Electronic Materials*, vol. 47, pp. 6901-6908, 2018.

## تأثیر pH بر روی مورفولوژی و پلاریزاسیون مقاومتی پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حسین خداویردی لو، هادی ابراهیمی فر\*

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

\* H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

### چکیده:

پوشش‌های کامپوزیتی با زمینه نیکل توانایی بالایی در بهبود خواص سطح مانند افزایش مقاومت به خوردگی و سایش دارند. در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> بر روی زیرلایه‌ی فولادی AISI 316L بوسیله آبرکاری با روش جریان مسقیم نشست داده شد و تأثیر pHهای مختلف ۳، ۳/۵، ۴ و ۴/۵ بر مورفولوژی پوشش و مقاومت به خوردگی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی مورفولوژی پوشش از میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) استفاده شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول آبی ۳/۵٪ NaCl استفاده شد. نتایج SEM و آنالیز EDX نشان داد که پوشش ایجاد شده در pH=4 بیشترین پیوستگی و یکنواختی را داشته و بالاترین مقدار نشست ذرات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم مربوط به این pH است. همچنین نتایج پلاریزاسیون نشان داد که بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به رسوب ایجاد شده در pH=4 است. در pHهای کمتر و بیشتر از ۴ پوشش پیوسته نبود و در برخی از قسمت‌ها ترک و حفره مشاهده شد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ خرداد ۱۳۹۸  
پذیرش: ۱۲ شهریور ۱۳۹۸

### کلید واژه:

فولاد ضد زنگ AISI 316L  
پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO<sub>2</sub>-  
ZrO<sub>2</sub>, pH، میکروساختار،  
پلاریزاسیون

### ۱- مقدمه

یکی از مهمترین قسمت‌های هر قطعه سطح آن است. نکته قابل توجه این است که اغلب قطعات در اثر عیوب سطحی دچار تخریب و شکست می‌شوند [۱]. در عمل با انجام فرایندهایی بر روی فلز و یا محیط و یا هر دو می‌توان خوردگی را کنترل کرد. مهمترین و خاص ترین روش برای کاهش سرعت خوردگی استفاده از پوشش‌های سطحی بر روی قطعات است که تغییری در خواص مکانیکی ایجاد نکرده ولی مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد [۲].

روش‌های متنوعی جهت تهیه پوشش به کار می‌روند که آبرکاری الکتریکی، ترمال اسپری، PVD، CVD، الکترولس، الکتروفورتیک، سل-ژل، پلاسما و ... از جمله آنهاست. تکنیک رسوبدهی الکتریکی یکی از روش‌های صنعتی است که علاوه بر یکنواخت بودن، پوشش حاصل از آن ارزان بوده و قابلیت تکرار پذیری داشته و مانع از اسراف و اتلاف مواد می‌شود [۳]. میزان و توزیع ذرات در حین فرایند آبرکاری به پارامترهای مختلفی از جمله ترکیب حمام، دما، دانسیته جریان، زمان، pH و افزودنی‌ها بستگی دارد [۴-۶].





نیکل-فسفر و بهبود رفتار تریبولوژیکی پوشش کامپوزیتی را نشان می‌دهد. همچنین هم‌رسوبی ذرات زیرکونیا مطابق با گزارش سانگ و همکارانش [۱۳] موجب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش نیکل-فسفر و مطابق با گزارش‌های ستانکویز و همکارانش [۱۴] موجب کاهش مقاومت به خوردگی پوشش نیکل-فسفر شده است. یکی از پارامترهای تأثیر گذار بر مورفولوژی پوشش، pH حمام آبکاری است. در پژوهشی یانگ و همکارانش به بررسی تأثیر pH (۴/۵-۳/۵) بر مورفولوژی و سختی آبکاری الکتریکی پوشش‌های کبالت-فسفر پرداختند. آن‌ها دریافتند که با افزایش pH مورفولوژی پوشش‌های نانوکریستال از حالت کروی به حالت سوزنی و از حالت روشن به نسبتاً تاریک تغییر پیدا کرد. تفاوت در جهت‌گیری دانه‌های پوشش با تغییر pH می‌تواند علت این تغییر باشد [۱۵]. در تحقیقی دیگر پوشش کامپوزیتی نیکل-زیرکونیا به روش آبکاری الکتریکی بر روی فولاد زنگ‌نزن ایجاد شد و تأثیر افزایش pH (۴/۵-۳) بر ساختار و مورفولوژی پوشش نیکل بررسی شد [۱۶]. نتایج حاکی از آن بود که علی‌رغم عدم تغییر ساختار پوشش نیکل، مورفولوژی تغییر کرد. تیان و همکارانش [۱۷] اثر pH (۵/۵-۲) را روی پوشش Ni-Co مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحقیق آنها نشان داد با افزایش مقدار pH سطح پوشش یکنواخت تر می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود افزودن ذرات سرامیکی تیتانیا و زیرکونیا به پوشش‌های نیکل-فسفر خواص خوردگی این پوشش‌ها را بهبود بخشد. با توجه به مطالعات صورت گرفته و بررسی‌های انجام شده، تاکنون پوشش Ni-P-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> تولید نشده است. انتظار می‌رود حضور اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم، مقاومت به خوردگی پوشش‌های Ni-P را بهبود بخشد.

استفاده از ذرات اکسیدی در کنار پوشش‌های زمینه فلزی و تولید پوشش‌های کامپوزیتی خواص پوشش‌های مذکور را افزایش می‌دهد. یکی از انواع پوشش‌های پر کاربرد در صنعت، پوشش‌های نیکل-فسفر هستند. ذرات سرامیکی که با نیکل و فسفر بالا مورد آبکاری قرار می‌گیرند روشی مناسب برای تهیه پوششی با خواص مکانیکی و خوردگی بهتر می‌باشد. حمدی و همکارانش [۷] در مورد تأثیر میزان اکسید آلومینیوم موجود در حمام نیکل-فسفر در بازه ۱۰۰-۲۵ g/L تحقیق کردند و نشان دادند که بیشترین میزان بهبود خوردگی زمانیست که میزان آلومینای موجود در محلول ۷۵ g/L باشد. در پژوهشی دیگر تأثیر اندازه ذرات Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر روی پوشش دهی نیکل فسفر بررسی شد و نتیجه شد که بیشترین ترکیب پذیری در حالت میانی بین میکرو و نانو است. مقایسه بین ذرات به اندازه‌های ۵۰ نانو متر و ۰/۳ میکرو متر و ۱ میکرو متر انجام شده است [۸] و [۹]. در تحقیقی دیگر از ذرات SiC در پوشش دهی نیکل-فسفر همراه با PTFE با تکنیک الکتروفورز استفاده شد و نشان داده شد که حضور هر دو ذره بصورت همزمان در پوشش موجب افزایش و بهبود زیاد خواص سایشی نسبت به حالت‌هایی که هر کدام از ذرات بصورت جداگانه در پوشش حضور دارند شده است [۱۰ و ۱۱].

اخیراً زیرکونیا نیز به عنوان یک ماده‌ی سرامیکی دارای مقاومت شیمیایی، سختی، استحکام و چقرمگی بالا مورد توجه محققین قرار گرفته است. مطالعه‌ای که توسط سانگ و همکارانش [۱۲] در مورد رفتار تریبولوژیکی پوشش نیکل-فسفر-زیرکونیا انجام گرفت کاهش اتلاف جرم پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر-زیرکونیا نسبت به پوشش



[۱۸-۲۱]. سپس به مدت یک دقیقه در محلول اسید هیدروکلریک گذاشته شدند. اسید هیدروکلریک طبق استاندارد نقاط باقیمانده غیر فعال احتمالی موجود روی سطح را از بین خواهد برد [۱۸]. به منظور جلوگیری از اکسید شدن سطح زیرلایه بلافاصله در محلول آبکاری قرار داده شد. ترکیب شیمیایی و شرایط آزمایش در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و شرایط آزمایش

240 g/L	سولفات نیکل (NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O)
35 g/L	کلرید نیکل (NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)
30 g/L	بوریک اسید (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )
2.5 g/L	سدیم فسفینات (NaPO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O)
20 g/L	اکسید زیرکونیوم (ZrO <sub>2</sub> )
30 g/L	اکسید تیتانیوم (TiO <sub>2</sub> )
1 g/L	ساخارین
0.2 g/L	سورفکتانت (SDS)
60-65 °C	دما
200rpm	سرعت هم زدن
3,3.5,4,4.5	pH
40 mA/cm <sup>2</sup>	چگالی جریان

تمامی ترکیبات داده شده با یکدیگر به یک بشر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر اضافه شدند و با افزودن آب مقطر دوبار تقطیر حجم حمام به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. برای ایجاد حمام یکنواخت قبل از اضافه کردن ذرات سرامیکی، حمام به مدت ۲۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس به ترتیب اکسید تیتانیوم با اندازه ذره متوسط ۲ میکرومتر و

در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> با استفاده از تکنیک رسوب دهی الکتریکی به روش جریان مستقیم در مقادیر متفاوت pH روی فولاد زنگ نزن آستینیتی AISI 316L رسوب داده شد و تاثیر مقادیر متفاوت pH بر روی مورفولوژی، مقدار نشست اکسید تیتانیوم/اکسید زیرکونیوم و رفتار خوردگی آن مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن AISI 316L استفاده شد. از این فولاد قطعاتی با ابعاد ۱۰×۱۰×۲ میلی متر مکعب به عنوان زیرلایه کاتدی تهیه شد. از ورق نیکلی با خلوص ۹۹/۹٪ با ابعاد ۲۰×۲۰×۳ میلی متر مکعب به عنوان آنود استفاده شد. عملیات آماده سازی نمونه‌ها قبل از آبکاری به این صورت بود که در ابتدا نمونه‌های فولادی با سنباده‌های ۲۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش شدند و عملیات چربی گیری با استفاده از استون به مدت ۳ دقیقه در دستگاه التراسونیک و بر اساس استاندارد ASTM B254R انجام شد. نمونه‌ها پس از خروج با آب مقطر شسته شدند و در مرحله آخر به منظور فعال سازی سطح در محلول اسید فسفریک ۸۵٪ با جریان ۵۰۰ mA/cm<sup>2</sup> و به مدت ۳ دقیقه الکتروپولیش شدند. برای زدودن لایه اکسید کروم و ایجاد نقاط فعال از دانسیته جریان ۵۰۰ mA/cm<sup>2</sup> استفاده شد [۱۸]. برای آماده سازی، نمونه‌ها به صورت اندی الکتروپولیش شدند. آماده سازی سطح فولاد زنگ نزن و ساخت نمونه‌ها بر اساس سایر تحقیقات انجام شده در این زمینه و بر اساس استاندارد ASTM B254R انجام شد



آن سنجیده شد، و یک میله پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی استفاده گردید. منحنی‌های پلاریزاسیون نسبت به OCP و با سرعت  $1 \text{ mV} \cdot \text{Sec}^{-1}$  رسم شدند و برای تحلیل آزمون‌ها از نرم افزارهای NOVA 1.11 استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش

پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> از الکتروولت‌هایی با غلظت  $20 \text{ g/L}$  زیرکونیا و  $30 \text{ g/L}$  تیتانیا و دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  و  $\text{pH}=3,3.5,4,4.5$  و محدوده دمایی  $65-60^\circ\text{C}$  بر روی زیرلایه فولادی آبکاری الکتریکی شدند. شکل ۱ مورفولوژی سطح پوشش داده شده در pH‌های مختلف را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۱-الف سطح پوشش نمونه S1 دارای ترک بوده و جدایش و ناپیوستگی در پوشش مشاهده می‌شود. در مقادیر پایین pH، آزاد شدن گاز هیدروژن به شدت روی نشست رسوب تاثیر گذاشته و موجب ایجاد ناپیوستگی‌هایی بر روی سطح پوشش می‌شود [۲۱]. ساختار پوشش کامپوزیتی نمونه S2 در شکل ۱-ب نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است پوشش بهم پیوسته بوده اما در برخی از قسمت‌ها حفره‌هایی دیده می‌شود. همچنین نشست ذرات بصورت غیر یکنواخت است. حضور حفره‌ها و ترک‌ها می‌تواند ناشی از تشکیل ترکیبات نامناسب در این pH بر روی سطح باشد. تشکیل چنین ترکیباتی بر روی سطح مکان‌های مناسب برای جوانه زنی را حذف کرده و منجر به ایجاد ترک یا حفره بر روی سطح خواهد شد. این

سپس اکسید زیرکونیوم با اندازه ذره متوسط ۵ میکرومتر به محلول اضافه شدند. برای توزیع یکنواخت ذرات سرامیکی و جلوگیری از آگلومره شدن محلول به مدت ۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی و سپس به مدت ۱۰ دقیقه توسط دستگاه آلتراسونیک مغناطیسی هم زده شد. زمان آبکاری برای تمام نمونه‌ها ۱۶ دقیقه و حجم حمام ۱۰۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. فرآیند آبکاری در pHهای ۳، ۳/۵، ۴ و ۴/۵ انجام گردید. انتخاب این محدوده pH بر اساس سایر تحقیقات گذشته انجام شد [۱۵-۱۷]. برای تنظیم pH حمام از اسید سولفوریک و هیدروکسید آمونیوم استفاده شد. بعد از انجام پوشش‌دهی الکترودهی کاری با آب دو بار تقطیر شسته شدند و سپس در هوا خشک شدند. نمونه‌های پوشش داده شده در حمام‌های با pHهای ۳، ۳/۵، ۴ و ۴/۵ به ترتیب به صورت S1، S2، S3 و S4 نامگذاری شدند.

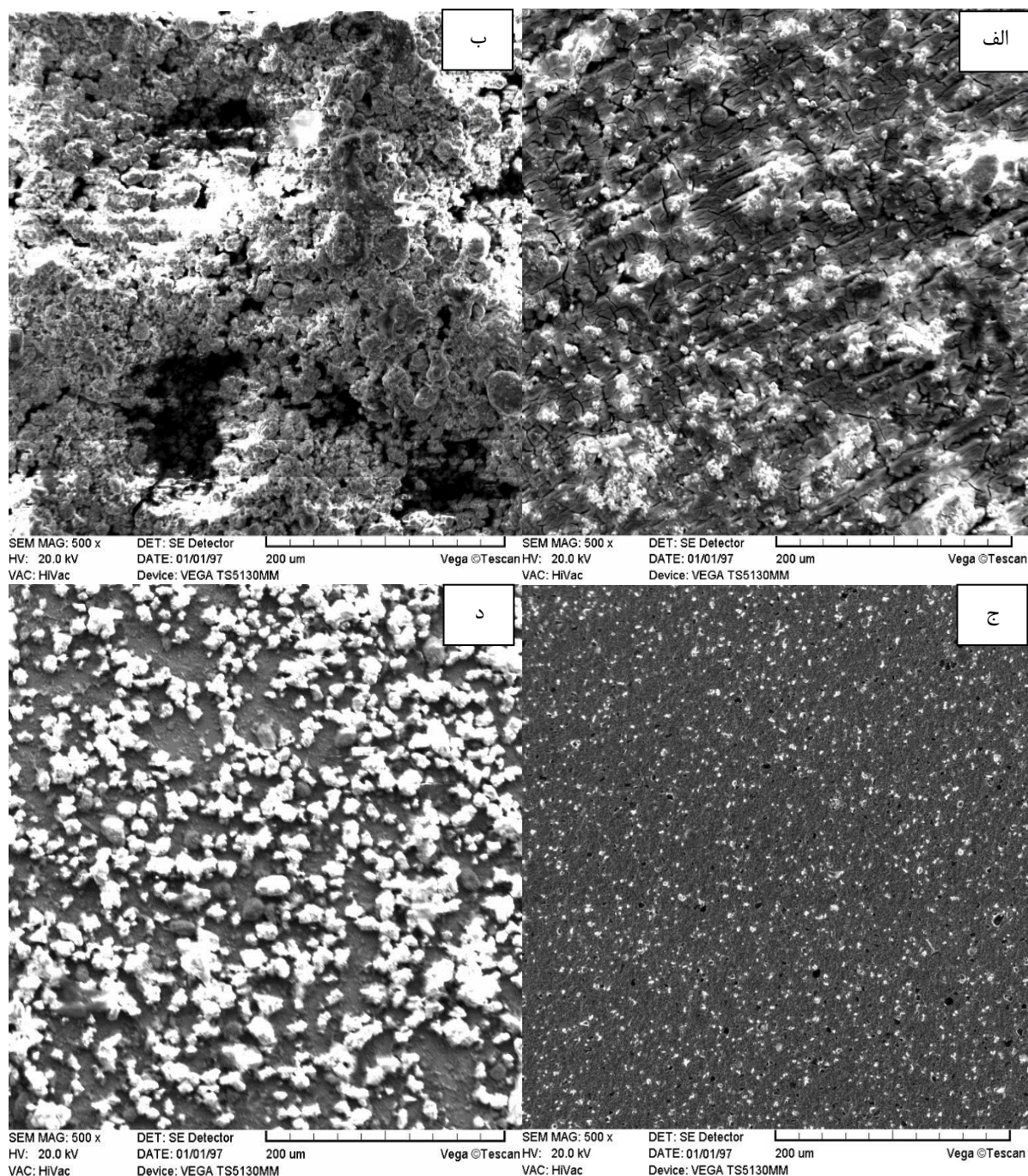
بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های پوشش داده شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Cam Scan MV 2300) همراه با میکرو آنالیز (EDX) انجام شد. برای بررسی رفتار خوردگی از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات AutoLab مدل 302N استفاده شد. برای انجام آزمون طبق دستورالعمل استاندارد ASTM G3 عمل شد و پس از یک ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول NaCl ۳/۵٪ جهت رسیدن به حالت پایدار، رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها ثبت شد. به منظور انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی از یک پیل سه الکتروودی رایج شامل یک الکتروودکاری (نمونه پوشش داده شده یا بدون پوشش)، یک الکتروود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروود مرجع که همه پتانسیل‌های اندازه‌گیری شده در این تحقیق نسبت به





پوشش ایجاد شده در تحقیق آن‌ها در pH پایین حاوی چندین حفره و ترک بود. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد تصاعد گاز هیدروژن به شدت روی رسوب تأثیر می‌گذارد.

موضوع در سایر پژوهش‌ها نیز مشاهده شد. نتایج تحقیق تیان و همکارانش [۱۷] نشان داد در مقادیر پایین pH (۲/۰ و ۳/۱) هیدروژن اتمی و هیدریدها در پوشش‌ها وجود دارند.

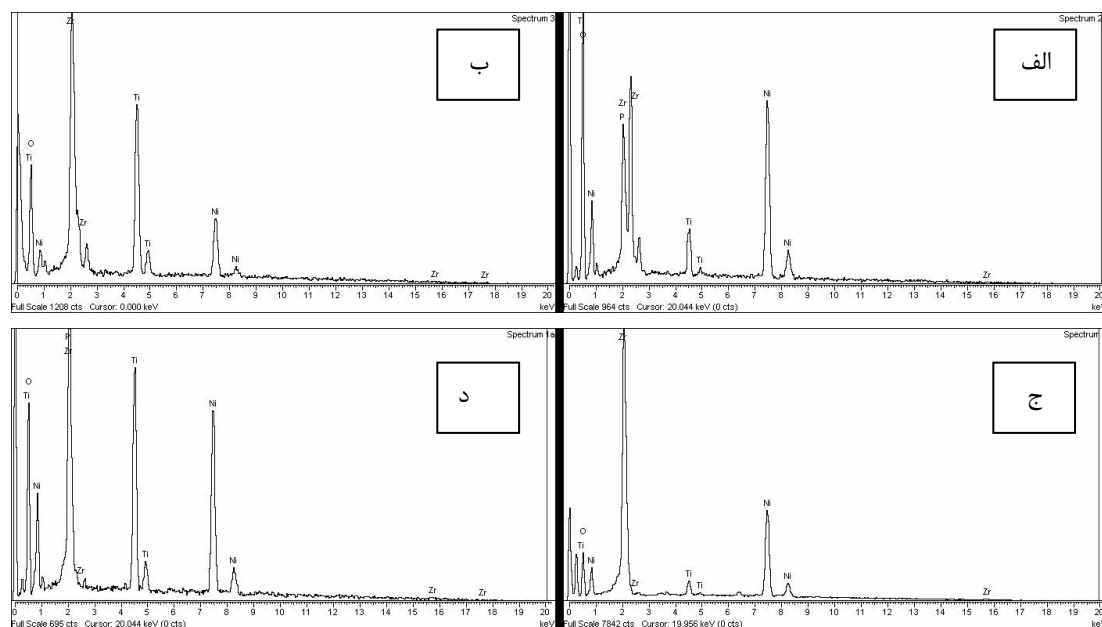


شکل ۱- تصویر SEM از پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  در pH=3 (الف)، pH=3.5 (ب)، pH=4 (ج) و pH=4.5 (د)



زمان کافی برای آزادسازی تنش داخلی و ترک خوردگی که ممکن است در پوشش‌ها رخ دهد، وجود نداشته باشد. شکل ۱-د نمونه S4 را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱-د پوشش تولید شده غیریکنواخت بوده و تمایل ذرات برای آگلومراسیون بیشتر بوده است. تمامی ذرات آگلومره شده موجود بر روی سطح ذرات سرامیکی تیتانیا و زیرکونیا نبوده و بخش زیادی از آنها بر اساس رنگ ظاهری و حالت ترک‌دار سطح و آنالیز EDX ترکیبات اکسیدی و هیدروکسیدی حاوی نیکل هستند. آنالیز EDX نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۲ آورده شده است. آنالیز EDX از کل سطح نمونه و در بزرگنمایی 100x انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۱۸۰ ثانیه در بزرگنمایی 100x تحت پرتو الکترونی و آنالیز EDX قرار داشتند و بعد از تثبیت آنالیز، ترکیب شیمیایی یادداشت گردید.

شکل ۱-ج مورفولوژی سطح پوشش نمونه S3 را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در pH=4 اثر هیدریدها و هیدروژن از بین رفته و سطح صاف و پوشش یکنواختی بدست آمده است. همچنین نرخ رسوبدهی بالاتر سبب می‌شود که زمان کافی برای آزادسازی تنش داخلی و ترک خوردگی که ممکن است در پوشش رخ دهد، وجود نداشته است [۲۲]. با افزایش pH نرخ آزاد شدن هیدروژن کاهش یافته و نرخ رسوب دهی افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش pH تشکیل ترکیبات ترد هیدریدی محدود می‌شود [۲۳]. در تحقیقات دیگر نیز با افزایش pH تشکیل ترکیبات هیدریدی محدود شد. تیان و همکارانش در پژوهش خود نشان دادند در مقادیر pH بالاتر (۴/۳ و ۵/۴) اثر هیدروژن و هیدریدها کمتر آشکار می‌شود و حفره‌ها و ترک‌ها تقریباً ناپدید می‌شوند. به طور همزمان، نرخ رسوب دهی با افزایش pH افزایش می‌یابد. نرخ رسوب دهی بالاتر سبب می‌شود که



شکل ۲- آنالیز EDX از پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  در pH=3 (الف)، pH=3.5 (ب)، pH=4 (ج) و pH=4.5 (د)

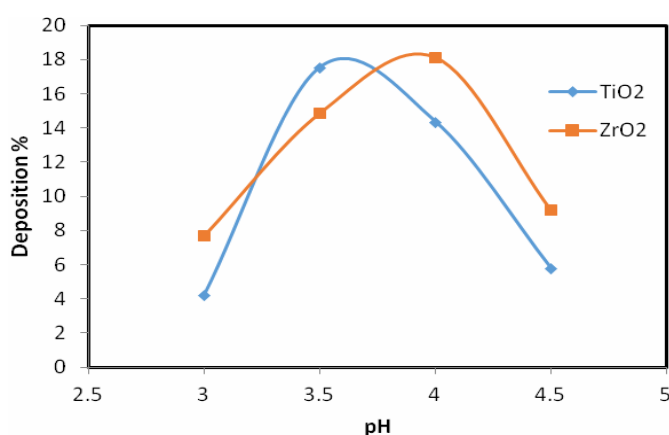


صورت  $Ni(H_2O)_{6-n}(NH_3)_n^{2+}$  می‌باشد [۲۳]. بنابراین در pH های پایین (۳ و ۳/۵)، تشکیل کمپلکس‌های نامناسب برای رسوب نیکل منجر به کاهش بازدهی جریان می‌شود. البته به این نکته بایستی توجه داشت که در pH پایین، یون‌های نیکل به صورت هیدراته وجود دارند [۲۴]. بنابراین در pH های بالاتر از ۴، در حضور هیدروکسیدهای نیکل محلول الکترولیت کدر شده و منجر به کاهش رسوب و کاهش بازدهی جریان می‌شود. دلیل دیگر برای افزایش میزان رسوب در اثر افزایش pH و به دنبال آن کاهش مقدار نشست نیکل و آگلومره شدن ذرات با افزایش بیشتر pH، مربوط به غلظت یون‌های  $H^+$  در الکترولیت است. با افزایش pH، آزاد شدن هیدروژن کاهش می‌یابد و بنابراین بازدهی جریان و نرخ رسوب دهی افزایش می‌یابد. در pH های بالاتر (بیشتر از ۴)، تشکیل هیدروکسیدهای نیکل و محصولات آنها منجر به کاهش مقدار کاتیون‌های آزاد فلزی ( $Ni^{2+}$ ) می‌شود. تشکیل چنین ترکیباتی منجر به کاهش بازدهی جریان و نرخ رسوب دهی شده [۲۲ و ۲۳] که با تصاویر میکروسکوپی نیز مطابقت دارد (شکل ۱).

همانگونه که مشاهده می‌شود در تمامی pH های پیک‌های نیکل، تیتانیوم، زیرکونیوم و اکسیژن مشاهده می‌شود. پیک فسفر فقط در pH های ۳/۵ و ۴ ظاهر شده است. حضور این پیک‌ها نشست نیکل، فسفر، اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم را تایید می‌کند.

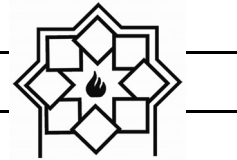
شکل ۳ تغییرات میزان نشست ذرات اکسیدی تیتانیا و زیرکونیا بر اثر تغییر pH را نشان می‌دهد. مقدار نشست زیرکونیا و تیتانیا در پوشش از روی آنالیز EDX و گرفتن نسبت بین مقادیر وزنی Zr و Ti و O تعیین شد. همانطور که مشاهده می‌گردد رسوب ذرات در pH ۳/۵ تا ۴ بیشترین میزان را دارد و بعد از آن با افزایش pH درصد نشست تیتانیا و زیرکونیا در پوشش کاهش می‌یابد. با افزایش pH تا مقدار ۴، مقدار نیکل و فسفر کاهش و سپس افزایش پیدا کرد. دلیل کاهش مقدار فسفر و نیکل، افزایش مقدار ذرات سرامیکی تیتانیا و زیرکونیا در پوشش بود.

در pH های پایین،  $Ni^{2+}$  عمدتاً به صورت  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  وجود دارد و در pH های بالاتر به



شکل ۳- تاثیر pH بر روی میزان نشست ذرات  $TiO_2$  و  $ZrO_2$





می‌باشد. اگر پتانسیل زتا ذرات خیلی منفی و یا مثبت باشد ذرات تمایل به دفع یکدیگر دارند و در مقابل آگلومره شدن مقاومت می‌کنند. اگر پتانسیل زتا ذرات کم باشد و نزدیک به صفر باشد هیچ عاملی مانع نزدیک شدن ذرات به همدیگر یا آگلومره شدن ذرات نمی‌شود. pH مهمترین پارامتری می‌باشد که پتانسیل زتا را تحت تاثیر قرار می‌دهد. با افزایش pH در صورت اضافه کردن قلیایی‌ها سطح ذرات منفی‌تر می‌شود یا اینکه حداقل مقدار بار مثبت آن کمتر می‌شود [۲۷ و ۲۸]. اگر به محیط اسید اضافه شود یونیزاسیون منجر به کاهش یون‌های هیدروکسیل شده که منجر به مثبت‌تر شدن سطح می‌شود. بنابراین ذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  در pH پایین، مثبت‌تر و در pH بالا، منفی‌تر می‌شوند [۲۸ و ۲۹]. اضافه کردن سورفکتانت به حمام سبب مثبت‌تر شدن مقدار زتاپتانسیل محلول الکترولیت شده و در نتیجه سبب افزایش رسوب ذرات می‌شود. همچنین افزایش بیش از حد مقدار سورفکتانت می‌تواند سبب شکنندگی پوشش ایجاد شده بر روی زیرلایه شود. اضافه کردن سورفکتانت باعث بهبود پراکندگی ذرات می‌شود [۲۸]. توزیع ذرات پوشش  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  در حضور SDS یکنواخت‌تر بوده و این موضوع افزایش چسبندگی رسوب به زمینه را نیز در پی خواهد شد (شکل). [۲۹ و ۳۰].

شکل ۴ تصویر SEM از مورفولوژی سطحی و آنالیز EDX از فولاد زنگ نزن AISI 316L پوشش داده شده در حمام با غلظت  $20\text{ g/L}$  زیرکونیا و  $30\text{ g/L}$  تیتانیا با اسیدیته ۴ و دانسیته جریان  $40\text{ mA.cm}^{-2}$  بعد از ۱۶ دقیقه رسوب الکتروشیمیایی در محدوده دمایی  $60\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. تصویر SEM و آنالیز mapping از پوشش بهینه توزیع یکدست و یکنواخت عناصر نیکل، فسفر، تیتانیوم و زیرکونیوم را نشان می‌دهد.

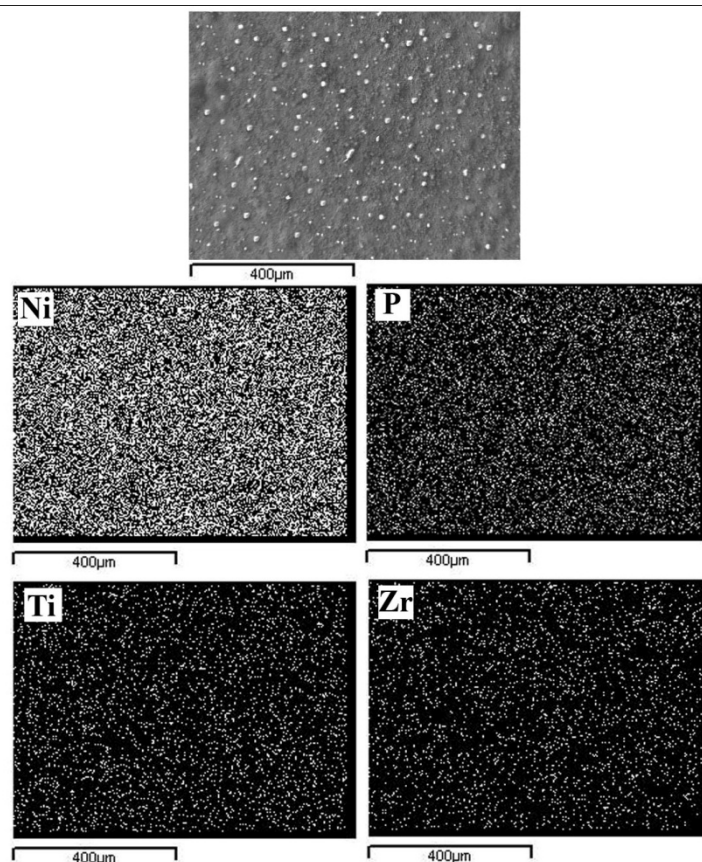
همچنین در pHهای بالاتر ( $\text{pH}=4.5$ ) از آنجایی که مقدار ذراتی که به سطح کاتد می‌رسند بیش از مقدار توانایی جذب کردن سطح می‌باشد آگلومره شدن اتفاق می‌افتد و دوباره محل‌های مناسب جوانه‌زنی کاهش پیدا خواهد کرد. تمایل ذرات کوچک درون حمام به کاهش مقدار انرژی سطحی منجر به آگلومره شدن ذرات می‌شود [۲۵ و ۲۶]. در pH  $4/5$  میزان رسوب نیکل و ترکیبات ناخواسته بیشتر شده ولی رسوب اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم که هدف تحقیق بود کمتر شد. تمامی ذرات آگلومره شده موجود بر روی سطح اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم نبوده و بخش زیادی از آنها ترکیبات اکسیدی و هیدروکسیدی حاوی نیکل هستند. این موضوع در سایر تحقیقات نیز مشاهده شد [۲۲]. عامل دیگری که باعث آگلومره شدن ذرات در  $\text{pH}=4.5$  می‌شود پتانسیل زتا، پتانسیل الکتریکی بین سطح ذره جامد و محیط آبی می‌باشد که بوسیله زتا سائزر مطابق با رابطه هنری محاسبه می‌شود:

$$Z = \frac{3\eta U_E}{2\epsilon f(La)} \quad (1)$$

که  $Z$  پتانسیل زتا،  $\eta$  ویسکوزیته محلول،  $U_E$  جنبش الکترودفورتیک،  $\epsilon$  ثابت دی الکتریک محلول و  $f(Ka)$  تابع هنری می‌باشد [۲۶].

تحقیقات مشابه مقدار پتانسیل زتا برای پوشش‌های نیکل-فسفر را در محدوده pH بین  $3/5$  تا  $4/5$  صفر گزارش کردند [۷-۱۱]. در این پژوهش نیز با توجه به اینکه کمترین مقدار آگلومره شدن در نمونه S4 اتفاق افتاد مقدار پتانسیل زتا در حدود این pH بایستی صفر باشد. مقدار پتانسیل زتا بیانگر برخورد ذرات می‌باشد و معیاری برای پایداری سوسپانسیون





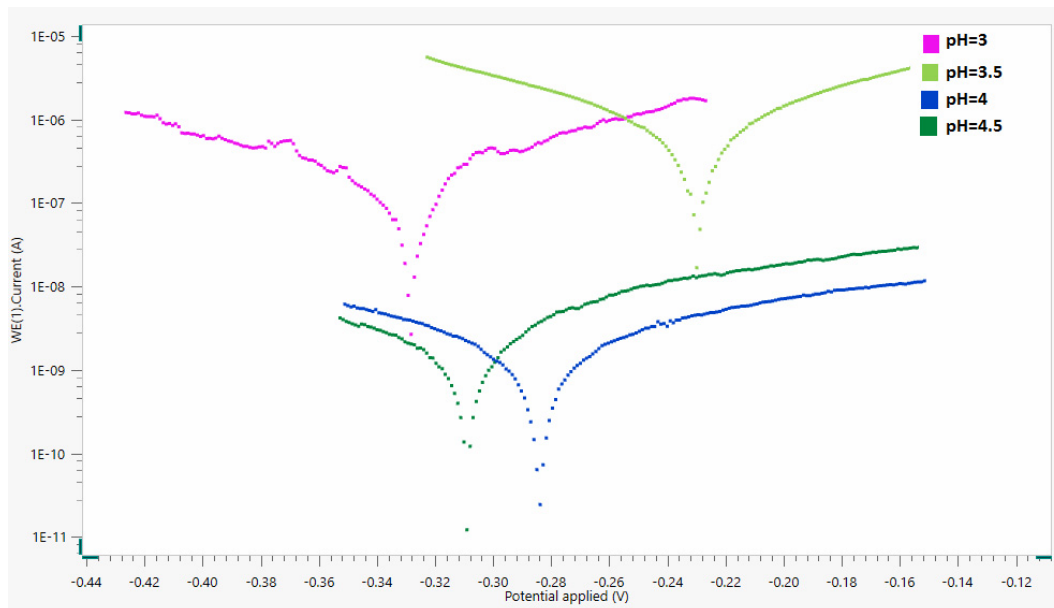
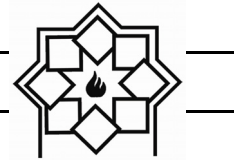
شکل ۴- تصویر SEM و آنالیز mapping از پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

که در این رابطه  $R_p$  مقاومت پلاریزاسیون،  $\beta_a$  و  $\beta_c$  به ترتیب شیب ناحیه کاتدی و آنودی منحنی تافل و  $i_{\text{corr}}$  جریان خوردگی است [۳۱-۳۳].  
با توجه به جدول و داده‌ها می‌توان مشاهده نمود که در pHهای کمتر از ۴ جریان خوردگی بالا است. همچنین در pH بالاتر از ۴ نیز جریان خوردگی به مقدار قابل توجهی بالاتر رفته است که نشان دهنده کیفیت کم پوشش در این pH است.

### ۳-۲- بررسی رفتار خوردگی

شکل ۵ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های پوشش داده شده در pHهای ۳، ۳/۵، ۴ و ۴/۵ را نشان می‌دهد. همچنین جدول ۲ داده‌های حاصله از اکستراپولاسیون تافل، شامل دانسیته جریان خوردگی ( $i_{\text{corr}}$ )، پتانسیل خوردگی ( $E_{\text{corr}}$ )، مقاومت پلاریزاسیون ( $\Omega$ ) و سرعت خوردگی (mm/year) را ارائه می‌نماید.  
برون یابی تافل منحنی‌های پلاریزاسیون با استفاده از نرم‌افزار NOVA 1.11 انجام شد و نتایج در جدول ۳ آورده شده است. از رابطه Stern-Geary (رابطه ۲) برای تعیین مقاومت پلاریزاسیون استفاده شده است.



شکل ۵- منحنی‌های تافل نمونه‌های پوشش‌دار در pHهای مختلف

جدول ۲- اطلاعات بدست آمده از منحنی‌های تافل در pHهای مختلف

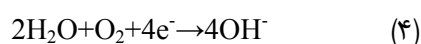
pH	3 (S1)	3.5 (S2)	4 (S3)	4.5 (S4)
I (nA or pA/cm <sup>2</sup> )	38.04 nA	620.54 nA	4530 pA	4.47 nA
E (mV)	-328.34	-229.37	-283.96	-308.74
Rp (kΩ or MΩ.cm <sup>2</sup> )	106.13 kΩ	22.71 kΩ	12.30 MΩ	7.96 MΩ
Rate (mm/year)	0.00044205	0.0072106	0.00000526	0.00005198

تحقیقات نیز مشاهده شد. بالارو و همکاران [۸] پوشش کامپوزیتی Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را در مقادیر متفاوت pH بر روی فولاد ساده کربنی رسوب دادند و مشاهده کردند با افزایش pH امپدانس افزایش و سپس کاهش می‌یابد. آنها علت این امر را رسوب بیشتر آلومینا با افزایش pH گزارش کردند. آنها گزارش کردند در pHهای پایین، یون‌های فلزی آزاد ترجیحاً بر روی سطح زیر لایه پوشیده می‌شوند، زیرا یون‌های فلزی آزاد نیاز به انرژی کمتری برای رسوب دارند، با افزایش pH اهمیت معیار انرژی کم می‌شود و رسوب یون‌های Ni و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> افزایش می‌یابد. بنابراین غلظت

با توجه داده‌های مستخرج از آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را نمونه S3 از خود نشان داد. همانطور که از نتایج مشخص است مقاومت پلاریزاسیون نمونه S3 (۱۲/۳۰ MΩcm<sup>2</sup>) از نمونه S1 (۲۲/۷۱ kΩcm<sup>2</sup>) و نمونه S2 (۷/۹۶ MΩcm<sup>2</sup>) و نمونه S4 (۱۰۶/۱۳ kΩcm<sup>2</sup>) بالاتر است که بیانگر کاهش میزان خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> رسوب کرده در pH=4 است. با افزایش pH تا مقدار ۴ مقدار ذرات سرامیکی رسوب کرده افزایش پیدا کرد و این موضوع منجر به افزایش مقاومت به خوردگی شد. این موضوع در سایر



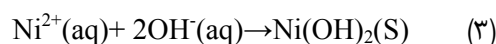
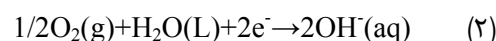
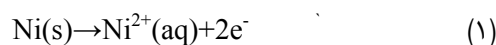
به وجود منافذ و حفرات کمتر در پوشش نسبت داد که دسترسی الکترولیت به سطح فلز را به تاخیر انداخته است. رسیدن الکترولیت به سطح فولاد شروع واکنش‌های الکتروشیمیایی روی سطح را به دنبال خواهد داشت. انجام واکنش زیر (واکنش ۴) در مناطق کاتدی فعال سطح فولاد در حضور اکسیژن و آب باعث تولید یون‌های هیدروکسید می‌شود.



انجام واکنش فوق باعث افزایش مقدار pH می‌شود. با افزایش موضعی pH بر روی مناطق کاتدی، چسبندگی پوشش به زیر لایه در این مناطق کم شده و در نتیجه پوشش از سطح جدا می‌شود. ایجاد محصولات خوردگی در فصل مشترک نیز می‌تواند باعث تسریع جدایش پوشش از سطح فلز شود. پوشش کامپوزیتی اعمال شده روی سطح فلز علاوه بر این که از دسترسی یون‌های خورنده به سطح فلز جلوگیری می‌کند، با نشست اکسیدهای تیتانیوم و زیرکونیوم یک خاصیت ممانعت‌کنندگی ایجاد می‌کند [۲۸]. یکی از اهداف فرایندهای پوشش دهی جلوگیری یا کند کردن سرعت واکنش‌های خوردگی زیرلایه است. در این حالت هرچه میزان ترک‌ها و شکاف‌های پوشش کمتر باشد میزان دسترسی الکترولیت به زیرلایه کاهش یافته و در نتیجه مقاومت خوردگی بهتری حاصل می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد ذرات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم در پوشش در pH=4، دانسیته جریان خوردگی کاهش می‌یابد. حضور ذرات فاز تقویت‌کننده مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر را بهتر می‌کند. در پوشش‌های کامپوزیتی حضور ذرات اکسیدی در ساختار

در پوشش افزایش می‌یابد، در نتیجه جریان خوردگی کم و امپدانس افزایش می‌یابد.

لی و همکارانش [۳۴] گزارش کردند زمانی که پوشش‌های با زمینه نیکل خورده می‌شوند، نیکل بصورت ترجیحی شروع به انحلال می‌کند (واکنش ۱). یکی از واکنش‌های کاتدی که در مورد پوشش‌های نیکل در محیط در تماس با یون‌های کلر اتفاق می‌افتد احیای اکسیژن حل شده است (واکنش ۲). فرآیند احیا منجر به افزایش موضعی pH در سطح پوشش شده و سبب تشکیل هیدروکسید نیکل می‌شود (واکنش ۳):



تشکیل هیدروکسید نیکل مقدمه‌ای برای رشد بیشتر محصولات خوردگی می‌شود که این پدیده وابسته به ترکیبات محلول خورنده است. محصولات خوردگی می‌تواند شامل  $\text{NiCO}_3$ ،  $\text{Ni}_3(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ،  $\text{Ni}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$  و مخلوطی از این‌ها باشد [۲۴]. بدلیل انحلال پذیری بسیار پایین محصولات تولید شده که بر روی سطح فلز رسوب کرده‌اند سطحی پسیو ایجاد شده و باعث می‌شود واکنش‌های خوردگی بسختی انجام گیرد [۳۴ و ۳۵]. حضور هر چه بیشتر اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم در پوشش، سطح موثر و مقدار نیکل را کاهش داده و در نتیجه تشکیل رسوب کرده در pH=4 تشکیل هیدروکسید نیکل و سایر محصولات خوردگی محدود می‌شود.

علاوه بر این مقاومت به خوردگی بهتر نمونه S3 را می‌توان



- پوشش ایجاد شده در pH=4 سطحی یکنواخت، بدون ترک و حفره را از خود نشان داد.
- پوشش ایجاد شده در pH=4 حاوی بیشترین مقدار ذرات سرامیکی اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم بود.
- نتایج آزمون پلاریزاسیون در محلول 3.5% NaCl نشان داد که نمونه پوشش داده شده در pH=4 دارای بیشترین مقاومت خوردگی ( $12/30 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ ) و کمترین دانسیته جریان خوردگی (4530 pA) نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده در pHهای 3، 3/5 و 4/5 است.

## مراجع

- [1] P. Bagheri, M. Farzam, A. B. Mousavi, M. Hosseini, "Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear", Surface and Coatings Technology, Vol. 204, Pp. 3804-3810, 2010.
- [2] قربانی م، ۱۳۸۵، پوشش‌دهی فلزات جلد ۲، ویرایش آخر، موسسه انتشارات علمی، تهران، ایران، ۳۵۵.
- [3] D. Thiemig, A. Bund, "Characterization of electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 202, Pp. 2976-2984, 2008.
- [4] F. A. Abed, "Deposition of Ni-CO/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coating by Electroplating", International Journal of Advanced Research, Vol. 3, Pp. 241-246, 2015.
- [5] Y. Wang, S. L. Tay, S. Wei, C. Xiong,

پوشش از طریق مکانیزم‌هایی همچون: تغییر سطح مؤثر تحت حملات خوردگی، تشکیل میکروسف‌های گالوانیک بین ذره و زمینه، انسداد مسیره‌های خوردگی توسط ذرات اکسیدی و تغییر در ریزساختار پوشش رفتار خوردگی را بهبود می‌دهند [۳۶]. حضور ذرات غیررسانا و نجیب اکسید تیتانیوم در زمینه کامپوزیتی پوشش و پوشیده شدن بخشی از سطح پوشش با این ذرات نجیب، مقداری از سطح که در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد را کاهش می‌دهد و نیز این ذرات در شیارها و شکاف‌های میکرونی فرورفته و آنها را پر می‌کنند. طبیعتاً شانس زیادی برای پر کردن این حفرات دارند. از طرف دیگر نیز با اضافه شدن ذرات تقویت کننده خنثی و نجیب به زمینه کامپوزیتی پوشش مناطق فعال زمینه کاهش می‌یابد که باعث کاهش سطح مؤثر برای احیای کاتدیک می‌شود و این موضوع باعث می‌شود که انحلال آندیک کاهش یافته و مقاومت به خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی بهبود یابد [۳۷].

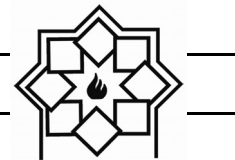
در مورد پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> مشاهده می‌شود که پوشش حاصل از اعمال دانسیته جریان ۴۰ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع و استفاده از غلظت ۳۰ گرم بر لیتر تیتانیا و ۲۰ گرم بر لیتر زیرکونیا در دمای ۶۵-۶۰ درجه سانتیگراد و pH=4 ساختاری با نقص کمتری داشته که نتیجه آن بهبود مقاومت خوردگی زیر لایه فولادی می‌باشد.

## ۴- نتیجه‌گیری

- پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> به روش آبکاری الکتریکی جریان مستقیم در مقادیر متفاوت pH بر روی زیرلایه فولادی AISI 316L ایجاد شد.

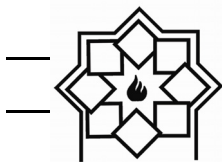


- [10] Y. I. Wu, H. E. Liu, B. Shen, L. Liu, W. Hu "The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite" Tribology International, Vol.39. Pp. 553-559, 2006.
- [11] Y. S. Huang, X. T. Zeng, I. Annergren, F. M. Liu "Development of electroless Ni-P-PTFE-SiC composite coating", Surface and Coatings Technology, Vol. 167, Pp. 207-211, 2003.
- [12] Y. W. Song, D. Y. Shan, R. S. Chen & E.-H. Han, Study on electroless Ni-P-ZrO<sub>2</sub> composite coatings on AZ91D magnesium alloys, Surface Engineering, Vol. 23. Pp. 334-338, 2013.
- [13] Y. W. Song, D. Y. Shan, E. H. Han, "High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys", Electrochimica Acta, Vol. 53, Pp. 2135-2143, 2008.
- [14] Stankiewicz, J. Masalski, B. Szczygieł, , "Impedance spectroscopy studies of electroless Ni-P matrix, Ni-W-P, Ni-P-ZrO<sub>2</sub>, and Ni-W-P-ZrO<sub>2</sub> coatings exposed to 3.5% NaCl solution", Materials Corrosion, Vol. 64, Pp. 908-913, 2013.
- [15] X. Y. Yang, X. Y. Jun, Y. Fang, L. C. Yang, L. J. Shun, "Preparation of Ni-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings by Pulse Electrodeposition", Applied W. Gao, R. A. Shakoor, "Microstructure and properties of sol-enhanced Ni-Co-TiO<sub>2</sub> nano-composite coatings on mild steel", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 694, Pp. 222-228, 2015.
- [6] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, J. Zhang, "Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings", Materials Science and Engineering. A 434(1-2): Pp. 319-325, 2006.
- [7] Hamdy, M. A. Shoeib, H. Hady, O. F. Abdel Salam, "Corrosion behavior of electroless Ni-P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina composite in 3.5% NaCl solution", Surface and Coatings Technology, Vol. 202. Pp.162-171, 2007.
- [8] J. N. Balaraju, Kalavati, K.S. Rajam, "Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating", Surface and Coatings Technology, Vol. 200, Pp. 3933-3941, 2006.
- [9] J. N. Balaraju, Kalavati, K. S. Rajam, "Electroless ternary Ni-W-P alloys containing micron size Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles" Surface and Coatings Technology, Vol. 205, Pp. 575-581, 2010.



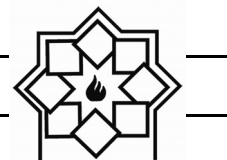
- Vol. 153. Pp.200-212, 2019.
- [21] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Oxidation and Electrical Behavior of a Ferritic Stainless Steel with a Mn–Co-Based Coating for SOFC Interconnect Applications, Oxidation of metals, Vo. 84. Pp.329-344, 2015.
- [22] G. A. Dibari, " Modern Electroplating – Electrodeposition of nickel", University of Windsor, Windsor Ontario, Canada, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc, 79-114.G.A.D. BARI, Modern Electroplating-Electroplating of nickel. Pp. 79-114., 2010.
- [23] E. C. Lee, J. W. C., "A study on the mechanism of formation of electrocodeposited Ni–diamond coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 148, Pp. 234-240. 2001.
- [24] J. Li, D.Wang., C. Dai, X. Hu, "Microstructure characteristics of the nickel matrix in electrodeposited Ni–PSZ gradient coating", Trans. IMF, Vol. 76, Pp. 131-134, 1998.
- [25] Y. Xuetao, W. Yu., S. Dongbai, Y. Hongying, "Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits", Surf. Coat. Technol, Vol. 202, Pp.1895-1903, 2008.
- Mechanics and Materials, Vols. 395-396, Pp. 174-178, 2013.
- [16] R. Arghavanian, N. Parvini Ahmadi (2011)."Electrodeposition of Ni–ZrO<sub>2</sub> composite coatings and evaluation of particle distribution and corrosion resistance, Surface Engineering, Vol. 27. Pp. 649-654, 2011.
- [17] L. Tian, J. Xu, S. Xiao, "The influence of pH and bath composition on the properties of Ni–Co coatings synthesized by electrodeposition", Vacuum, Vol. 86. Pp. 27-33, 2011.
- [18] J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson, X. Liu, DC electrodeposition of Mn–Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application, Journal of Power Sources, Vol. 177. Pp.376-385, 2008,.
- [19] F. Saeedpur, M. Zandrahimi, H. Ebrahimifar, Evaluation of pulse electroplated cobalt/yttrium oxide composite coating on the Crofer 22 APU stainless steel interconnect, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 44. Pp. 3157-3169, 2019,
- [20] F. Saeedpur, M. Zandrahimi, H. Ebrahimifar, Effect of ZrO<sub>2</sub> particles on oxidation and electrical behavior of Co coatings electroplated on ferritic stainless steel interconnect, Corrosion Science,





- behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni nano composite coatings”, *Electrochimica Acta* Vol. 53, Pp. 4557-4563, 2008.
- [33] Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, B. Chen, “Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> composite coating for sintered NdFeB magnet”, *J. Alloys Compd.* Vol. 482, Pp. 339-344, 2009.
- [34] M. j. palimi, m.rostami, m.mahdavian, B Ramazanzade, “A study on the corrosion inhibition properties of silane-modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle on mild steel and its effect on the anticorrosion properties of the polyurethane coating”, *J. Coating Technol. Res.* Vol. 12, Pp. 277-295, 2015.
- [35] T. Borkar and S. P. Harimkar, "Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, Pp. 4124-4134, 2011,.
- [36] Y. Yao, and L. Zhang, "Preparation, mechanical properties and wear resistance of Ni- W/SiC nanocomposite coatings," *Materials Science and Technology*, Vol. 24, Pp. 237-240, 2008.
- [26] The Measurement of zeta potential using an autotitrator: effect of conductivity. Application Note by Malvern Instruments.
- [27] Chen, L., et al., “Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings”, *Materials Science and Engineering*, Vol. 434, Pp. 319-325, 2006.
- [28] D. Thiemig, and A. Bund, “Characterization of electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings”. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, Pp. 2976-2984, 2008.
- [29] S. Seal, S. K. B., and S. K. Roy, “Improvement in the Oxidation Behavior of Austenitic Stainless Steels by Superficially Applied, Cerium Oxide Coatings”. *Oxidation of Metals*, Vol. 41, Pp. 139-178, 1994.
- [30] ACI 222R-01, Protection of Metals in Concrete Against Corrosion, American Concrete Institute, Michigan, USA, 2001, 25.
- [31] A. Jones, “Principles and Prevention of Corrosion”, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ 1996.
- [32] A. C. Ciubotariu, L. Benea, M.L. Varsanyi, V. Dragan, “Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion





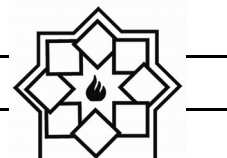
- [37] Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, and H. Wang, "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings," *Materials Letters*, Vol. 61, Pp. 67-70, 2007.

## واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

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

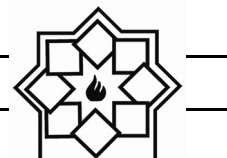
<sup>۱</sup> مترادف



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



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



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

## راهنمای تهیه مقاله

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

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

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

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

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

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

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

(شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

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

۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

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

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

مثال:

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

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

- مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

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

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

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

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

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

## **The Effect of pH on the Morphology and Polarization Resistance of Ni-P-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composite Coating**

Hosein Khodavirdilou<sup>1</sup>, Hadi Ebrahimifar<sup>2</sup>

<sup>1</sup> M.Sc. Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology

<sup>2</sup> Assistant Prof., Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology

\* H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

**Abstract:** Nickel field composite coatings have a high ability to improve surface properties, such as increased corrosion resistance and abrasion resistance. In this study, Ni-P-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite coating on AISI 316L steel substrate was deposited by direct current flow method and the effects of different pH 3, 3.5, 4 and 4.5 on coating morphology and corrosion resistance were investigated. Scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the microstructure. In order to investigate the corrosion behavior of the coatings, a potentiodynamic polarization test was used in 3.5% NaCl solution. The results of SEM and EDX analysis showed that the coating produced at pH=4 had the highest uniformity and the highest amount of titanium oxide and zirconium oxide particles was related to this pH. Also, the polarization results showed that the highest corrosion resistance is related to the precipitation produced in pH=4. At low pH and more than pH=4, the coating was not continuous and in some parts of the coating crack and pit were observed.

**Keywords:** AISI 316L stainless steel, Ni-p-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite coating, pH, Microstructure, Polarization.



## **Improvement of Photocatalytic Properties of Titanium Oxide Nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) Doped with Cerium Atoms and Evaluation of Methylene Blue Dye and Wastewater antifreeze Treatment**

Azam Jafari<sup>1</sup>, Siamak Khademi<sup>1</sup>, Majid Farahmandjou<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, University of Zanjan, Zanjan, Iran

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran

\* majidfarahmandjou@gmail.com

**Abstract:** In this study, the photocatalytic and bleaching properties of pure and doped titanium dioxide nanoparticles with 1%, 3%, 5% and 10% Ce dopant were studied using Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> precursor. The results showed that the highest methylene blue degradation of the sample with 5% cerium impurity was 97% in neutral medium (pH=7) after 75 minutes. The bleaching response to wastewater treatment with 5% cerium impurity was 80% at wavelength of 490 nm.

**Keywords:** Titanium oxide nanoparticles, Cerium impurity, Photocatalytic property, Methylene blue bleaching, Wastewater antifreeze.

## **Translucent Tile Construction and Its Properties**

**Hamid Raza Ahmadi<sup>1\*</sup>, Samira Yazdi<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> **Department of Materials Engineering, college of Technology and Engineering, Saveh Branch, Islamic Azad University, saveh, Iran**

<sup>2</sup> **Graduate Student of Department of Materials Engineering, college of Technology and Engineering, Saveh Branch, Islamic Azad University, saveh, Iran**

\* ahmadi.hamidreza@gmail.com

**Abstract:** Translucent tiles are among the tiles that have recently been featured. Passing part of the light is an important feature of these tiles. The passage of light from within, create a beautiful effect. In particular, it can be combined with LED, in which its beauty will be multiplied. In this research, the effect of using transparent frit and feldspar on porcelain tile composition was studied to obtain semi-transparent properties. Compositions of 10- %50 frits and feldspars were prepared by powder pressing and fired in a rapid roller furnace at 1150°C and 70 minutes. The phase composition and microstructure were investigated by X-ray diffraction (XRD) and electron microscopy (SEM). A light spectrometric test was used to examine the light transmission and the white index of the samples was determined using a spectrophotometer. The flexural strength, density, and water absorption were also measured. The results showed that 50% frit, along with 20% feldspar, have a semi-transparent property and a better white index than other samples.

**Keywords:** Tile, Translucent, light passing, white index

## **The Role of Factors Influencing the Optical Properties of Yttrium Aluminum Garnet Ceramic Body**

Melika Rashadi Nejad<sup>1</sup>, Seyed Abdollah NourBakhsh Rezaei<sup>1\*</sup>, Mostafa Milani<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Nanotechnology Engineering, College of Modern Science and Technology, Isfahan University

<sup>2</sup> Institute of Advanced Materials and New Energy, Iranian Institute of Scientific and Industrial Research,

\* noorbakhsh\_a\_sh@yahoo.com

**Abstract:** Yttrium Aluminum Garnet ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) is a transparent ceramic with a wide range of applications such as high mechanical strength windows, high power laser sources and radiation detectors. The most important challenge in making these ceramics is the problem of low light transmittance, especially in the visible area in the range of 400 to 700 nm, which is greatly affected and reduced by various factors. So far, many efforts have been made to reduce the structural and microstructural defects of components made using this material to bring the optical properties of the material closer to theoretical values. In the present study, YAG transparent ceramics with high optical properties were fabricated by solid state synthesis method using  $Y_2O_3$  and  $Al_2O_3$  nanopowders and then Sintered under vacuum furnace at  $1730^\circ\text{C}$  during 12 hours And the combination of TEOS (tetraethyl orthosilicate) was used as sintering aid. Then bodies were annealed in two steps at  $1200^\circ\text{C}$  for 4 hours and about  $1300^\circ\text{C}$  for 5 hours. SEM, PL, EDX, UV-Vis characterization tests were used for microstructural and optical examination of ceramic bodies. The results showed that the structural and atomic defects as well as the presence of some impurities such as  $Ce^{+3}$  caused the absorption and reduction of light transmittance in the visible wavelength ranges. Studies have shown that the most important factor in reducing optical properties is the defects in structure that cause light scattering.

**Keywords:** Optical Properties, Transparent Ceramics, YAG, Nanoparticles, impurities

## **The Effect of Nano Transition Metals on Microstructure and Phase Evolution of Low Carbon MgO-C Refractories**

Hossein. Rastegar<sup>1\*</sup>, Mohammad Bavand-Vandchali<sup>1</sup>, Ali Nemati<sup>2</sup>, Farhad Golestani-Fard<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

<sup>3</sup> School of Metallurgical and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

\* h.rastegar@srbiau.ac.ir

**Abstract:** In the present study, the effect of Iron Nitrate as catalytic precursor to in situ formation of nano-Fe particles in phenolic resin and microstructural evolution of MgO-C refractories has been investigated. Therefore, various samples according to matrix section formulation of low carbon MgO-C refractories (LCMCR's) with 0 and 6 wt% (Fe/Phenolic resin) were prepared and phase and microstructure changes after coking at temperatures 800-1400°C studied by XRD and FESEM analyses. Based on attained results, iron nitrate transfer to Fe nano particles with 60-80 nm in diameter during firing in reduced atmosphere. In situ formed Fe nano-particles as catalytic agent promotes graphitization behavior of phenolic resins. Increasing temperature led to a more effective graphitization level. In addition, the different nano crystalline carbon shapes such as onion and bamboo like and carbon nanotubes (CNTs) were in situ formed. Phase and microstructure analysis of LCMCR's samples reveal that different ceramic whiskers such as MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> and AlN formed after coking at 1000 °C and the amount of whiskers phases significantly increased at higher coking temperatures. It was also clarified the presence of Fe nano-particles have effective influence on the formation of gases components and promote ceramic phases formation. Microstructural observation showed the graphitic carbons like carbon nano-tubes (CNTs) and ceramic whiskers mainly formed in the bonding phase between the aggregates according to the V-L-S and V-S growth mechanism.  
**Keywords:** Fe nano particles, Catalyst, CNTs, Ceramic whiskers.

## **Effect of Chelating Agent on Hydroxyapatite Morphology under Hydrothermal Process**

**Sahar Hashemi Daryan\*, Jafar Javadpour, Alireza khavandi**

**Department of Metallurgy and Materials Science, Iran University of science and technology  
(IUST), Tehran, Iran**

\* s\_daryan@iust.ac.ir

**Abstract:** Citrate was used as chelating or morphology regulating agent in this study. In the presence of regulating agent a two-dimensional monetite phase evolved into three-dimensional hydroxyapatite microspheres with an average diameter of 4  $\mu\text{m}$ . Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) studies revealed the importance of Ca/citrate ratio in regulating the particle morphology. The results indicate that the surface morphology of microspheres can be engineered from nanosheets to nanorods by regulating agent's concentration. X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy confirmed crystallinity and purity in the synthesized powders. Brunauer-Emmett-Teller (BET) revealed an increase in the specific surface area with adding citrate. Possible mechanisms are proposed to account for the formation of different morphologies based upon thermodynamic theories.

**Keywords:** Hydroxyapatite, Citrate, Hydrothermal, Morphology

## **Fabrication of $Ti_3SiC_2$ -SiC Max Phase Composites via In-Situ and Ex-Situ Synthesis**

**Sheida Haji Amiri, Mahdi Ghassemi Kakroudi\*, Nasser Pourmohammadie Vafa**

**Department of Materials Science and Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran**

\* mg\_kakroudi@tabrizu.ac.ir

**Abstract:** Recently, a series of three-component compounds with the combination of  $M_{n+1}AX_n$  known as Max phases have been considered as a new material. One of the most important features of Max phases, is the self-healing property of them. The main reason for considering Max Phases is a unique collection of unusual properties including their metallic, ceramic, physical, and mechanical properties. One of these Max Phases is  $Ti_3SiC_2$  triple composition. The mechanical properties of this type of max phase can be improved by using various reinforcements such as carbides (like silicon carbide). High hardness, high melting temperature, high mechanical strength and high elasticity modulus are the hallmark properties of silicon carbide. The oxidation resistance of silicon carbide is also high due to the formation of the silica layer.  $Ti_3SiC_2$ -SiC composite can be synthesized in a mixture of Si and TiC with a suitable stoichiometric ratio by hot pressing method. In this research, the main objective of the study is to investigate the mechanical properties of in-situ fabricated  $Ti_3SiC_2$ -SiC composite compare it with ex-situ composite. Therefore,  $Ti_3SiC_2$ -SiC composites were prepared via in-situ and ex-situ routs by hot pressing at a temperature range of 1400- 1600 °C under pressure of 30-40 MPa for 30- 60 min, and its physical and mechanical properties included density, hardness, flexural strength and fracture toughness were evaluated and compared. X-ray diffraction patterns (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used for phase and microstructural analysis, respectively.

**Keywords:** Max Phase, Titanium silicon carbide, Hot press, Mechanical Properties, In-site Synthesis

**Advisory Board:**

***Dr. A. Aghaiee***

Research Materials and Energy

***Dr. S. Baghshahi***

Materials Department, Engineering Faculty, Imam Khomeini International University

***Dr. S. Javadpoor***

Department of Materials Science and Engineering, University of Shiraz

***Dr. M. Rezvani***

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

***Dr. A. Simchi***

Department of Materials Science and Engineering, Sharif university of Technology

***Dr. T. Ebadzadeh***

Research Materials and Energy

***Prof. A. Ataiee***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

***Dr. P. Alizadeh***

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

***Dr. E. Ghasemi***

Institute for Color Science and Technology

***Eng. H. Ghassai***

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

***Dr. R. Naghizadeh***

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

***Dr. M.A. Hadian***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

***Dr. A. Youssefi***

Pare Tavous Research Institute



# Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 8, No. 3, 2019

ISSN: 2322-2352

---

**Published by: Iranian Ceramic Society (ICerS)**

**Editor in Charge:**

***Prof. V. K. Marghussian***

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

**Editor in Chief:**

***Prof. 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. MoztarZadeh***

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

***Prof. B. Eftekhari***

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

***Dr. M. A. Faghihi-Sani***

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

***Dr. A. Nemati***

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

***Dr. M. Solati***

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

***Dr. E. TaheriNassaj***

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

---

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

**P.O.Box: 16845-111**

**Tel.: +9821-77899399**

**Fax.: +9821-77899399**

**E-mail: [Info@ijcse.ir](mailto:Info@ijcse.ir)**

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

**Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228**