



نشریه علمی
(علمی - پژوهشی)

جلد دوم شماره ۱ بهار ۱۳۹۲

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 حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز

دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر

دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر

دکتر احسان طاهری نساج، دانشگاه تربیت مدرس

دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف

دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

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

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

صندوق پستی: تهران، ۱۱۱-۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: jcse@ICerS.org

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

داوران این شماره:

- دکتر سمیه اعلم الهدی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)
- دکتر محمد باوند - دانشگاه آزاد علوم و تحقیقات
- دکتر محمد علی بهره‌ور - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر علی بیت‌اللهی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- مهندس فاطمه سادات ترک‌نیک - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر حسین سرپولکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر منصور سلطانیه - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر اسماعیل صلاحی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر احسان طاهری نساج - دانشگاه تربیت مدرس
- دکتر امیر غفاری - دانشگاه ملایر
- مهندس بشیر فتوحی - دانشگاه آزاد میبد
- دکتر مسعود محبی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)
- دکتر احسان مرزبان‌راد - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر سید مرتضی مسعود پناه - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر سید محمد میرکاظمی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر امیرعباس نوربخش - دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

فهرست مقالات

- ۱ بررسی و مطالعه تاثیر پارامترهای فرآیند بر ترکیب فازی، قابلیت تراکم پذیری و خواص مکانیکی سرمتهای آلومینا- کروم ساخته شده به روش سنتز احتراقی
لی لا فاضلی، مهدی کلانتر، مسعود مشرفی فر
- ۱۷ تولید سرامیک نیمه شفاف از نانو پودر Al_2O_3 به روش تفجوشی بدون فشار
حسن عباسزاده، اصغر رحمانی، زهرا اصغری
- ۲۵ بررسی تأثیر ذرات کاربید بور و زمان آسیاکاری مکانیکی بر ریزساختار و خواص مکانیکی نانو کامپوزیت $Al_2O_3-B_4C$
علیرضا عبدالمهی، علی علیزاده، حمیدرضا بهاروندی
- ۴۵ تأثیر نوع حلال بر سنتز آلومینای مزوپور با استفاده از کوپلیمر سه-بلوکی پلارونیک P123
عادلہ معطی، جعفر جوادیپور، منصور انبیا، علیرضا بدیعی
- ۵۳ بررسی اثر افزودن اکسیدهای مختلف بر مکانیزم اپال شدن و مقاومت شیمیایی شیشه‌های اپال خود به خودی حاوی اکسید روی
مهدی سلیمانزاده، بیژن افتخاری یکتا، واهاک کاسپاری مارقوسیان
- ۶۵ بررسی خصوصیات الکتریکی پیزو سرامیک‌های بدون سرب تیتانات بیسموت سدیم پتاسیم در نزدیکی مرز فازی مورفوتروپیک
اعظم موسوی، محمد علی بهره‌ور، علی‌رضا آقایی
- ۷۷ سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به روش هم‌رسوبی و بررسی تاثیر نسبت غلظت مواد واکنش دهنده بر اندازه و خواص مغناطیسی ذرات
حسین اثنا عشری ایوری، هادی عربی

بررسی و مطالعه تاثیر پارامترهای فرآیند بر ترکیب فازی، قابلیت تراکم پذیری و خواص مکانیکی سرمتهای آلومینا-کروم ساخته شده به روش سنتز احتراقی

لی لا فاضلی، مهدی کلانتر، مسعود مشرفی فر

دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

Mkalantar@yazd.ac.ir

چکیده: سرمتهای به عنوان یک سازه سرامیکی مقاوم در دماهای بالا بواسطه حضور فاز ثانویه فلزی چکش خوار، تردی و شکنندگی آنها به طور قابل توجهی کمتر از سرامیکهای منولیتیک یا کامپوزیتهای سرامیک-سرامیک می باشد. بدین ترتیب می توانند در بسیاری موارد که مقاومت به سایش، مقاومت به خزش و مقاومت ترمومکانیکی بالا نیاز باشد جایگزین آلیاژهای فلزی شوند. در این مطالعه ساخت و خواص سرمتهای بر پایه آلومینا و فاز فلزی کروم به روش سنتز احتراقی در نسبت های مختلف از مواد Al_2O_3 ، Cr_2O_3 و Al زمان های مختلف آسیا کاری و دماهای مختلف عملیات حرارتی مورد بررسی قرار گرفته است. برای انتخاب مناسب پارامترهای ساخت (زمان آسیا کاری، دمای پخت، اتمسفر، ترکیب مواد اولیه) نمونه هایی با نسبت های مختلف از مواد اولیه که در زمان های مختلف آسیا کاری شده بودند مورد آنالیز DTA و TGA قرار گرفتند. همچنین از SEM برای مشاهدات ریز ساختاری، از XRD برای آنالیز فازی، از آزمون خمش سه نقطه ای برای اندازه گیری استحکام و تافنس و از روش ویکرز برای اندازه گیری سختی استفاده گردید. نتایج نشان می دهد که برای زمان های آسیا کاری بالاتر از ۲ ساعت به دلیل فعال سازی پودر دمای شروع واکنش های گرما زا کاهش می یابد. با افزایش نسبت x در مخلوط اولیه $\{ (1-x)Al_2O_3 \cdot xCr_2O_3 \}$ یعنی استفاده کمتر از Al_2O_3 اضافی تا $x=0.5$ دانسیته، استحکام و تا $x=0.7$ تافنس نمونه های زینتر شده افزایش می یابد. اما سختی همواره با افزایش نسبت x کاهش می یابد. در ضمن برای مخلوط با $x=0.5$ با افزایش دمای زینتر تا $1550^\circ C$ تافنس افزایش یافته هرچند به میزان جزئی استحکام از $1500^\circ C$ به $1550^\circ C$ کاهش می یابد. در ضمن مسئله اکسیداسیون فاز کرم خیلی مهم بوده به طوری که فقط در اتمسفر آرگون با خلوص بالا می توان به بالاترین خواص رسید.

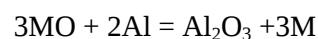
کلید واژه: سرمته، آلومینا، کروم، اکسید کروم، آسیا کاری، زینترینگ، خواص مکانیکی، ریزساختار.

۱- مقدمه

کاربرد سرامیک ها به عنوان یک جزء سازه ای دما پایین یا دما بالا بواسطه تردی و شکنندگی آنها محدود شده است. برای غلبه بر تردی سرامیک ها لازم است فاز ثانویه ای وارد نموده تا به عنوان موانع در برابر رشد ترک عمل نموده و استحکام کششی کامپوزیت را افزایش دهد [۱]. مهمترین مکانیزم افزایش تافنس در سرمتهای سرامیک-فلز پل زدگی ترک بوسیله تغییر فرم پلاستیکی و برش خوردن فاز فلزی چکش خوار بوسیله ترک بوده که بواسطه استهلاک انرژی می تواند سبب مهار شدن رشد ترک شود. البته شرط رخ دادن چنین مکانیزمی بالاتر بودن استحکام پیوند بین فلز و سرامیک از استحکام تسلیم فلز می باشد.

هر اندازه اندازه دانه‌های فاز فلزی ریزتر باشد عدم تطابق حرارتی بین فاز فلزی و سرامیک کمتر بوده و احتمال شکل‌گیری ریز ترک‌ها در فصل مشترک کمتر خواهد بود. اگر فاز ثانویه فلزی به صورت شبکه پیوسته‌ای از ذرات باشد به دلیل ارائه تافنس و رسانایی بالاتر برای سرمت قابلیت کاربردی آن در دماهای بالا افزایش یافته اما در هر صورت در جه عایقی سرمت کاهش می‌یابد. در سرمت فاز سرامیکی با ضریب انبساط حرارتی کم به عنوان فاز غالب نقش مقاومت حرارتی و سایشی را داشته و فاز فلزی نقش بهبود رسانایی حرارتی و الکتریکی و خواص مکانیکی چون مقاومت به ضربه و تافنس را دارد. آلومینا به دلیل دیرگدازی، مقاومت به سایش و پایداری شیمیایی خوب استفاده وسیعی می‌تواند داشته باشد اما تردی و شکنندگی آن باعث شده تا پتانسیل کاربردی آن محدود شود. برای افزایش قابلیت کاربردی آن بخصوص در موارد دینامیکی فازهای فلزی چون کروم [۲-۸]، آلومینیم [۹-۱۵]، آهن [۱۶، ۱۷، ۱۸]، تیتانیوم [۱۸]، نیکل [۱۹-۲۳]، مولیبدن [۱]، تنگستن [۲۳]، سرب [۲۴] و مس [۲۵] به عنوان فاز ثانویه به آن اضافه شده و کارهای تحقیقاتی خوبی در این زمینه انجام گرفته است.

فرایندهای مختلفی چون متالورژی پودر [۴، ۶، ۷]، سنتز احتراقی [۲، ۳، ۱۶، ۱۸] یا زینتر واکنشی [۸]، پرس گرم [۲، ۲۰]، نفوذ دهی محلول‌های نمکی شامل جزء فلزی یا نفوذ دهی مذاب فلزی به داخل نمونه پیش ساخته سرامیکی [۱۹ و ۱۰-۱۲]، CVD [۲۳]، سل-ژل [۲۴] و درجا [۹] برای ساخت سرمت‌ها وجود دارد. در مواردی می‌توان برای ساخت سرمت Al_2O_3-Ni یا Al_2O_3-Fe مخلوط دو اکسید آلومینیم و اکسید نیکل یا اکسید آلومینیم و اکسید آهن را در یک اتمسفر هیدروژنی مورد احیاء قرار داده و فازهای فلزی نیکل و آهن را ایجاد نمود [۲۱]. برای ایجاد یک مخلوط همگن پودری در روش متالورژی پودر علاوه بر روش‌های مکانیکی از روش‌های شیمیایی نیز کمک گرفته می‌شود بطوریکه پودر آلومینا را در داخل محلول‌های نیترات فلز مورد نظر (آهن یا نیکل) وارد نموده تا پوششی از اکسید یا هیدرواکسید فلزات مورد نظر بر روی سطح ذرات آلومینا شکل بگیرد [۲۲]. برای ساخت سرمت‌های شامل دو جزء فلزی چون آهن و کروم که موضوع مخلوط کردن خیلی مهم می‌باشد می‌توان از روش‌های شیمیایی تر رسوب همزمانی استفاده نمود در این فرآیند مخلوطی از محلول‌های اگزالات آلومینیم و فلزات مورد نظر تهیه بطوریکه رسوب همزمانی سه اکسید رخ می‌دهد. در روش سل-ژل با استفاده از آلکوکسیدهای آلومینیم و فلز یا فلزات مورد نظر تهیه و سپس ژلی از مخلوط همگن اکسیدها حاصل می‌شود. در هر دو مورد با احیاء در محیط هیدروژنی نانو ذرات فلزی شکل می‌گیرد [۱۷]. در فرآیند سنتز احتراقی پودر آلومینیم با پودر یک یا چند اکسید فلزی مخلوط شده و از تمایل بالای آلومینیم برای اکسیداسیون برای شکل‌گیری آلومینا و احیاء شدن اکسید فلزی برای شکل‌گیری فاز فلزی استفاده می‌گردد. درجه آسیاکاری در ضمن مرحله مخلوط سازی می‌تواند دمای شروع واکنش زیر را در ضمن مرحله عملیات حرارتی کاهش دهد



گفته شده حتی درصدی از واکنش فوق در مرحله آسیاکاری انجام می‌گیرد. فرآیند سنتز احتراقی برای ساخت سرمت‌های زمینه آلومینا و فازهای فلزی کروم، آهن و نیکل بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. انتخاب روش ساخت سرمت بستگی به هزینه‌های مربوط به مواد اولیه و فرآیند، سهولت یا پیچیدگی فرآیند و تعداد مراحل آن دارد. در فرآیند سنتز احتراقی چون از مواد اولیه ارزان‌تر و در ثانی از گرمایی فعل و انفعالات شکل‌گیری اکسید آلومینیم استفاده می‌گردد و دمای پایین‌تری برای پخت و زینترینگ سرمت مورد نیاز است مورد توجه می‌باشد. به عنوان مثال برای مخلوط آلومینیم و اکسید کروم به ازای واکنش هر دو

مول آلومینیم و یک مول اکسید کروم ۵۳۵ کیلوژول گرما آزاد می‌شود:



فاز فلزی کروم و آلومینا ضریب انبساط نزدیک به هم داشته (6×10^{-6} برای آلومینا و $6/2 \times 10^{-6}$ برای کروم). از طرفی اکسیدهای آلومینیم و کروم ساختار کریستالی مشابهی داشته و در نتیجه قابلیت انحلال خوبی در یکدیگر دارند (دارای حلالیت متقابل کامل در حالت مذاب و جامد در تمام نسبت‌ها می‌باشند- دیاگرام تعادلی انحلال کامل در حالت مذاب و جامد). این موارد باعث شده تا یک اتصال خوبی بین فاز فلزی و فاز محلول اکسیدها برقرار شده و مقاومت به اکسیداسیون، سختی و همینطور خواص مکانیکی و پایداری شیمیایی خوبی برای سرمت حاصل شود. بطوریکه به عنوان قطعات سازه‌ای در موتورهای جت، ابزارها، مبدل‌های حرارتی و غیره مطرح می‌باشند. اما با وجود این این سرمت مقاومت به شوک حرارتی و تافنس پایینی دارد. هدف از این تحقیق ایجاد یک ترکیب فازی مناسب ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3$, Cr) با خواص بهینه از طریق کنترل زمان آسیاکاری، نسبت مخلوط مواد اولیه یعنی آلومینیم، اکسید کروم و آلومینا و شرایط عملیات حرارتی در فرآیند سنتز احتراقی می‌باشد.

۲- مواد و روش انجام آزمایشات

از پودر آلومینیم، اکسید کروم و اکسید آلومینیم با آنالیز و ویژگی‌های داده شده در جدول ۱ به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت.

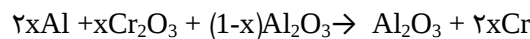
جدول ۱- مشخصات و ویژگی‌های انواع پودرهای مورد استفاده به عنوان مواد اولیه

نوع پودر	اندازه متوسط ذرات (μm)	درصد خلوص	دانسیته
اکسید کروم	≤ 300	٪۹۹	۴/۵
اکسید آلومینیم	≤ 63	٪۹۹	۳/۹۷
آلومینیم	≤ 315	٪۹۹	۲/۷

برای رسیدن به سرمت‌های با میزان مختلف کرم ۱۴/۵۴، ۲۲، ۲۸/۵ و ۳۶٪ نسبت‌های مختلفی از سه جزء $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3$, Al، مطابق واکنش زیر با هم مخلوط شدند (جدول ۲).

جدول ۲- نسبت وزنی آلومینیم، آلومینا و اکسید کرم در انواع مخلوط‌های پودری مورد استفاده

مقدار x	درصد حجمی Cr در سرمت	درصد وزنی Cr در سرمت	%wt Cr_2O_3 در مخلوط اولیه	%wt Al_2O_3 در مخلوط اولیه	%wt Al در مخلوط اولیه
۱	۳۶	۵۰	۷۳/۷۸	۰	۲۶/۲۲
۰/۷	۲۸/۵	۴۱/۷	۶۰/۸۶	۱۷/۵	۲۱/۶۲
۰/۵	۲۲	۳۳	۴۹/۳۵	۳۳/۱۱	۱۷/۵۳
۰/۳	۱۴/۵	۲۳	۳۴/۲۳	۵۳/۶	۱۲/۱۶



به عنوان مثال برای $x = 0/3$ داریم:



با در نظر گرفتن جرم مولی اجزاء واکنش، ۱۵۲، ۵۲، ۲۷ و ۱۰۲ به ترتیب برای اکسید کرم، کروم، آلومینیم و آلومینا، مخلوط پودری اولیه دارای نسبت جرمی ۱۶/۲ گرم آلومینیم + ۴۵/۶ گرم اکسید کروم + ۷۱/۴ گرم آلومینا خواهد بود که بعد از واکنش به میزان ۳۱/۲ گرم کروم می‌دهد که با توجه به میزان کلی مخلوط یعنی ۱۳۳/۲ گرم سرمت $Al_2O_3-23\%wtCr$ یا با توجه به دانسیته اجزاء، ۳/۹۷ و ۷/۱۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب به ترتیب برای آلومینا و کروم سرمت $Al_2O_3-14.5\%volCr$ حاصل می‌شود.

برای تهیه یک مخلوط همگن از پودرهای فوق از یک آسیاب سریع^۱ استفاده گردید. برای اثر زمان آسیابکاری بر روی دمای شروع فعل و انفعالات در مرحله پخت نمونه‌ها آسیا کاری در زمان‌های مختلف از ۵ دقیقه تا ۴ ساعت انجام گرفت. نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰ به ۱ یا نسبت حجمی ۲/۲ و قطر گلوله‌ها ۳ mm در نظر گرفته شد. برای ایجاد استحکام خام کافی برای نمونه‌های پرس شده از کربوکسی متیل سلولز^۲ به عنوان چسب یا بایندر استفاده گردید. بطوریکه محلول ۱۰٪ کربوکسی متیل سلولز به میزان ۵٪ حجمی به مخلوط پودری اولیه اضافه و به مدت حداقل ۲۴ ساعت پیرسازی شد. با سرند نمودن دانه بندی مورد نظر حاصل می‌شود. مخلوط پودری مورد پرس سرد با فشار ۱۰۰MPa قرار گرفته تا نمونه‌های استوانه‌ای به ابعاد ۵۰ mm در قطر و ۷mm در ارتفاع حاصل شود. نمونه‌های پرس شده در یک بوته گرافیتی با لایه‌های محافظ از بستر پودر کک و سپس آلومینا جهت جلوگیری از اکسیداسیون کروم در یک اتمسفر معمولی در دماهای مختلف پخت شدند.

نمونه‌هایی از مخلوط پودری با ترکیب مختلف قبل و بعد از آسیا کاری مورد مطالعات آنالیز حرارتی افتراقی (DTA:STA504)^۳ و وزن سنجی حرارتی^۴ قرار گرفتند تا دمای شروع و پایان فعل و انفعالات برآورد شود و در ضمن تاثیر زمان آسیابکاری بر دمای فوق مشخص شود. نمونه‌های سرمت قبل و بعد از زینتر شدن مورد اندازه‌گیری دانسیته با روش ارشمیدس قرار گرفتند. برای نمونه‌های آسیابکاری شده در زمان‌های مختلف و نمونه‌های زینتر شده در شرایط مختلف آنالیز XRD^۵ (مدل Philips 1500D) انجام گرفت. سختی نمونه‌های سرمت با استفاده از روش ویکرز (F=۱۰ Kg، سرعت اعمال نیرو ۱۰N/Sec و زمان اعمال ۳۰ ثانیه)، استحکام خمشی و تافنس با استفاده از تست خمش سه نقطه‌ای با فاصله تکیه گاهی ۳۵mm روی نمونه‌های سرمت به ابعاد ۴×۳×۵۰mm^۳ که سطوح بزرگ کششی و فشاری آنها تا یک میکرون پولیش شده و لبه و گوشه‌های آن را کورد خورده‌اند اندازه‌گیری گردید. جهت مطالعه ریزساختاری نمونه‌های زینتر شده بعد از اچ شیمیایی (Hf 10%, 30 Sec) و ایجاد پوشش رسانای طلا مورد مشاهدات میکروسکوپ الکترونی^۶ مدل Camscan MV2300 قرار گرفت.

¹ Fast mill

² Carboxy Methyl cellulose

³ Differential thermal analysis

⁴ Thermal Gravity Analysis

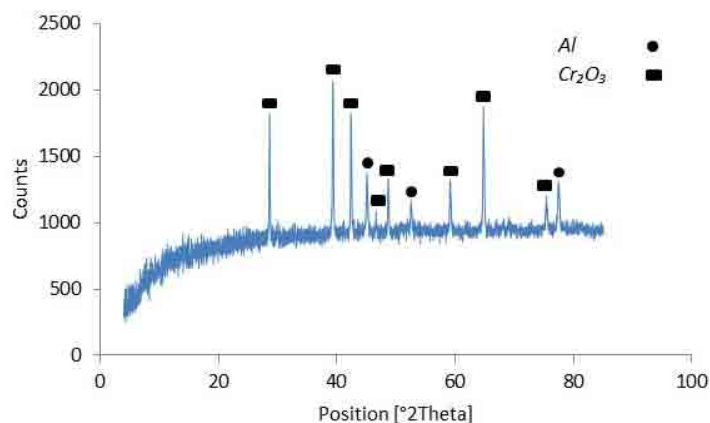
⁵ X-ray-Diffraction

⁶ Scanning Electron Microscope

۳- نتایج و بحث

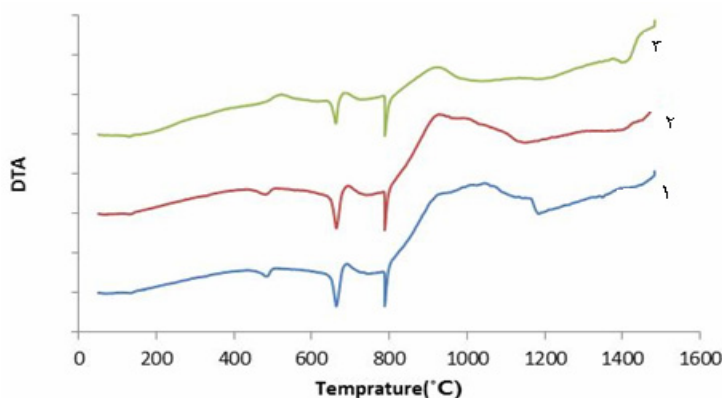
۳-۱- آسیاکاری

نمونه‌های پودری با x های مختلف در واکنش ترمیت مورد آسیاکاری در زمان‌های مختلف از ۰/۵ الی ۴/۵ ساعت قرار گرفتند. برای پودر با $x=1$ نتایج XRD نشان می‌دهد که آسیاکاری تا ۲ ساعت هیچ گونه تغییر فازی مشاهده نشده و به عبارتی هیچ گونه فعل و انفعالی بین آلومینیم و اکسید کروم رخ نمی‌دهد و فقط مخلوط شدن و فعالسازی پودر انجام می‌گیرد (شکل ۱).



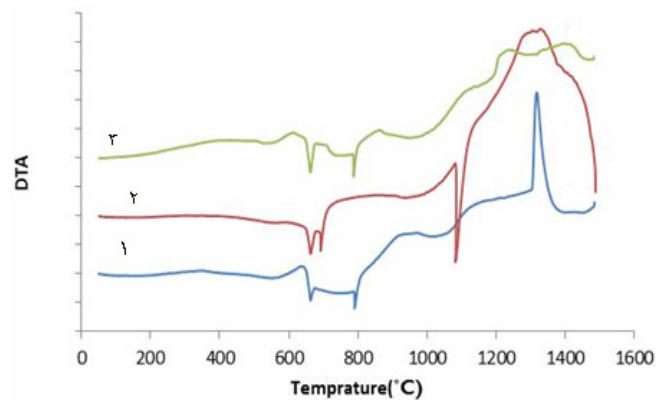
شکل ۱- الگوی تفرق اشعه X برای مخلوط پودری $x=1$ با یکساعت آسیاکاری

به همین دلیل منحنی DTA برای این نمونه به طور قوی یک پیک گرماگیر مربوط به ذوب آلومینیم در 660°C را نشان می‌دهد و پیک‌های گرمازا مربوط به واکنش ترمیت در حدود 1100°C مشاهده می‌شود (شکل ۲-۱). با افزایش زمان آسیاکاری پیک گرماگیر ذوب آلومینیم به تدریج شدت آن کاهش یافته، دما و شدت پیک گرمازا نیز کاهش می‌یابد. (شکل ۲-۲) که بیانگر افزایش میزان فعل و انفعالات در ضمن آسیاکاری با افزایش زمان آسیاکاری می‌باشد. از طرفی با افزایش زمان آسیاکاری اکتیویته پودر افزایش یافته و در نتیجه منحنی‌های DTA دمای پایین تری برای شروع واکنش ترمیت را نشان می‌دهد [۱۸]. بطوریکه برای نمونه با ۴/۵ ساعت آسیاکاری دمای شروع واکنش بین 550°C الی 600°C می‌باشد.



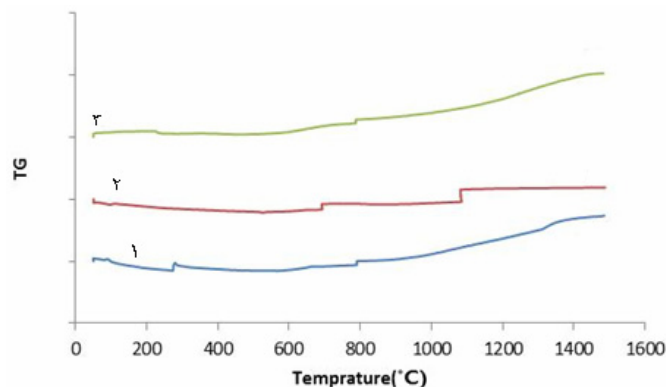
شکل ۲- منحنی‌های DTA برای مخلوط پودری $x=0/7$ در زمان‌های مختلف،

(۱) ۲ ساعت، (۲) ۳ ساعت و (۳) ۴/۵ ساعت آسیاکاری



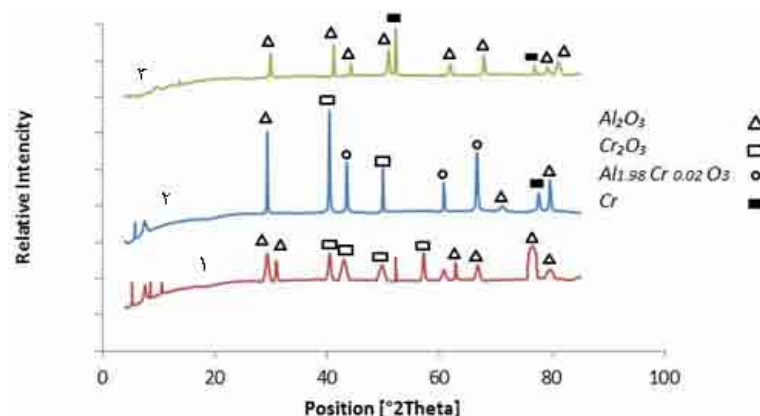
شکل ۳- منحنی‌های DTA برای ترکیبات مختلف، (۱) $x=0.3$ (۲) $x=0.5$ (۳) $x=0.7$ با دو ساعت آسیاکاری

شکل ۳ منحنی‌های DTA برای ترکیبات مختلف از $x=0.3$ تا $x=0.7$ برای ۲ ساعت آسیاکاری را نشان می‌دهد. مطابق آن برای نمونه‌های با x بالاتر به دلیل حضور بیشتر آلومینیم شدت پیک‌های مربوط به ذوب آلومینیم و واکنش گرمای ترمیت افزایش می‌یابد. وجود شیب مثبت برای مواد آسیاکاری شده در ابتدا $200-400^{\circ}\text{C}$ می‌تواند ناشی از سوختن ناخالصی‌های وارده از جداره پلی اتیلنی ظرف آسیا باشد. وجود پیک گرماگیر در حدود 800 و 1100°C می‌تواند مربوط به تغییر فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ یا تشکیل اسپینل باشد [۳] و اضافه وزن مشاهده شده در این دما (شکل ۴) می‌تواند به دلیل افزایش نفوذ اکسیژن و اکسیداسیون بیشتر آلومینیم در جهت تشکیل اسپینل باشد [۹]. به محض ذوب آلومینیم شیب افزایش وزن مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل شدت گرفتن اکسایش آن بعد از تغییر حالت باشد. نتایج DTA در کل نشان می‌دهد که واکنش ترمیت در عمل بعد از ذوب آلومینیم شروع شده و با افزایش دما شدت می‌گیرد بطوریکه در حدود 1350°C پیک اصلی ظاهر می‌شود. برای نسبت‌های x بالاتر اکسید آلومینیم اولیه کمتر بوده و درصد اکسید آلومینیم شکل گرفته بواسطه واکنش ترمیت بالاتر است به همین دلیل یک پیک قوی مربوط به تغییرات فاز این نوع اکسید در 1100°C برای $x=0.5$ ظاهر می‌شود. اما برای $x=0.7$ به دلیل افزایش شدت فعل و انفعالات مربوط به واکنش ترمیت این پیک ظاهر نمی‌شود. افزایش تدریجی وزن با افزایش دما می‌تواند مربوط به اکسیداسیون جزئی آلومینیم در ابتدا و کروم در مراحل بعدی باشد (شکل ۴). با مقایسه شکل‌های ۱-۴، ۲-۴ و ۳-۴ به خوبی مشخص می‌شود که با افزایش x روند افزایشی وزن نمونه‌ها با دما شدت می‌گیرد.



شکل ۴- منحنی‌های TG برای ترکیبات مختلف، (۱) $x=0.3$ (۲) $x=0.5$ (۳) $x=0.7$ با دو ساعت آسیاکاری

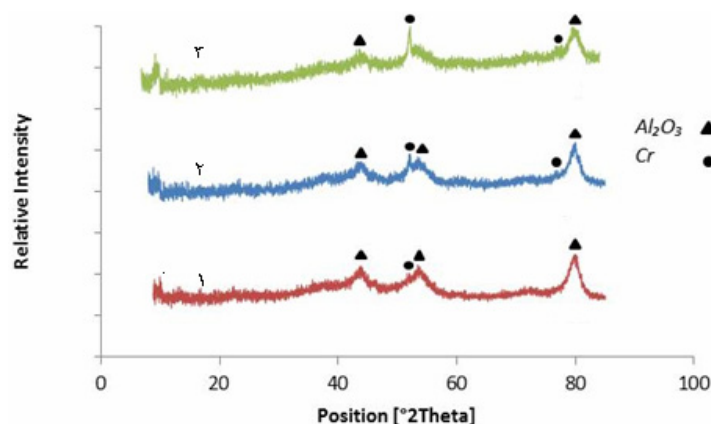
۳-۲- مرحله زینتر



شکل ۵- الگوی تفرق اشعه X برای نمونه‌های زینتر شده در

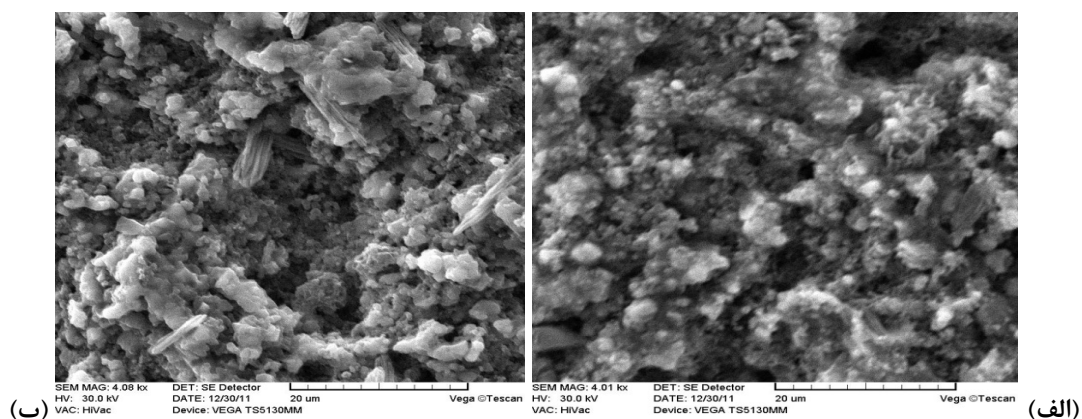
(۱) اتمسفر هوا بدون لایه محافظ، (۲) اتمسفر هوا با لایه محافظ، (۳) اتمسفر آرگون

تمامی نمونه‌های آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف و یا با نسبت‌های مختلف از X مورد عملیات پخت در دماهای مختلف از ۱۴۰۰-۱۶۰۰°C، در زمان ثابت ۱/۵ ساعت و در شرایط اتمسفری ۱- اتمسفر هوا با لایه محافظ ۲- اتمسفر هوا بدون لایه محافظ و ۳- در اتمسفر خنثی قرار گرفتند. نتایج مطالعات XRD بر روی نمونه‌های پخت شده صرف نظر از دمای پخت و نسبت X نشان می‌دهد که فاز نهایی برای نمونه پخت شده در اتمسفر معمولی و بدون لایه محافظ آلومینا، اکسید کروم بوده (شکل ۵-۱) در حالیکه برای نمونه‌های پخت شده در اتمسفر هوا و با لایه‌های محافظ علاوه بر فازهای فوق پیک‌های ضعیفی از کروم نیز مشاهده می‌شود، لازم به ذکر است مقدار قابل توجهی از کروم وارد شبکه Al_2O_3 شده و یک محلول جامد اسپینلی کروم در Al_2O_3 ایجاد می‌کند به همین دلیل اکثریت پیک‌های آلومینا بشکل $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$ ظاهر می‌شود (شکل ۵-۲). در اتمسفر خنثی (آرگون) پیکی از اکسید کروم مشاهده نشده و پیک‌های قوی از کروم را داریم (شکل ۵-۳). نتایج فوق نشان دهنده اکسید شدن مجدد کروم پس از احیاء شدن اکسید کروم بوسیله آلومینیم در واکنش ترمیت برای اتمسفر هوا و حتی با لایه محافظ می‌باشد.



شکل ۶- الگوی تفرق اشعه X برای سرمتهای Al_2O_3 -Cr زینتر شده در ۱۵۵۰°C

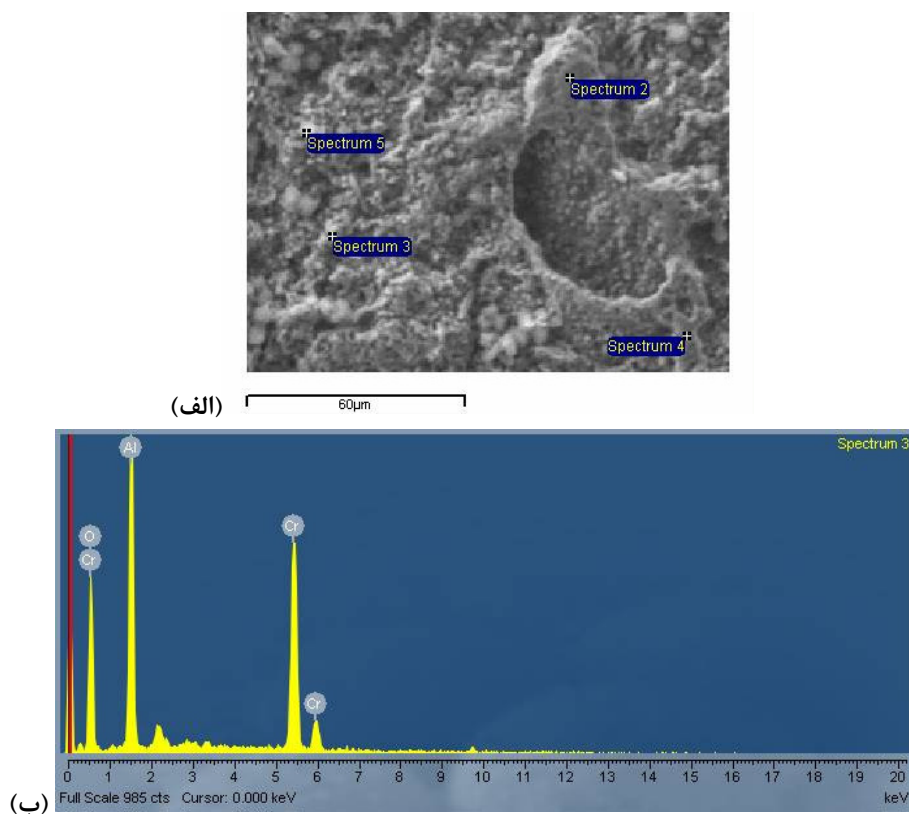
در اتمسفر آرگون برای نسبت‌های مختلف (۱) $x=0.3$ ، (۲) $x=0.5$ ، (۳) $x=0.7$



شکل ۷- تصویر SEM سرمت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ زینتر شده در دمای ۱۵۵۰ و اتمسفر معمولی با لایه محافظ با نسبت

الف) $x=0/3$ ب) $x=0/5$

در ضمن برای نمونه‌های زینتر شده در اتمسفر آرگون و دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش نسبت x شدت پیک کروم افزایش می‌یابد (شکل ۶). مطابق شکل ۷ که تصاویر SEM برای سرمتهای زینتر شده در دمای ۱۵۵۰ و اتمسفر معمولی با لایه محافظ را نشان می‌دهد برای $x=0/5$ فازهای سوزنی شکل کروم به خوبی مشاهده شده (شکل ۸ ب) اما برای $x=0/3$ چنین کریستال‌های سوزنی شکل مشاهده نمی‌شود و این نتایج مطابقت خوبی با نتایج XRD در شکل ۶ دارد.



شکل ۸- الف: تصویر SEM و

ب: آنالیز EDS برای نمونه سرمت با نسبت $x=0/5$ زینتر شده در 1500°C ، اتمسفر با لایه محافظ

آنالیز EDX نیز تایید کننده شکل گیری فاز اسپینل در اکثریت نقاط می باشد بطوریکه آنالیز انجام گرفته در نقاط مختلف ترکیبی از عناصر آلومینیم، کرم و اکسیژن را نشان داده و می تواند دلیلی بر انحلال فاز کروم در فاز اسپینلی از اکسید آلومینیم و اکسید کروم باشد (شکل ۸ الف- ب و جدول ۳) همانطور که در مراجع دیگر به آن اشاره شده است [۱۲]. در ضمن نقاط روشن تر درصد کروم با لتری از خود نشان می دهد.

جدول ۳- آنالیز EDX برای نقاط مشخص شده بر روی شکل ۶ الف

موقعیت	%O	%Cr	%Al	%Na	%Ca	%Si	%Fe
۲	۳۹/۲	۳۰/۶	۳۰/۱	—	—	—	—
۳	۳۱/۴	۳۹/۵	۲۵/۹	۱/۷	—	۱/۳۰	۰/۳
۴	۴۲/۲	۲۵/۵	۳۱/۵	۰/۹	—	—	—
۵	۳۱/۴	۴۴/۵	۲۴/۰۳	—	—	—	—

جدول ۴ نشان می دهد که با افزایش x دانسیته نسبی و استحکام نمونه های پخت شده تا $x=0.5$ افزایش یافته و برای مقادیر بالاتر از آن کاهش می یابد. بطوریکه استحکام نمونه های سرمت با افزایش نسبت x تا $x=0.5$ افزایش یافته و از ۲۶۰ MPa برای آلومینا به ۳۴۵ MPa برای نسبت $x=0.5$ می رسد. کاهش خواص برای x های بالاتر از ۰/۵ می تواند به دلیل افزایش ریز ترک ها و تخلخل های باقیمانده بواسطه افزایش درصد فاز کرم در سرمت که اختلاف مهمی برای دانسیته آن در دمای محیط و در نقطه ذوب به ترتیب ۷/۶ و ۶/۳ گرم بر سانتی متر مکعب وجود دارد باشد. بطوریکه با افزایش کروم در سرمت این اختلاف دانسیته باعث شده تا در ضمن سرد شدن میزان انقباض قابل توجهی در نمونه رخ دهد که نتیجه آن ایجاد ریز ترک ها در نمونه باشد. از طرفی با افزایش نسبت x شدت انجام واکنش ترمیت افزایش یافته و افزایش دمای موضعی در سرمت را خواهیم داشت بطوریکه ذوب احتمالی کروم را داشته که به دلیل عدم ترشوندگی آن با فاز آلومینا یک حالت جمع شدگی و ایجاد دانه های درشت کروم بعد از انجماد را داریم [۲] که نتیجه آن ایجاد یک فصل مشترک ضعیف و کم فشرد و متخلخل و کاهش دانسیته سرمت می باشد. در ضمن با افزایش نسبت x اختلاف حجم مولی واکنش گر ها ($Al + Al_2O_3 + Cr_2O_3$) و محصولات واکنش اکسیداسیون و احیاء ($Al_2O_3 + Cr$) افزایش می یابد و چون در x بالا شدت واکنش ترمیت نیز بالا می باشد اختلاف حجمی ناگهانی ایجاد شده برای نمونه سرمت قابل تحمل نمی باشد ($\Delta V = -13/55 x$).

جدول ۴- مقادیر خواص فیزیکی و مکانیکی انواع سرمت ها تهیه شده

به روش زینترینگ معمولی در بستری از لایه محافظ در دمای ۱۵۰۰ °C

نسبت x	درصد دانسیته نسبی	سختی (GPa)	استحکام (MPa)	تافنس ($MPa.m^{1/2}$)
۰	۸۲/۵	۱۲/۸	۲۶۰	۲/۸
۰/۳	۸۳/۷	۸/۷۸	۳۰۵	۳/۶
۰/۵	۸۵/۶	۷/۴۵	۳۴۵	۴/۲
۰/۷	۸۴/۳	۵/۵	۳۱۵	۴/۸۵
۱	۸۳/۳	۲/۶	۱۵۰	۲/۵

علاوه بر این اختلاف ضریب انبساط حرارتی قابل توجه بین فاز فلزی و فاز سرامیکی می‌تواند منشاء تشکیل ریزترک‌ها باشد. به بطوریکه با افزایش نسبت x (افزایش میزان فاز کروم) انقباض فاز فلزی در ضمن سرد شدن نمونه از دمای زینترینگ افزایش یافته که باعث بروز تنش‌های کششی در فصل مشترک می‌باشد. چنانکه برای نمونه‌های پخت شده با نسبت $x=0/7$ و $x=1$ ترک خوردگی ماکروسکوپی بخوبی در نمونه‌ها مشاهده می‌شود (شکل ۹).



شکل ۹- تصویر نمونه زینتر شده در $x=1$ در دمای 1550°C

جدول ۵ تغییرات خواص فیزیکی و مکانیکی برای نمونه‌های سرمت پخت شده در اتمسفر هوا با لایه محافظت شد برحسب دمای پخت را نشان می‌دهد. مطابق جدول فوق با افزایش دمای پخت تا 1500°C دانسیته نسبی و استحکام نمونه‌های سرمت افزایش یافته که می‌تواند به دلیل افزایش انحلال اکسید کروم در فاز اکسید آلومینیم و تشکیل فاز اسپینل (شکل ۵) در مرز بین فازهای دو اکسید و در فصل مشترک دو اکسید با فاز کروم باشد که اتصال قوی‌تر، فشرده‌تر و با تخلخل کمتر را موجب می‌شود.

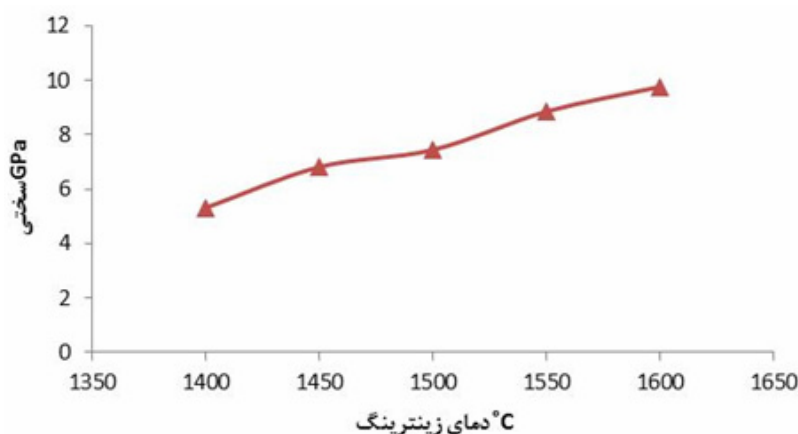
جدول ۵- مقادیر خواص فیزیکی و مکانیکی سرمت‌های تهیه شده از مخلوط اولیه با نسبت $X=0/5$

به روش زینترینگ معمولی در بستری از لایه محافظ در شرایط مختلف دمایی

دمای زینتر $^{\circ}\text{C}$	درصد دانسیته نسبی	سختی (GPa)	استحکام (MPa)	تافنس $(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$
۱۴۰۰	۷۹/۵	۵/۳۲	۲۲۳	۳/۵
۱۴۵۰	۸۲/۲	۶/۸۲	۲۹۳	۳/۹
۱۵۰۰	۸۵/۶	۷/۴۵	۳۴۵	۴/۲
۱۵۵۰	۸۲/۷	۸/۸۶	۳۳۰	۴/۵۶
۱۶۰۰	۷۸/۳	۹/۷۷	۲۹۰	۳/۶

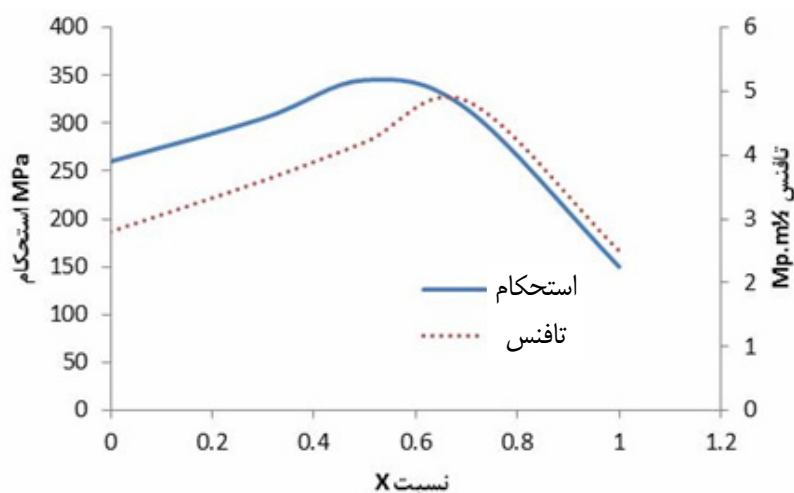
دلیل اصلی برای کاهش خواص فوق در بالاتر از دمای 1500°C می‌تواند مربوط به افزایش درجه اکسیداسیون کروم (دانسیته اکسید کروم کمتر از کروم می‌باشد) و شکل‌گیری یک ساختار دانه درشت‌تر باشد [۸] که افزایش تردی نمونه‌های سرمت را به دنبال دارد. با افزایش نسبت x برای نمونه‌های سرمت پخت شده در دمای ثابت 1500°C سختی نمونه معمولاً کاهش می‌یابد (جدول ۴) بطوریکه از $12/8\text{GPa}$ برای آلومینا به $2/6\text{GPa}$ برای سرمت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}36\%\text{vol.Cr}$ می‌رسد. دلیل اصلی افزایش حضور فاز

فلزی می‌باشد. با وجود این سرمتهای $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ در مقایسه با سرمتهای از گروه $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ با درصد فلزی مشابه دارای سختی بالاتر می‌باشند [۱۶] که می‌تواند به دلیل وجود فاز اسپینل در فصل مشترک $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ و ایجاد پیوندهای قوی‌تر این نوع سرمته باشد. لازم به ذکر است که دو اکسید کروم و آلومینا ساختار کریستالی مشابهی داشته و قابلیت انحلال خوبی در یکدیگر دارند. همواره با افزایش دمای پخت سختی سرمته افزایش می‌یابد و شدت این افزایش در دماهای بالاتر (جدول ۵) که می‌تواند به دلیل شکل‌گیری فاز اسپینل یا اکسیدی و کاهش فاز فلزی در بالاتر از دمای 1500°C باشد (شکل ۱۰).

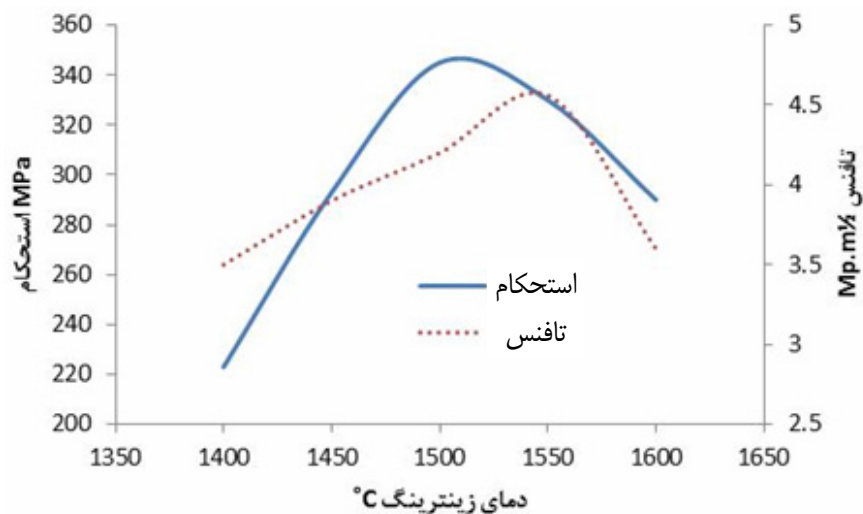


شکل ۱۰- اثر دما بر سختی در سرمته $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ با نسبت $x=0.5$

با افزایش درصد فاز فلزی یعنی افزایش x تافنس سرمته افزایش می‌یابد و از $2/8$ برای آلومینای منولیتیک به $4/85\text{MPa}^{1/2}$ برای سرمته با $x=0.7$ می‌رسد (شکل ۱۱). در حقیقت وجود فاز فلزی مکانیزم‌های مقاومت به رشد ترک در فصل مشترک چون تغییر فرم پلاستیک را فعال می‌نماید. برای مقادیر بالاتر از 0.7 برای x به دلیل افزایش ریزترک‌ها و بهم رسیدن آنها و شکل‌گیری ترک‌های بزرگتر تافنس کاهش می‌یابد. با افزایش دمای زینترینگ تا دمای 1550°C تافنس افزایش و بعد از آن کاهش می‌یابد (شکل ۱۲) که می‌تواند به دلیل کاهش درجه فلزی سرمته و سرامیکی شدن آن بواسطه اکسیداسیون کروم باشد.



شکل ۱۱- اثر افزایش نسبت x بروی تافنس و استحکام نمونه‌های سرمته $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ زینتر شده در دمای 1500°C



شکل ۱۲- اثر دما بروی تافنس و استحکام نمونه‌های سرامت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ با نسبت $x=0.5$

با مقایسه خواص نمونه‌های سرامت ($X=0.5$) پخت شده در دمای 1500°C اما در اتمسفرهای مختلف (جدول ۶) مشاهده می‌شود که در اتمسفر آرگون بالاترین دانسیته را داریم که البته نمی‌تواند به دلیل افزایش قابلیت زینترینگ در این اتمسفر باشد بلکه بیشتر مربوط به حضور بالاتر کروم به دلیل عدم اکسیداسیون آن در این شرایط باشد. بالاتر بودن درصد فاز فلزی در نمونه پخت شده در اتمسفر آرگون زمینه ساز بالاتر بودن استحکام و تافنس و پایین‌تر بودن مقدار سختی آن می‌باشد.

جدول ۶- مقادیر خواص فیزیکی و مکانیکی سرامت‌های تهیه شده از مخلوط اولیه با نسبت $X=0.5$

به روش زینترینگ معمولی در دمای 1500°C و اتمسفرهای مختلف

نوع اتمسفر	درصد دانسیته نسبی	سختی (GPa)	استحکام (MPa)	تافنس ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
اکسیدی	۸۳/۹	۷/۹۵	۲۷۸	۳/۲
اکسیدی + لایه محافظ	۸۵/۶	۷/۴۵	۳۴۵	۴/۲
آرگون	۹۸/۲	۶/۵۳	۳۵۷	۵/۵

۴- نتیجه‌گیری

- برای یک x معین با افزایش زمان آسیا کاری تا ۲ ساعت هیچگونه فعل و انفعالی مربوط به واکنش ترمیت مشاهده نمی‌شود اما در بالاتر از ۲ ساعت شدت پیک‌های گرماگیر ذوب آلومینیم و همینطور شدت پیک‌های گرمازا کاهش می‌یابد و دمای پیک اصلی گرمازا از ۱۱۰۰ تا ۵۵۰ کاهش می‌یابد که گویای فعال شدن پودر در ضمن آسیا کاری می‌باشد.
- با افزایش نسبت x در مخلوط اولیه $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $x\text{Cr}_2\text{O}_3$ و $3x\text{Al}$ و کاهش درصد Al_2O_3 اضافی در مخلوط اولیه تا $x=0.5$ دانسیته، استحکام تا $x=0.7$ و تافنس نمونه‌های زینتر شده افزایش یافته اما همواره سختی کاهش می‌یابد.
- برای مخلوط با $x=0.5$ با افزایش دمای پخت سختی همواره افزایش یافته و این افزایش در دماهای بالاتر محسوس‌تر است. با افزایش دما تا ۱۵۰۰ دانسیته و استحکام و با افزایش دما تا ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تافنس افزایش و بعد از آن کاهش

- می‌باید که می‌تواند به دلیل اکسیداسیون کروم افزایش تخلخل و درشت شدن ریز ساختار باشد.
- مقایسه نتایج عملیات حرارتی در اتمسفرهای مختلف معمولی با لایه محافظ و آرگون نشان می‌دهد که در اتمسفر آرگون کمترین اکسیداسیون را داشته و به همین دلیل بالاترین دانسیته و خواص مکانیکی بدست می‌آید.
- مشاهدات میکروسکوپی نشان می‌دهد که برای Al_2O_3 -Cr در اتمسفر نرمال تراکم ریز ساختاری بالاتری وجود دارد که می‌تواند به دلیل قابلیت زیتترینگ واکنشی در اتمسفر هوا می‌باشد.
- برای سرمتهای با نسبت x بالا مشاهدات میکروسکوپی بخوبی فازهای سوزنی شکل کروم را نشان می‌دهند.
- نتایج XRD و آنالیز EDX بخوبی تأیید کننده شکل گیری فاز اسپینل و انحلال کروم در فاز Al_2O_3 و همینطور شکل گیری اسپینل بین دو فاز Al_2O_3 و Cr_2O_3 می‌باشد و فاز اسپینل بطور یکنواخت در زیر ساختار سرمت پراکنده می‌باشد.

مراجع

1. K. Katarzyna, C. M. Michal and J. K. C. Krzysztof, "Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites", Materials Characterization, Vol. 51, pp.335-340, 2003
2. J. L. Guichard, O. Tillement and A. Mocellin, "Alumina-Chromium Cermets by Hot-Pressing of Nanocomposite Powders", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 18, pp. 1743- 1752, 1998.
3. Z. Xiaochun, S. Guoxiong and Z. Shuge, "Combustion synthesis of Al_2O_3 -(Cr_2O_3)-Cr cermets", Scripta mater, Vol. 42, pp. 1167–1172, 2000.
4. J. L. Guichard, A. Mocellin, M. O. Simonnot, J. F. Remy and M. Sardin, "Surface of mechanosynthesized Al_2O_3 -Cr nanocomposite powders", Powder Technology, Vol. 99, pp.257-263, 1998.
5. W. Witold, B. Michał, C. Marcin and P. Katarzyna, "Modeling of thermally induced damage in the processing of Cr- Al_2O_3 composites", Composites, Part B, (2011).
6. M. Chmielewski and K. Pietrzak, "Processing, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 -Cr nano-composites", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp. 1273–1279, 2007.
7. Y. Ji and J. A. Yeomans, "Processing and mechanical properties of Al_2O_3 -5 Vol.% Cr nanocomposites", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22, pp.1927–1936, 2002.
8. C. Chang, Y. Jianfeng, C. Congyang, Q. Guanjun, and B. C. honggao, "Porous nano- Al_2O_3 /Fe-

- Cr–Ni composites fabricated by pressureless reactive sintering", *Materials Chemistry and Physics*, 2011.
9. H. L. N. Dickon, Z. Qing, Q. Caidong, W. H. Man and H. Yanrou, "Formation of aluminum/alumina ceramic matrix composite by oxidizing an Al-Si-Mg alloy", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, pp.1049-1053, 2001.
 10. G. H. Chang, G. Yeon and U. P. Jung, "Effect of microstructure on fracture behavior of Al_2O_3 /Al composite by reactive metal penetration", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 30 , pp.292–299, 2000.
 11. K. Konopka and M. Szafran, "Fabrication of Al_2O_3 –Al composites by infiltration method and their characteristic", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 175, pp.266–270, (2006)
 12. N. Nagendra, B. S. Rao and V. Jayaram" Microstructures and properties of Al_2O_3 /Al–AlN composites by pressureless infiltration of Al-alloys", *Materials Science and Engineering*, Vol. A269, pp.26–37, 1999.
 13. Y. Zhijian, T. Shunyan, Z. Xiaming and D. Chuanxian, "Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 -Al composite coating deposited by plasma spraying", *Applied Surface Science*, Vol. 25, pp.1636-1643, 2008.
 14. A. Sangghaleh, and M. Halali, "Effect of magnesium addition on the wetting of alumina by aluminum", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp.8202–8206, 2009.
 15. A. Sangghaleh, and M. Halali, "An investigation on the wetting of polycrystalline alumina by aluminum", *journal of materials processing technology*, Vol. 197, pp.156–160, 2008.
 16. S. Schicker, T. Erny, D. E. Garcia, R. Janssen and N. Claussen, "Microstructure and Mechanical Properties of Al-assisted Sintered Fe/ Al_2O_3 Cermets", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, pp.2455-2463, 1999.
 17. X. Devaux, "Nanocomposites a matrice ceramique: system alumina-metaux de transition (fer, chrome) et alumina-alliages (fer-chrome)", PhD. Thesis, universite paul Sabatier, Toulouse, France, 1991.
 18. M. J.M as-Guindal, E. Benko and M. A. Rodriguez, "Nano–structured metastable cermets of Ti– Al_2O_3 through activated SHS reaction", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 454, pp.352–358, 2008.

19. L. Guo-Jun, H. Xiao-Xian and G. Jing-Kun, "Fabrication, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ nanocomposites by a chemical method", Materials Research Bulletin, Vol. 38, pp.1591–1600, 2003.
20. K. Konopka, J. J. Bucki, S. Gierlotka, W. Zielinski and K. J. Kurzyydowski, "Characterization of the metal particles fraction in ceramic matrix composites fabricated under high pressure", Materials Characterization, Vol. 56, pp.394–398, 2006.
21. W. H. Tuan and R. J. Brook, "The toughening of alumina with nickel inclusion", J. Eur. Cera. Soc., Vol. 6, pp. 31-37, 1990.
22. W. H. Tuan, H. H. Wu, and T. J. Yang, "The preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ composites by a powder coating technique", J. Mat. Sci., Vol. 30, pp. 855-859, 1990.
23. A. Berghaus, A. Djahanbakhsh and L. K. Thomas, "Characterisation of CVD-tungsten-alumina cermets for high-temperature selective absorbers", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 54, pp.19-26, 1998.
24. P. Bhattacharya and K. Chattopadhyay, "Nano $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pb}$ and $\text{SiO}_2\text{-Pb}$ cermets by Sol-gel technique and the phase transformation study of embedded Pb particles", Nano-Structured Materials, Vol. 12, pp.1077-1080, 1999.
25. W. Xianhui, L. Shuhua, Y. Ping and F. Zikang, "Effect of Al_2O_3 Content on Electrical Breakdown Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ Composite", JMEPEG, Vol. 19, pp.1330–1336, 2010.

تولید سرامیک نیمه شفاف از نانو پودر Al_2O_3

به روش تفجوشی بدون فشار

حسن عباس زاده، اصغر رحمانی، زهرا اصغری

مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت، دانشگاه مالک اشتر

asqaryzahra.88@gmail.com

چکیده: در این تحقیق، تأثیر نوع و میزان افزودنی بر روی رفتار تفجوشی و خواص سرامیک نیمه شفاف پایه آلومینا مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، نانو پودر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ با مقادیر مختلفی از افزودنی های MgO و La_2O_3 تحت فشار 300 MPa فشرده شده و در دو دمای 1700°C و 1875°C تفجوشی گردید. ریزساختار نمونه های تفجوشی شده توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به EDS مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار افزودنی MgO احتمال تشکیل فازهای ثانویه اسپینل درون دانه ها افزایش یافته که این نقص به عنوان نقطه پراکندگی نور عمل می کند و سبب کاهش شفافیت نمونه می شود. با افزودن La_2O_3 آلومینا با دانه هایی عاری از تخلخل و ساختار ریز و فشرده حاصل می شود. همچنین مشخص شد که نمونه حاوی $0/12$ درصد وزنی MgO و $0/2$ درصد وزنی La_2O_3 که به مدت 12 ساعت در دمای 1875°C تفجوشی شده، حداکثر عبور 60% ، سختی 1840 ویکرز و چگالی $99/95\%$ چگالی تئوری را از خود نشان می دهد.

کلید واژه: متالورژی پودر، سرامیک نیمه شفاف، آلومینا، MgO ، La_2O_3

۱- مقدمه

در سال های اخیر سرامیک های شفاف مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته اند. کاربردهای اصلی این دسته از سرامیک ها شامل لیزر، ابزار برش، درپچه های شفاف و وسایل دید در شب می باشد. مواد شفاف فروسرخ (IR) کنونی اغلب حد میانه ای از خواص نوری و مکانیکی دارند. اخیراً ساخت سرامیک های شفاف یا نیمه شفاف از روش های تفجوشی پیشرفته میسر شده است [۱-۳]. آلومینا یکی از موادی است که به دلیل کاربردهای مهندسی آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است. محققین توانسته اند آلومینای پلی کریستال شفاف با چگالی بالا و عاری از عیوب تولید کنند [۴-۶]. حصول آلومینای بس بلور شفاف با استفاده از عناصر افزودنی امکان پذیر است. نتایج گزارش شده نشان می دهد مقادیر کمی از MgO ، به عنوان ممانعت کننده از رشد دانه عمل کرده و باعث ریزدانه گی و چگال شدن آلومینای بس بلور خواهد شد. در واقع جدایش MgO حل شده در مرزدانه ها، رشد دانه های آلومینا را در حین تفجوشی کنترل می کند [۷ و ۸]. بر اساس نتایج تحقیقات اخیر افزودن $0/5 - 0/6$ درصد وزنی MgO به پودر آلومینا سبب عبور خطی نسبتاً بالا در نمونه خواهد شد. با این حال مقادیر زیاد MgO سبب تشکیل فاز ثانویه اسپینل (MgAl_2O_4) شده که سبب افزایش پراکندگی نور در ماده به دلیل ضریب شکست متفاوت آلومینا و اسپینل می گردد [۹ و ۱۰]. در این تحقیق، تأثیر نوع و میزان افزودنی بر رفتار تفجوشی و خواص سرامیک شفاف پایه آلومینا مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

نانو پودر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ خلوص بالا (۹۹/۹۹٪) با اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر به عنوان ماده اولیه استفاده شد. توزیع اندازه ذرات پودر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ توسط روش PSA اندازه گیری گردید. به منظور بررسی تأثیر نوع و میزان افزودنی، افزودنی های MgO و La_2O_3 با مقادیر مختلف به پودر اولیه اضافه شد. جدول ۱ ترکیبات مورد استفاده را نشان می دهد. جهت مخلوط سازی از آسیاب و گلوله های آلومینایی و محیط اتانول استفاده گردید. دوغاب به مدت ۲۴ ساعت در بالمیل آسیاب شد. دوغاب حاصل از فرایند مخلوط سازی در دمای 150°C به مدت ۲۴ ساعت در کوره با اتمسفر هوا خشک شده و از الک با مش ۴۰ عبور داده شد.

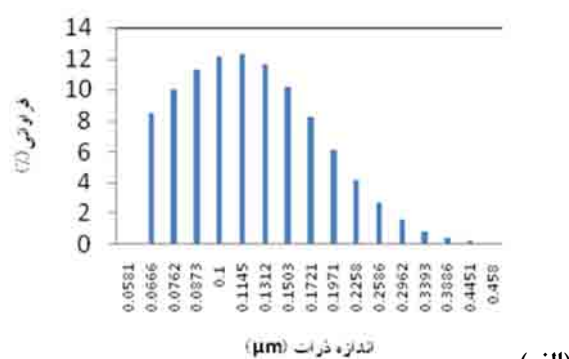
عملیات فشرده سازی با استفاده از پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) تحت فشار ۳۰۰ MPa انجام گرفت. جدول ۱ پارامترهای مورد استفاده در فرایند تف جوشی را نشان می دهد. نمونه ها ابتدا سنگ زنی و سپس با استفاده از پودر الماس ۳، ۱ و ۰/۵ میکرون پولیش شدند. برای چگالی سنجی نمونه های مختلف از روش ارشمیدوس استفاده گردید. جهت بدست آوردن درصد عبوردهی نمونه ها از دستگاه FTIR استفاده شد. سختی نمونه ها با استفاده از فرورونده نوپ الماس با دستگاه ریزسختی سنج اندازه گیری شد. نمونه های پولیش شده در دمای 1450°C به مدت ۱ ساعت ترمال اچ شدند. ریزساختار نمونه های تف جوشی شده توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، VEGA، TESCAN، Republic Czech) مجهز به EDS مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱- ترکیبات مورد استفاده و پارامترهای تف جوشی آلومینای نیمه شفاف.

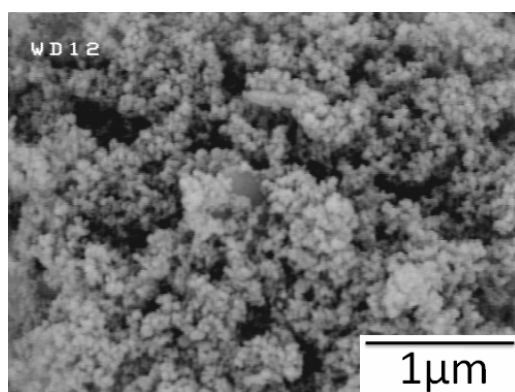
کد نمونه	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (wt%)	La_2O_3 (wt%)	MgO (wt%)	دمای تف جوشی ($^\circ\text{C}$)	زمان تف جوشی (h)	نرخ گرمایش ($^\circ\text{C}/\text{min}$)
M056	۹۹/۹۵	-	۰/۰۵	۱۷۰۰	۶	۳
M106	۹۹/۹۰	-	۰/۱	۱۷۰۰	۶	۳
M1512	۹۹/۸۵	-	۰/۱۵	۱۸۷۵	۱۲	۱۰
ML1220	۹۹/۶۸	۰/۲	۰/۱۲	۱۸۷۵	۱۲	۱۰

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر SEM و توزیع اندازه ذرات نانو پودر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ را نشان می دهد. جهت تولید سرامیک شفاف از مواد اولیه با اندازه ذرات ریز و خالص استفاده می شود. شکل ۲ سختی و چگالی نمونه های حاوی مقادیر مختلف افزودنی MgO را نشان می دهد. با توجه به شکل ۲ دیده می شود با افزایش مقدار افزودنی MgO و همچنین افزایش دما و زمان تف جوشی، سختی نمونه ها افزایش می یابد. افزایش سختی نمونه ها به دلیل افزایش چگالی نمونه ها می باشد. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ نوری نمونه های تف جوشی شده M056 و M106 را نشان می دهد. توزیع اندازه دانه های یکسان تر، برای نمونه ی M106 نسبت به نمونه M056 دیده می شود.



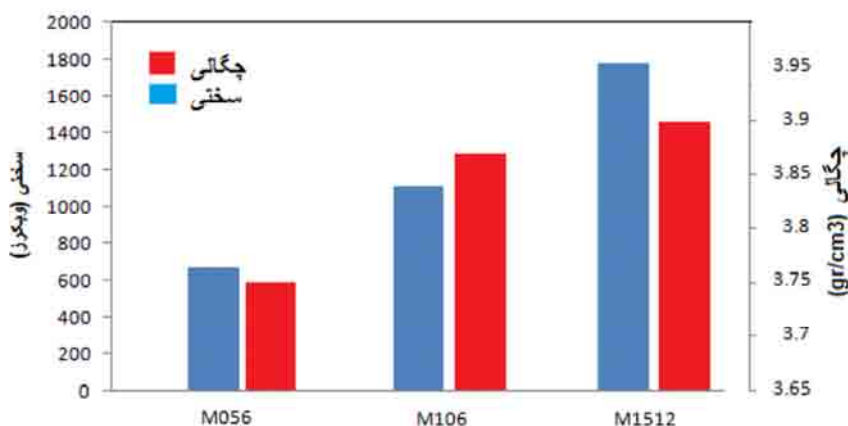
(الف)



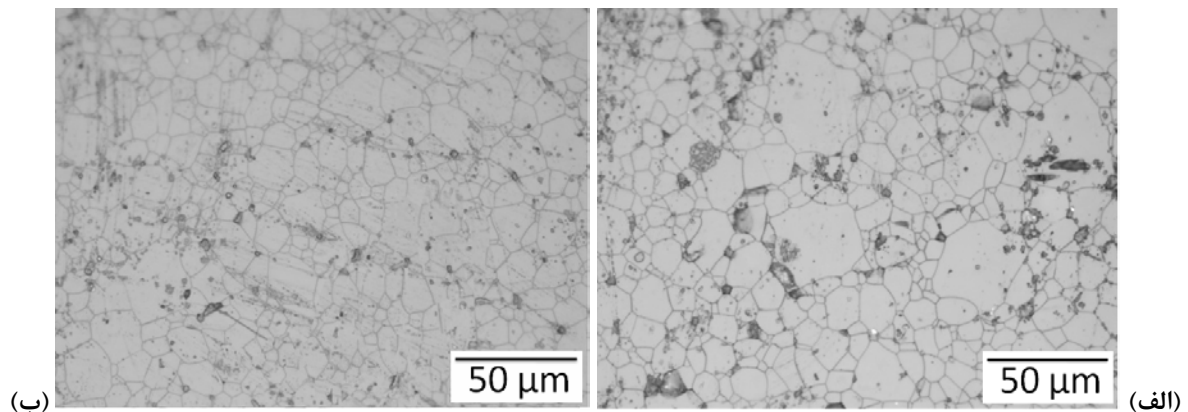
(ب)

شکل ۱- الف) توزیع اندازه ذرات پودر α -Al₂O₃، ب) تصویر SEM پودر α -Al₂O₃.

افزایش مقدار MgO در محدوده انحلال برای رسیدن به چگالی تئوری و جلوگیری از رشد غیر پیوسته دانه‌ها و همچنین جلوگیری از تشکیل فاز ثانویه الزامی است. در حضور MgO از حرکت مرز دانه‌ها به وسیله ذرات اسپینل جلوگیری می‌شود. با افزایش میزان MgO (M106)، فاصله تخلخل-تخلخل کمتر و در نتیجه فاصله مرز دانه-تخلخل کاهش خواهد یافت. در هر مرحله از چگالش شیب غلظت جای خالی در نمونه M106 بیشتر از نمونه M056 است. بنابراین در مرحله نهایی تف جوشی، شیب غلظت جای خالی احتمالاً بر نرخ تف جوشی حاکم بوده و در نتیجه نمونه M106 به چگالی بالاتری دست خواهد یافت. مقدار شفافیت در نمونه M106 برای طول موج نزدیک به ۳ میکرومتر ۳۵٪ و در نمونه A056 کمتر از ۲۰٪ بدست آمده است.



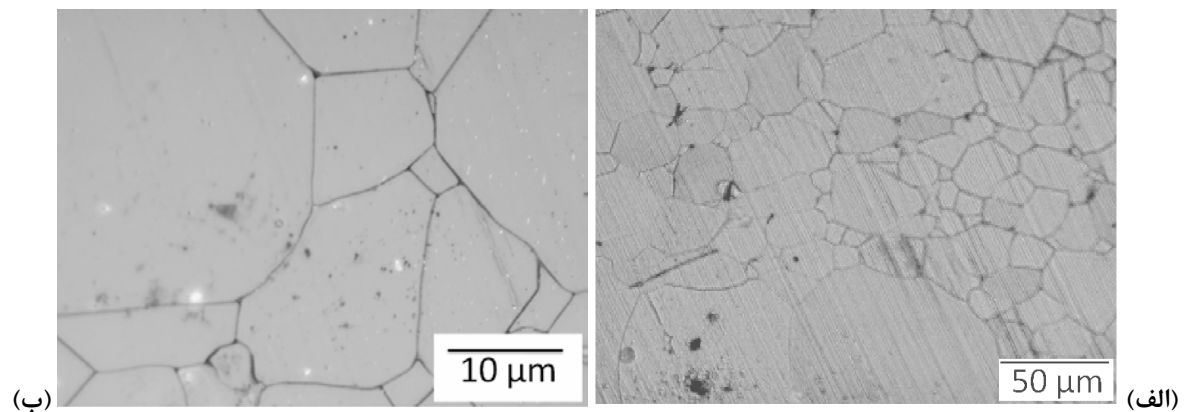
شکل ۲- سختی و چگالی نمونه‌های تف‌جوشی شده M056، M106 و M1512.



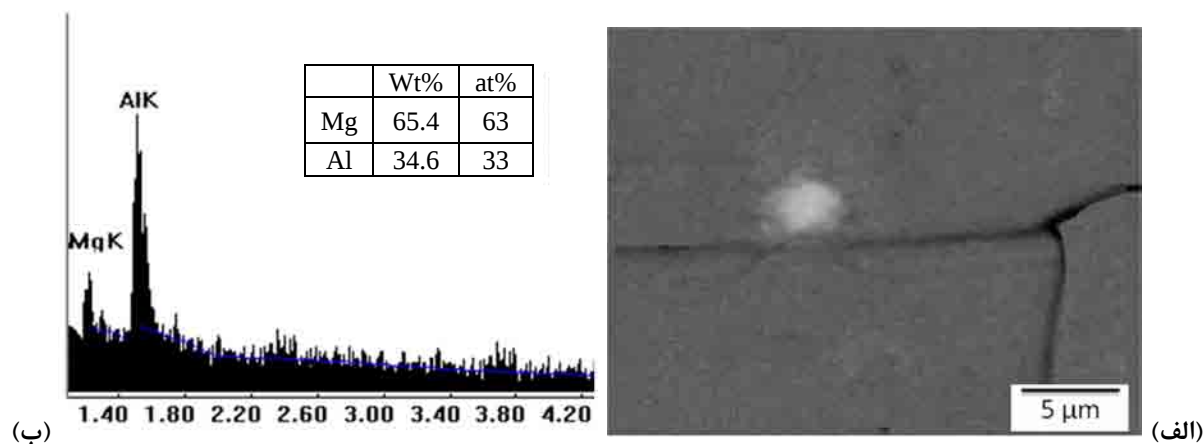
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ نوری نمونه الف (M056 ب) M106.

در شکل ۴ تصویر میکروسکوپ نوری نمونه M1512 در بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده است. افزایش دما و زمان تفجوشی سبب افزایش چگالی (شکل ۲) و افزایش اندازه دانه‌ها شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، تخلخل‌های باز به طور کامل از بین رفته و تعدادی تخلخل در درون دانه‌ها به تله افتاده‌اند. توزیع کامل افزودنی MgO در افزایش نرخ تفجوشی بسیار حائز اهمیت است. کمترین ناهمگنی سبب رشد غیر پیوسته دانه‌ها و در ادامه منجر به افزایش تخلخل با نرخ انقباض بسیار آهسته خواهد شد. در دمای 1875°C بخار MgO از سطح نمونه سبب رشد غیر پیوسته دانه‌ها و کاهش عبور خواهد شد [۱۱].

شکل ۴ ب تصویر میکروسکوپ نوری نمونه M1512 را با بزرگنمایی بیشتر نشان می‌دهد. وجود تخلخل‌های بسته و همچنین ذرات فاز ثانویه به خوبی دیده می‌شود. اندازه تخلخل‌ها تقریباً کمتر از ۲ میکرومتر می‌باشند. بنابراین نمونه در طول موج‌های کمتر از ۲ میکرومتر نباید عبور مناسبی نشان دهد. در صورتی که اندازه تخلخل با اندازه طول موج عبوری برابر باشد، پراکندگی شدیدی رخ می‌دهد. بنابراین تخلخل‌های به دام افتاده در درون دانه‌ها سبب افزایش پراکندگی و کاهش عبور نور می‌شوند [۱۲] و [۱۳]. آنالیز EDS حضور Mg را در نقاط روشن نشان می‌دهد (شکل ۵). بر طبق دیاگرام فازی MgO و آلومینا ممکن است در نمونه‌های تفجوشی شده فاز اسپینل (MgAl_2O_4) تشکیل شده باشد. این ماده معمولاً به رنگ‌های سایه‌ای از آبی، سبز، زرد و قرمز مشاهده می‌شود [۱۴]. این امر می‌تواند توضیحی بر کاهش شفافیت نمونه باشد. فازهای ثانویه به صورت مجزا در درون دانه‌ها شکل می‌گیرند. این نقص به عنوان نقطه پراکندگی نور عمل کرده و سبب کاهش شفافیت نمونه می‌گردد.

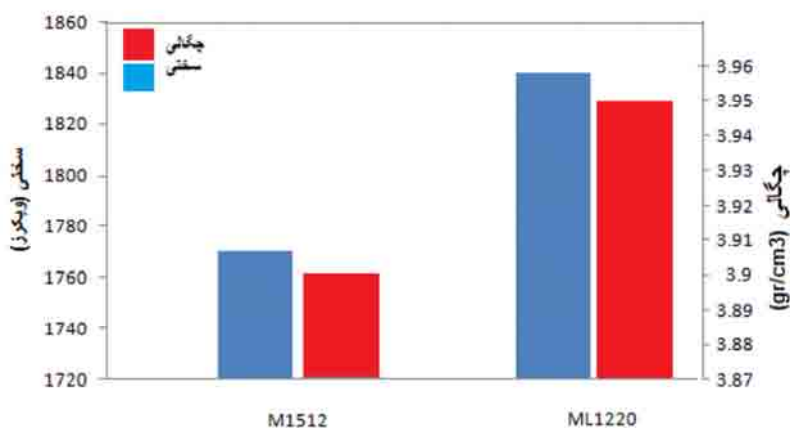


شکل ۴- تصویر میکروسکوپ نوری نمونه M1512

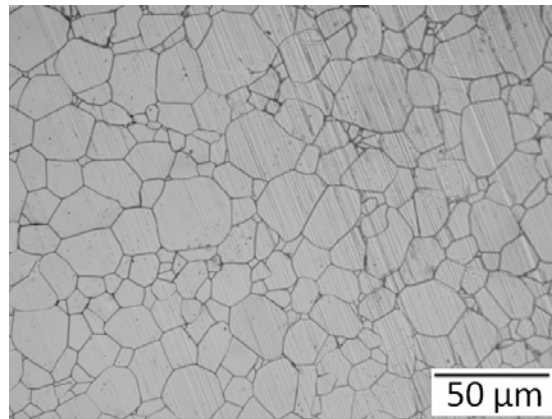


شکل ۵- الف) تصویر SEM نمونه A1512، ب) آنالیز EDS از نقطه مشخص شده در تصویر.

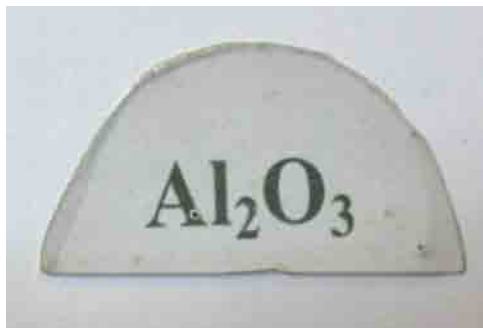
در شکل ۶ سختی و چگالی نمونه‌های ML1220 و M1512 مقایسه شده است. نمونه ML1220 بیشترین سختی و چگالی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۷ الف، با افزودن La_2O_3 اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، La_2O_3 مرز دانه‌های آلومینا را شدیداً پایدار می‌سازد. این امر به دلیل تفاوت زیاد در شعاع یونی Al^{3+} ($r=0.053 \text{ nm}$) و La^{3+} ($r=0.103$) بوده که با حضور کامل La_2O_3 در مرز دانه‌های آلومینیم توجیه می‌شود [۱۵]. حرکت مرز دانه‌های آلومینا توسط La_2O_3 کند شده و در نتیجه تخلخل‌ها در دانه‌های آلومینا باقی نمی‌مانند و هنگامی که سرعت حرکت مرز دانه‌ها برابر با سرعت حرکت تخلخل باشد، تخلخل‌ها در مرز دانه‌ها باقی خواهند ماند. در این حالت تخلخل‌ها سریعاً به یکدیگر ملحق شده و حذف می‌شوند. در نتیجه آلومینا با ساختاری ریز دانه و کاملاً فشرده حاصل می‌شود. قبلاً اشاره شد، که در دماهای تف جوشی بالاتر از ۱۷۰۰ درجه سانتیگراد، به علت فشار بخار بالا، تبخیر MgO از سطح افزایش یافته که این امر سبب رشد بیش از حد دانه‌ها و کاهش عبور نور می‌شود. لانتانیم پایدارساز اسپینل است بنابراین رشد دانه‌ها را در دماهای بالاتر از ۱۷۰۰ درجه سانتیگراد کنترل می‌کند. علاوه بر این، لانتانیم ضریب شکست اسپینل و آلومینا را بهم نزدیک و در نتیجه پراکندگی نور را کاهش می‌دهد [۱۵]. شکل ۸ الف مقدار عبور نمونه‌های M106، M1512 و ML1220 را نشان می‌دهد. درصد عبور نمونه‌ها از ۳۵ تا ۶۰ درصد متغیر بوده و نمونه ML1220 بیشترین عبور را نشان می‌دهد. شکل ۸ ب تصویر نمونه ML1220 را نشان می‌دهد.



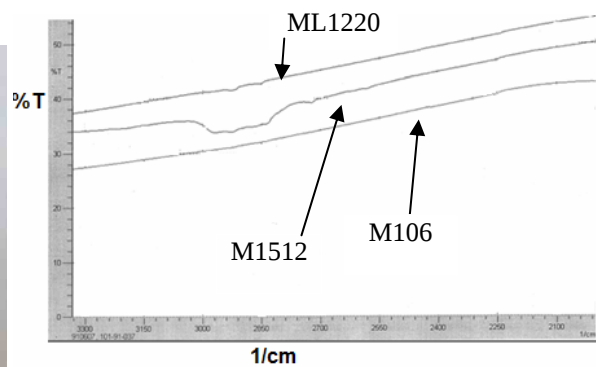
شکل ۶- سختی و چگالی نمونه‌های تف جوشی شده M1512 و ML1220.



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ نوری نمونه ML1220.



(ب)



(الف)

شکل ۸- (الف) نمودار درصد عبوردهی موج فروسرخ نمونه‌های M106، M1512 و ML1220،

(ب) تصویر نمونه ML1220 با ضخامت ۱ میلی‌متر.

۴- نتیجه‌گیری

- با افزایش مقدار افزودنی MgO، سختی نمونه‌ها به علت افزایش چگالی و کاهش اندازه دانه‌ها، افزایش می‌یابد.
- افزایش دما در نمونه‌های حاوی افزودنی MgO از ۱۷۰۰ به ۱۸۷۵ درجه سانتیگراد سبب رشد غیرپیوسته دانه‌ها می‌شود.
- افزایش مقدار افزودنی MgO از ۱/۰ به ۱۵/۰، منجر به تشکیل فازهای ثانویه اسپینل در درون دانه‌ها شده و این نقص به عنوان نقطه پراکندگی نور عمل می‌کند.
- افزودن ۲/۰ وزنی La_2O_3 به ترکیب پودر سبب ریزدانه‌تر شدن ساختار، چگالی بالاتر و در نتیجه عبور و سختی بیشتر می‌شود.
- نمونه حاوی ۱۲/۰ درصد وزنی MgO و ۲/۰ درصد وزنی La_2O_3 که به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۷۵ درجه سانتیگراد تفجوشی شده است حداکثر عبور ۶۰٪، سختی ۱۸۴۰ ویکرز و چگالی ۹۹/۹۵٪ چگالی تئوری را از خود نشان می‌دهد.

۵- مراجع

1. Guillaume .B., Christian G., Nathalie M., "Sintering of an Ultrapure α -Alumina Powder: II. Mechanical, Thermo-Mechanical, Optical Properties, and Missile Dome Design" Int. J. Appl.

- Ceram. Technol., 8 [2], (2011), 366–382.
2. Guillaume B., Christian G. Ahmed A., “Sintering of an Ultrapure α -Alumina Powder: II. Mechanical, Thermo-Mechanical, Optical Properties, and Missile Dome Design” , Int. J. Appl. Ceram. Technol., 8 [2] (2011) 366–382.
 3. Kaneno, M. & Oda, I., “Effect of the properties of translucent alumina tube on lamp efficiency of high pressure sodium lamp”, Mat. Sci. Monogr., 6 (1979) 1114-1122.
 4. Yechezkel Ashuach, “The Influence of Sintering Additives on the Microstructure and Properties of ALON” Submitted to the Senate of the Technion – Israel Institute of Technology TEVET (2003).
 5. Rolf A. and Michel P. B., “Transparent Alumina: A Light-Scattering Model” , J. Am. Ceram. Soc., 86 [3] (2003) 480–86.
 6. Schroeder, J. & Rosolowski, J. H., “Light scattering in polycrystalline materials”, Proc. SPIE, 297 (1981) 156-168
 7. Peelan, J. G. J., “Influence of MgO on the evolution of the microstructure of Al_2O_3 ” , Mater. Sci. Res., 10 (1975) 443-453.
 8. Coble, R. L., “Transparent alumina and method of preparation”, US Patent No. 3026210 (1962).
 9. Hartnett, T. M., Bernstein, S. D., Maguire, E. A. & Tustison, R. W., “Optical properties of ALON (aluminum oxynitride)”, Proc. SPIE, 3060 (1997) 284-295.
 10. Peerlen, J. G. J. & Metselaar, R., “Light scattering by pores in polycrystalline materials: transmission properties of alumina”, J. Appl. Phys. 45 (1974) 216-220
 11. Yang Qihong, “Effect of La_2O_3 on Microstructure and Transmittance of Transparent Alumina Ceramics”, JOURNAL OF RARE EARTHS 24 (2006) 72 – 75.
 12. Apetz, R. & van Bruggen, M. P. B., Transparent alumina: a light scattering model, J. Am. Ceram. Soc., 86 (2003) 480-486.
 13. Van, H. C., Light Scattering by Small Particles. John Wiley & Sons, New York (1957).
 14. S. Ma, “Sintering of translucent alumina” , Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) 4711–4715.
 15. Kobayashi, K. & Kaneno, M., “Utilizing mixtures of yttria, magnesia, and lanthanum oxide in manufacture of transparent alumina”, US Patent No. 3792142 (1974).

بررسی تأثیر ذرات کاربید بور و زمان آسیاکاری مکانیکی بر ریز ساختار و

خواص مکانیکی نانو کامپوزیت $Al_{2024}-B_4C$

علیرضا عبدالهی، علی علیزاده، حمیدرضا بهاروندی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

alirezaabdollahi1366@gmail.com

چکیده: در این تحقیق، پودر Al_{2024} نانو ساختار و پودر کامپوزیتی $Al_{2024}-B_4C$ به روش آسیاکاری مکانیکی تولید شدند. برای آسیا کردن پودرها از دستگاه آسیای سایشی به مدت ۵۰ ساعت و تحت اتمسفر آرگون استفاده شد. پودرهای به دست آمده، به روش پرس گرم شکل داده شده و سپس تحت فرآیند اکستروژن داغ با نسبت اکستروژن ۱۰:۱ قرار گرفتند. مورفولوژی و خواص پودرهای آسیا شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. برای مقایسه خواص مکانیکی نمونه‌های اکستروژن شده از آزمون کشش و سختی استفاده شد. نتایج نشان می‌دهند حضور ذرات B_4C باعث تشدید نرخ کارسختی در پودر Al_{2024} در حین فرآیند آسیای مکانیکی می‌شود. مقادیر به دست آمده از آزمون کشش و سختی نیز بیانگر این مطلب است که فرآیند آسیای مکانیکی و ذرات B_4C باعث افزایش استحکام و سختی آلیاژ Al_{2024} می‌شوند اما انعطاف پذیری آن را به شدت کاهش می‌دهند.

کلید واژه: نانو کامپوزیت $Al_{2024}-B_4C$ آسیای مکانیکی، اکستروژن داغ، کاربید بور.

۱- مقدمه

کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی تقویت شده با ذرات سرامیکی به دلیل خواص مکانیکی و فیزیکی مناسب به طور گسترده در صنایع مختلف مانند صنایع نظامی، خودروسازی، هوافضا و انرژی هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. این کامپوزیت‌ها به دلیل داشتن خواص بی نظیری مانند استحکام بالا، چگالی پایین، مقاومت به خوردگی خوب، قابلیت عملیات حرارتی پذیری، فرآیندهای تولید متنوع و... توجهی زیادی را به خود جلب کرده‌اند بطوریکه امروزه به عنوان یک ماده سازه‌ای پیشرفته مورد استفاده قرار گرفته و حجم زیادی از تحقیقات را به خود اختصاص داده‌اند [۱-۳]. در واقع در این کامپوزیت‌ها زمینه داکتیل آلومینیومی با ذرات سرامیکی تقویت می‌شود که ترکیبی از خواص فلزی (داکتیلیته و تافنس) و خواص سرامیکی (استحکام و مدول بالا) را به وجود می‌آورد [۴-۵].

به طور کلی، میزان کاهش وزن و بهبود استحکام و سفتی کامپوزیت‌های زمینه فلزی را می‌توان با تغییر آلیاژ زمینه تغییر داد. انتخاب نوع آلیاژ زمینه بستگی به پارامترهایی مثل مقاومت به خوردگی، استحکام و انعطاف پذیری آلیاژ دارد [۵]. مدت‌هاست که از انواع آلیاژهای آلومینیوم کارپذیر به عنوان آلیاژ زمینه در ساخت کامپوزیت‌های زمینه فلزی استفاده می‌شود. علت اصلی این مسئله، پایین بودن چگالی آلومینیوم است [۶]. از بین تمامی آلیاژهای آلومینیوم، آلیاژهای سری ۲xxx و ۷xxx به دلیل داشتن قابلیت عملیات حرارتی، بهترین گزینه‌ها برای کاربرد در ساخت کامپوزیت‌های زمینه فلزی هستند [۷].

در بین ذرات سرامیکی، کاربید بور (B_4C) به دلیل نقطه ذوب زیاد ($2450^\circ C$)، مدول بالا ($445 GPa$)، سختی بالا (کاربید بور با سختی $3700 HV$ بعد از الماس و CBN سومین ماده سخت جهان محسوب می‌شود)، مقاومت شیمیایی عالی، جذب بالایی نوترون، و چگالی پایین ($2.54 g/cm^3$) به تقویت‌کننده‌ای مناسب در ساخت کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی تبدیل شده است [۸و۵]. علاوه بر این، به دلیل قابلیت بالای ایزوتوپ B_{10} در جذب نوترون، کامپوزیت‌های $Al-B_4C$ کاربردهای ویژه‌ای در صنایع هسته‌ای پیدا کرده‌اند [۵].

روش‌های ساخت کامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت‌شده با ذرات سرامیکی از جمله کامپوزیت‌های $Al-B_4C$ را می‌توان در دو گروه طبقه‌بندی نمود [۹]: روش‌های حالت مایع مانند ریخته‌گری گردابی^۱ [۱۰]؛ روش‌های حالت جامد مانند متالورژی پودر [۱۱] و آسیاکاری مکانیکی^۲ [۱۲]. به طور کلی، روش‌های حالت جامد مانند متالورژی پودر و آسیای مکانیکی معمولاً برای تولید کامپوزیت‌های ذره‌ای با خواص مکانیکی بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند. زیرا این روش‌ها توزیع یکنواختی از ذرات ثانویه در زمینه را ایجاد می‌کنند. بنابراین کامپوزیت‌های تولید شده با استفاده از این روش‌ها دارای خواص ایزوتروپ می‌باشند. علاوه بر این، چون دما در این روش‌ها نسبت به روش‌های حالت مایع (مانند ریخته‌گری گردابی) بسیار کمتر است بنابراین از انجام واکنش‌های ناخواسته بین زمینه و تقویت‌کننده که معمولاً منجر به افت خواص مکانیکی می‌شوند، جلوگیری به عمل آمده و جدایش ذرات تقویت‌کننده به حداقل می‌رسد [۱۳-۱۵]. یکی از مهمترین مزیت‌های روش آسیاکاری مکانیکی نسبت به سایر روش‌ها، دستیابی به توزیع کاملاً یکنواخت ذرات به دلیل ریزدانه شدن ساختار در حین انجام فرآیند است [۱۶]. همچنین فصل مشترک ذره/ زمینه در روش آسیای مکانیکی از کیفیت بسیار بالاتری برخوردار است؛ به عبارت بهتر، فصل مشترک به وجود آمده در این روش عاری از هرگونه حفره و ترک می‌باشد به ویژه اگر از فرآیند کریومیلینگ^۳ استفاده شده باشد [۱۵ و ۱۷]. تمامی موارد گفته شده منجر به ارتقاء خواص مکانیکی کامپوزیت‌های تولید شده به روش آسیاکاری مکانیکی در مقایسه با روش‌های متالورژی پودر و ریخته‌گری گردابی می‌شود.

فرآیند آسیاکاری مکانیکی در آسیاهای با انرژی بالا انجام می‌شود. آسیای پر انرژی نوعی آسیا است که به دلیل نوع طراحی خاص خود و سرعت چرخش بالای گلوله‌ها می‌تواند انرژی بالایی را به مواد آسیا شونده منتقل کند. انواع مختلفی از تجهیزات آسیا نمودن پرانرژی برای تولید پودرهای آسیا شده مکانیکی مورد استفاده قرار گرفته است. این آسیاها در مکانیزم، ظرفیت، کارایی، و تجهیزات ثانویه برای سرد نمودن و حرارت دادن و غیره با هم تفاوت دارند. آسیاها شامل آسیاهای ارتعاشی یا لرزشی^۴، آسیاهای سیاره‌ای گلوله‌ای^۵ و آسیاهای سایشی^۶ می‌باشند [۱۸].

Fogagnolo و همکارانش [۱۹] در تحقیقات خود به بررسی تغییرات مورفولوژی پودر $Al6061$ بر حسب زمان آسیا پرداخته‌اند. آن‌ها همچنین تأثیر افزودن ذرات تقویت‌کننده AlN و Si_3N_4 را بر پیشرفت فرآیند آسیای مکانیکی پودر $Al6061$ مورد بررسی

¹ Stir casting

² Mechanical milling

³ Cryomilling

⁴ Vibrating mill

⁵ Planetary Ball Mill

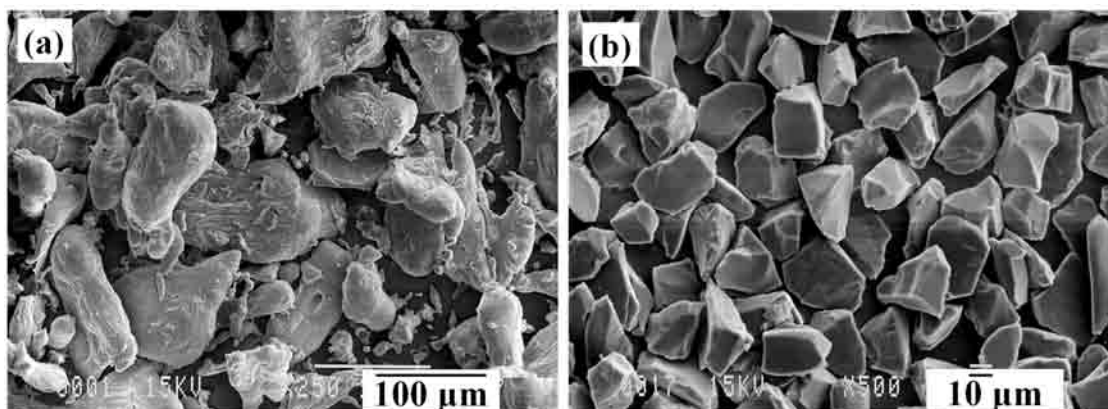
⁶ Attrition mill

قرار داده‌اند. تحقیقات مشابهی نیز توسط Sankar و همکارانش [۲۰] در مورد تأثیر زمان آسیا بر مورفولوژی پودر کامپوزیتی Al7075-SiC گزارش شده است. اسدی فر و همکارانش [۲۱] نیز به بررسی تأثیر فرآیند آسیای مکانیکی بر مورفولوژی و اندازه دانه پودرهای کامپوزیتی Al6061-SiC پرداخته‌اند. نتایج تحقیقات آن‌ها بیانگر این مطلب است که پودر Al6061-SiC در مراحل ابتدایی فرآیند به شکل لایه‌ای بوده و در نهایت به صورت هم‌محور در می‌آیند. در این تحقیق نانوکامپوزیت زمینه فلزی Al2024-5wt.%B₄C به روش آسیای مکانیکی و اکستروژن داغ تولید گردید و خواص مکانیکی و ریزساختاری آن مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق از پودر آلومینیوم ۲۰۲۴ اتمیزه شده به وسیله گاز آرگون با متوسط اندازه ذرات ۶۰ میکرون به عنوان زمینه کامپوزیت استفاده شد. ترکیب شیمیایی آلیاژ مورد استفاده در این تحقیق شامل ۴/۸۷٪ مس، ۱/۸٪ منیزیم، ۰/۲۵٪ روی و مابقی آلومینیوم می‌باشد. ذرات پودر آلومینیوم ۲۰۲۴ مورد استفاده تقریباً به صورت کروی شکل بوده و توزیع نسبتاً وسیعی از اندازه ذرات دارد. مورفولوژی ذرات پودر آلومینیوم ۲۰۲۴ مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱a نشان داده شده است. از پودر B₄C با متوسط اندازه ذرات ۲۰ میکرون به عنوان تقویت‌کننده استفاده شد. با توجه به تحقیقات قبلی انجام شده بر روی کامپوزیت‌های Al-B₄C [۲۲] میزان B₄C مورد استفاده، ۵ درصد وزنی انتخاب گردید. شکل ۱b تصویر SEM از مورفولوژی پودر B₄C مورد استفاده را نشان می‌دهد.



شکل ۱- تصویر SEM پودر: (a) آلومینیوم اولیه و (b) B₄C اولیه

۲-۲- آسیاکاری مکانیکی

برای انجام فرآیند آسیای مکانیکی و تولید پودر کامپوزیتی Al2024-5wt.%B₄C از یک آسیاب گلوله‌ای از نوع سایشی^۱ مجهز به سیستم خنک‌کننده آبگرد استفاده شد. برای جلوگیری از اکسید شدن و آلودگی پودرها در حین آسیای مکانیکی از گاز آرگون

^۱ Attrition mill

با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد استفاده شد. برای جلوگیری از جوش سرد اضافی در حین عملیات آسیاب، ۲ درصد وزنی اسید استتاریک به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند^۱ مورد استفاده قرار گرفت. در هر مرحله حدود ۳۱۵ گرم مخلوط پودرهای Al2024 و B₄C به همراه ۳ کیلوگرم گلوله فولادی آسیا گردیدند. به منظور بررسی اثر ذرات کاربرد بور بر مراحل آسیای مکانیکی نیز، پودر آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون تقویت کننده تحت شرایط یکسان به مدت ۵۰ ساعت آسیا شد. شرایط فرآیند آسیای مکانیکی در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- شرایط فرآیند آسیای مکانیکی

جنس محفظه و گلوله‌ها	فولاد زنگ‌زن ۳۱۶
حجم محفظه آسیاب	۱۰۰۰ میلی لیتر (۱ لیتر)
مقدار پودر در هر مرحله	۳۰۰ گرم
نسبت گلوله به پودر (وزنی)	۱۰:۱
سرعت چرخش (تعداد دور شفت آسیا)	۴۰۰rpm
وزن گلوله‌ها در هر مرحله	۳ کیلوگرم
اتم‌سفر آسیا	گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹
مقدار و نوع عامل کنترل کننده فرآیند (PCA)	۲ درصد وزنی اسید استتاریک
زمان آسیا	۵۰-۰ ساعت

۲-۳- بررسی خواص پودرهای فرآوری شده

به منظور بررسی اثر ذرات کاربرد بور و زمان آسیای مکانیکی بر مورفولوژی ذرات پودر Al2024، اندازه دانه‌های زمینه آلومینیومی، کرنش شبکه و چگالی ظاهری پودر Al2024، در فواصل زمانی مختلف (هر ۱۰ ساعت) از پودرهای Al2024-5wt.%B₄C و Al2024 نمونه برداری شد. تغییر مورفولوژی پودرها در حین فرآیند آسیای مکانیکی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips-XL30 مورد بررسی قرار گرفت. چگالی ظاهری پودرها نیز به روش هال (استاندارد ASTM B417) اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین اندازه دانه‌های زمینه آلومینیومی پس از ۵۰ ساعت آسیاب، از روش ویلیامسون- هال استفاده شد [۲۱ و ۲۳]. همچنین تعدادی از نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips FEGC200 مورد مطالعه قرار گرفتند تا اندازه دانه‌ها و توزیع ذرات تقویت کننده در داخل زمینه آلومینیومی تعیین شود.

۲-۴- اکستروژن داغ

پس از انجام عملیات آسیای مکانیکی، از فرآیند اکستروژن داغ برای شکل دهی نهایی پودرها استفاده شد. برای این منظور، ابتدا پودرها در داخل یک قالب استوانه‌ای به صورت گرم (در دمای ۱۰۰°C) پرس شدند. سپس، قرص‌های پرس شده تحت عملیات اکستروژن داغ با نسبت ۱۰:۱ قرار گرفتند. در جدول ۲ شرایط انجام فرآیند اکستروژن آورده شده است.

¹ Process Control Agent (PCA)

جدول ۲- شرایط فرآیند اکستروژن

نسبت اکستروژن	۱۰:۱
نوع پرس	۷۰۰ Bar هیدرولیک
مقطع اکستروژن	دایره
قطر قطعه نهایی	۱۰ mm (۱ cm)
دمای قالب	۵۷۰ °C
فشار اکستروژن	۳۰-۷۰ MPa (۲۰-۵۰ ton)
سرعت اکستروژن	۱-۳ mm/sec

لازم به ذکر است که جهت بررسی اثر ذرات کاربید بور و فرآیند آسیای مکانیکی بر خواص آلیاژ Al2024، یک نمونه مرجع (CG Al) نیز با استفاده از پودر Al2024 آسیا نشده (بدون تقویت کننده) از طریق فرآیند پرس گرم و سپس اکستروژن داغ تولید گردید.

۲-۵- بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های اکستروژن شده

به منظور بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های اکستروژن شده از آزمون کشش و سختی استفاده شد. نمونه‌های آزمون کشش با قطر ۴mm و طول گیج ۱۴mm (طبق استاندارد ASTM B557) تهیه و آزمون در دمای اتاق با سرعت ۱mm/min انجام شد. سختی نمونه‌ها نیز با استفاده از آزمون سختی برینل با قطر ساچمه ۲/۵ میلی‌متر و نیروی ۳۰ کیلوگرم اندازه‌گیری شد.

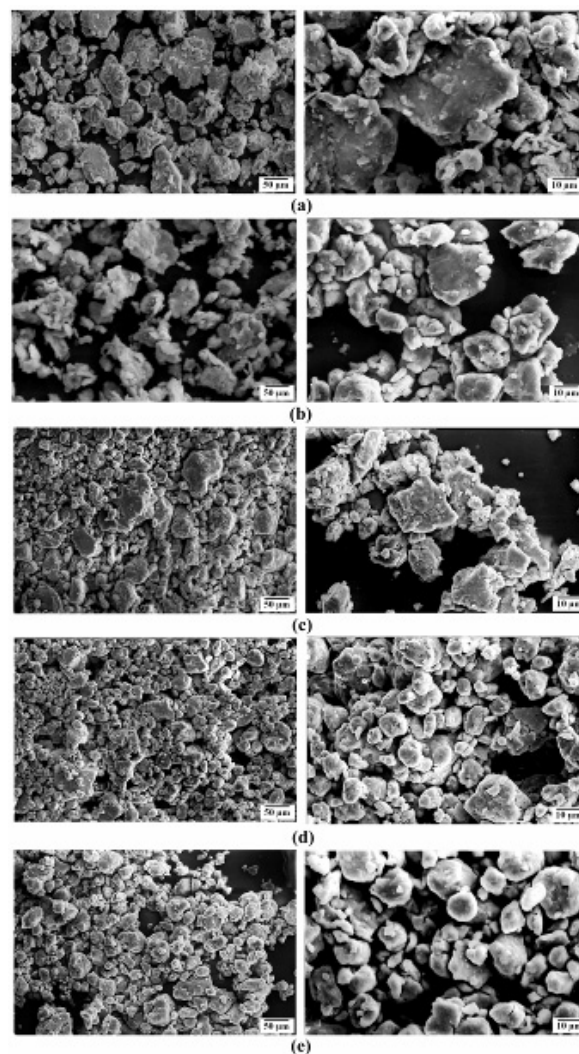
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی پودرهای فرآوری شده

در شکل ۲ تصویر SEM تغییرات مورفولوژی پودر Al2024 تقویت‌نشده پس از ۵۰-۱۰ ساعت آسیا نشان داده شده است. در شکل ۳ نیز تصویر شماتیک این فرآیند دیده می‌شود به طور کلی در فرآیند آسیای مکانیکی سه مکانیسم اصلی بر تغییرات مورفولوژی ذرات پودر حاکم است که عبارتند از: (۱) مکانیزم تغییر شکل پلاستیک، (۲) مکانیزم شکست و (۳) مکانیسم جوش سرد [۱۹ و ۲۱ و ۲۴]. همانطور که دیده می‌شود، پس از ۱۰ ساعت آسیا، پودرهای شبه کروی اولیه به پودرهای ورقه‌ای شکل تغییر شکل داده و میانگین اندازه ذرات نیز افزایش پیدا کرده است (شکل ۲a). مکانیزم‌های غالب در این مرحله، مکانیزم‌های تغییر شکل پلاستیک و جوش سرد می‌باشد. با ادامه تغییر شکل پلاستیک (افزایش زمان آسیا بیش از ۱۰ ساعت)، ذرات کارسخت می‌شوند و کاهش قابلیت تغییر شکل پلاستیک آن‌ها منجر به فعال شدن مکانیزم شکست می‌گردد. با افزایش زمان آسیا به بیش از ۲۰ ساعت مورفولوژی ورقه‌ای شکل همچنان باقی می‌ماند اما به دلیل کارسخت شدن، تمایل به شکست آن‌ها در اثر اعمال ضربه افزایش یافته و بنابراین در اثر برخورد با گلوله‌های آسیا، اندازه آن‌ها کاهش می‌یابد (شکل ۲b). در این مرحله تمایل به شکست بر جوش سرد غالب است.

¹ Coarse Grained Aluminum

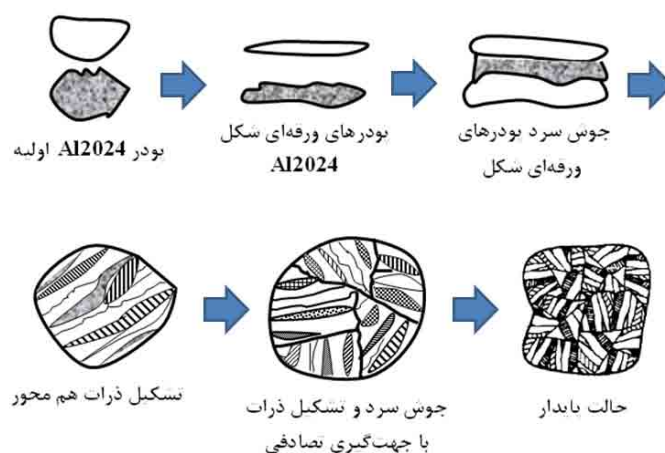
با افزایش زمان آسیا تا ۳۰ ساعت، ذرات هم محور به وجود می‌آیند اما مورفولوژی ذرات پودر کاملاً هم محور نشده و هنوز ذرات ورقه‌ای شکل وجود دارند (شکل ۲c). پس از ۴۰ ساعت آسیا، کاهش بیشتری در سایز ذرات پودر مشاهده شده و محدوده توزیع اندازه ذرات پودر نیز کوچکتر می‌شود (شکل ۲d). در مدت زمان ۵۰ ساعت آسیا، مورفولوژی ذرات پودر کاملاً هم محور شده و ذرات ورقه‌ای شکل مشاهده نمی‌شوند (شکل ۲e) اما افزایش زمان آسیاکاری به بیش از ۵۰ ساعت، دیگر تأثیری بر مورفولوژی ذرات پودر نخواهد داشت. در واقع در این زمان، حالت پایدار ایجاد شده است. به عبارت بهتر پس از ۵۰ ساعت آسیا چون یک توازن بین نرخ جوش خوردن و شکست برقرار می‌شود، حالت پایدار به وجود می‌آید. در این مرحله، فصل مشترک بین لایه‌های تشکیل دهنده ذرات، دیگر موازی نبوده و جهت‌گیری آن‌ها بصورت تصادفی است. باید به این نکته توجه کرد که بعد از رسیدن به مرحله پایداری، فرآیند ریزدانه شدن میکروساختار^۱ همچنان در حال انجام بوده و تا پایان زمان آسیا ادامه می‌یابد [۲۴].



شکل ۲- تغییر مورفولوژی پودر Al2024 تقویت‌نشده پس از:

(a) ۱۰، (b) ۲۰، (c) ۳۰، (d) ۴۰ و (e) ۵۰ ساعت آسیای مکانیکی در دو بزرگنمایی مختلف

¹ Microstructure refinement

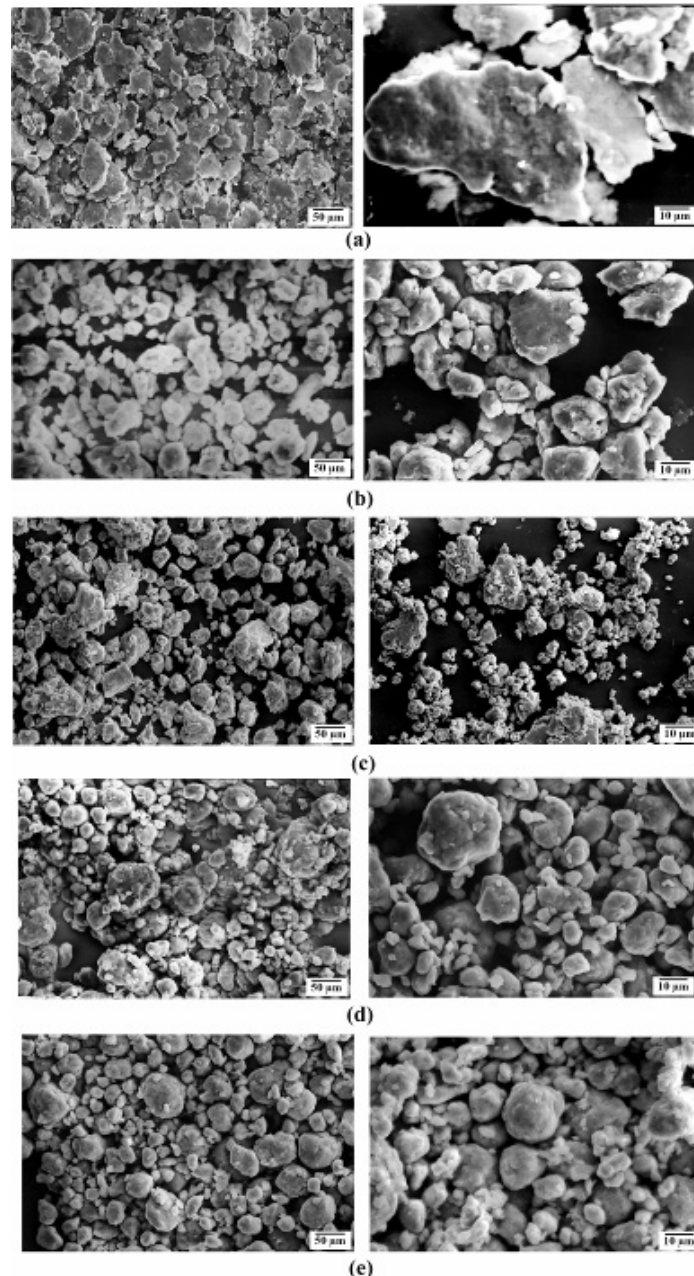


شکل ۳- تصویر شماتیک مراحل تغییر مورفولوژی پودر Al2024 تقویت‌نشده در حین فرآیند آسیای مکانیکی

در شکل ۴ تصویر SEM تغییرات مورفولوژی پودر کامپوزیتی $\text{Al}_{2024} - \text{B}_4\text{C}$ پس ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ساعت آسیا نشان داده شده است. در شکل ۵ نیز تصویر شماتیک این فرآیند دیده می‌شود. در اینجا نیز مراحل آسیا تقریباً شبیه به مراحل آسیای پودر Al2024 تقویت‌نشده است؛ یعنی: تغییر شکل پلاستیک ذرات پودر Al2024 زمینه و تشکیل ذرات صفحه‌ای شکل، جوش سرد ذرات ورقه‌ای شکل و در نهایت شکسته شدن ذرات. به عبارت بهتر پودر Al2024 اولیه، که داکتیل و دارای مورفولوژی کروی هستند، در اثر برخوردهای شدید گلوله‌ها، بین آن‌ها محبوس شده و تغییر شکل می‌دهند و به صورت لایه‌ای یا ورقه‌ای در می‌آیند (شکل ۴a). ذرات B_4C نیز که ترد هستند در اثر ضربات وارده، خرد شده و به ذرات ریزتری تبدیل می‌شوند. با ادامه فرآیند آسیای مکانیکی، ذرات ورقه‌ای شکل آلومینیوم تحت ضربات بیشتر قرار گرفته و متحمل تغییر شکل بیشتری می‌شوند. مکانیزم جوش سرد فعال شده و پودرهای ورقه‌ای Al2024 را به هم متصل می‌کند. ذرات خرد شده B_4C نیز بین ورقه‌های Al2024 محبوس می‌شوند. بعد از مدتی ذرات Al2024 به دلیل کار سختی زیاد ناشی از کار مکانیکی و پخش شدن ذرات ریز B_4C در داخل آن‌ها، ترد شده و به ذرات کوچکتری می‌شکنند (شکل‌های ۴b و ۴c). با ادامه فرآیند آسیای مکانیکی، مکرراً جوش سرد و شکست ذرات انجام می‌شود تا در نهایت مورفولوژی ذرات پودر کامپوزیتی به حالت پایدار می‌رسد و ذراتی هم محور با توزیع بسیار ریز و همگن ذرات تقویت‌کننده بدست می‌آید (شکل ۴d).

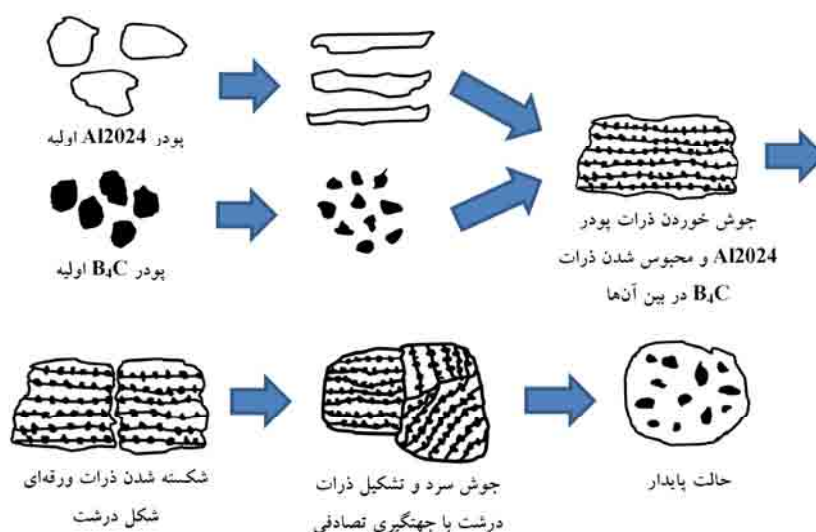
مقایسه تغییرات ساختاری و مورفولوژی پودر Al2024 تقویت‌نشده و پودر کامپوزیتی $\text{Al}_{2024} - \text{B}_4\text{C}$ نشان می‌دهد که افزودن ذرات سرامیکی به پودر Al2024 منجر به تسریع مراحل مختلف در فرآیند آسیای کاری مکانیکی شده است بطوریکه زمان لازم برای ایجاد ذرات هم محور کاهش می‌یابد. بنابراین ثابت می‌شود که افزودن ذرات B_4C بر مکانیزم‌های جوش سرد، شکست و تغییر شکل پلاستیک ذرات Al2024 زمینه در حین فرآیند آسیای مکانیکی تأثیرگذار است. درست بر خلاف طبیعت نرم پودر Al2024 تقویت‌نشده، در مورد پودر کامپوزیتی $\text{Al}_{2024} - \text{B}_4\text{C}$ به دلیل حضور ذرات سخت B_4C ذرات ورقه‌ای شکل درشت تشکیل نمی‌شوند. علاوه بر این، حضور ذرات B_4C باعث کاهش زمان آسیا شده و ساختار سریعتر به حالت پایدار می‌رسد [۲۴]. به عبارت بهتر در مقایسه با پودر Al2024 تقویت‌نشده، حضور ذرات B_4C باعث افزایش تغییر شکل موضعی آلومینیوم زمینه در اطراف ذرات تقویت‌کننده شده و بنابراین نرخ کارسختی آلومینیوم زمینه را افزایش می‌دهد. این مسئله سبب

می‌شود تا جوش خوردن ذرات تغییر شکل یافته در زمان‌های کوتاه‌تری آغاز شود. زیرا برای فعال شدن مکانیزم جوش خوردن، میزان تغییر شکل ذرات و چگالی نابیایی‌ها باید به یک مقدار بحرانی برسد. به عبارت دیگر، ذرات سخت خود مشابه گلوله‌های آسیا می‌توانند منجر به انتقال انرژی به زمینه فلزی گردند. از طرف دیگر، افزودن ذرات سخت منجر به کاهش چقرمگی شکست پودرهای کامپوزیتی می‌شود [۱۹و۹]. به همین دلیل مکانیزم شکست در فرآیند آسیای مکانیکی پودر کامپوزیتی B_4C - Al_{2024} زودتر فعال شده و زمان رسیدن به حالت پایدار کاهش پیدا می‌کند [۲۵و۲۶]. این نتایج با نتایجی که توسط Tavooosi و همکارانش [۲۷] گزارش شده است مطابقت دارد.



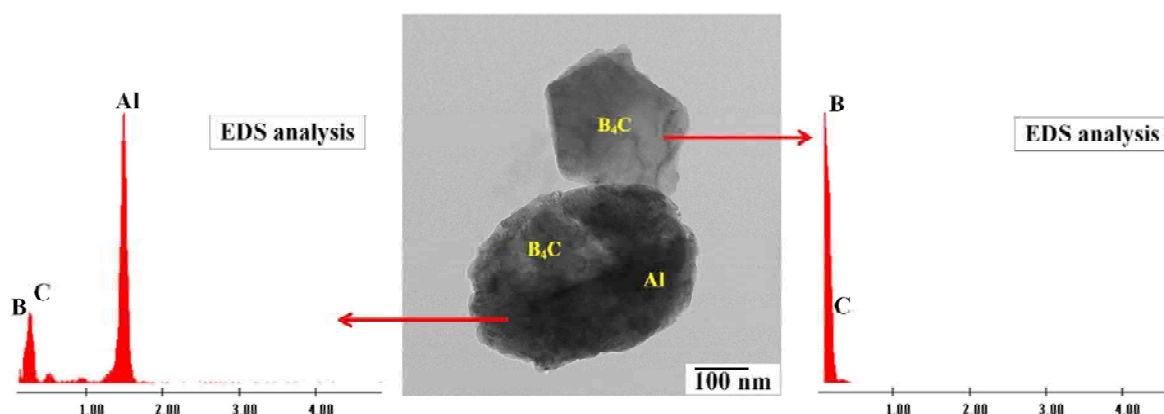
شکل ۴- تغییر مورفولوژی پودر $Al_{2024}-B_4C$ پس از:

(a) ۱۰، (b) ۲۰، (c) ۳۰، (d) ۴۰ و (e) ۵۰ ساعت آسیای مکانیکی در دو بزرگنمایی مختلف



شکل ۵- تصویر شماتیک مراحل تغییر مورفولوژی پودر کامپوزیتی $Al_2O_3-B_4C$ در حین فرآیند آسیاکاری مکانیکی

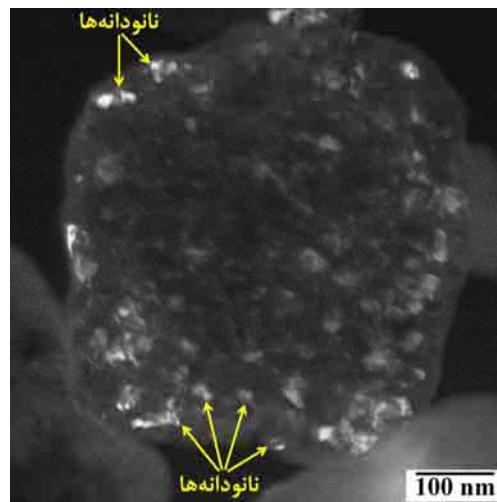
شکل‌های ۶ تصویر TEM پودر کامپوزیتی $Al_2O_3-B_4C$ را پس از ۵۰ ساعت آسیای مکانیکی به همراه آنالیز EDS از زمینه آلومینیومی و ذرات کاربید بور نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، در اثر انجام فرآیند آسیای مکانیکی، ذرات B_4C به طور کاملاً یکنواخت در زمینه آلومینیومی پراکنده شده‌اند بطوریکه ذرات B_4C حتی به داخل دانه‌های آلومینیوم نیز نفوذ کرده‌اند. علاوه بر این، هیچگونه تجمع^۱ یا آگلومراسیون ذرات مشاهده نمی‌شود. تصویر TEM پودر Al_2O_3 نیز در شکل ۷ نشان داده شده است. این تصویر نشان دهنده ساختار نانوکریستال زمینه آلومینیومی با میانگین اندازه دانه‌های ۳۵ تا ۵۰ نانومتر است که این مقدار کمی بیشتر از اندازه دانه محاسبه شده به روش ویلیامسون- هال برای پودر Al_2O_3 می‌باشد. در شکل ۷، نقاط روش (جهت پیکان‌ها) نشان دهنده دانه‌های فرعی^۲ (نانودانه‌ها) هستند.



شکل ۶- تصویر TEM پودر کامپوزیتی $Al_2O_3-B_4C$ پس از ۵۰ ساعت آسیا به همراه آنالیز EDS از ذرات کاربید بور و زمینه آلومینیومی

¹ Clustering

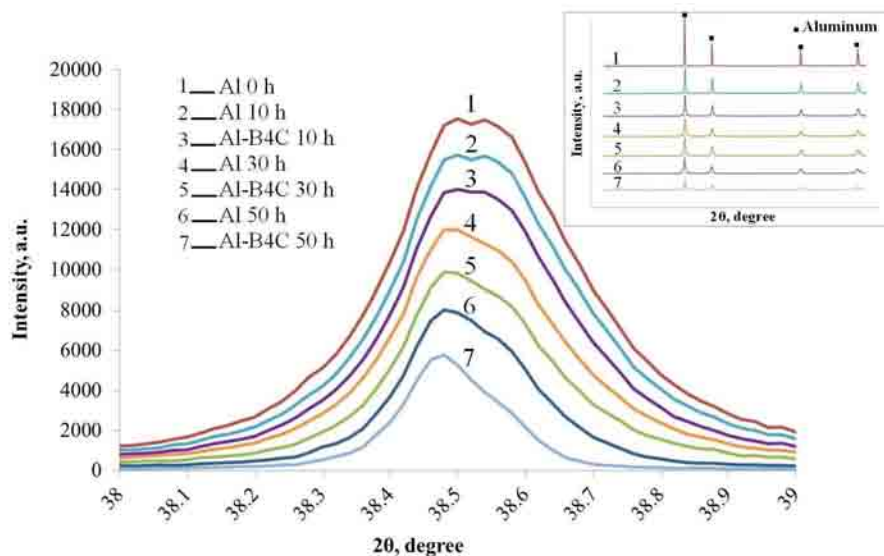
² Sub-grain



شکل ۷- تصویر TEM پودر Al2024 پس از ۵۰ ساعت آسیا

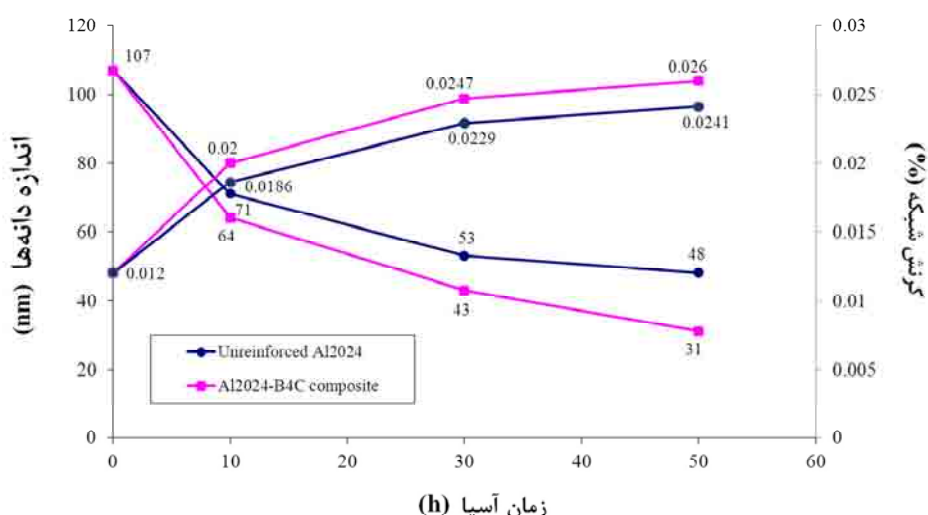
۳-۲- محاسبه اندازه دانه‌های زمینه آلومینیومی به روش ویلیامسون - هال

شکل ۸ الگوهای پراش اشعه X مربوط به پودر Al2024 تقویت‌نشده و پودر کامپوزیتی Al2024 - B₄C را پس از صفر، ۱۰، ۳۰ و ۵۰ ساعت آسیا نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود افزایش زمان آسیاکاری، منجر به پهن‌شدگی پیک‌های مربوط به Al2024 زمینه شده و شدت پیک‌ها را نیز کاهش داده است. علاوه بر این، در یک زمان مشخص، پهن‌شدگی و کاهش شدت پیک‌های پودر کامپوزیتی Al2024 - B₄C نسبت به پودر Al2024 تقویت‌نشده بیشتر است که این نشان دهنده تأثیر ذرات B₄C بر فرآیند آسیای مکانیکی می‌باشد. دلیل اصلی این پدیده، کاهش اندازه دانه‌های زمینه و افزایش کرنش شبکه در اثر افزایش زمان آسیا می‌باشد [۲۸]. در مواد کریستالی، پهنای پیک پراش پرتو ایکس با کاهش ضخامت صفحات کریستالی افزایش می‌یابد [۲۹].



شکل ۸- الگوهای پراش اشعه X مربوط به پودر Al2024 تقویت‌نشده و پودر کامپوزیتی Al2024-B₄C در زمان‌های مختلف آسیاکاری مکانیکی

تغییرات اندازه دانه‌های زمینه (محاسبه شده به روش ویلیامسون - هال) و کرنش شبکه مربوط به پودر Al2024 تقویت‌نشده و پودر کامپوزیتی Al2024 - B₄C بر حسب زمان آسیاکاری در شکل ۹ نمایش داده شده است. همانطور که انتظار می‌رفت، تغییر شکل شدید پلاستیک (SPD)^۱ اعمال شده به ذرات پودر در حین فرآیند آسیای مکانیکی باعث کاهش اندازه دانه‌های آلومینیوم زمینه در حد نانومتر شده است. بطوریکه اندازه دانه‌های زمینه تا کمتر از ۱۰۰ نانومتر کاهش یافته است. در ضمن با افزایش زمان آسیاکاری، اندازه دانه‌های زمینه کاهش یافته است. همانطور که دیده می‌شود کاهش اندازه دانه‌ها در مراحل اولیه آسیا با سرعت بیشتری اتفاق افتاده است. همانطور که گفته شد، در اثر فرآیند آسیای مکانیکی مقدار تغییر شکل پلاستیک زیادی بر ذرات پودر تحمیل می‌شود. این تغییر شکل باعث افزایش چگالی انواع عیوب کریستالی به ویژه نابجایی‌ها می‌شود. افزایش نابجایی‌ها و سایر عیوب کریستالی باعث افزایش زیاد انرژی سیستم می‌شود. برای کاهش انرژی سیستم و رسیدن به تعادل، نابجایی‌ها آرایش مجدد داده و دانه‌های جدید با اندازه کوچکتر تشکیل می‌شوند [۲۱].



شکل ۹- تغییرات اندازه دانه‌های زمینه و کرنش شبکه مربوط به پودر Al2024 تقویت‌نشده و پودر کامپوزیتی Al2024 - B₄C بر حسب زمان آسیاکاری

نکته دیگری که در شکل ۹ باید به آن توجه شود این است که اندازه دانه‌های زمینه آلومینیومی در پودر کامپوزیتی Al2024-B₄C نسبت به پودر Al2024 تقویت‌نشده کاهش بیشتری داشته است که این نشان دهنده تأثیر ذرات سخت B₄C بر ریزدانه شده زمینه^۲ آلومینیومی در حین فرآیند آسیاکاری مکانیکی می‌باشد. این تأثیر در مورد کرنش شبکه نیز صادق است بطوریکه کرنش داخلی ایجاد شده در پودر کامپوزیتی Al2024 - B₄C بیشتر از پودر Al2024 تقویت‌نشده است. ریزدانه شدن ساختار آلومینیوم زمینه را می‌توان به افزایش چگالی نابجایی‌ها در اثر تغییر شکل شدید پلاستیک ایجاد شده در ذرات پودر Al2024 و نیز به اختلاف ضرایب انبساط حرارتی زمینه و تقویت‌کننده نسبت داد [۲۴و۹].

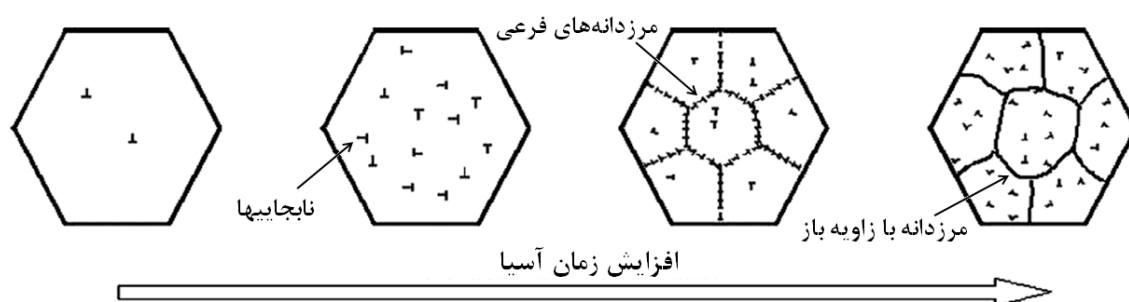
¹ Severe plastic deformation

² Grain refining

در فرآیند تغییر شکل پلاستیک شدید، چگالی نابجاییها به شدت افزایش یافته و در اثر اندرکنش بین ذرات و نابجاییها، مرزهای فرعی^۱ به وجود می‌آیند و با ادامه فرآیند تغییر شکل، این مرزهای فرعی به مرزدانه‌های باز (زاویه بزرگ)^۲ تبدیل می‌شوند [۲۹]. به عبارت بهتر پدیده ریزدانه شدن^۳ ساختار در حین فرآیند تغییر فرم شدید پلاستیک شامل مراحل زیر است:

۱. تشکیل دانه‌های فرعی

۲. جذب نابجاییها توسط دیواره‌های دانه‌های فرعی^۴ و تبدیل مرزدانه‌های فرعی به مرزدانه با زاویه باز [۳۰].
در شکل ۱۰ تصویر شماتیک فرآیند ریزدانه شدن ساختار در حین فرآیند آسیای مکانیکی نشان داده شده است.



شکل ۱۰- تصویر شماتیک فرآیند ریزدانه شدن ساختار در حین فرآیند آسیای مکانیکی [۳۱]

فرآیند ریزدانه شدن زمینه آلومینیومی در حضور ذرات B_4C (که به سختی دچار تغییر شکل پلاستیک می‌شوند) را می‌توان با استفاده از مکانیزم استحکام بخشی اورووان^۵ توضیح داد. به این ترتیب که با اضافه شدن ذرات B_4C به زمینه آلومینیومی، تحرک نابجاییها کاهش و چگالی آنها افزایش پیدا می‌کند. در واقع اضافه شدن ذرات B_4C باعث فعال شدن مکانیزم اورووان شده و در نتیجه نرخ کارسختی را افزایش می‌دهد. با افزایش نرخ کارسختی، فرآیند ریزدانه شدن تشدید شده و لذا اندازه نهایی دانه‌ها در پودر حاوی ذرات B_4C ریزتر می‌شود [۲۶ و ۹]. این موضوع توسط Parvin و همکارانش [۳۲] در مورد پودرهای Al6061-SiC و Al6061 نیز به اثبات رسیده است.

۳-۳- چگالی ظاهری

شکل ۱۱ تغییرات چگالی ظاهری پودرهای Al2024 - B_4C و Al2024 را بر حسب زمان آسیا نشان می‌دهد. برای هر دو سیستم، سه مرحله را می‌توان در تغییرات چگالی ظاهری شناسایی کرد: کاهش چگالی، افزایش چگالی و در نهایت حالت پایدار. در شکل ۱۱ چگالی ظاهری در زمان صفر به این معنی است که چگالی پودر Al2024 قبل از آسیا و چگالی پودر B_4C -Al2024 بعد از یک فرآیند مخلوط‌سازی اولیه در یک آسیای کم انرژی اندازه‌گیری شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود چگالی ظاهری پودر کامپوزیتی Al2024 - B_4C در زمان صفر کمتر از چگالی پودر Al2024 تقویت‌نشده است. این

¹ Sub-boundaries

² High-angle grain boundary

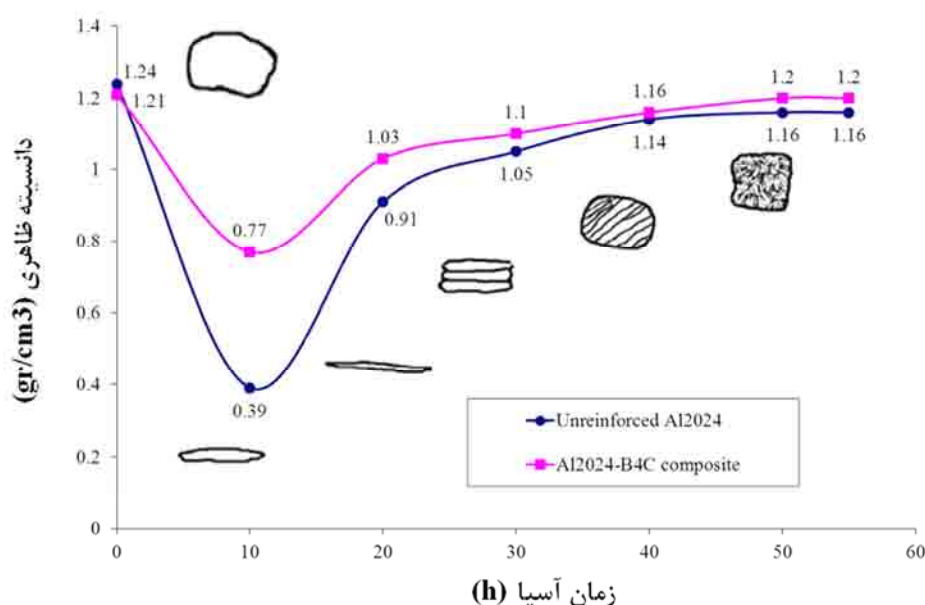
³ Grain refinement

⁴ Sub-grain walls

⁵ Orowan strengthening mechanism

مسئله به خاطر مورفولوژی کروی پودر Al2024 اولیه است که یک رنج وسیعی از اندازه ذرات را شامل می‌شود (شکل ۱). این رنج وسیع از اندازه ذرات باعث پر شدن فضاهای خالی بین ذرات شده و چگالی ظاهری را افزایش می‌دهد. اما در مورد پودر Al2024 - B₄C، از آنجاییکه سائز ذرات تقویت‌کننده از اندازه فضاهای خالی بین ذرات پودر آلومینیوم بیشتر است، بنابراین ذرات B₄C قادر به پر کردن فضاهای خالی نبوده و چگالی کاهش پیدا می‌کند.

در زمان‌های اولیه آسیا (۱۰ تا ۱۵ ساعت)، چگالی ظاهری بطور پیوسته کاهش پیدا می‌کند. این کاهش به دلیل شکل‌گیری ذرات ورقه‌ای شکل می‌باشد (شکل‌های ۲a و ۲b) که فضاهای خالی بین ذرات پودر را افزایش می‌دهد. با بیشتر شدن زمان آسیا، ذرات ورقه‌ای شکل، کارسخت شده و می‌شکنند و ذرات هم محور به تدریج شکل می‌گیرند (شکل‌های ۲c تا ۲d). این ذرات فضاهای خالی را پر کرده و چگالی افزایش پیدا می‌کند. بعد از ۵۰ ساعت، تغییری در چگالی ظاهری مشاهده نمی‌شود؛ چرا که در این مرحله از آسیا بین مکانیزم‌های شکست و جوش سرد تعادل برقرار شده و حالت پایدار اتفاق افتاده است (شکل ۲e).



شکل ۱۱ - تغییرات چگالی ظاهری پودرهای Al2024 - B₄C و Al2024 بر حسب زمان آسیا

تغییرات چگالی ظاهری پودر Al2024 - B₄C دقیقاً مشابه با پودر Al2024 است با این تفاوت که چگالی ظاهری پودر کامپوزیتی در تمامی مراحل آسیا (به جز زمان صفر) از چگالی ظاهری پودر Al2024 تقویت‌نشده بیشتر است. علاوه بر این همانطور که در تصاویر SEM (شکل‌های ۴a تا ۴e) دیده شد، حالت پایدار در پودر کامپوزیتی زودتر اتفاق افتاده (در ۴۰ ساعت) و بنابراین از این زمان به بعد تغییری در چگالی ظاهری پودر کامپوزیتی مشاهده نمی‌شود. این نتایج مطابق با مشاهدات Fogagnolo و همکارانش [۱۹] در مورد پودرهای Al6061-Si₃N₄، Al6061-AlN و Al6061-Al₂O₃ می‌باشد.

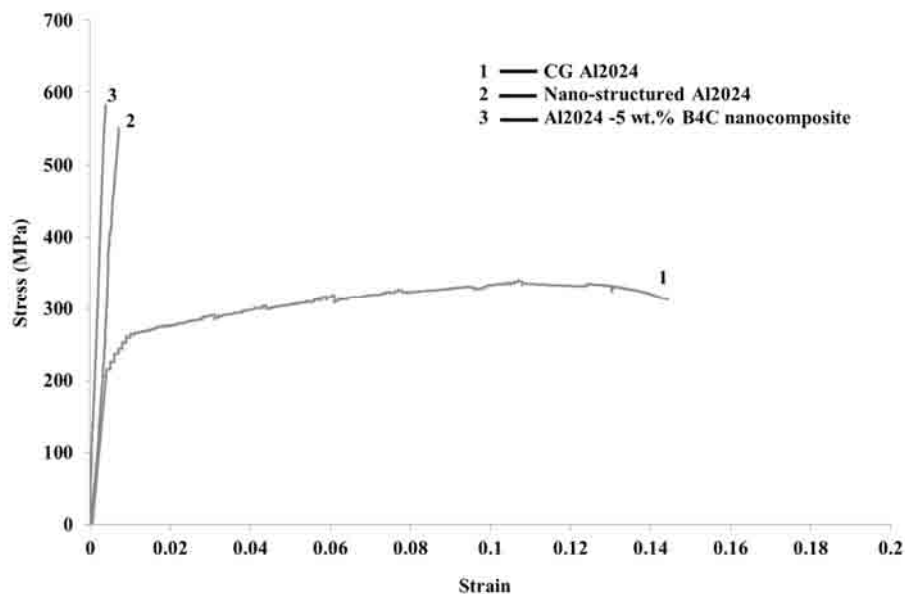
۳-۴- بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های اکستروود شده

در جدول ۳ نتایج حاصل از آزمون کشش و سختی نشان شده است. منحنی تنش - کرنش مهندسی نمونه‌ها نیز در شکل ۱۲ با یکدیگر مقایسه شده است.

جدول ۳- نتایج به دست آمده از آزمون کشش و سختی

نام نمونه	استحکام کششی نهایی (MPa)	استحکام تسلیم (MPa)	درصد ازدیاد طول	سختی (HBN)
نانوکامپوزیت Al2024-B ₄ C (NC Al-B ₄ C)	۵۸۲	۵۸۲	۰/۴۶۹	۱۷۳
آلومینیوم نانوساختار (NC Al)	۵۵۰	۵۵۰	۱/۲۳	۱۶۵
نمونه مرجع (CG Al)	۳۴۰	۲۰۶	۱۴/۴	۸۷

همانطور که دیده می‌شود نمونه NC Al-B₄C بیشترین استحکام و سختی را داشته اما درصد ازدیاد طول آن از بقیه نمونه‌ها کمتر است. در مقابل، نمونه CG Al بیشترین درصد ازدیاد طول را دارد اما استحکام و سختی آن کمترین مقدار را دارا می‌باشد. تغییرات استحکام تسلیم و استحکام کششی نمونه‌های اکستروژ شده را می‌توان با استفاده از مکانیزم‌های هال-پچ و اورووان توضیح داد. براساس رابطه هال-پچ تنش تسلیم با اندازه دانه‌ها رابطه معکوس دارد؛ بنابراین با کاهش اندازه دانه‌ها، تنش تسلیم افزایش پیدا می‌کند [۳۳]. همانطور که قبلاً گفته شد فرآیند آسیای مکانیکی باعث ریزدانه شدن ساختار در حد نانومتر می‌شود. بنابراین طبق رابطه هال-پچ تنش تسلیم نمونه NC Al از نمونه CG Al بیشتر خواهد بود. تحلیل فیزیکی این مسئله به این صورت است که: ساختارهای دانه‌ریز به ویژه مواد نانوساختار، مرزدانه‌های بسیار زیادی دارند. از آنجاییکه مرزدانه‌ها به عنوان مانع در برابر حرکت نابجایی‌ها عمل می‌کنند بنابراین با افزایش مرزدانه‌ها موانع موجود در مسیر حرکت نابجاییها افزایش یافته و به تدریج در پشت مرزدانه‌ها متمرکز می‌شوند و به همین دلیل استحکام زیاد شده اما انعطاف‌پذیری کاهش پیدا می‌کند [۲۵]. Han و همکارانش [۳۴] در تحقیقات مشابهی که بر روی آلیاژ Al5083 انجام داده‌اند ثابت کرده‌اند که فرآیند آسیاکاری مکانیکی باعث افزایش استحکام آلیاژ تا ۷۱۳MPa شده اما انعطاف‌پذیری آن را به ۰,۳٪ کاهش می‌دهد.



شکل ۱۲- مقایسه منحنی تنش کرنش نمونه‌های اکستروژ شده

در مقایسه بین نمونه‌های NC Al و NC Al-B₄C، چون اندازه دانه‌های زمینه آلومینیومی در نمونه NC Al-B₄C کوچکتر است (شکل ۹) بنابراین تمرکز نابجایی‌ها در پشت مرز دانه‌ها بیشتر بوده و بر اساس رابطه هال-پچ استحکام آن نیز بیشتر خواهد بود. با مقایسه استحکام کششی نمونه‌های NC Al و NC Al-B₄C تأثیر ذرات کاربید بور بر افزایش استحکام مشخص می‌شود. همانطور که انتظار می‌رود، با اضافه شدن ذرات B₄C به زمینه آلومینیومی استحکام افزایش می‌یابد اما انعطاف‌پذیری کم می‌شود. تأثیر حضور ذرات B₄C بر افزایش استحکام نمونه NC Al-B₄C را می‌توان با استفاده از مکانیزم استحکام بخشی اورووان توجیه کرد [۳۳ و ۳۵]. بر اساس این مکانیزم، با اضافه شدن ذرات تقویت‌کننده به زمینه Al₂O₃، موانع موجود در مسیر حرکت نابجایی‌ها افزایش پیدا می‌کند. بنابراین تنش لازم برای عبور نابجایی‌ها از بین موانع (ذرات) افزایش یافته و بنابراین استحکام زیاد می‌شود [۱۱].

با توجه به جدول ۳، سختی نمونه NC Al تقریباً دو برابر نمونه CG Al است که دلیل اصلی آن، طبق قانون هال-پچ، ریزدانه شدن ساختار در حین فرآیند آسیاکاری مکانیکی می‌باشد [۲۳ و ۲۵]. با توجه به اینکه سختی کاربید بور خیلی بیشتر از سختی آلومینیوم است، افزایش سختی با افزودن کاربید بور دور از انتظار نیست. این مورد با توجه به قانون مخلوط‌ها نیز به راحتی قابل تحلیل است [۱۱ و ۳۶]. بنابراین بدیهی است که سختی نمونه NC Al-B₄C از نمونه NC Al بیشتر است.

همانطور که در جدول ۳ دیده می‌شود، افزایش استحکام کششی نمونه‌ها با انعطاف‌پذیری (درصد ازدیاد طول) رابطه عکس دارد. از آنجایی که میزان انعطاف‌پذیری و تغییر شکل به شدت وابسته به میزان تحرک نابجایی‌ها داخل نمونه است، بنابراین دلیلی که می‌توان برای توجیه کمتر بودن درصد ازدیاد طول نمونه NC Al-B₄C ارائه کرد این است که در این کامپوزیت به دلیل حضور ذرات B₄C و بیشتر بودن چگالی مرز دانه‌ها، موانع موجود در مسیر حرکت نابجایی‌ها بیشتر است؛ بنابراین نابجایی‌ها به سختی حرکت می‌کنند که این مسئله منجر به کاهش میزان درصد ازدیاد طول یا همان انعطاف‌پذیری نانوکامپوزیت NC Al-B₄C می‌شود [۱۱].

یکی دیگر از دلایل کم بودن انعطاف‌پذیری نمونه‌های کامپوزیتی نسبت به آلیاژ تقویت‌نشده، کمتر بودن سطح زیر منحنی تنش- کرنش است. همان طور که در شکل ۱۲ دیده می‌شود، سطح زیر منحنی تنش- کرنش نمونه CG Al که بیشترین مقدار درصد ازدیاد طول را دارد از سایر نمونه‌ها بیشتر است. برعکس، سطح زیر منحنی تنش- کرنش نمونه NC Al-B₄C که پایین‌ترین میزان درصد ازدیاد طول را دارد، از سطح زیر منحنی تنش- کرنش سایر نمونه‌ها کمتر است. از طرف دیگر نمونه‌های NC Al و NC Al-B₄C قبل از اینکه وارد ناحیه پلاستیک شوند دچار شکست شده‌اند این مسئله نیز شکست ترد و کم بودن انعطاف‌پذیری این نمونه‌ها را تأیید می‌کند. درست به همین دلیل است که تنش تسلیم و استحکام کششی نهایی در نمونه‌های NC Al و NC Al-B₄C با هم برابر است.

۴- نتیجه‌گیری

- مقایسه تغییرات ساختاری و مورفولوژی پودر Al₂O₃ تقویت‌نشده و پودر کامپوزیتی Al₂O₃-B₄C پس از ۵۰ ساعت آسیا نشان می‌دهد که افزودن ذرات سرامیکی به پودر Al₂O₃ منجر به تسریع مراحل مختلف در فرآیند آسیاکاری مکانیکی شده

- است بطوریکه زمان لازم برای ایجاد ذرات هم محور کاهش می‌یابد.
- محاسبه اندازه دانه‌های آلومینیوم زمینه بیانگر این مطلب است که تغییر شکل شدید پلاستیک اعمال شده به ذرات پودر در حین فرآیند آسیاکاری مکانیکی باعث کاهش اندازه دانه‌های آلومینیوم زمینه در حد نانومتر شده است. بطوریکه اندازه دانه‌های زمینه تا کمتر از ۱۰۰ نانومتر کاهش یافته است.
 - تغییرات چگالی ظاهری پودر $Al_{2024}-B_4C$ دقیقاً مشابه با پودر Al_{2024} است با این تفاوت که چگالی ظاهری پودر کامپوزیتی در تمامی مراحل آسیاب (به جز زمان صفر) از چگالی ظاهری پودر Al_{2024} تقویت نشده بیشتر است.
 - در بین نمونه‌های اکستروده شده، نمونه $NC\ Al-B_4C$ بیشترین استحکام ($582\ MPa$) و سختی ($173\ HBN$) را داشته اما انعطاف‌پذیری آن بسیار اندک است. دلیل این مسئله، بالا بودن تعداد موانع موجود در مسیر حرکت نابجایی‌هاست که باعث محدود شدن تحرک آن‌ها می‌شود.

مراجع

1. S. Suresh, A. Mortensen, A. Needleman, "Fundamentals of Metal- Matrix Composites"; Butterworth-Heinemann, London, 1993.
2. A. Sajjadi, H. R. Ezatpour, H. Beygi, "Microstructure and mechanical properties of $Al-Al_2O_3$ micro and nano composites fabricated by stir casting"; Mater. Sci. Eng. A 528: 8765– 8771 (2011).
3. H. R Ezatpour, H. Beygi, S. A. Sajjadi, M. Torabi parizi, "Microstructure and mechanical properties of $Al-Al_2O_3$ micro and nano composites fabricated by a novel stir casting rout"; 2nd Conferences on Application of nanotechnology in Science, Engineering and Medicine, Mashhad- Iran (2001).
4. J. Onoro, M. D. Salvador, L. E. G. Cambronero, "High-temperature mechanical properties of aluminium alloys reinforced with boron carbide particles", Mater. Sci. Eng. A 499: 421–426 (2009).
5. حمیدرضا لشگری، مسعود امامی، "بررسی تأثیر استرانسیوم بر ریزساختار کامپوزیت‌های ریختگی $A356-B_4C$ "; فصلنامه ریخته‌گری، سال بیست و هفتم، شماره ۹۰، ۱۳۸۷.
6. J. Dutkiewicz, L. Litynska, W. Maziarz, K. Haberko, W. Pyda, A. Kanciruk, "Structure and properties of nanocomposites prepared from ball milled 6061aluminium alloy with ZrO_2 nanoparticles"; Cryst. Res. Technol. 44: 1163 – 1169 (2009).
7. J. M. Torralba, C. E. Costa, F. Velasco, F. "P/M aluminum matrix composites: an overview"; J.

- Mater. Process. Technol. 133: 203–206 (2003).
8. A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, N. Ehsani, "Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method"; J. Euro. Ceram. Soc. 24: 3227–3234 (2004).
۹. زهره رضوی حسابی، "اثر نانوذرات آلومینا بر فرآوری و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت $\text{Al-5\%volAl}_2\text{O}_3$ "، پایان نامه دکتري، دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۷.
10. A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, M. Hajizamani, "Hot Extrusion Process Effect on Mechanical Behavior of Stir Cast Al Based Composites Reinforced with Mechanically Milled B_4C Nanoparticles"; J. Mater. Sci. Technol. 27: 1113-1119 (2011).
11. M. Rahimian, N. Parvin, N. Ehsani, "Investigation of particle size and amount of alumina on microstructure and mechanical properties of Al matrix composite made by powder metallurgy"; Mater. Sci. Eng. A 527: 1031–1038 (2010).
12. C. Nie, J. Gu, J. Liu, D. Zhang, "Investigation on microstructures and interface character of B_4C particles reinforced 2024Al matrix composites fabricated by mechanical alloying"; J. Alloys Compd. 454: 118–122 (2008).
13. B. Ogel, R. Gurbuz, "Microstructural characterization and tensile properties of hot pressed Al–SiC composites prepared from pure Al and Cu powders"; Mater. Sci. Eng. A 301: 213–220 (2001).
14. H. X. Peng, Z. Fan, D. S. Mudher, J. R. G. Evans, "Microstructures and mechanical properties of engineered short fiber reinforced aluminium matrix composites"; Mater. Sci. Eng. A 335: 207–216 (2002).
15. J. Ye, J. He, J. M. Schoenung, "Cryomilling for the Fabrication of a Particulate B_4C Reinforced Al Nanocomposite: Part I. Effects of Process Conditions on Structure"; Metall. Mater. Trans. A 37: 3099-3109 (2006).
16. C. Nie, J. Gu, J. Liu, D. Zhang, "Investigation on microstructures and interface character of B_4C particles reinforced 2024Al matrix composites fabricated by mechanical alloying", J. Alloys Compd. 454: 118–122 (2008).
17. J. Ye, B. Q. Han, Z. Lee, B. Ahn, S. R. Nutt, J. M. Schoenung, "A tri-modal aluminum based composite with super-high strength" Scripta Mater. 53: 481- 486 (2005).
18. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", Prog. Mater. Sci. 46:1-184 (2001).

19. J. B. Fogagnolo, F. Velasco, M. H. Robert, J. M. Torralba, "Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders", Mater. Sci. Eng. A 342: 131-143 (2003).
20. R. Sankar, P. Singh, "Synthesis of 7075 Al/SiC particulate composite powders by mechanical alloying"; Mater. Lett. 36: 201-205 (1998).
۲۱. رضا اسدی فرد، نادر پروین، جمشید آقازاده، پیمان صفارزاده، "بررسی تأثیر فرایند آلیاژسازی مکانیکی بر مورفولوژی و اندازه دانه پودرهای کامپوزیتی Al6061-SiCp"; هشتمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ایران؛ دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان؛ ۱۳۸۳.
۲۲. علی علیزاده، "ساخت و بررسی خواص مکانیکی و سایشی نانوکامپوزیت Al-B₄C"، پایان نامه دکتری، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۰.
23. S. S. Razavi Tousi, R. Yazdani Rad, E. Salahi, I. Mobasherpour, M. Razavi, M. "Production of Al-20 wt.% Al₂O₃ composite powder using high energy milling", Powder Technol. 192: 346-351 (2009).
24. E. Taheri-Nassaj, A. Alizadeh, "Effect of Milling and B₄C Nanoparticles on the Mechanical Properties of Nanostructured Aluminum Composite Produced by Mechanical Milling and Hot Extrusion", Adv. Mater. Res. 383-390: 2733-2736 (2012).
25. A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, "Mechanical properties and wear behavior of Al-2 wt. % Cu alloy composites reinforced by B₄C nanoparticles and fabricated by mechanical milling and hot extrusion"; Mater. Charact. 67: 119-128 (2011).
26. A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, H. R. Baharvandi, "Preparation and investigation of Al-4 wt. % B₄C nanocomposite powders using mechanical milling"; Bull. Mater. Sci. 34:1039-1048 (2011).
27. M. Tavoosi, F. Karimzadeh, M. H. Enayati, "Fabrication of Al-Zn/ α -Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying", Mater. Lett. 62: 282-285 (2008).
28. H. Abdoli, H. Asgharzadeh, E. Salahi, "Sintering behavior of Al-AlN-nanostructured composite powder synthesized by high-energy ball milling", J. Alloys Compd. 473: 116-122 (2009).
29. E. Hosseini, M. Kazeminezhad, "The effect of ECAP die shape on nano-structure of materials", Comp. Mater. Sci. 44: 962-967 (2009).
30. Akihiro Yamashita, Daisuke Yamaguchi, Zenji Horita, Terence G. Langdon, "Influence of pressing temperature on microstructural development in equal-channel angular pressing", Mater.

- Sci. and Eng A 287:100–106 (2000).
31. D. B. Witkin, E. J. Lavernia, "Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via Cryomilling", Prog. Mater. Sci. 51:1–60 (2006).
32. N. Parvin, R. Assadifard, P. Safarzadeh, S. Sheibanib, P. Marashi, "Preparation and mechanical properties of SiC-reinforced Al6061 composite by mechanical alloying"; Mater. Sci. Eng. A 492: 134–140 (2008).
33. G. E. Dieter, "Mechanical Metallurgy", Third Edition, McGraw-Hill, 1976.
34. B. Q. Han, J. Ye, F. Tang, J. Schoenung, E. J. Lavernia, "Processing and behavior of nanostructured metallic alloys and composites by Cryomilling", J. Mater. Sci. 42:1660–1672 (2007).
35. C. C. Koch, "Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals", Scripta Mater. 49: 657–662 (2003).
۳۶. مهدی رحیمیان، ناصر احسانی، حمیدرضا بهاروندی، نادر پروین، "بررسی اثر مقدار ذرات Al_2O_3 بر خواص کامپوزیت $Al-Al_2O_3$ ساخته شده به روش متالورژی پودر"، یازدهمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ایران، شرکت سهامی ذوب آهن اصفهان، ۱۳۸۶.

تأثیر نوع حلال بر سنتز آلومینای مزوپور با استفاده از کوپلیمر سه-بلوکی پلارونیک P123

عادلہ معطی^۱، جعفر جوادپور^۱، منصور انبیا^۲، علیرضا بدیعی^۳

^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ^۲ دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ^۳ دانشکده شیمی، دانشگاه تهران

Javadpourj@iust.ac.ir

چکیده: در تحقیق حاضر، آلومینای مزوپور، به روش خودچینی القاء شده توسط تبخیر (EISA) با استفاده از حلال مناسب سنتز شد. نمونه‌های مزومتخلخل آلومینایی با استفاده از آلومینیوم ایزوپروپوکساید و آلومینیوم نیترات به عنوان پیش‌ماده (جفت اسید و باز) در حضور کوپلیمر سه-بلوکه P123 به عنوان قالب‌گیر و حلال‌های اتانول و تتراهیدروفوران تهیه شدند. مشخصات فیزیکی نمونه‌ها با استفاده از جذب و واجذب نیتروژن (BET)، میکروسکوپ پروب روبشی (SPM)، طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، آنالیز حرارتی (DTA, TG) و پراش اشعه ایکس (XRD) بررسی شد. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز و آنالیز حرارتی، خروج کامل قالب‌گیر را حین عملیات حرارتی تأیید نمود. نتایج جذب و واجذب نیتروژن نشان دادند که پودرهای سنتز شده در تتراهیدروفوران و اتانول، طبق دسته‌بندی آیوپاک به ترتیب نوع IV با هیستریزیس H₂ و H₃ هستند که حضور حفرات در محدوده مزو را تأیید می‌نماید. پودرهای مزوپور در حضور اتانول و تتراهیدروفوران به ترتیب دارای سطح ویژه ۱۰۰ و ۱۲۰ مترمربع بر گرم و حجم حفرات ۰/۲۵ و ۰/۴ سانتیمترمکعب بر گرم بودند. نمودار توزیع اندازه حفرات (BJH) در حضور حلال تتراهیدروفوران، حفرات با توزیع اندازه باریک‌تری را نشان داد. در این تحقیق نشان داده می‌شود که تتراهیدروفوران در مقایسه با اتانول، نقش مؤثرتری در ایجاد یک ساختار یکنواخت دارد.

کلید واژه: آلومینای مزوپور، خودچینی القاء شده توسط تبخیر، اثر حلال، تتراهیدروفوران، جذب و واجذب نیتروژن.

۱- مقدمه

بر خلاف پیشرفت‌های حاصله در زمینه سنتز مزوپور سیلیکاتی، تحقیقات چندانی در زمینه مزوپور آلومینایی صورت نگرفته است. روش‌هایی که برای سنتز سیلیکای مزوپور استفاده می‌شوند، به دلیل هیدرولیز و تراکم سریع آلکوکسید آلومینیوم، برای سنتز آلومینا جوابگو نیستند [۱]. تاکنون سنتز آلومینای مزوپور، بر پایه سل ژل خودچینی، در حضور قالب‌گیرهای نرم و سخت انجام شده است. به طور مثال، اولین سنتز آلومینای منظم توسط وادری و همکارانش [۲]، با استفاده از اسید کربوکسیلیک به عنوان قالب‌گیر در حلال الکلی با وزن ملکولی پایین انجام شد. یکی از روش‌های حائز اهمیت در این میان، خودچینی القا شده توسط تبخیر (EISA) است که سبب ایجاد خواص ساختاری مناسب می‌شود. این روش می‌تواند به کلی، جایگزین چینش همزمان^۱ پیش‌ماده و قالب سورفکتانتی که به‌طور ویژه ای برای سنتز مواد غیر سیلیکاتی استفاده می‌شود، شود [۲-۴].

در تحقیق حاضر، از روش کای [۲] و تیان [۳]، بر مبنای کاربرد پیش‌ماده‌های اسیدی و بازی، به منظور کنترل pH و فرایند

¹ cooperative

هیدرولیز، در کنار روش خودچینی القا شده توسط تبخیر، استفاده می شود. همچنین از نیترات آلومینیوم آبدار، به دلیل آزادسازی تدریجی آب ملکولی [۲] جهت کنترل فرایند هیدرولیز استفاده می شود. علاوه بر این، از حلال تتراهیدروفوران، به عنوان جایگزینی برای اتانول، به لحاظ حفظ ساختار و نگهداری نظم ایجاد شده هنگام خروج حجم بیشتری حلال از سیستم [۴، ۵]، استفاده می شود. با مقایسه نمودارهای تعادل فازی P123-آب-اتانول و P123-آب-تتراهیدروفوران [۴]، مشخص می شود که ساختارهای کریستال مایع تا ۲۵wt% اتانول، موجودیت خود را حفظ می کنند. این در حالیست که در حضور تتراهیدروفوران تا ۴۰wt%، ساختار کریستال مایع با نظم خودچینی بیشتر حفظ می شود [۴]. همچنین به دلیل تمایل کمتر تتراهیدروفوران به میانکنش با بلوک های P123 هنگام خروج حلال از سیستم [۵]، نظم ساختار حفرات نیز بهتر حفظ می گردد.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- مواد استفاده شده و روش سنتز

از آلومینیوم ایزوپروپوکساید (خلوص $\leq 98\%$ و Aldrich)، نیترات آلومینیوم غیر هیدراته ۹ (خلوص $\leq 98\%$ و Aldrich)، کوپلیمر سه-بلوکه P123 (وزن ملکولی ۵۸۰۰ و Aldrich)، تتراهیدروفوران (خلوص $\leq 99\%$ و Merck) و اتانول (خلوص 96% و Merck) که در آزمایشگاه جهت از دست دادن آب، خشک شدند، استفاده شد.

به منظور سنتز آلومینای مزوپور، یک گرم P123 و ۰/۳۷۸۹ گرم نیترات آلومینیوم غیر هیدراته ۹ آبه در ظرف تفلونی ۲۵۰cc به ۳۶ml تتراهیدروفوران و ۲۰ ml اتانول افزوده شد و به مدت ۷۰ دقیقه در دمای 40°C با استفاده از همزن مغناطیسی مخلوط گردید. دمای سنتز 40°C بر اساس نمودار دما بر حسب غلظت P123 در حلال آب، به نحوی انتخاب شد تا ساختار کریستال مایع با میزان ۷۰-۵۰wt% حلال در ناحیه هگزاگونالی قرار گیرد [۶]. پس از اختلاط، ۲/۰۸۴۲ g آلومینیوم ایزوپروپوکساید به آرامی به محلول ها افزوده شد و به مدت ۶ ساعت در همان دما مخلوط گردید. محلول نهایی تحت شرایط ایستا خشک گردید تا ژل تر به توده ای خشک تبدیل شود. در نهایت، نمونه در کوره تیوبی در دمای 400°C به مدت ۴ ساعت، با نرخ گرمایش $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تکلیس شد. نمونه های سنتز شده در حضور اتانول و تتراهیدروفوران، به ترتیب E0 و T0 نامگذاری شدند.

۲-۲- روش های شناسایی مواد

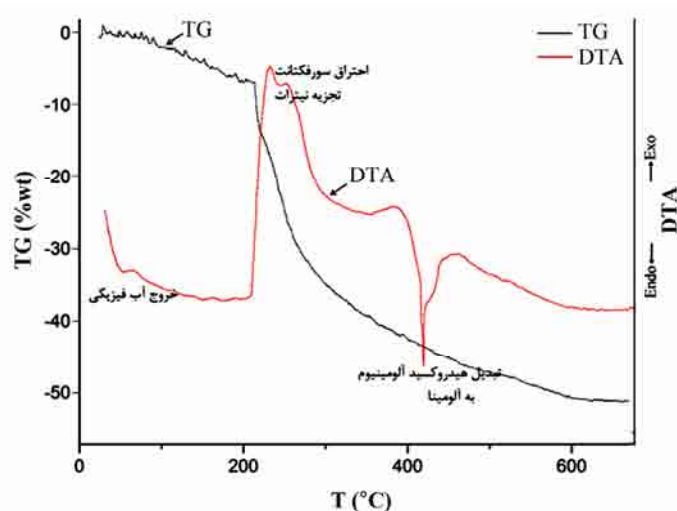
آنالیز حرارتی (DTA/TG) به وسیله دستگاه SHIMADZU DTA50/TG50 با نرخ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام گرفت. پراش اشعه ایکس (XRD) به منظور شناسایی فازهای موجود در نمونه، با استفاده از دستگاه Philips XPERT Pro در طول موج اشعه ایکس $1/542$ آنگستروم پرتو k_{α} مس انجام شد. طیف سنجی مادون قرمز به منظور بررسی فرایند هیدرولیز و تراکم، در دستگاه Shimadzu (مدل: 840°s) در محدوده طول موج $400-4000\text{cm}^{-1}$ انجام گرفت. اندازه گیری جذب و واجذب نیتروژن، در دمای 196°C - به وسیله دستگاه BELSORP mini II به منظور بررسی ویژگی های فیزیکی ساختار حفرات، انجام شد. مطالعه پراش اشعه ایکس زاویه پایین (SAXS) برای تشخیص ساختار حفرات، به وسیله دستگاه PANalitical (مدل XPERTPRO) انجام شد. از تکنیک میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (JEOL JEM 2100 HRTEM, 200kV)، برای بررسی مورفولوژی ذرات استفاده شد.

آماده سازی نمونه‌ها به روش تبخیر سوسپانسیون اتانولی روی گرید مسی انجام شد. بررسی میکروسکوپ پروب روبشی (SPM) به کمک دستگاه DME Dualscope TM C-26 انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز حرارتی - DTA/TG

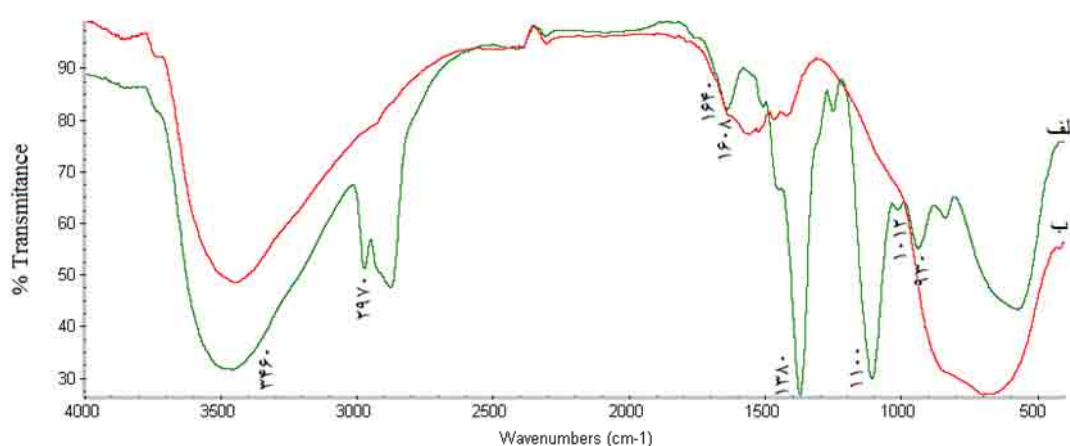
شکل ۱، آنالیز حرارتی افتراقی و وزن سنجی حرارتی DTA/TG نمونه را قبل از انجام عملیات حرارتی، مؤید سه مرحله افت وزنی در دماهای مختلف نشان می‌دهد. بیشترین افت وزنی مربوط به دمای $200-400^{\circ}\text{C}$ است. درصد کلی افت وزن $51/15\%$ است. اولین افت وزن $6/79\%$ و مربوط به دمای $100-200^{\circ}\text{C}$ است که به احتمال زیاد مربوط به از دست دادن اجزاء جذب شده فیزیکی مانند آب است. افت وزنی دوم تقریباً در دمای $200-300^{\circ}\text{C}$ است، که مربوط به تجزیه کامل پلارونیک P123 است. سومین افت وزنی تقریباً در دمای $300-600^{\circ}\text{C}$ می‌تواند مربوط به از دست دادن گروه هیدروکسیل و تبدیل آلومینای هیدراته به آلومینای انتقالی باشد. روند تغییرات وزنی، مشابه آلومینای مزوپور سنتز شده به روش خودچینی [۲] است.



شکل ۱- آنالیز حرارتی ژل هیدروکسید آلومینیوم بدون انجام فرایند پیرسازی و خشک کردن.

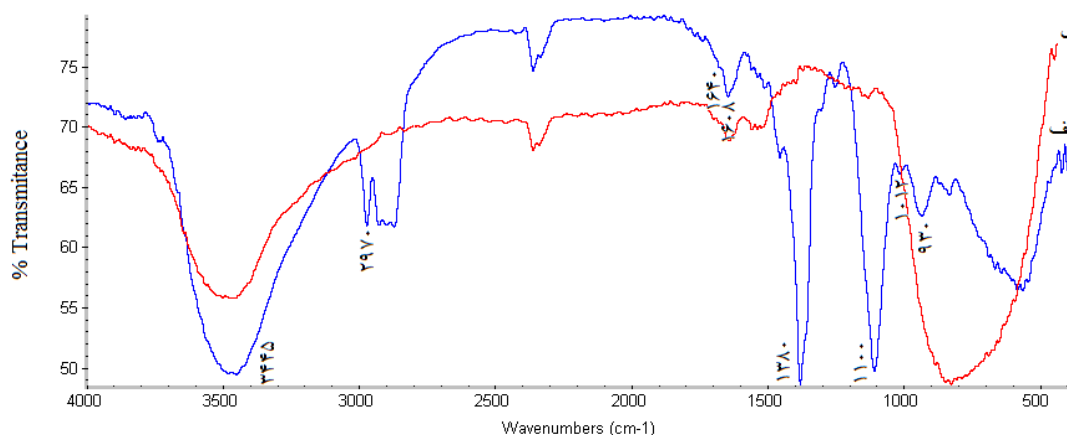
۳-۲- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز - FTIR

در شکل ۲ و ۳، به ترتیب نتایج طیف سنجی مادون قرمز نمونه‌های سنتز شده با تتراهیدروفوران و اتانول ارائه شده است. بررسی شواهد مربوط به خروج قالبگیر در اشکال ۲-الف و ۳-الف نشان می‌دهد که باندهای جذبی در 2970 ، 1640 و 1100 cm^{-1} مربوط به گروه‌های C-H، C-C و C-O باند کششی پلارونیک P123 است. باند جذبی در 1380 cm^{-1} (شکل‌های ۲-الف و ۳-الف)، حضور پلارونیک P123 را تأیید می‌کند. باندهای جذبی در محدوده $3500-3100$ ، 1608 cm^{-1} و 930 cm^{-1} می‌تواند نتیجه نوسانات کششی و خمشی آلومینای هیدراته-پلارونیک P123 در سطح باشد [۲]. گسترده‌ی باند جذب در $3500-3100$ cm^{-1} ناشی از پیوند هیدروژنی میان ملکولی است. ناپدید شدن باندهای ذکر شده در بالا بعد از عملیات حرارتی در



شکل ۲- طیف مادون قرمز نمونه سنتز شده با تتراهیدروفوران، الف (قبل و ب) بعد از عملیات حرارتی.

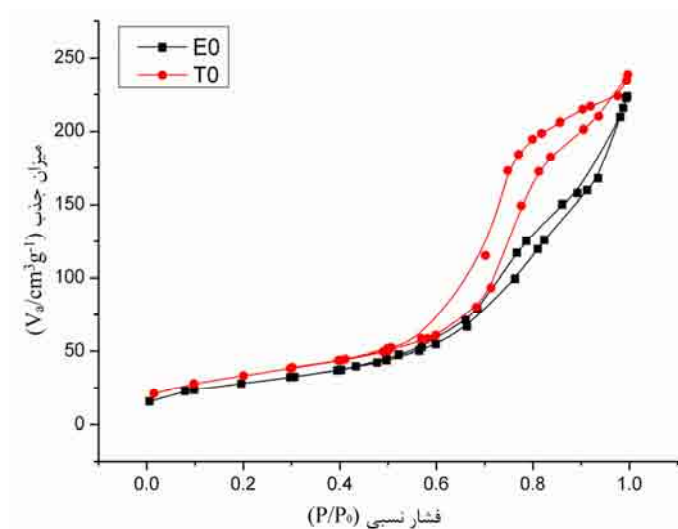
دمای 400°C (شکل‌های ۲-ب و ۳-ب)، نشانه حذف کامل قالبگیر و خروج مولکول‌های آب آلومینای هیدراته است. باند گسترده در 3445 cm^{-1} (شکل ۲-ب) و 3460 cm^{-1} (شکل ۳-ب)، مربوط به نوسانات خمشی پیوند هیدروژنی گروه‌های OH آب جذب شده سطحی است. پیک حوالی 600 cm^{-1} در شکل ۲-ب و 800 cm^{-1} در شکل ۳-ب، نمایشگر پیوند Al-O-Al است. پیک‌های 937 cm^{-1} و 1012 cm^{-1} ، به ترتیب مشخصه پیوندهای Al-OH و Al-O-H هستند. حذف این پیک‌ها پس از عملیات حرارتی، نشان‌دهنده تبدیل ساختار آلومینیوم هیدروکسید به اکسید آلومینیوم است [۷]. شایان ذکر است که برای تفسیر پیک‌ها از نتایج مربوط به تحقیقات کای [۲] استفاده شده است.



شکل ۳- طیف مادون قرمز نمونه سنتز شده با اتانول، الف (قبل و ب) بعد از عملیات حرارتی.

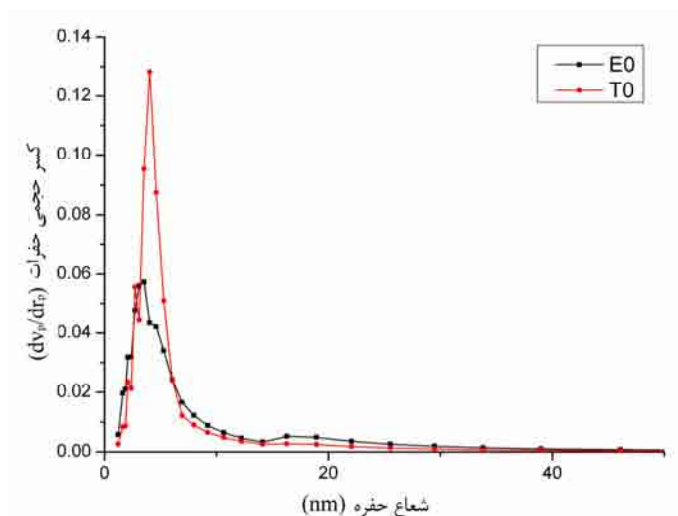
۳-۳- جذب و واجذب نیتروژن

ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن و منحنی توزیع اندازه حفرات (BJH) در حضور حلال‌های اتانول و تتراهیدروفوران قبل از فرایند پیرسازی در اشکال ۴ و ۵ ارائه شده است. پارامترهای ساختاری بدست آمده از این شکل‌ها، در جدول ۱ فهرست شده است. سطح ویژه، حجم حفره و میانگین شعاع حفرات بدست آمده برای نمونه T0 نسبت به نمونه E0 بیشتر است؛ که نشان دهنده ارائه خواص مطلوب‌تر مزوساختار در حضور حلال تتراهیدروفوران نسبت به اتانول است.



شکل ۴- منحنی جذب و واجذب نیتروژن در نمونه‌های E0 و T0.

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، بر اساس دسته بندی آیوپاک نمونه T0، نوع هیستریزس $H_2 IV$ و هیستریزس نمونه E_0 از نوع H_3 و به صورت شکاف مانند است. مطابق شکل ۵، توزیع اندازه حفرات نمونه T0 نسبت به نمونه E_0 ، منظم‌تر و دارای حجم بیشتری این امر به حفظ ساختار کریستال مایع با وجود مقادیر بیشتری حلال و نظم‌گیری بهتر ساختار طی تبخیر حلال، مبتنی بر نمودارهای تعادل فازي P123-آب-اتانول و P123-آب-تتراهیدروفوران [۵] نسبت داده می‌شود.



شکل ۵- توزیع اندازه حفرات در نمونه‌های E0 و T0.

در حضور حلال تتراهیدروفوران، هر دو جزء پلی اتیلن اکساید (PEO) و پلی پروپیلن اکساید (PPO)، بر خلاف حلال اتانول که بخش اعظمی از اجزاء PEO غیر متحرک و با ساختار معدنی به شدت میانکنش نشان می‌دهند، متحرکند. با توجه به میزان امتزاج بالای بلوک‌ها در تتراهیدروفوران نسبت به اتانول که امکان خروج بیشتر بلاک‌ها را از داخل دیواره‌های مزو ساختار معدنی فراهم می‌نماید، جزء PEO قبل از متراکم شدن کامل ساختار، خارج می‌شود [۵]. همچنین، میزان اتصالات عرضی و

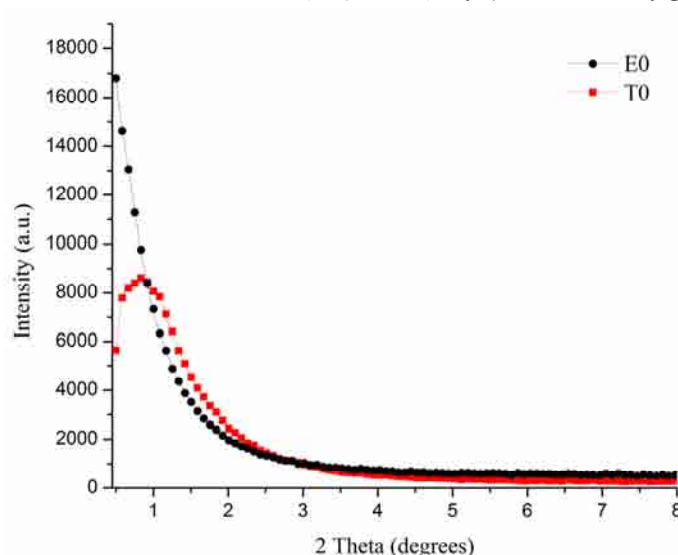
شدت تراکم در حضور تتراہیدروفوران نسبت به اتانول، کمتر است. بعلاوہ، حلالیت زیاد و عدم تمایل تتراہیدروفوران نسبت به بلاک‌های P123، از نظم‌گیری ساختار در حضور تتراہیدروفوران جلوگیری می‌کند. بہ همین دلیل حفظ ساختار حین خروج مواد آلی در حضور تتراہیدروفوران، بیشتر می‌شود.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی نمونه‌های سنتز شده E0 و T0.

نمونه	سطح ویژه BET (m ² /g)	سطح ویژه BJH (m ² /g)	حجم حفرات (cm ³ /g)	میانگین اندازه حفرات BJH (nm)
T0	۱۲۰	۱۶۲	۰/۳۸	۴/۰۳
E0	۱۰۰	۱۳۵	۰/۳۵	۳/۵۳

۳-۴- پراش اشعه ایکس زاویه پایین-SAXS

با بررسی الگوی پراش اشعه ایکس زاویه پایین در شکل ۶ یک پیک در 2θ بین ۰/۵ و ۱، برای نمونه T0 مشاهده می‌شود؛ که نشان‌دهنده پیشروی مزوساختار در جهت (۱۰۰) است [۲]. پهن بودن این پیک نظم‌گیری موضعی برد کوتاه را در حفرات مزومتخلخل در نمونه T0، نشان می‌دهد. نمونه‌ی E0، هیچ پیکی در این محدوده نشان نمی‌دهد که این موضوع، نتایج جذب و واجذب نیتروژن را تأیید می‌نماید. عدم حضور پیک در این نمونه مؤید این موضوع است که هیچ گونه نظم‌ی حتی به صورت موضعی در این نمونه شکل نگرفته است. این پدیده کاملاً تأیید می‌کند که حضور حلال نقش بسزایی در ایجاد نظم ایفا می‌کند. همانطور که قبلاً توضیح داده شد، حضور تتراہیدروفوران از طریق به تأخیر انداختن فرایند تراکم و همچنین خروج از ساختار بہ نحوی که آسیب کمتری بہ آن وارد سازد، سبب بہبود فرایند نظم‌گیری شده است.



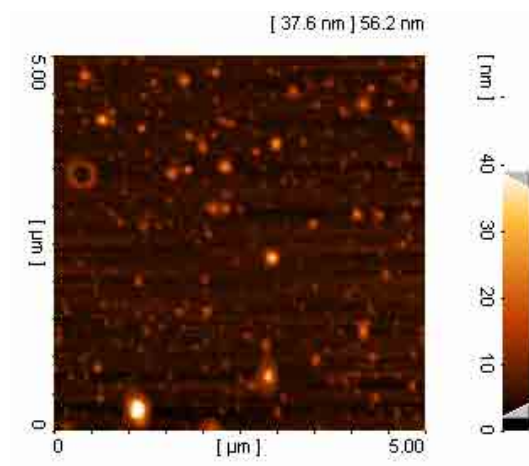
شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس زاویه پایین برای نمونه‌های E0، T0.

با در نظر گرفتن موقعیت پیک در نمونه T0، فاصله میان مراکز استوانه‌ها از طریق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$q^* = 4\pi / a\sqrt{3} \quad (۱)$$

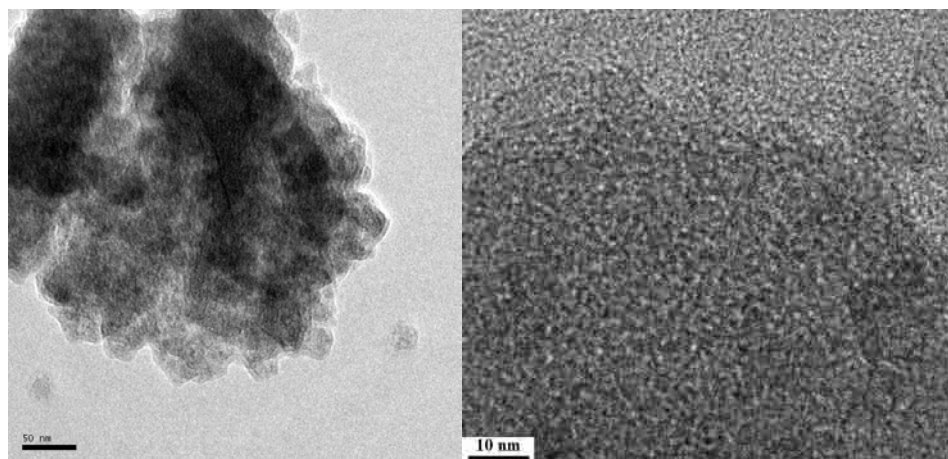
که در آن q^* ، موقعیت پیک اول و a ، فاصله میان مراکز استوانه‌ها است [۸]؛ که برای نمونه T0، $a: 12/27 \text{ nm}$ بدست می‌آید. با در نظر گرفتن اندازه حفرات از رابطه BJH، میزان ضخامت دیواره حفرات تقریباً ۲ نانومتر محاسبه می‌شود. مشاهده تنها یک پیک در طیف مربوط به نمونه T0، ناشی از عدم حضور نظم بلند دامنه است.

۳-۵- بررسی ریزساختاری



شکل ۷- تصویر SPM نمونه T0.

به منظور بررسی مورفولوژی کلی ذرات سنتز شده تصویر SPM نمونه T0 به عنوان نمونه در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطوریکه در این شکل مشاهده می‌شود محصول سنتز شده به صورت ذراتی در ابعاد نانومتری (کمترین ضخامت مشاهده شده در شکل ۳۷/۶، و بیشترین ضخامت ۵۶/۲ نانومتر) است.



شکل ۸- تصویر HRTEM برای نمونه T0.

تصویر TEM نمونه T0 به دلیل ارائه خواص مناسب‌تر نسبت به E0 تهیه شد و در شکل ۸ (الف و ب) ارائه شده است. این تصویر، نشان از تشکیل ساختار اسفنجی شکل و نسبتاً یکنواختی در نمونه T0 دارد. این نتایج با نتایج مربوط به جذب و واجذب نیتروژن که حضور هیستریزیس نوع H_2 را نشان می‌دهد، هم‌خوانی دارند.

۴- نتیجه گیری

بررسی تأثیر نوع حلال بر سنتز آلومینای مزوپور با استفاده از کوپلیمر سه-بلوکه پلارونیک (P123) و روش خودچینی القا شده توسط تبخیر، نشان داد که استفاده از حلال تتراهایدروفوران نسبت به حلال اتانول، منجر به تشکیل پودرهایی با سطح ویژه، حجم حفره، میانگین اندازه حفره و نظم حفرات بیشتری می‌گردد. تخریب کم‌تر ساختار حفرات حین خروج حلال و اجزاء آلی، به تمایل کمتر تتراهایدروفوران نسبت به بلاک‌های P123 و ایجاد میانکنش ضعیف تر بین جزء آلی و معدنی، نسبت داده شد.

مراجع

1. C. Márquez-Alvarez, N. Žilková, J. Pérez-Pariente, and J. Čejka, "Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas," *Catalysis Reviews*, vol.50, pp. 222-286, 2008.
2. W. Cai, J. Yu, C. Anand, A. Vinu, and M. Jaroniec, "Facile synthesis of ordered mesoporous alumina and alumina-supported metal oxides with tailored adsorption and framework properties," *Chemistry of Materials*, vol. 23, pp. 1147-1157, 2011.
3. B. Tian, X. Liu, B. Tu, C. Yu, J. Fan, L. Wang, S. Xie, G. D. Stucky, and D. Zhao, "Self-adjusted synthesis of ordered stable mesoporous minerals by acid-base pairs," *Nature materials*, vol. 2, pp. 159-163, 2003.
4. S. Kirmayer, E. Dovgolevsky, M. Kalina, E. Lakin, S. Cadars, J. Epping, A. Fernandez-Arteaga, C. Rodriguez-Abreu, B. Chmelka, and G. Frey, "Syntheses of Mesostructured Silica Films Containing Conjugated Polymers from Tetrahydrofuran- Water Solutions," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 3745-3756, 2008.
5. C. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, pp. 5-31, 1988.
6. G. Wanka, H. Hoffmann, and W. Ulbricht, "Phase diagrams and aggregation behavior of poly (oxyethylene)-poly (oxypropylene)-poly (oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions," *Macromolecules*, vol. 27, pp. 4145-4159, 1994.
7. C. Kumara, W. Ng, A. Bandara, and R. Weerasooriya, "Nanogibbsite: Synthesis and characterization," *Journal of colloid and interface science*, vol. 352, pp. 252-258, 2010.
8. P. Alexandridis, U. Olsson, and B. Lindman, "A record nine different phases (four cubic, two hexagonal, and one lamellar lyotropic liquid crystalline and two micellar solutions) in a ternary isothermal system of an amphiphilic block copolymer and selective solvents (water and oil)," *Langmuir*, vol. 14, pp. 2627-2638, 1998.

بررسی اثر افزودن اکسیدهای مختلف بر سازوکار اپال شدن و مقاومت شیمیایی شیشه‌های اپال خود به خودی حاوی اکسید روی

مهدی سلیمان‌زاده، بیژن افتخاری یکتا، واهاک کاسپاری مارقوسیان

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

mehdi.soleimanzade@gmail.com

چکیده: با افزودن اکسیدهای فسفر، زیرکونیم و منیزیم به ترکیب شیشه ای از خانواده $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ شیشه‌های اپال از گونه خود به خودی تهیه شد. سپس میزان کدری نمونه‌ها با اندازه گیری درصد گذر نور توسط طیف سنجی نور مرئی (UV-Visible Spectroscopy) تعیین شد. مقاومت شیمیایی نمونه‌ها نیز در محیط قلیایی، بر پایه استاندارد ISO 695 اندازه‌گیری شد. سازوکار اپال شدن در نمونه‌های دارای P_2O_5 جدایش فازی و در بقیه نمونه‌ها تبلور جزئی تشخیص داده شد. همچنین نمونه ای که از ZrO_2 برخوردار بود بهترین مقاومت شیمیایی را در بین بقیه نمونه‌ها دارا بود. در این نمونه فازهای زیرکونیا، گانیت و ویلمیت متبلور شده بودند.

کلید واژه: اپک کننده، اسپکتروفتومتر نور مرئی، شیشه اپال، جدایش فازی، مقاومت شیمیایی.

۱- مقدمه

شیشه‌های اپال بیشتر برای ساخت شیشه‌های روشنایی، ظروف خانگی و جواهرات بکار می‌روند [۱]. اپال‌ها شیشه‌هایی هستند که از جلوه ظروف چینی برخوردارند. سفیدی این شیشه‌ها یا با تبلور جزئی و یا جدایش فازی مایع-مایع ایجاد می‌شود. در پی پراکنش و شکست نور مرئی توسط فازهای شیشه‌ای یا بلورین درون اپال، سفیدی گفته شده بدست می‌آید [۲، ۳]. این میزان سفیدی^۱ وابسته به اندازه و تعداد مراکز پراکنش است و با تغییر ترکیب و عملیات حرارتی تغییر می‌کند [۴].

شیشه‌های بوروسیلیکاتی حاوی اکسید روی در مطالعات مربوط به دفن زباله‌های هسته‌ای به دلیل مقاومت شیمیایی زیاد مدت‌ها مورد توجه بوده‌اند [۵، ۶]. از سوی دیگر، به دلیل ضریب انبساط حرارتی کم و تمایل این شیشه‌ها به جدایش فازی مایع-مایع، از آنها به طور گسترده‌ای به عنوان شیشه‌های کدر در کاربردهایی همچون شیشه‌های اپال شوک پذیر استفاده می‌شود [۷، ۸]. ناحیه جدایش فازی در سیستم $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ توسط تیلور و همکارانش ترسیم شده است [۹].

جدایش فازی، سازوکار تبلور و همچنین مقاومت شیمیایی شیشه‌هایی که با استفاده از اکسیدهای دارای قدرت میدان یونی زیاد (شعاع کم/ بار زیاد) اپال می‌گردند کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است. از این رو، در این پژوهش یک شیشه پایه در خانواده

¹ Opacity

$\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ انتخاب و تغییرات ریزساختاری، درجه سفیدی، مقاومت شیمیایی آن در پی افزودن اکسیدهای همچون ZrO_2 و TiO_2 ، P_2O_5 بررسی شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

جدول ۱ ترکیب شیشه‌های انتخاب شده را نشان می‌دهد. مواد اولیه به کاررفته، همگی به جز سیلیس از مواد خالص شرکت مرک^۱ بودند. برای تامین SiO_2 از سیلیس همدان اسیدشویی شده استفاده شد. خلوص پودر سیلیس به دست آمده بیش از ۹۹/۸٪ بود. آمیز هر یک شیشه‌ها ابتدا وزن و سپس در مقادیر ۱۰۰ گرمی باهم به خوبی مخلوط شدند. آنگاه در بوتله‌های آلومینایی درپوش دار درون کوره الکتریکی، در دماهای بین 1500°C تا 1550°C به مدت یک ساعت ذوب گردیدند. شیشه‌های ذوب شده درون قالب فولاد ضدزنگ پیش گرم شده ریخته و بی درنگ در کوره برقی به مدت ۲ ساعت در دمای 580°C تنش زدایی شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی نمونه‌ها (درصد وزنی)

کد نمونه	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	ZnO	Al_2O_3	P_2O_5	TiO_2	ZrO_2
B	۶۳	۱۸	۵	۱۲	۲	-	-	-
P4	۶۳	۱۸	۵	۱۲	۲	۴	-	-
T4	۶۳	۱۸	۵	۱۲	۲	-	۴	-
Z4	۶۳	۱۸	۵	۱۲	۲	-	-	۴

همه نمونه‌ها توسط دستگاه برش به ضخامت 2mm و درازا و پهنای 1cm^2 بریده و درصد گذردهی نور مرئی از آن‌ها با استفاده از دستگاه UV-Visible Spectrophotometer (ساخت شرکت PG Instrument مدل T80) اندازه‌گیری شد.

برای تعیین فازهای متبلور شده احتمالی نمونه‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس مورد آزمایش قرار گرفتند. پس از سونش نمونه‌های پرداخت شده درون محلول ۲٪ نرمال HF، روی آن‌ها پوشش نازکی از طلا داده شد و سپس ریزساختار آن‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی^۲ (مدل VEGA/TESCAN) مطالعه شد.

برای تعیین مقاومت شیمیایی نمونه‌های اپال شده در محلول قلیایی از استاندارد ISO 695-1991E [۱۰] استفاده شد. در این آزمون، مقاومت شیمیایی از راه کاهش وزن واحد سطح نمونه‌ها، پس از ۳ ساعت نگهداری در محلول قلیایی جوشان به دست می‌آید. این محلول قلیایی شامل حجم‌های مساوی از کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم بود.

۳- نتایج و بحث

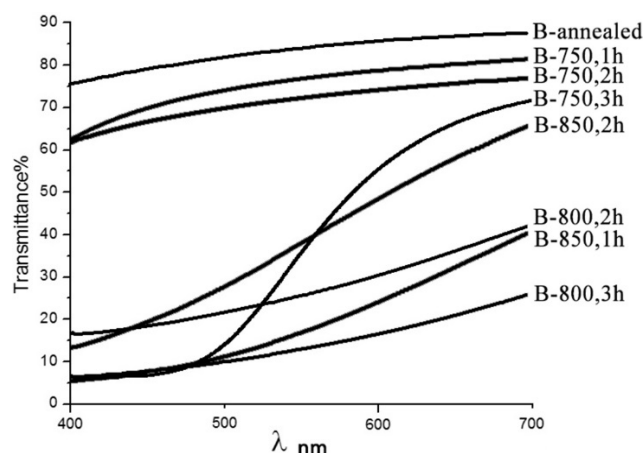
۳-۱- ترکیب پایه

شیشه پایه از روی نمودار فازی چهارتایی سیستم $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [۹] انتخاب شد و برای بهبود مقاومت شیمیایی ۲ درصد وزنی Al_2O_3 به این ترکیب افزوده شد. این ترکیب در جدول ۱ آورده شده است.

¹ Merck

² Scanning Electron Microscope

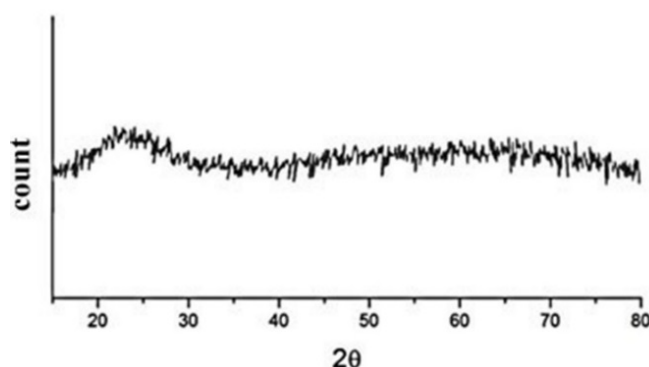
بعد از تنش زدایی، ترکیب پایه کم و بیش شفاف بود. شکل ۱ نشان می‌دهد که با عملیات حرارتی شیشه به مدت ۳ ساعت در دمای 800°C (نمونه B-800,3h) متوسط عبور نور مرئی تا حدود ۱۰٪ کاهش می‌یابد.



شکل ۱- درصد عبور نور مرئی برای نمونه پایه عملیات حرارتی شده

همچنین شکل ۱ نشان می‌دهد که درصد گذر نور به آرامی با افزایش طول موج نور تابشی افزایش می‌یابد. چنین رفتاری در شیشه‌های فلئوئودار و سیلیکاتی دارای تیتانیوم نیز دیده شده است [۱۱]. این پدیده با اثر تیندال^۱ کاملاً هماهنگ است. اثر تیندال در برخورد نور با ذرات ریز میکرونی درون یک سیستم شفاف دیده می‌شود، به گونه‌ای که این ذرات طول موج‌های کوتاه‌تر نور را بیشتر از طول موج‌های بزرگ‌تر آن پراکنده می‌کنند. در نتیجه، از روبرو به رنگ قرمز قهوه‌ای و از اطراف آبی بنفش دیده می‌شوند [۱۲].

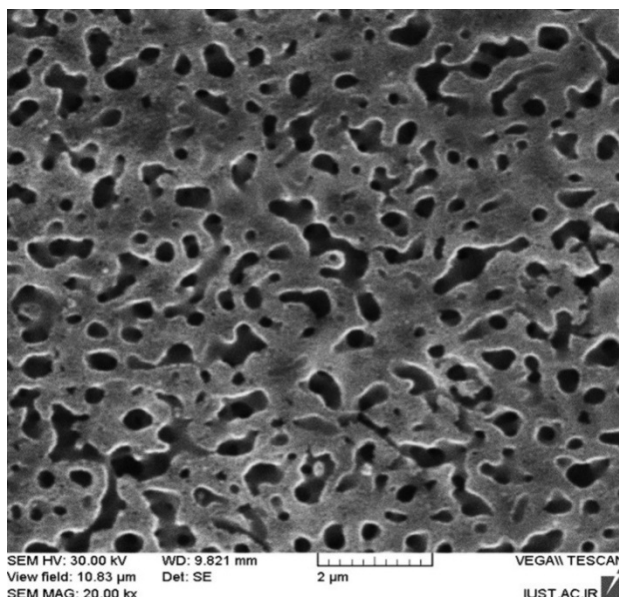
از سوی دیگر، با توجه به شکل ۱ افزایش دامنه جدایش فازی و در نتیجه آن افزایش تعداد مراکز پراکندگی باعث می‌شود که درصد گذر نور کاهش یابد و کدری شیشه افزایش یابد. از این پژوهش درصد گذر نور به عنوان معیاری برای اندازه‌گیری میزان پیشرفت جدایش فازی و تبلور در شیشه‌ها در نظر گرفته می‌شود. با توجه به شکل ۱، با افزایش مدت زمان عملیات حرارتی، جدایش فازی افزایش و درصد عبور نور کاهش می‌یابد.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه B-800,3h

¹ Tyndall Effect

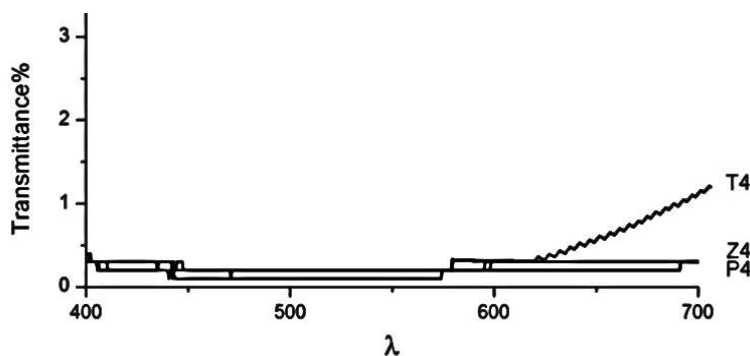
الگوی XRD نمونه B-800,3h در شکل ۲ هیچ فاز بلوری را نشان نمی‌دهد. در شکل ۳ مناطق پیوسته جدایش فازی اسپینودال^۱ را، که در پی عملیات حرارتی شیشه پایه ایجاد شده‌اند، به روشنی می‌توان دید. بنا براین می‌توان گفت که تنها دلیل کاهش درصد گذر نور و افزایش کدری شیشه پایه جدایش فازی مایع-مایع در آن است.



شکل ۳- تصویر SEM نمونه B-800,3h، سونش شده در ۲N HF

۳-۲- نمونه‌های P4، T4 و Z4

نمونه‌های P4، T4 و Z4 به طور خودبه‌خودی در هنگام ریخته‌گری مذاب شیشه اپال شدند. همان گونه که نمودار درصد گذر نور در شکل ۴ نیز نشان می‌دهد میزان گذر نور در هر سه این نمونه‌ها کمتر از ۰/۵٪ است.

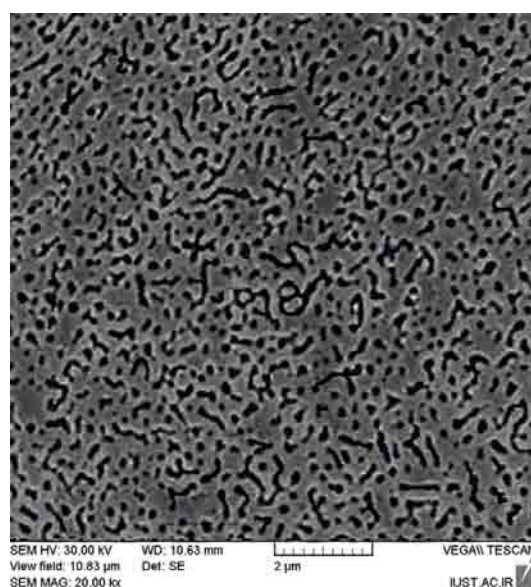


شکل ۴- درصد عبور نور نمونه‌های P4 و Z4

می‌دانیم که از دیدگاه اقتصادی ساخت شیشه‌های اپال از نوع خودبه‌خودی بر گونه عملیات حرارتی مجدد برتری دارد [۷]. افزودن ۴٪ وزنی از P_2O_5 ، ZrO_2 و TiO_2 به ترکیب پایه چنان سرعت جدایش فازی و تبلور را در این نمونه‌ها افزایش داد که

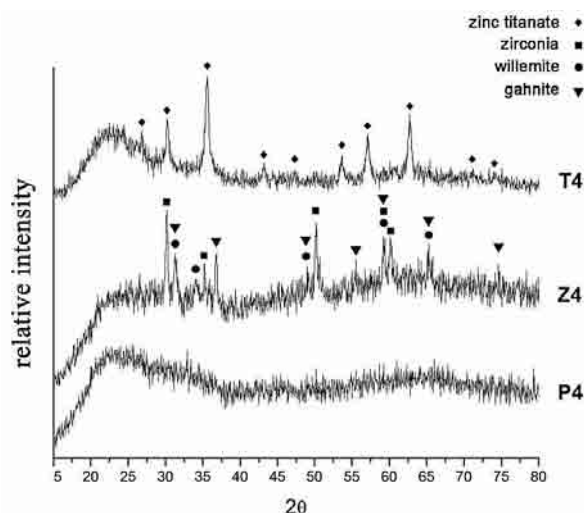
¹ Spinodal Decomposition

شیشه می‌توانست بدون انجام عملیات حرارتی بعدی به درصد کدری مناسبی برسد. الگوی پراش پرتوایکس شیشه P4 نیز تبلور هیچ فازي را نشان نمی‌دهد. شکل ۵ رخداد جدایش فازي اسپینودال در این شیشه را نشان می‌دهد. مناطق به هم پیوسته جدایش یافته به خوبی در این تصویر دیده می‌شود. گزارش شده است که در شیشه‌های خانواده P_2O_5 -RO (که در اینجا $RO = BaO, SrO, CaO, MgO, ZnO, CdO, PbO$) تا مقادیر RO بین ۵۶٪ تا ۶۵٪، اکسیدهای نامبرده شبکه ساز هستند. در نتیجه، مقادیر زیادی از ZnO می‌توان در P_2O_5 حل شود بدون اینکه تبلوری رخ دهد [۱۳]. آنالیز پراش پرتو ایکس P4 در شکل ۶ نیز تبلور هیچ فازي را نشان نمی‌دهد. مناطق جدایش یافته به احتمال زیاد غنی از فاز شیشه‌ای فسفر و روی بوده است. ضریب شکست شیشه‌های فسفاتی معمولاً کمتر از شیشه‌های سیلیکاتی است [۷]. این تفاوت می‌تواند دلیل کدري این شیشه باشد.



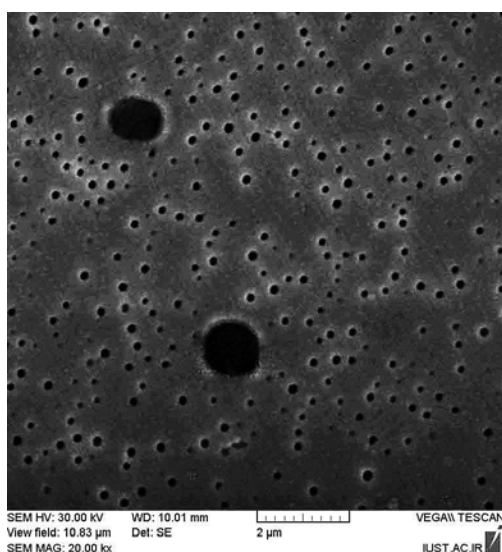
شکل ۵- تصویر SEM نمونه P4

شکل ۶ تبلور فاز تیتانات روی ($Zn_2Ti_3O_8$) را درون نمونه T4 نشان می‌دهد. TiO_2 به عنوان عامل جوانه زا در ساخت بسیاری از شیشه-سرامیک‌ها استفاده می‌شود [۱۴]. پدیده جدایش فازي ناشی از TiO_2 به نقش ساختاری یون تیتانیوم، به عنوان یک اکسید واسطه، وابسته است. برخی از یون‌های Ti^{+4} در مراکز چهاروجهی شبکه جای می‌گیرند. با توجه به شعاع یونی آن ($0.68 \text{ \AA}$)، انتظار می‌رود که این یون با اکسیژن در بیشتر ساختارهای بلوری شش وجهی تشکیل دهد. اما بررسی‌های بیشتر نشان داده است که در دماهای بالا Ti^{+4} با اکسیژن به صورت چهار وجهی در ارتباط است. در این حالت یون تیتانیوم با شبکه سیلیسی سازگار است. اما در حین سرد کردن به ساختار تعادلی شش وجهی تبدیل می‌شود و در نتیجه از شبکه سیلیکاتی جدایش می‌یابد. اما نکته مهم‌تر این است که TiO_2 بدون حضور اکسیدهای دگرگون ساز دوظرفیتی نمی‌تواند به خوبی نقش جوانه‌زا را بازی کند و همواره تمایل دارد که به صورت ترکیب با یک اکسید دیگر متبلور شود. از جمله این اکسیدها می‌توان به اکسید آهن، کبالت، کادمیم، روی، نیکل، منیزیم و منگنز اشاره کرد [۱۵]. TiO_2 در این شیشه نیز به صورت ترکیب با ZnO رسوب کرده و عامل اصلی ایجاد کدري آن است.

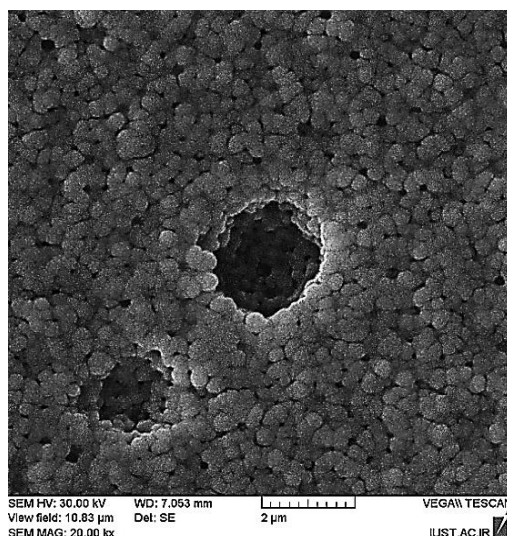


شکل ۶- الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های TiO_2 و ZrO_2 ، P_2O_5

بر اساس شکل ۷ عامل دیگری نیز در ایجاد کدری این شیشه نقش داشته است و آن حباب است. حباب‌هایی با اندازه‌های مختلف در ساختار این شیشه در حین سرد شدن محبوس شده‌اند. شکل ۷ بافت فریت این شیشه را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که به دلیل سرعت سرمایش زیاد شیشه هنوز تبلوری در آن آغاز نگردیده است، اما حباب‌های هوا درون شیشه محبوس مانده‌اند. تبلور بر اساس جوانه‌زنی روی سطوح (هتروژن) نسبت به شیشه‌هایی که دچار تبلور همگن می‌شوند به انرژی فعال‌سازی ΔG^*_{het} بسیار کمتری نیاز دارند. حباب‌ها می‌توانند به عنوان یک سطح آزاد (پایه) هتروژن تبلور حجمی را در شیشه سرعت بخشند [۱۶]. در شکل ۸ ریزساختار شیشه را پس از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. در این تصویر می‌توان دید که این حباب‌ها خود به عنوان مراکزی برای جوانه‌زنی و رشد هتروژن فاز تیتانات روی عمل کرده‌اند، به گونه‌ای که بلورهای شبه-کروی تیتانات روی، روی سطوح خارجی حباب متبلور شده‌اند. همانطور که در شکل ۷ دیده می‌شود حباب‌ها با اندازه‌های مختلف در محدوده 50 nm تا $2\text{ }\mu\text{m}$ در شیشه پخش شده‌اند.

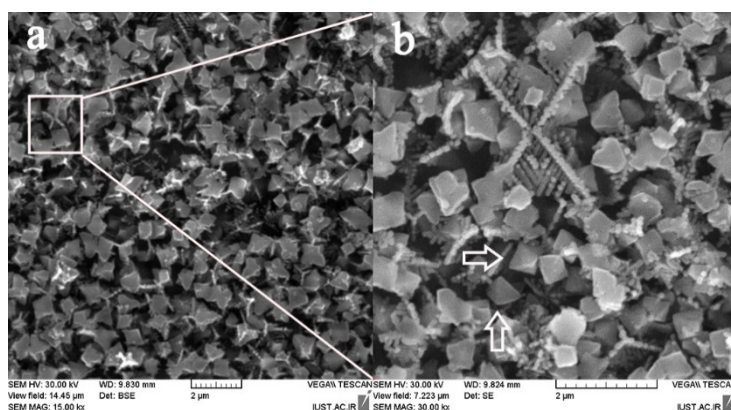


شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حباب‌های درون شیشه نمونه T4 قبل از عملیات حرارتی.



شکل ۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه T4

علت به وجود آمدن حباب‌ها را می‌توان به تغییر ظرفیت تیتانیوم از ۴ به ۳ دانست. TiO_2 به دلیل چند ظرفیتی بودن، جزء اکسیدهای ردوکس^۱ است و می‌تواند در شیشه‌ها با آزاد کردن اکسیژن ایجاد حباب کند [۱۷]. حضور خود حباب‌ها و همچنین تبلور فاز تیتانات روی از جمله عوامل اصلی در ایجاد کدری بالای این نمونه هستند.



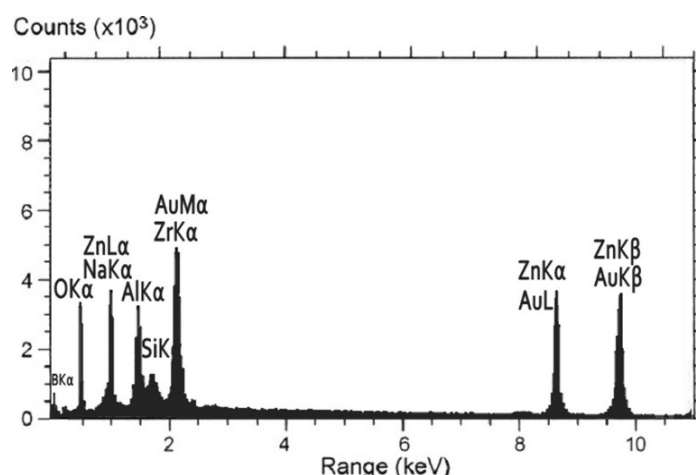
شکل ۹- تصاویر SEM از Z4، (a) بزرگنمایی $\times 15000$ ، (b) بزرگنمایی $\times 30000$

الگوی XRD نمونه Z4 نشان می‌دهد که در این شیشه فازهای زیرکونیای تتراگونال، ویلمیت (Zn_2SiO_4) و گانیت^۲ (ZnAl_2O_4) در حین ریخته‌گری به طور جزئی متبلور شده‌اند. شکل ۹ ریز ساختار شیشه متبلور شده Z4 را نشان می‌دهد. ذرات نانومتری زیرکونیا به صورت ذراتی درخشان در شکل ۹- (a) قابل مشاهده است. با توجه به آنالیز EDAX در شکل ۱۰، بلورک‌های هشت وجهی به احتمال زیاد به گانیت تعلق دارند. نشان داده شده است که فازهای اسپینلی معمولاً به صورت اکتاهدرال متبلور می‌شوند [۱۸] و فاز اکتاهدرال گانیت مشابهی در تحقیق دیگری مشاهده شده است [۱۹].

^۱ Redox

^۲ Gahnite

همان طور که در شکل ۱۰ هم مشخص است ویلمیت به صورت اسفرولیت^۱ در میان بلورک‌های گانیت متبلور شده است. می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که ZrO_2 احتمالاً نقش جوانه زا را در تبلور فازهای ویلمیت و گانیت بازی کرده است. چنین رفتاری از ZrO_2 در سیستم آلومینو سیلیکاتی روی نیز گزارش شده است [۲۰، ۱۴].



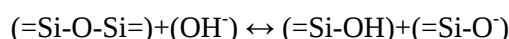
شکل ۱۰- آنالیز EDAX فاز گانیت در شکل ۱۸- (b)

۳-۳- مقاومت شیمیایی

نتایج آزمون مقاومت شیمیایی در محیط قلیایی جوشان در جدول ۲ آورده شده است. همه نمونه‌ها در طبقه‌بندی طبق استاندارد ISO 695 در کلاس A3 قرار می‌گیرند.

جدول ۲- میزان کاهش وزن نمونه‌های اپال شده بر واحد مساحت سطح			
Z4	P4	T4	کد نمونه
288	457	491	کاهش وزن بر واحد مساحت سطح (mg/dm ²)
A3	A3	A3	کلاس نمونه در ISO 695

جدول ۲ نشان می‌دهد که کاهش وزن Z4 کمتر از بقیه است، در نتیجه این نمونه بهترین مقاومت شیمیایی را از بین بقیه داراست. از طرف دیگر نمونه T4 بدترین مقاومت شیمیایی را داراست. Si در شیشه‌های سیلیکاتی بار مثبت کوچکی دارد. در نتیجه، می‌تواند در محیط‌های قلیایی توسط OH^- مورد حمله قرار گیرد. گسستگی ساختار سیلیکاتی توسط OH^- توسط واکنش شیمیایی زیر رخ می‌دهد [۲۱]:



فازهای بلوری معمولاً ساختاری فشرده‌تر و چگال‌تری از فاز شیشه‌ای خود دارند و تحرک یونی در آن‌ها به مراتب کمتر است [۲۲]. در نتیجه فازهای بلوری مقاومت شیمیایی بالاتری را در محیط‌های قلیایی از خود نشان می‌دهند. پس هرچه میزان

¹ Spherulite

تبلور در فاز شیشه‌ای بیشتر باشد مقاومت آن نیز در برابر قلیایی‌ها بیشتر است. با توجه به الگوی XRD در شکل ۶، Z4 بیش‌ترین شدت پیک نسبی را در بین بقیه نمونه دارد. این امر نشان می‌دهد که درصد فاز بلوری در آن به مراتب بیشتر از بقیه نمونه‌هاست. از طرف دیگر حضور فاز ZrO_2 در Z4 احتمالاً توانسته مقاومت شیمیایی را بهبود بخشد. اثر مثبت ZrO_2 بر مقاومت شیمیایی شیشه و شیشه-سرامیک‌ها بارها گزارش شده است [۲۳].

با توجه به جدول ۲ مقاومت شیمیایی P4 کمتر از Z4 است زیرا در این دو نمونه تنها جدایش فازی شیشه-شیشه رخ داده است. همانطور که در شکل ۵ مشخص است، مناطق با مقاومت شیمیایی کمتر (فاز شیشه‌ای فسفات روی) چنان گسترده شده که محلول قلیا می‌تواند شیشه را خیلی آسان‌تر تحت خوردگی قرار دهد. مناطق به هم پیوسته جدایش فازی در نمونه P4 همانند کانال‌هایی عمل می‌کنند و محلول قلیایی خورنده را به مناطق درونی‌تر شیشه هدایت می‌کنند و از این طریق خوردگی شدیدتری را فراهم می‌کنند. همچنین گفته شده است که TiO_2 مقاومت شیمیایی شیشه‌ها را افزایش می‌دهد [۲۴]. این قضیه در مورد نمونه‌های T4 نیز صادق است. از شدت بالای پیک‌های آنالیز پراش پرتو ایکس شکل ۶ این نمونه‌ها مشخص است که درصد فاز متبلور شده در این شیشه‌ها نیز بالاست. همچنین به خنثی بودن (از نظر شیمیایی) فاز تیتانات روی نیز اشاره شده است [۲۵]. بنابراین انتظار می‌رود مقاومت شیمیایی خوبی را از نمونه‌هایی مانند Z4 شاهد باشیم. اما جدول ۴-۲ نشان می‌دهد که کم‌ترین مقاومت شیمیایی مربوط به این نمونه می‌باشد. دلیل پایین‌تر بودن مقاومت شیمیایی این نمونه‌ها حضور حباب در درون آن‌هاست. همانطور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل‌های ۷ و ۸ مشخص است این حباب‌ها می‌تواند مانند راهروهایی عمل کرده و ماده خورنده را به درون شیشه بکشاند و باعث خوردگی شدید شبکه سیلیسی شوند. نمونه T4 به دلیل داشتن حفرات درشت کم‌ترین مقاومت را در بین بقیه نمونه‌ها دارا می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

اثر افزودن TiO_2 و ZrO_2 ، P_2O_5 بر شیشه‌های بوروسیلیکاتی حاوی اکسید روی مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. افزودن ۴٪ وزنی P_2O_5 باعث به وجود آمدن جدایش فازی شیشه در شیشه از نوع اسپینودال شد. از سوی دیگر، ZrO_2 احتمالاً به عنوان جوانه در این سیستم عمل می‌کند و موجب تبلور فازهای گانیت و ویلمیت می‌شود. علاوه بر این، ZrO_2 باعث افزایش سرعت تبلور شده و شیشه اپال از نوع خودبه‌خودی با افزودن تنها ۴٪ از این اکسید حاصل می‌شود. به دلیل دارا بودن بیش‌ترین فاز بلوری شیشه دارای ۴ قسمت وزنی اکسید زیرکونیم از بهترین مقاومت شیمیایی برخوردار بود. از سوی دیگر حضور حفرات زیاد با اندازه‌های مختلف که محلول قلیایی خورنده را به قسمت‌های درونی‌تر شیشه می‌کشاند و خوردگی را شدت می‌بخشد، نمونه دارای ۴ قسمت وزنی اکسید تیتانیم از بدترین مقاومت شیمیایی برخوردار بود. همه نمونه‌ها در کلاس A3 طبق طبقه‌بندی استاندارد ISO 695 قرار می‌گرفتند.

مراجع

1. Rothenberg, G. B., Glass technology, recent developments. Chemical technology review. 1976, Park Ridge, N. J.: Noyes Data Corp. p. 211-212.

2. W. Vogel, N. J. Kreidl, E. Lense, Chemistry of glass, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1985, p. 202.
3. D. C. Boyd, J. F. MacDowell, American Ceramic Society. Glass Division., Opal Glass in Commercial glasses, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1986, p. 141-150.
4. H. K. B. W. kingery, and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, Second Edition, John Wiley and Sons, Newyork, 1, 976 p. 666.
5. W.A. Ross., Pacific Northwest Laboratory, Richland, Wash, Annual Report on the Characterization of High-Level Waste Glasses, 1979: Tech. Rept. No. PNL-2625.
6. N. S. M. G. G. Strathdee, and P. Taylor, Development of Aluminosilicate and Borosilicate Glasses as Matrices for CANDU High-Level Waste, Proceedings of the International Symposium on Nuclear Waste Management, Cincinnati, Ohio, 1979 (CONF-790420), 1979, pp. 243-247.
7. R. M. Wiker, Zinc borosilicate opal glasses, US Patents No. 4376170, 1983.
8. J. E. Flannery, J. L. Stempin, D. R. Wexell, Fluorophosphate opal glasses, US Patent No. 3661601, 1981.
9. Taylor, P. and D. G. Owen, Liquid Immiscibility in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. J of the American Ceramic Society, 1981. 64(6): p. 360-367.
10. ISO 695E, Glass-Resistance to attack by a boiling aqueous solution of mix alkali in International Standard 1991 (third edition).
11. W. Vogel, N. J. Kreidl, E. Lense, Chemistry of glass. J of American Ceramic Society 1985, Columbus, Ohio. 209.
12. I. Fanderlik, Optical properties of glass. Glass Science and Technology. 1983, Amsterdam ; New York: Elsevier. 186.
13. G. B. Rothenberg, Glass technology, recent developments. Chemical technology review. 1976, Park Ridge, N. J.: Noyes Data Corp. 212.
14. W. Höland, G. H. Beall, Glass-ceramic technology. 2002, Westerville, J of American Ceramic Society p. 115.
15. P.W. McMillan, Glass-ceramics. 2d ed. J of Non-Metallic Solids. 1979, London; New York: Academic Press. viii, p.285.
16. R. H. Doremus, Glass Science. Second Editioin ed. 1994, Rensselaer Plytechnic Institute John

Wiley & sons, Inc. pp. 60-66.

۱۷. و. مارقوسیان، شیشه، ساختار، خواص و کاربرد، چ. دوم. ۱۳۸۶، تهران: مرکز انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران.

18. R. Dekkers, C. Woensdregt, Crystal structural control on surface topology and crystal morphology of normal spinel ($MgAl_2O_4$). J of Crystal Growth, 2002. 236(1): p. 441-454.
19. F. J. Torres, E. R. de Sola, J. Alarcón, Effect of some additives on the development of spinel-based glass-ceramic glazes for floor-tiles. J of Non-Crystalline Solids, 2005. 351(30): p. 2453-2461.
20. B. E. Yekta, P. Alizadeh, L. Rezazadeh, Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties. J of the European Ceramic Society, 2006. 26(16): p. 3809-3812.
21. P. Amal., Chemistry of Glasses, Chapman & Hall Ltd., 1990, p. 103-105.
22. D. E. Clark, B. K. Zaitos, Corrosion of glass, ceramics, and ceramic superconductors : principles, testing, characterization, and applications, Noyes, Park Ridge, N.J., 1992, p. 434.
23. B. Karasu, M. Cable, The chemical durability of $SrO-MgO-ZrO_2-SiO_2$ glasses in strongly alkaline environments. J of the European Ceramic Society, 2000. 20(14-15): p. 2499-2508.
24. G. Beall., Design and properties of glass-ceramics. Annual Review of Materials Science, 1992. 22(1): p. 91-119.
25. W. H. Cheng-Li Wang, Kuo-Ming Chang, Formation and morphology of $Zn_2Ti_3O_8$ powder using hydrothermal process without agent or mineralizer. International Journal of Molecular Sciences 2011. 12: p. 935-945.

بررسی خصوصیات الکتریکی پیزو سرامیک‌های بدون سرب تیتانات بیسموت سدیم پتاسیم در نزدیکی مرز فازی مورفوتروپیک

اعظم موسوی، محمد علی بهره‌ور، علی‌رضا آقایی

پژوهشگاه مواد و انرژی

Az_moosavi@yahoo.com

چکیده: پیزوسرامیک بدون سرب $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ با نام مختصر BNKTx با مقادیر مختلف پتاسیم ۰/۲۴، ۰/۲۰، ۰/۱۸، $x=0/18$ به روش سنتز حالت جامد تهیه شد. بررسی فازی نمونه‌ها توسط پراش اشعه X نشان داد که تمامی ترکیب‌ها دارای ساختار پروسکایت خالص می‌باشند. در ادامه خصوصیات دی الکتریکی، فروالکتریکی و پیزوالکتریکی نمونه‌ها تعیین شد. افزایش مقدار پتاسیم سبب کاهش دمای قطبش زدایی T_d در نمونه‌ها می‌شود. اندازه گیری حلقه پسماند در دمای اتاق نشان داد که بیشترین مقدار میدان وادارنده و قطبش پس ماند به ترتیب در نمونه‌های $x=0/18$ و $x=0/20$ بدست آمد. بررسی کرنش در میدان الکتریکی در دمای اتاق برای تمام نمونه‌ها انجام شد و بیشترین مقدار کرنش در نمونه $x=0/20$ برابر $0/13$ درصد حاصل شد. کرنش در دمای نزدیک T_d به مقدار بسیار بالای $0/36$ درصد در نمونه $x=0/20$ رسید. بهترین خصوصیات دی الکتریکی و پیزوالکتریکی در نمونه $x=0/20$ نشان داد که ترکیب مذکور همان ترکیب مرز فازی مورفوتروپیک MPB در این سیستم می‌باشد.

کلید واژه: پیزوالکتریک، بدون سرب، تیتانات بیسموت سدیم پتاسیم، مرز فازی مورفوتروپیک.

۱- مقدمه

مواد فروالکتریک با ساختار پروسکایت کاربردهای بسیاری در وسایل الکتریکی پیدا کرده‌اند. از جمله این کاربردها می‌توان به موتورها و مولدهای پیزوالکتریک، مبدل‌ها، سنسورها و کاراندازه‌ها^۱ اشاره کرد. تاکنون مواد بر پایه سرب مانند $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) و $Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O_3$ (PMN) و کامپوزیت‌های آن‌ها با خصوصیات پیزوالکتریکی عالی بیشترین استفاده را داشته‌اند. اما عنصر سرب بدلیل سمی بودن و آلودگی محیط زیست و به خطر انداختن سلامت انسان و سایر موجودات زنده باید حذف شود. بنابراین بررسی ترکیب‌های بدون سرب و رسیدن به ترکیبی با خصوصیات قابل مقایسه با ترکیب پیزوالکتریک‌های دارای سرب از جمله اهداف محققان قرار گرفته است [۱-۴].

ترکیب تیتانات سدیم بیسموت (BNT) از جمله مواد فروالکتریک بدون سرب است که ویژگی‌های قابل توجه‌ای نشان می‌دهد. این ترکیب توسط Smolenskii و همکارانش در سال ۱۹۶۰ کشف شد [۵]. BNT در دمای اتاق دارای تقارن رومبوهدرال R3c می‌باشد و در دمای حدود $300^{\circ}C$ ساختار آن به تتراگونال P4bm تبدیل می‌شود. این دما دمای انتقال از فاز رومبوهدرال

¹ Actuator

به تتراگونال (T_{R-T}) تعریف می‌شود. با افزایش بیشتر دما تا حدود 540°C فاز تتراگونال به مکعبی پارالکتریک $m3\text{Pm}$ تبدیل خواهد شد [۵-۹]. دمای قطبش زدایی (T_d) BNT برابر 185°C و دمایی که در آن ضریب دی الکتریک بیشینه می‌شود (T_m) حدود 320°C می‌باشد [۱۰-۱۲]. مقدار قطبش پس‌ماند (P_r) و میدان وادارنده (E_c) در BNT به ترتیب برابر $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ و $73 \text{ kV}/\text{cm}$ می‌باشد [۱۱]. اما میدان وادارنده و هدایت الکتریکی زیاد در این ترکیب از جمله نقاط ضعف آن به حساب می‌آید. برای غلبه بر آن می‌توان از ترکیب پروسکایت دیگری مانند BKT که مرز فازی مورفوتروپیک (MPB) با آن می‌دهد استفاده کرد [۱۱، ۱۲].

ترکیب تیتانات بیسموت پتاسیم (BKT) با ساختار تتراگونال در سال ۱۹۵۷ توسط Popper سنتز شد و ویژگی فروالکتریکی آن توسط Buhrer اثبات شد [۵]. این ترکیب دمای قطبش زدایی بالاتری از BNT نشان می‌دهد (270°C). این ترکیب نیز فروالکتریک می‌باشد، مقدار قطبش پس‌ماند و میدان وادارنده آن به ترتیب برابر $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ و $33 \text{ kV}/\text{cm}$ می‌باشد [۱۳]. دمایی که در آن ضریب دی الکتریک بیشینه است در BKT برابر 380°C می‌باشد. مرز فازی مورفوتروپیک در BNKTx در گستره $x=0.16-0.20$ قرار گرفته است [۱۲].

پیزوالکتریک‌های بدون سرب در نزدیکی مرز فازی مورفوتروپیک ویژگی‌های الکترومکانیکی بالا نشان می‌دهند. در فاز رومبوهدرال (BNT) قطبش در طول جهت‌های $\langle 111 \rangle$ وجود دارد در حالیکه در فاز تتراگونال (BKT) قطبش خود به خودی در طول $\langle 100 \rangle$ اتفاق می‌افتد. مشخصه‌های فیزیکی مانند ثوابت دی الکتریک و پیزوالکتریک در مرز فازی مورفوتروپیک (MPB) یک تغییر ناگهانی نشان داده و مقادیر بیشینه ای اختیار می‌کنند. این مرز فازهای رومبوهدرال و تتراگونال را از هم جدا می‌کند و در تلاقی مرز فازی، دو قطبی‌ها دوباره آرایش می‌یابند. قطبی کردن این سرامیک‌ها در ترکیب MPB آسان است زیرا قطبش خود به خودی در هر دانه می‌تواند به یکی از ۱۴ آرایش ممکن صورت گیرد (۸ جهت [۱۱۱] برای فاز رومبوهدرال و ۶ جهت [۱۰۰] برای فاز تتراگونال)، در نتیجه ماده سرامیکی با ترکیب MPB خصوصیات پیزوالکتریکی عالی نشان می‌دهند [۱۲، ۱۳]. ترکیب BNKTx به عنوان فروالکتریک واهلشگر^۱ به علت قرار گرفتن عناصر Bi^{3+} , Na^+ , K^+ همگی در مکان A در ساختار ABO_3 دارای ساختار پروسکایت پیچیده می‌باشد.

در این پژوهش هدف تهیه ترکیب‌های بر پایه BNKTx با مقادیر مختلف پتاسیم در گستره MPB می‌باشد. اثر پتاسیم بر خصوصیات دی الکتریکی، پیزوالکتریکی و کرنش ایجاد شده توسط میدان بررسی شده تا بتوان سیستم بدون سربی با خصوصیات قابل مقایسه با سیستم‌های سربی بدست آورد.

۲- فعالیت‌های تجربی

پیزوسرامیک بدون سرب $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ با نام مختصر BNKTx با مقادیر مختلف پتاسیم $x=0.20, 0.22, 0.24$ ، با روش سنتز حالت جامد تهیه شد. مواد اولیه استفاده شده عبارتند از: $\text{Bi}_2\text{O}_3(99/9\%, \text{Aldrich})$ ، $\text{K}_2\text{CO}_3(>99.0\%, \text{Aldrich})$ و $\text{Na}_2\text{CO}_3(99/95\%, \text{Aldrich})$ و نانو ذرات TiO_2 (Degussa). پودرهای توزین شده با

¹ Relaxor

نسبت استوکیومتری به همراه اتانول درون آسیاب سیاره‌ای با گلوله‌های زیرکونیایی با سرعت 180 rpm به مدت ۲ ساعت آسیاب شدند. پودرهای حاصل پس از خشک شدن در دمای 850°C درجه به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند. بعد از آسیاب مجدد به مدت ۳ ساعت از پودرهای کلسینه شده تحت فشار ۲۵۰ مگاپاسکال قرص‌هایی به قطر ۱۳ و ضخامت ۱ میلی‌متر تهیه شد. فرایند زینتر قرص‌های تهیه شده درون بوتله‌های در بسته از جنس آلومینا، در دمای 1150°C به مدت ۲ ساعت و با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام گرفت. بعد از برداشتن لایه‌ای از سطح قرص‌های زینتر شده توسط کاغذ سمباده دانسیته آن‌ها محاسبه شد.

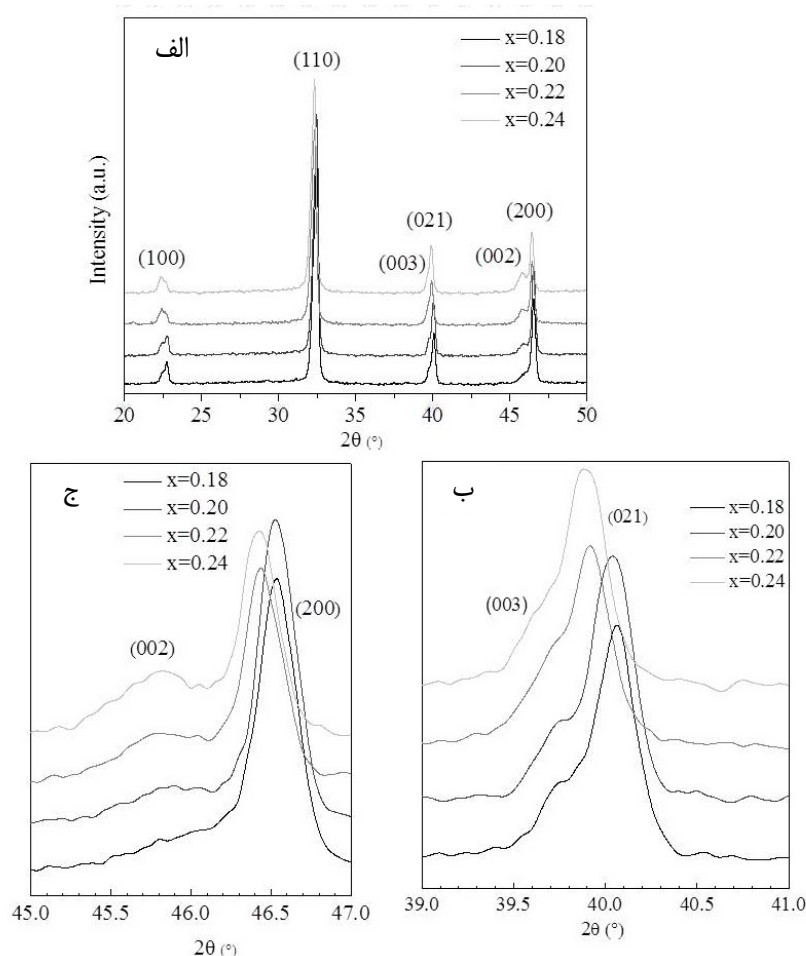
جهت بررسی فازی نمونه‌ها آزمایش پراش اشعه ایکس XRD به کمک دستگاه زیمنس D500 باتابش مس به طول موج $1/5418$ آنگستروم به روی نمونه‌ها انجام شد. برای اندازه‌گیری‌های الکتریکی خمیر نقره بروی دو سطح قرص‌ها نشاند و در دمای 600°C به مدت ۱ ساعت پخت شدند. بستگی گذردهی دی الکتریک به دما در گستره دمایی 25 تا 450°C با سرعت $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در بسامدهای $0/1$ تا 1000 کیلو هرتز به کمک HP 4284A LCR meter انجام شد. حلقه‌های پسماند در دمای اتاق با اعمال موج‌های سینوسی ولتاژ در بسامد $0/1$ هرتز توسط دستگاه HP3325B و تقویت کننده با ولتاژ بالا اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری مشخصات پیزوالکتریکی، نمونه‌های سرامیکی تحت میدان $3-4 \text{ kV}/\text{mm}$ در دمای 150°C به مدت ۱۵ دقیقه قطبی شدند. ضریب پیزوالکتریک d_{33} بعد از قطبی شدن نمونه‌ها با دستگاه Berlincourt اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی ویژگی نمونه‌ها به عنوان کارانداز، اندازه‌گیری تغییر شکل طولی قرص‌ها تحت میدان مثبت موازی با جهت قطبش انجام شد. ولتاژهای محرکه، موج‌های سینوسی بایاس شده $0/1$ هرتز بودند که توسط مولد دیجیتالی NI-SCXI 1302 و منبع تغذیه/تقویت کننده KEPCO BOP 1000 M اعمال شدند. تغییر شکل به کمک مبدل تفاضلی خطی متغیر^۲ اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

الگوهای پراش اشعه X از نمونه‌های BNKTx با مقادیر x مختلف در گستره ۲۰-۵۰ درجه در شکل ۱ الف نشان داده شده است. همانطور که از این شکل دیده می‌شود تمام ترکیب‌های دارای ساختار پروسکایت خالص با تقارن رومبوهدرال و تتراگونال بدون فاز ناخالصی و همراه با تشکیل محلول جامد می‌باشند. فازهای BNT و BKT بر اساس کارت های JCPDS به ترتیب با شماره‌های ۳۶-۰۳۳۹ و ۳۶-۰۳۴۰ بررسی شدند. حضور دو پیک $(021)/(003)$ در محدوده ۳۹-۴۱ درجه مربوط به تقارن رومبوهدرال (شکل ۱ ب) ترکیب BNT می‌باشد در حالیکه هم پوشانی دو پیک $(200)/(002)$ در محدوده ۴۵-۴۷ درجه (شکل ۱ ج) نشان دهنده تقارن تتراگونال ترکیب BKT می‌باشد. هم پوشانی پیک‌های ذکر شده نشان از وجود همزمان فازهای تتراگونال و رومبوهدرال در ترکیب‌های MPB در سیستم BNKTx دارد [۱۴]. با افزایش مقدار x از ۰/۱۸ به ۰/۲۴ و بالا رفتن مقدار پتاسیم پیک‌های پراش به طور سیستماتیک به سمت زوایای کمتر منتقل می‌شوند که بر اساس رابطه براگ نشان دهنده ثوابت شبکه بزرگتر می‌باشد [۱۳].

¹ Frequency

² Linear variable differential transducer



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X سرامیک‌های BNKTx ($x=0.18, 0.20, 0.22, 0.24$)
 (الف) در محدوده 2θ برابر ۲۰-۵۰ درجه (ب) ۳۹-۴۱ درجه (ج) ۴۵-۴۷ درجه.

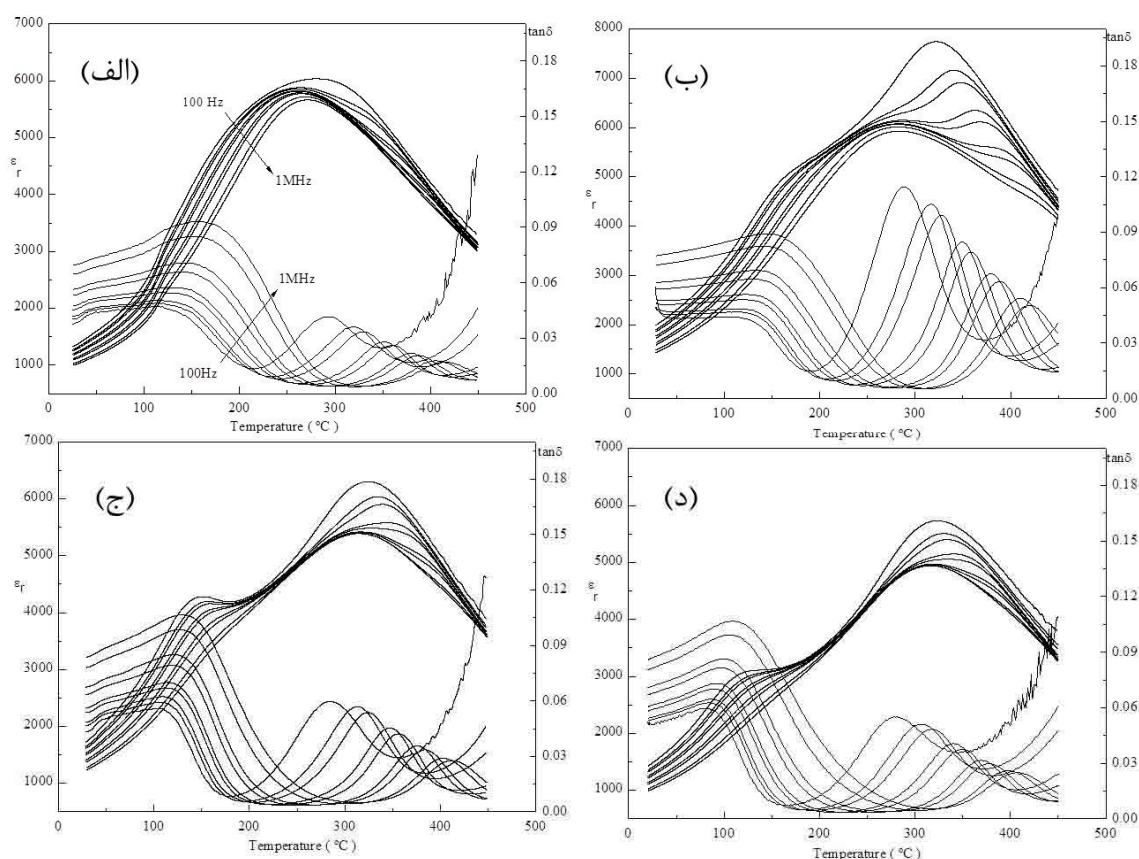
جانشینی کاتیون‌ها در مکان‌های A در ساختار پروسکایت اثر زیادی بر رفتار دی الکتریک پروسکایت‌های فروالکتریک با دما دارد [۱۵-۱۸]. بنابراین بستگی دمایی ثابت دی الکتریک نسبی (ϵ_r) و تانژانت اتلاف ($\tan \delta$) نمونه‌ها بررسی شد. شکل ۲ تغییرات ϵ_r و $\tan \delta$ نمونه‌های قطبی نشده را در بسامدهای ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۵، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ کیلوهرتز نشان می‌دهد. در این شکل به جز نمونه ۰/۱۸ علاوه بر پیک بیشینه ثابت دی الکتریک، یک شانه^۱ نیز در دماهای پایین‌تر دیده می‌شود. در دمای T_m هر دو مقدار ϵ_m و $\tan \delta$ با افزایش بسامد کاهش می‌یابد. مقدار ϵ_r در نمونه ۰/۲۰ افزایش زیادی نشان می‌دهد و سپس با افزایش بیشتر مقدار پتانسیم به طور تدریجی کاهش می‌یابد. رفتار پاشیدگی^۳ بسامدی ϵ_r در دماهای کمتر از شانه و اطراف T_m در تمامی نمونه‌ها دیده می‌شود. وابستگی دمای T_m به بسامد، رفتار پاشیده^۴ منحنی ϵ_r در حدود T_m ، و پیک پهن بیشینه مشاهده شده در منحنی‌های ϵ_r -T همگی اشاره به مکانیزم گذار پخشی^۴ از فاز تتراگونال به پارالکتریک مکعبی در سیستم BNKTx دارند.

^۱ Shoulder

^۲ Frequency dispersive behavior

^۳ Dispersive

^۴ Diffuse transition



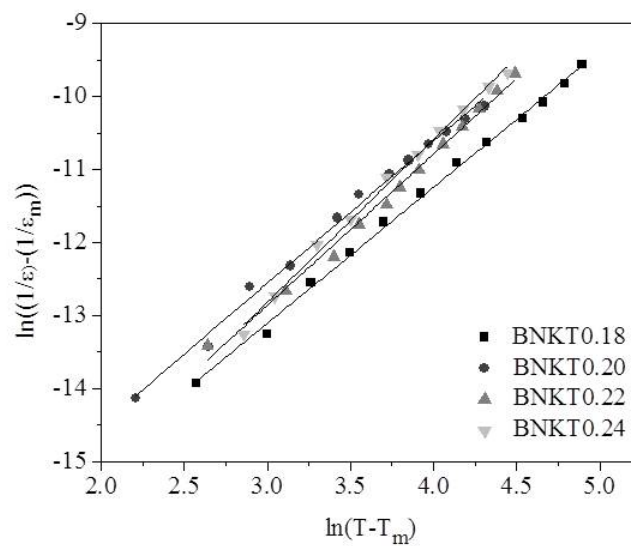
شکل ۲- تغییرات ϵ_r و $\tan \delta$ نمونه‌های قطبی نشده را در بسامدهای ۱/۰، ۵/۰، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ کیلو هرتز (الف) $x=0/18$ (ب) $x=0/20$ (ج) $x=0/22$ (د) $x=0/24$.

در حقیقت در این حالت، قانون کوری-وایس تعدیل شده می‌تواند استفاده شود:

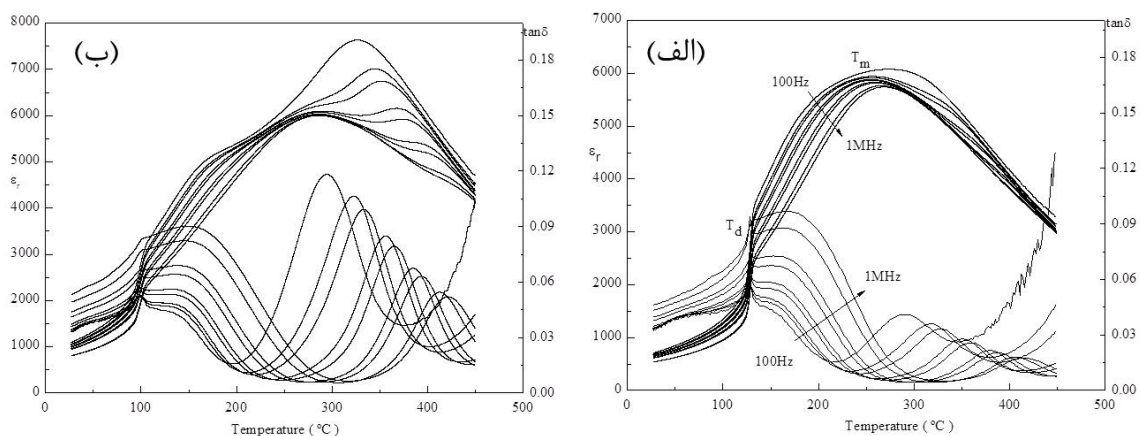
$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = C(T - T_m)^\gamma$$

که در آن C و γ به ترتیب ثابت کوری و مقدار پراکندگی می‌باشند. مقدار γ بین ۱ و ۲ برای مواد فروالکتریک تغییر می‌کند. وقتی γ برابر ۱ باشد رابطه بالا به صورت قانون کوری-وایس برای مواد فروالکتریک کلاسیک با ساختار پروسکایت در می‌آید و وقتی به ۲ نزدیک می‌شود بیانگر رفتار فروالکتریک واهلشگر می‌باشد [۱۹]. شکل ۳ تغییرات $\ln(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m})$ بر حسب $\ln(T - T_m)$ را برای نمونه‌های مختلف در بسامد ۱۰ کیلو هرتز نشان می‌دهد. شیب خطوط که بیانگر مقدار γ است در محدوده ۱/۸۳-۱/۹۸ قرار دارد که رفتار واهلشگری نمونه‌ها را بیان می‌کند.

روش‌های متفاوتی برای تعیین دمای قطبش زدایی (T_d) سرامیک‌های فروالکتریک بیان شده است. Hiruma و همکارانش برای تعیین T_d از اولین پیک $\tan \delta$ بر حسب دما از نمونه‌های کاملاً قطبی شده استفاده کردند [۲۰]. شکل ۴ تعیین دمای قطبش زدایی نمونه‌های ۰/۱۸ و ۰/۲۰ را نشان می‌دهد. ناپیوستگی در $\tan \delta$ بر حسب دما در نمونه‌های قطبی شده در دماهای کم نشان‌دهنده دمای قطبش زدایی می‌باشد. مقادیر T_d تمام نمونه‌ها در جدول ۱ گردآوری شده است.

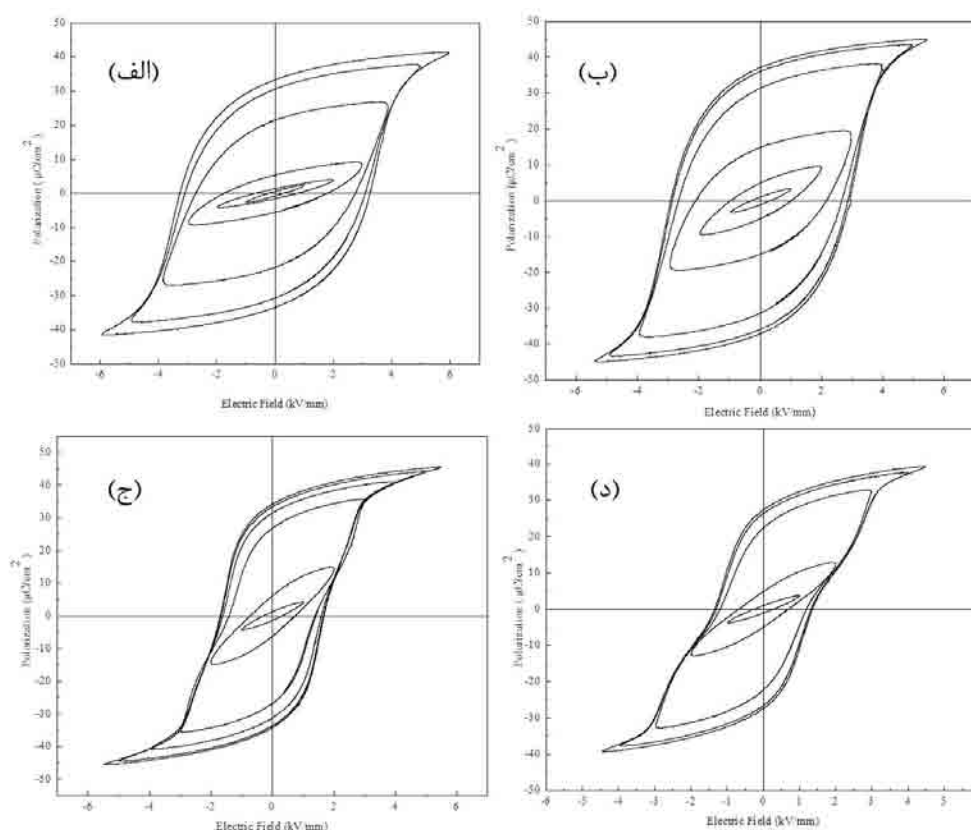


شکل ۳- تغییرات $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m}\right)$ بر حسب $\ln(T - T_m)$ برای تمام نمونه‌ها.



شکل ۴- تعیین دمای قطبش زدایی در نمونه‌های الف) $x=0.18$ ب) $x=0.20$.

حلقه پسماند نمونه‌ها با مقادیر مختلف پتاسیم در شکل ۵ نشان داده شده است. بیشترین مقدار میدان بازدارنده (E_c) در نمونه $x=0.18$ و بیشترین مقدار قطبش پس ماند (P_r) در نمونه $x=0.20$ بدست آمد. مقادیر قطبش پس ماند همه نمونه‌ها در جدول ۱ دیده می‌شود. با افزایش مقدار پتاسیم حلقه پسماند باریکتر می‌شود و با رسیدن به $x=0.24$ منحنی جمع می‌شود. در بسیاری از بررسی‌های انجام شده این جمع شدگی منحنی به حضور فاز آنتی فروالکتریک در ترکیب‌های بر پایه BNT نسبت داده شده است [۲۱ و ۲۲]. این حالت در نمونه پروسکایت‌های واهلشگر کلاسیک نیز دیده می‌شود. در فروالکتریک‌های پروسکایت کلاسیک این جمع شدگی مربوط به وجود فازهای آنتی فروالکتریک نمی‌باشد بلکه دلیل آن به حضور فاز غیر قطبی یا قطبی ضعیف که با اعمال میدان الکتریکی به فاز قطبی تبدیل می‌شود بر می‌گردد [۲۳]. با توجه به مقادیر قطبش پس ماند حتی در مورد نمونه $x=0.24$ می‌توان گفت که این جمع شدگی منحنی ممکن است به علت حضور فاز غیر قطبی یا قطبی ضعیف در سیستم BNKT $_x$ باشد.



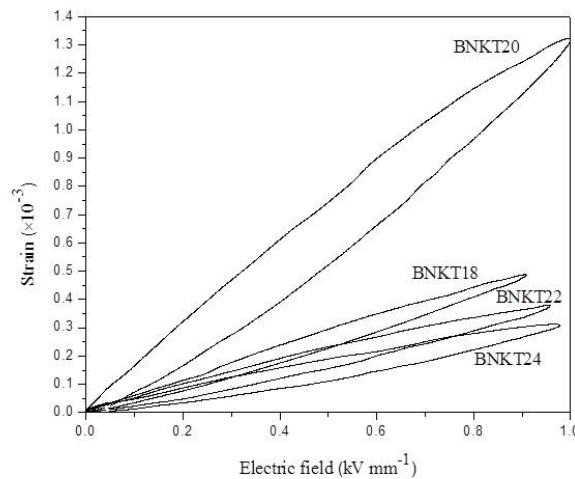
شکل ۵- حلقه پسماند نمونه‌ها با مقادیر مختلف پتاسیم (الف) $x=0.18$ (ب) $x=0.20$ (ج) $x=0.22$ (د) $x=0.24$.

کرش القا شده^۱ توسط میدان الکتریکی برای تمام نمونه‌ها در میدان 1 kV/mm اندازه‌گیری شد. مقدار قابل توجه کرنش $S=0.13\%$ در نمونه $x=0.20$ بدست آمد (شکل ۶). گزارش شده است که ترکیب‌های BNKTx در مرز فازی مورفوتروپیک که دارای دو فاز فروالکتریک رومبوهدرال و تتراگونال هستند بهینه مقادیر دی‌الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک را نشان می‌دهند. همچنین پیشنهاد شده است که فازهای آنتی فروالکتریک در این سیستم وجود ندارد. نتایج XRD وجود همزمان فازهای فروالکتریک تتراگونال و رومبوهدرال را تایید کرد (شکل ۱). گفته شده است که در بین دماهای قطبش زدایی T_m و T_d ناحیه دو فازی وجود دارد [۲۴]. بنابراین در نمونه $x=0.20$ (شکل ۴) دمای قطبش زدایی و دمای انتقال از فاز رومبوهدرال به تتراگونال T_{R-T} بر هم منطبق است. از آنجاییکه وضعیت سامان‌ها^۲ و ترکیب فاز در MPB در سیستم BNKTx تقریباً پیچیده است، انتقال فاز از طریق اعمال میدان الکتریکی، می‌تواند منجر به کرنش‌ها و اتلاف بالاتر شود. در شکل ۴ مقدار دمای قطبش زدایی در نمونه $x=0.20$ برابر 100°C بدست آمد با اندازه‌گیری کرنش در دماهای مختلف، مقدار $S=0.36\%$ در دمای $96/8^\circ\text{C}$ نزدیک به دمای قطبش زدایی حاصل شد (شکل ۷). می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در سیستم BNKTx تغییر تقارن کریستالی از رومبوهدرال به تتراگونال در میدان الکتریکی کوچک 1 kV/mm در دمای $T_{R-T}=T_d$ اتفاق می‌افتد. مقدار کرنش

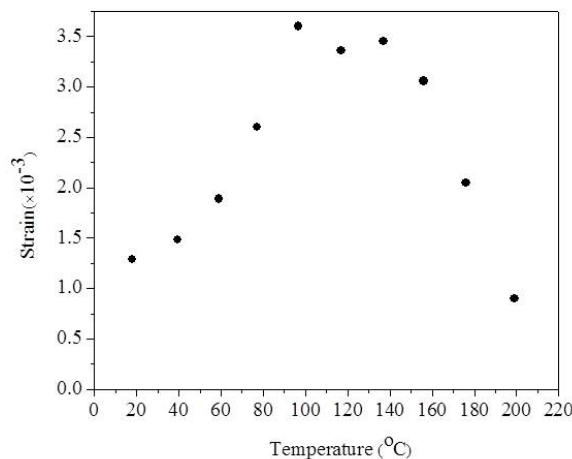
¹ Field-induced strain

² Domain

بالا در دماهای نزدیک دمای قطبش زدایی نشان دهنده انتقال فازی آسان در میدان‌های الکتریکی کوچک می‌باشد. مقادیر ضرایب پیزوالکتریک d_{33} و کرنش نرماله شده d_{33}^* نمونه‌ها در جدول ۱ دیده می‌شود. بیشینه مقدار هر دو ضریب در ترکیب BNKT۰/۲۰ بدست آمد. اگرچه مقادیر d_{33} با سایر گزارشات ارائه شده توسط دیگران قابل مقایسه می‌باشد اما مقادیر کرنش بسیار بالا در دمای محیط کاملاً استثنایی می‌باشد. مقادیر بالای d_{33}^* بیانگر میدان‌های الکتریکی کم برای انتقال فاز در مرز فازی مورفوتروپیک می‌باشد.



شکل ۶- حلقه‌های کرنش طولی بر حسب میدان (S-E) در تمام نمونه‌ها.



شکل ۷- بررسی کرنش طولی بر حسب دماهای مختلف در نمونه $x=0.20$

بنابراین می‌توان گفت که در سیستم BNKT x بالاترین مقادیر d_{33} و d_{33}^* در ترکیب MPB ($x=0.20$) بین فازهای رومبوهدرال و تتراگونال بدست آمد. در حالیکه در دمای قطبش زدایی ویژگی‌های پیزوالکتریکی از بین می‌رود، اما کرنش القا شده در این دما در ترکیب مذکور افزایش چشمگیری نشان می‌دهد. همانطور که انتظار می‌رفت در ترکیب MPB کلیه ویژگی‌های الکترو مکانیکی افزایش قابل توجهی نشان دادند بطوریکه مقدار کرنش القا شده در این نقطه، بیشینه مقدار را دارا

می‌باشد. شایان ذکر است که مقدار کرنش‌های بالا اغلب در ترکیب فازی آنتی فروالکتریک-فروالکتریک و تبدیل فاز آنتی فروالکتریک به فاز فروالکتریک با اعمال میدان الکتریکی بدست آمده است، در حالیکه مقادیر کرنش حاصل از این پژوهش نشان داد که در مرز فازی رومبوهدرال-تتراگونال جاییکه دو فاز فروالکتریک-فروالکتریک وجود دارند با اعمال میدان الکتریکی در مقدار 1 kV/mm انتقال فاز اتفاق افتاده و مقادیر کرنش افزایش می‌یابند. افزایش دما تا دمای قطبش زدایی نیز موجب ترغیب انتقال فاز و افزایش کرنش می‌شود (شکل ۷).

جدول ۱- دمای قطبش زدایی (T_d)، خصوصیات فروالکتریکی و پیزوالکتریکی تمامی نمونه‌های BNKTx.

ترکیب	۰/۱۸BNKT	۰/۲۰BNKT	۰/۲۲BNKT	۰/۲۴BNKT
$T_d (^{\circ}\text{C})$	۱۳۰	۱۰۰	۷۱	۶۵
$P_r (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	۳۳/۵	۳۷/۵	۳۴	۲۶/۸
$E_c (\text{kV}/\text{mm})$	۳/۲۶	۲/۶۰	۱/۵۵	۱/۱۸
$d_{33} (\text{pC}/\text{N})$	۱۵۰	۱۹۵	۱۶۰	۱۲۵
$d_{33}^* (\text{pm}/\text{V})$	۵۶۰	۱۳۲۰	۴۴۰	۳۶۰

۴- نتیجه‌گیری

پیزوسرامیک BNKTx با روش سنتز حالت جامد تهیه شد. تمامی ترکیبات بررسی شده فاز فروالکتریک با ساختار پروسکایت نشان می‌دهند. ویژگی‌های دی الکتریکی، فروالکتریکی و پیزوالکتریکی ترکیب BNKTx نشان داد که ترکیب بهینه در $x=0.20$ قرار دارد. در حقیقت بهترین انتخاب به عنوان ترکیب MPB در نمونه $x=0.20$ حاصل شده است. مطالعات دی الکتریکی نشان داد که در مرز فازی مورفوتروپیک، سیستم فروالکتریک واهلشگر می‌باشد. همچنین با افزایش مقدار پتاسیم دمای قطبش زدایی کاهش یافت. مقدار کرنش $S=0.13\%$ در نمونه بهینه تحت میدان 1 kV/mm بدست آمد. مقادیر بالاتر کرنش $S=0.38\%$ در میدان‌های بزرگتر $2/4 \text{ kV/mm}$ یا دمای بالاتر (100°C) نتیجه شد. میدان محرکه اعمالی بسیار کوچکتر از سایر گزارشات ارائه شد در مورد سیستم‌های بر پایه BNT می‌باشد که این امر نوید بخش استفاده از این ترکیب بدون سرب را به عنوان کارانداز می‌دهد.

مراجع

1. B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo, "Piezoelectric properties of lead zirconate titanate:II," Appl. Phys. 25 [6]: 809-810 (1954).
2. G. H. Haertling, "Ferroelectric ceramics: History and Technology" J. Am. Ceram. Soc. 82: 797-818 (1999).
3. K. Uchino, Ferroelectric devices (Marcel Dekker, New York, 2000).

4. P. K. Panda, Mat. Sci., "Environmental friendly lead-free piezoelectric materials" 44: 5049-5062 (2009).
5. J. Rodel, W. Joo, K. T. P. Seifert, E. Maria, and T. Granzow, "Perspective on the development of lead-free piezoceramics" J. Am. Ceram. Soc. 92 [6]: 1153-1177 (2009).
6. J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostis, and J. V. Zvirgzde, "X-ray study of phase transition in ferroelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ " Ferroelectrics 40: 75-77 (1982).
7. G. O. Jones and P. A. Thomas, "The tetragonal phase of NBT- a new variant of the perovskite structure" Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 56 [3]: 426-430 (2002).
8. G. Siny, C. S. Tu, and V. H. Schmidt, "Critical acoustic behavior of the relaxor ferroelectric BNT in the transition region" Phys. Rev. B 51 5659- 5665 (1995).
9. K. Sakata and Y. Masuda, "Ferroelectric and antiferrielectric properties of BNT-SrTO₃ solid-solution ceramics" Ferroelectrics 7: 347-351 (1974).
10. C. S. Tu, I. G. Siny, , and V. H. Schmidt, "Sequence of dielectric anomalies and high temperature relaxation behavior in BNT" Phys. Rev. B 49: 11550-11559 (1994).
11. T. Takenaka, K. Sakata, K. Toda, "Piezoelectric and pyroelectric properties of BNT- based ceramics" Ferroelectrics 95: 153-156 (1989).
12. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, "Dielectric and piezoelectric properties of (BNKT) systems" Jpn. J. Appl. Phys. 38: 5564-5567 (1999).
13. M. Otoničar, S. D. Škapin, M. Spreitzer, D. Suvorov, "Compositional range and electrical properties of the morphotropic phase boundary in the BNT-BKT system" J. Eur. Ceram. Soc." 30: 971-979 (2010).
14. M. Zou, H. Fan, L. Chen, W. Yang, "Microstructure and electrical properties of $(1-x)[0/82\text{BNT}-0/18\text{BKT}]-x\text{BiFeO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics" J. Alloys Compd. 495: 280-283 (2010).
15. H-d. Li, C-d. Feng, W-l. Yao, "Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of BNT-BaTiO₃ morphotropic phase boundary composition" J. Mat. Lett. 58 (2004) 1194-1198.
16. Z. Yang, B. Liu, L. Wei, Y. Hou,"Structure and electrical properties of $(1-x)\text{BNT}-x\text{BKT}$ ceramics near morphotropic phase boundary" J. Mat. Res. Bull. 43: 81-89 (2008).
17. P. Marchet, E. Boucher, V. Dorcet, J. P. Mercurio, "Dielectric properties of some low-lead or

- lead-free perovskite-derived materials BNT-PbZrO₃, BNT-BiScO₃ and BNT-BiFeO₃ ceramics” J. Eur. Ceram. Soc. 26 [14]: (2006) 3037-3041.
18. B. Parija, T. Badapanda, V. Senthil, S. K. Rout, S. Panigrahi, “Diffuse phase transition, piezoelectric and optical study of BNT ceramic” Bull. Mat. Sci. 35 [2]: (2012) 197-202.
19. X. X. Wang, S. H. Choy, X. G. Tang, H. L. Chan, ”Dielectric behavior and microstructure of BNT-BKT-BT lead-free piezoelectric ceramics” J. Appl. Phys. 97: 104101 (2005).
20. Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, ”Phase transition temperatures and piezoelectric ceramics of BNT-BKT-BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics” Jpn. J. Appl. Phys. 45 [5B]: 7409-7412 (2006).
21. S-T. Zhang, A. B. Kouna, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, ”Lead-free piezoceramics with giant strain in the system BNT-BT-KNN.I. Structure and room temperature properties” J. Appl. Phys. 103: 034107 (2008).
22. Singh, R. Chatterjee, ”Structural, electrical, and strain properties of stoichiometric 1-x-y(BNT)-X(BKT)-Y(KNN) solid solutions” J. Appl. Phys. 109: 024105 (2011).
23. W. Jo, S. Schaab, E. Sapper, L. A. Schmitt, H-J. Kleebe, A. J. Bell, J. Rodel, J.”On the phase identity and its thermal evolution of lead free BNT-6mol% BT” Appl. Phys. 110: 074106 (2011).
24. Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, “Phase diagrams and electrical properties of BNT-based solid solutions” J. Appl. Phys. 104: 124106 (2008).

سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به روش هم‌رسوبی و بررسی تاثیر نسبت غلظت مواد واکنش دهنده بر اندازه و خواص مغناطیسی ذرات

حسین اثنا عشری ایوری^۱، هادی عربی^۲

^۱ گروه فیزیک، دانشگاه زابل، ^۲ گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد

asnaashari@uoz.ac.ir

چکیده: در این مقاله نانوذرات اکسید آهن به روش هم‌رسوبی و با استفاده از NaOH به عنوان عامل رسوب‌دهنده سنتز شده است. خواص مغناطیسی ذرات توسط VSM اندازه‌گیری و تاثیر غلظت مواد واکنش دهنده بر خواص مغناطیسی و اندازه نانوذرات بررسی شده است. اندازه ذرات با استفاده از الگوهای اشعه X به کمک فرمول شرر و همچنین با استفاده از داده‌های مغناطیسی محاسبه و با اندازه TEM مقایسه شده است. اندازه ذرات بدست آمده بین ۸ الی ۱۲ نانومتر و مغناطش اشباع آنها بین ۶۵ emu/gr الی ۸۴ emu/gr می‌باشد. مشخص گردید که کاهش نسبت غلظت NaOH به غلظت مجموع یون‌های آهن باعث افزایش چشمگیر مغناطش اشباع ذرات می‌شود ولی اندازه آنها را به مقدار اندکی افزایش می‌دهد.

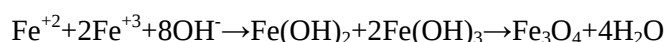
کلید واژه: روش هم‌رسوبی، خواص مغناطیسی، مگنتیت، نانوذرات مغناطیسی.

۱- مقدمه

نانوذرات مغناطیسی، مخصوصاً مگنتیت این روزها هم از لحاظ علمی و هم از لحاظ تکنولوژیکی از اهمیت اساسی برخوردار هستند. کاربرد این نانوذرات در جاهایی مثل ذخیره‌سازی اطلاعات، سنسورها، کاتالیست‌ها و مخصوصاً در بیوپزشکی محرکی قوی برای تحقیقات بر روی سنتز نانوذرات مگنتیت با خواص مناسب می‌باشد [۱، ۲].

دو روش مهم ساخت نانوذرات مغناطیسی، روش مایسل معکوس و روش هم‌رسوبی است. در روش مایسل معکوس نانوذرات درون حوضچه‌هایی با ابعاد چند نانومتر رسوبدهی می‌شوند و بنابراین می‌توان کنترل خوبی روی ابعاد نانوذرات داشته و توزیع اندازه ذرات تیزتر است. اما معایب آن پرهزینه بودن و وقت‌گیر بودن آن است و همچنین ذرات سنتز شده از نظر مغناطش اشباع ضعیف هستند.

روش هم‌رسوبی یکی از قدیمی‌ترین روش‌های ساخت نانوذرات است که اولین بار توسط خالافالا جهت سنتز نانوذرات مگنتیت استفاده شد. مزیت این روش ارزان بودن و وقت‌گیر نبودن آن است و همچنین می‌توان در حجم کم واکنش مقدار زیادی نانوذره ساخت. در این روش یون‌های Fe^{+2} و Fe^{+3} در حضور OH^- تحت واکنش زیر رسوب داده می‌شوند [۳].



برای بدست آوردن محصولی بدون ناخالصی باید نسبت یون‌های Fe^{+2} به Fe^{+3} به صورت ۱ به ۲ باشد. مهمترین عاملی که

نسبت ایده‌آل ذکر شده را بهم می‌زند اکسیژن است که Fe^{+2} را اکسید کرده و به Fe^{+3} تبدیل می‌کند و ناخالصی‌هایی مثل ماگمیت و ژئوتایت به وجود می‌آورد. ماگمیت از نظر خواص مغناطیسی به مگنتیت نزدیک است و بنابراین خواص مغناطیسی محصول را زیاد تغییر نمی‌دهد اما ژئوتایت یک ماده غیر مغناطیسی است و باعث تضعیف خواص مغناطیسی محصول نهایی می‌شود [۱]. بنابراین برای بدست آوردن محصولی نسبتاً خالص، باید در تمام مراحل سنتز عامل اکسیژن را حذف کرد. یکی از راه‌های جلوگیری از رسیدن اکسیژن به یون‌های Fe^{+2} انجام عمل سنتز تحت گاز بی‌اثر نیتروژن است [۳،۴].

در تهیه نانوذرات اکسید آهن به روش هم‌رسوبی عوامل بسیاری بر خواص فیزیکی و مغناطیسی نانوذرات تاثیر می‌گذارد. از جمله مهمترین این عوامل دمای واکنش، غلظت محلول نمک‌های آهن و غلظت ماده رسوب دهنده، در اینجا هیدروکسید سدیم، می‌باشد. تاثیر عوامل ذکر شده، هر کدام بطور جداگانه در بسیاری از مقالات بررسی شده است. اگر بخواهیم اثر غلظت ماده رسوب دهنده و غلظت نمک‌های آهن را بطور همزمان مطالعه کنیم، انتخاب نسبت غلظت‌ها به عنوان پارامتر متغیر روش مناسبی به نظر می‌رسد، بنابراین هدف از انجام این تحقیق بررسی تاثیر نسبت غلظت عامل رسوب دهنده به غلظت نمک‌های آهن می‌باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد لازم

در این پژوهش نانوذرات اکسید آهن با روش هم‌رسوبی تهیه شده‌اند. برای تهیه نانوذرات از کلرید آهن (II) چهارآبه ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) با خلوص ۹۹٪ کلرید آهن (III) شش‌آبه ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) با خلوص ۹۹٪ و هیدروکسید سدیم (NaOH) با خلوص ۹۷٪ و از آب مقطر استفاده شده است.

۲-۲- وسایل و دستگاه‌ها

الگوی پراش نمونه‌ها توسط دستگاه تفرق اشعه ایکس Philips X'PERT MPD با تیوب مس اندازه‌گیری شد. خواص مغناطیسی نمونه‌ها توسط دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی، VSM، اندازه‌گیری شدند. تصویر میکروسکوپی ذرات توسط دستگاه TEM مدل Leo912 AB تهیه گردید.

۲-۳- روش تهیه نانوذرات

پس از اکسیژن‌زدایی آب مقطر توسط دستگاه ماورای صوت و عبور گاز نیتروژن از آن ابتدا مقدار مناسبی از نمک‌های آهن (III) و (I) را به آن افزوده تا غلظتی طبق جدول (۱) بدست آید. سپس محلول هیدروکسید سدیم نیز با غلظتی طبق جدول (۱) تهیه و توسط دستگاه ماورای صوت اکسیژن‌زدایی شد. ۱۲ میلی‌لیتر از محلول نمک‌ها را بصورت قطره‌قطره به ۱۲۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم تحت اتمسفر نیتروژن و در دمای مشخص، طبق جدول (۱)، اضافه شده و محلول بوسیله هموژنایزر به مدت نیم ساعت با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه همزده شد. سپس ذرات سه بار با آب مقطر و یک بار با استون شسته شده و تحت خلا خشک شدند. نمونه‌ها در دو دمای ۹۰ درجه و ۶۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شدند که در هر دما اثر غلظت مواد واکنش دهنده

بررسی شد. شرایط سنتز نمونه‌ها در جدول (۱) ارائه شده است.

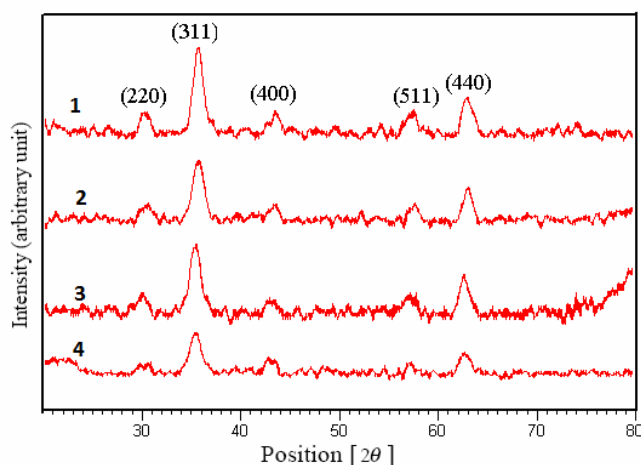
جدول ۱- شرایط سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن در این تحقیق

نام نمونه	دمای واکنش (درجه سانتیگراد)	[OH] (مول بر لیتر)	[Fe ²⁺ +Fe ³⁺] (مول بر لیتر)
۱	۹۰	۰/۳	۰/۹
۲	۹۰	۰/۵	۰/۹
۳	۹۰	۳	۱/۸
۴	۹۰	۳	۰/۹
۵	۶۰	۰/۳	۰/۹
۶	۶۰	۰/۵	۰/۹
۷	۶۰	۳	۱/۸
۸	۶۰	۳	۰/۹

۳- بحث و نتایج

برای بررسی تاثیر غلظت مواد واکنش دهنده یک فاکتور $R = \frac{[OH^-]}{[Fe^{+2}+Fe^{+3}]}$ تعریف شد و تاثیر تغییر این فاکتور روی خواص نمونه‌ها بررسی گردید.

الگوی پراش اشعه ایکس چند تا از نمونه‌های تهیه شده طبق جدول (۱)، بعنوان نمونه در شکل (۱) نشان داده شده است. بقیه نمونه‌های سنتز شده نیز الگو و تغییرات مشابهی داشتند که در اینجا نشان داده نشده است.



شکل ۱- تاثیر فاکتور R بر الگوی پراش نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴.

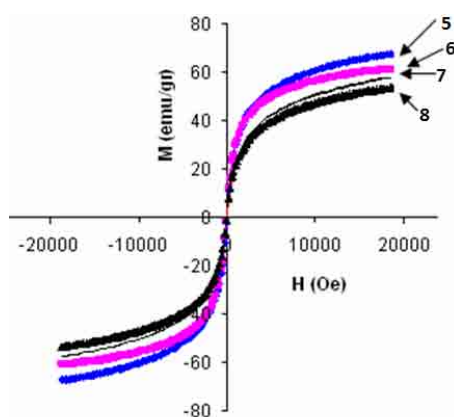
همانطور که از شکل (۱) دیده می‌شود پیک‌های الگوی پراش مربوط به پیک‌های شاخص مگنتیت می‌باشند و پیک ناخالصی‌های دیگر مثل ژئوتایت در آن مشاهده نمی‌شود [۵]. از آنجا که الگوی پراش فازهای مگنتیت و ماگنیت بسیار نزدیک

به هم هستند بنابراین نمونه‌های سنتز شده ممکن است بصورت مخلوطی از فازهای مگنتیت و ماگمیت باشند [۶]. با توجه به مغناطش اشباع بالای نمونه‌ها، که در ادامه می‌آید، و رنگ کاملاً سیاه آنها بعد از انجام عمل واکنش می‌توان گفت که فازهای غیر مغناطیسی درون نمونه‌ها بسیار ناچیز است. بنابراین انجام آزمایشات تحت اتمسفر نیتروژن باعث شده که ذرات بدست آمده ناخالصی‌های غیرمغناطیسی نداشته باشند. اندازه بلورک‌ها به کمک فرمول شرر محاسبه شده‌اند که بطور خلاصه در جدول (۲) ارائه شده است.

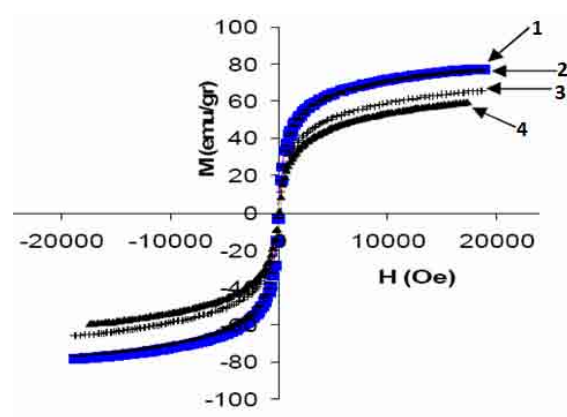
جدول ۲- اندازه نانوذرات با استفاده از فرمول شرر.

نام نمونه	D_{XRD} (نانومتر)	دمای واکنش	R
۱	۱۱/۸۱	۹۰	۳/۳۳
۲	۱۰/۳	۹۰	۵/۵۵
۳	۹/۴۵	۹۰	۱۶/۶۶
۴	۹/۲۶	۹۰	۳۳/۳۳
۷	۹/۳۴	۶۰	۱۶/۶۶
۸	۷/۶۹	۶۰	۳۳/۳۳

با توجه به جدول (۲) می‌توان گفت که بطور کلی با افزایش فاکتور R اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان اینگونه ذکر کرد که با افزایش فاکتور R سرعت هسته‌زایی نسبت به سرعت رشد افزایش یافته و بنابراین اندازه ذرات کاهش می‌یابد [۷]. همانطور که ملاحظه می‌گردد برای نمونه‌هایی که در آنها دمای واکنش کمتر است، افزایش R تاثیر بیشتری روی اندازه ذرات گذاشته است بعبارتی آزمایشاتی که در دماهای کمتر انجام می‌شوند به تغییرات R حساس‌تر هستند. ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات نیز به شرایط سنتز آنها بستگی دارد. شکل‌های (۲) و (۳) منحنی هیستریزس نمونه‌ها را در دمای اتاق و در میدان‌های ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ اورستد نشان می‌دهند.



شکل ۳- منحنی هیستریزس نمونه‌های ۵، ۶، ۷ و ۸.

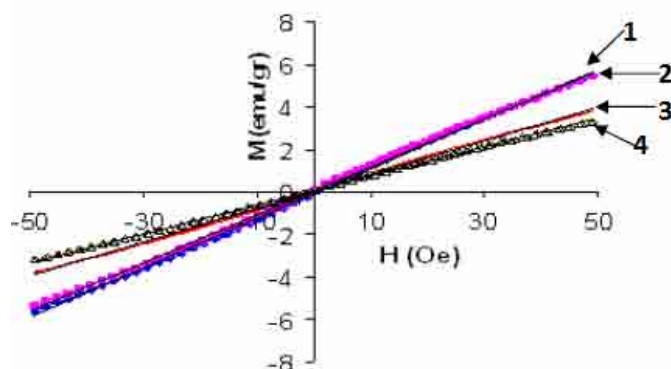


شکل ۲- منحنی هیستریزس نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴.

همانطور که مشاهده می‌شود منحنی مغناطش ذرات از مبدا عبور می‌کند و در آنها میدان وادارندگی و مغناطش پسمانده مشاهده

نمی‌شود. بنابراین می‌توان گفت که ذرات سنتز شده همگی در دمای اتاق سوپرپارامغناطیس می‌باشند [۸و۴]. همچنین نمونه‌هایی که در آنها فاکتور R کمتر است دارای مغناطش بیشتری هستند.

برای بررسی دقیق‌تر خواص مغناطیسی ذرات و مشاهده خاصیت سوپرپارامغناطیسی دوباره منحنی هیستریزس ذرات در میدان‌های حوالی صفر اورستد (-50 الی 50 اورستد) توسط VSM اندازه‌گیری گردید که در شکل (۴) نمایش داده شده است.



شکل ۴- منحنی هیستریزس در میدان‌های نزدیک به صفر برای نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴.

همانطور که ملاحظه می‌گردد این نمودارها به صورت خط راست بوده و از مبدا عبور می‌کنند بنابراین در اینجا نیز میدان وادارندگی و مغناطش پسمانده مشاهده نمی‌شود، که دوباره تاییدی بر خاصیت سوپرپارامغناطیسی ذرات می‌باشد. به کمک این نمودارها پذیرفتاری اولیه نمونه‌ها، x_i ، محاسبه گردید. با استفاده از مقادیر x_i ، اندازه مغناطیسی نانوذرات به کمک فرمول لانگوین که به صورت زیر است، محاسبه گردید.

$$D_m = \left(\frac{18K_B T x_{in}}{\pi \rho \sigma_0^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

این معادله در دستگاه CGS می‌باشد و کمیت‌های بکار رفته در آن بدین شرح است: x_i بر حسب emu/grOe و $K_B T$ (دمای مطلق و K_B ثابت بولتزمن) بر حسب erg است. ρ چگالی ماده و بر حسب gr/cm^3 و σ_0 مغناطش اشباع در واحد جرم برای ماده کپه‌ای و بر حسب emu/gr می‌باشد. چگالی مگنتیت $\rho = 5.26 \text{ gr/cm}^3$ و مغناطش اشباع آن $\sigma_0 = 93 \text{ emu/gr}$ است [۹]. مغناطش اشباع نانوذرات با استفاده از داده‌های تجربی محاسبه گردید. جدول (۳) مغناطش اشباع، σ_s ، و اندازه مغناطیسی، D_m ، نانوذرات را نشان می‌دهد.

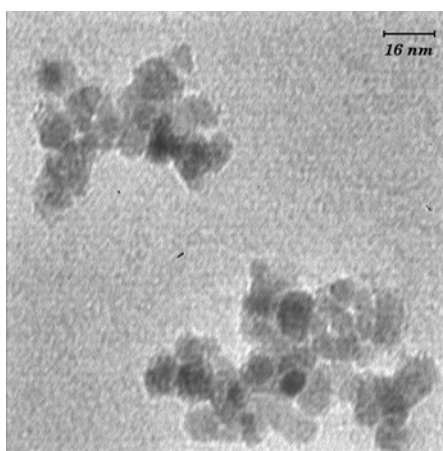
با توجه به ارقام این جدول می‌توان گفت که در یک دمای مشخص با کاهش فاکتور R اندازه مغناطیسی ذرات کمی افزایش پیدا می‌کند اما افزایش چشمگیری در مغناطش اشباع آنها مشاهده می‌شود. همچنین تاثیر غلظت بر روی افزایش مغناطش اشباع برای نمونه‌هایی که در دمای پایین سنتز شده‌اند کمتر می‌باشد. سه دلیل مهم را می‌توان برای افزایش مغناطش اشباع نانوذرات مغناطیسی ذکر کرد؛ دلیل اول افزایش اندازه ذرات و اندازه بلورک‌ها و دلیل دوم بهبود نظم کریستالی نانوذرات [۱۰] می‌باشد. از آنجا که نمونه‌های سنتز شده می‌توانند مخلوطی از مگنتیت با مغناطش اشباع نسبتاً بالا، ماگمیت با مغناطش اشباع کمتر و

همچنین به مقدار اندک مواد غیرمغناطیسی دیگر باشند [۷] بنابراین افزایش میزان مگنتیت نسبت به فازهای دیگر درون پودر نانوذرات می تواند دلیل سوم افزایش مغناطش اشباع باشد. از آنجا که طبق جدول (۲) و (۳) افزایش مغناطش اشباع چشمگیرتر از افزایش اندازه نانوذرات است بنابراین در اینجا مهمترین عامل افزایش مغناطش اشباع را می توان دلیل دوم [۱۰] و سوم نام برد. مغناطش اشباع نانوذرات سنتز شده در اینجا بطور محسوسی بیشتر از نتایج سایرین است [۴ و ۱۰ و ۱۱].

جدول ۳- تغییرات پذیرفتاری اولیه، اندازه مغناطیسی و مغناطش اشباع نانوذرات.

نام نمونه	R	T (درجه سانتیگراد)	x_i emu/grOe	D_m (nm)	σ_s emu/gr
۱	۳/۳۳	۹۰	۰/۱۱۶۳	۸/۴۶	۸۴/۲۴
۲	۵/۵۵	۹۰	۰/۱۱۳۱	۸/۳۹	۸۲/۹۱
۳	۱۶/۶۶	۹۰	۰/۰۷۹۶	۷/۴۶	۷۳/۲۹
۴	۳۳/۳۳	۹۰	۰/۰۶۸	۷/۰۸	۶۷/۱۶
۵	۳/۳۳	۶۰	۰/۰۷۵۵	۷/۳۳	۷۵/۱
۶	۵/۵۵	۶۰	۰/۰۶۸۹	۷/۱۱	۶۶/۹۲
۷	۱۶/۶۶	۶۰	۰/۰۵۰۱	۶/۳۹	۶۵/۶۶
۸	۳۳/۳۳	۶۰	۰/۰۴۹۳	۶/۳۵	۶۰/۸۹

با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی نیز می توان اندازه دقیق تر ذرات را مشخص کرد. به عنوان مثال تصویر TEM نمونه (۴) در شکل (۵) نشان داده شده است. با توجه این شکل می توان دید که اندازه تقریبی نانوذرات در حد ۱۰ نانومتر است که با اندازه های مغناطیسی و XRD در توافق می باشد. از اینکه اندازه تخمینی نانوذرات با استفاده از TEM با اندازه محاسبه شده با فرمول شرر تقریباً یکسان است می توان نتیجه گرفت که نانوذرات تک بلور هستند و از آنجا که ذرات اکسید آهن در اندازه های کمتر از ۵۰ نانومتر تک حوزه می شوند [۱۲] می توان نتیجه گرفت که نانوذرات سنتز شده در اینجا تک حوزه نیز هستند. همچنین ملاحظه می شود که نانوذرات سنتز شده دارای شکل کروی می باشند.



شکل ۵- تصویر TEM نمونه ۴.

۴- نتیجه گیری

نانوذرات سوپرپارامغناطیسی مگنتیت با استفاده از روش هم‌رسوبی و استفاده از NaOH به عنوان عامل رسوب‌دهنده سنتز شدند. اندازه نانوذرات در حد ۸ الی ۱۲ نانومتر و مغناطش اشباع آنها در حد ۶۵emu/gr الی ۸۴emu/gr اندازه گیری شدند. با کاهش فاکتور R بطور کلی اندازه ذرات و مغناطش اشباع آنها هردو افزایش پیدا می‌کند اما افزایش مغناطش اشباع بیشتر از افزایش اندازه نانوذرات می‌باشد که دو دلیل مهم برای این موضوع را می‌توان بهبود نظم کریستالی نانوذرات و همچنین افزایش فاز مگنتیت نسبت به سایر فازهای درون پودر نانوذرات در اثر افزایش R نام برد.

مراجع

1. Sellmyer, "Advanced Magnetic Nanostructures", Springer, 2005.
2. P. Tartaj, M. P. Morales, "Synthesis, Properties and Biomedical Applications of nanoparticles", Handbook of Magnetic Materials. Vol.16, Elsevier, 2006.
3. G. Gnanaprakash, S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, J. Philip "Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles" Materials Chemistry and Physics 103, pp 168–175, 2007.
4. D. Maity, D. C. Agrawal, "Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 308, pp 46–55, 2007.
5. Y. Zhai, F. Liu, Q. Zhang, G. Gao, "Synthesis of magnetite nanoparticle aqueous dispersions in an ionic liquid containing acrylic acid anion", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 332, pp 98–102, 2009.
6. K. Hayashi, W. Sakamoto, T. Yogo, "Magnetic and rheological properties of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticle/organic hybrid", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321, pp 450–457, 2009.
7. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", Chem. Rev. 104, pp 3893-3946, 2004.
8. B. D. Cullit, C. D. Graham, "Introduction to magnetic materials", Addison-Wesley (1972), 2008.
9. R. M. Cornell, U. Schwertmann, "The Iron Oxides", Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 199.
10. J. Wang, K. Zhang, Z. Peng, Q. Chen, "Magnetic properties improvement in Fe₃O₄ nanoparticles grown under magnetic fields", Journal of Crystal Growth 266, pp 500–504, 2004.

11. K. Tao, H. Dou, K. Sun, "Interfacial coprecipitation to prepare magnetite nanoparticles, Concentration and temperature dependence", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 320, pp 115–122, 2008.
12. H. Morrish, S. P. Yu, "*Magnetic Measurements on Individual Microscopic Ferrite Particles Near the Single-Domain*," Physical Review 102, pp 670-673, 1956.

راهنمای تهیه مقاله

نشریه علمی - پژوهشی علم و مهندسی سرامیک با هدف گسترش دانش سرامیک به انتشار نتایج پژوهش های اساتید و محققان و صنعتگران این رشته اقدام می نماید.

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 بخش های زیر باشد:

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

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

www.persianacademy.ir

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

(شکل ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

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

۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

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

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

مثال:

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

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

- مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

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

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

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

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

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

Synthesis of iron oxide nanoparticles by coprecipitation method and investigation the effect of concentraion ratio of reactant on physical and magnetic properties of nanoparticles

Hossein Asnaashari Eivari¹, Hadi Arabi²

¹ Physics department, University of Zabol,

² Physics department, Ferdowsi University of Mashhad

asnaashari@uoz.ac.ir

Abstract: Iron oxide nanoparticles were synthesized by coprecipitation method using NaOH as precipitation agent. Magnetic properties of nanoparticles were measured by VSM. The effect of concentration of reactants on the size and magnetic properties of nanoparticles was investigated. The size of particles was calculated by Sherrer formula and magnetic data, and then compared with the size of nanoparticles obtained by TEM. The size of produced nanoparticles ranged from 8 to 12 nanometer and their saturation magnetizations were between 65 to 84 emu/gr. It was found that decrease of concentration ratio of NaOH to iron ions increases the saturation magnetization of nanoparticles significantly, but not their size.

Keywords: Coprecipitation Method, Magnetic Properties, Magnetite, Magnetic Nanoparticles.

Electrical properties of the (1-x) BNT-xBKT system near morphotropic phase boundary

Azam Moosavi, Mohammad ali Bahrevar, Alireza Aghaei

Research Materials and Energy

az_moosavi@yahoo.com

Abstract: Lead free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)0.5\text{TiO}_3$ piezoceramics (BNKT_x) with various amount of potassium ($x=0.18, 0.20, 0.22$ and 0.24) around morphotropic phase boundary (MPB) were prepared via a conventional solid state reaction. The crystal structure, electrical properties and strain were significantly influenced by the amount of K^+ substitution. The XRD patterns revealed that by increasing K^+ amount the tetragonal phase increased as well as more K^+ content resulted in the enhanced piezoelectric properties, a large piezoelectric constant $d_{33}=195\text{ pC/N}$ was obtained at $x=0.20$, however depolarization temperature (T_d) reached to $100\text{ }^\circ\text{C}$. The BNKT_x ceramics exhibited high remnant polarization $P_r=37.50\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ of the MPB composition ($x=0.20$). The increase of K^+ content destabilized the ferroelectric order of the BNKT_x ceramics, leading to degradation of the remnant polarization, reduction of coercive field and changing the shape of hysteresis loop towards antiferroelectric phase. An outstanding large electric field induced strain ($S=0.13\%$) under 1 kV/mm and normalized strain $d_{33}^*=1320\text{ pm/V}$ were obtained at the MPB for $x=0.20$.

Keywords: Piezoelectric, Lead-free, BNKT, Strain.

Effect of adding different oxides on opacification mechanism and chemical durability of spontaneous Opal Glasses containing zinc oxide.

Mehdi Soleimanzade, Bijan Eftekhari Yekta, Vahak Marghussian

Ceramic Group, School of Metallurgy and Materials Engineering,
Iran University of Science & Technology

mehdi.soleimanzade@gmail.com

Abstract: Spontaneous opal glasses were synthesized by addition of ZrO_2 , P_2O_5 and TiO_2 to a base glass composition of the system $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. The opacity of the samples was measured by UV-Visible spectrophotometry and their chemical resistance was determined in a harsh alkaline environment, according to ISO 695. Based on the microstructural analysis, while addition of P_2O_5 led to a liquid-liquid phase separation, addition of ZrO_2 and TiO_2 led to partially crystallized glasses. Furthermore, The ZrO_2 bearing glass, which opacified through crystallization of zirconia, willemite and gahnite, showed the best chemical resistance.

Keywords: Chemical durability, Phase separation, Opacifier, Opal glass, Spectrophotometer.

The effect of solvent type on the synthesis of mesoporous alumina using triblock copolymer P123

Adele Moatti¹, Jafar Javadpour¹, Mansour Anbia², Alireza Badiei³

¹Department of Materials Science and Engineering, Iran University of Science and Technology,

²Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology,

³Department of Chemistry, Tehran University

Javadpourj@iust.ac.ir

Abstract: In this study, mesoporous alumina powder was synthesized by evaporation-induced self-assembly (EISA) method in the presence of two different solvent types, including ethanol and tetrahydrofuran. The alumina powder was prepared using aluminum isopropoxide and aluminum nitrate as precursors and Pluronic P123 as a polymer template for the self-assembly. As-prepared powders were characterized by thermal analysis (DTA/TG) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). After calcination at 400 °C for 8 h, the samples were evaluated using nitrogen adsorption-desorption isotherms, small and wide angle X-ray diffraction, scanning probe microscopy and high resolution transmission electron microscopy. The results of FTIR and DTA/TG confirmed elimination of the surfactant after calcination. The nitrogen adsorption-desorption isotherms showed type IV, which is a characteristic of mesoporous materials. The prepared sample in ethanol and tetrahydrofuran showed H₂ and H₃ hysteresis loops characteristic, indicating wormlike and slit-like pores, respectively. The surface area and pore volume for the prepared samples in ethanol were 100 m²/g and 0.35 cm³/g and those for the prepared samples in tetrahydrofuran were 120 m²/g and 0.4 cm³/g, respectively. The BJH results showed a narrower pore size distribution when tetrahydrofuran was used as solvent.

Keywords: Mesoporous alumina, Evaporation induced self-assembly (EISA), Solvent effect, Tetrahydrofurane (THF), Nitrogen adsorption-desorption.

Investigation of boron carbide particles and mechanical milling time on the microstructure and mechanical properties of Al2024-B₄C nanocomposite

Ali Reza Abdollahi, Ali Alizadeh, Hamid Reza baharvandi

Malek Ashtar University of Technology

alirezaabdollahi1366@gmail.com

Abstract: In this study, mechanical milling was used to synthesize nanostructured Al2024 and Al2024-B₄C nanocomposite powders in attrition mill under argon atmosphere up to 50 h. The mechanically milled powders were extruded at an extrusion ratio of 10:1. X-ray diffraction (XRD), tensile and hardness tests were used to characterize the powders and hot extruded samples. The morphology of the mechanically milled powders was also investigated by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). Results showed that the addition of B₄C particles accelerate the milling process, leading to a faster work hardening rate and fracture of aluminum matrix. Furthermore, the results revealed a lower elongation, higher strength and hardness for Al2024-B₄C nanocomposite in contrast to the coarse grained Al2024 and nanostructured Al2024 matrix.

Keywords: Al2024-B₄C nanocomposite, mechanical milling, hot extrusion, Boron carbide.

Preparation of Translucent Ceramic from Al_2O_3 nanopowder by pressureless sintering method

Hasan Abbaszadeh, Asghar Rahmani, Zahra Asghari

MS, Department of material Engineering, Malek ashtar University, Tehran ,iran

asqaryzahra.88@gmail.com

Abstract: In this article, the effect of type and content additive on sintering behavior and properties of translucent alumina ceramics were investigated. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanopowder with various content of additives (MgO , La_2O_3), was compacted under a pressure of 300MPa and was sintered at temperatures of 1700 and 1875 °C. The microstructure of sintered samples were studied by scanning electron microscope (SEM) and Optical microscope .The results indicate that with increasing content of MgO increase formation of Spinel secondary phase within grains that these flaws act as points of scattering and reduce the transparency of the sample. With increase La_2O_3 alumina grains with almost no pores trapped in, become fine and compact. Alumina codoped with 0.12%wt MgO and 0.2%wt La_2O_3 sintered at 1750 °C for 1 h show maximum transmittance 60%, hardness 1840 VHN and relative density 99.95%.

Keywords: Powder metallurgy, translucent ceramics, Alumina, La_2O_3 , MgO .

Effects of the fabrication parameters on the phase composition, densification and mechanical properties of alumina-chromium cermets fabricated by combustion synthesis method

Lila Phazeli, Mahdi Kalantar, Masoud Moshrefifar

Department of Materials and Mining-Yazd University

Mkalantar@yazduni.ac.ir

Abstract: As a high temperature structural ceramic, cermets exhibit less brittle than the ceramic-ceramic composites or the monolithic ceramics in presence of the ductile metal second phase. On the other hand, they have higher refractory, higher creep and thermo-mechanical resistance and higher abrasive resistance in comparable of metals. In the present study, Alumina-Chromium cermets with different proportions of Al_2O_3 , Cr_2O_3 and Al, different ball-milling time and different heat treatment temperatures have been fabricated. In order to evaluate the optimum manufacturing conditions, specimens with different composition of ball-milled starting materials and for different times were subjected to DTA and TGA analysis. Obtained materials were characterized by microstrutural observations (SEM), phase analyses (XRD), mechanical properties measurements (toughness and strength- three point bending test) and by hardness testing (Vickers). The results of DTA show that for ball-milling more than two hours, there is a decreasing of intensity and temperature of exothermic peak relating to thermit reaction. Higher proportion of x in starting materials, $3x\text{Al}$, $x\text{Cr}_2\text{O}_3$, $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$, cause increasing the density and strength until $x=0.5$ and increasing toughness of sintered samples until $x=0.7$. The hardness however, constantly decreases on increasing of the x value. In addition, the mechanical properties of sample with $x=0.5$ is improved by increasing of the sintering temperature to $1550\text{ }^\circ\text{C}$. The difference between thermal expansion coefficient of the metallic and ceramic phase, oxidation of the chromium phase, low wetting of alumina by chromium phase and a coarser structure are the principle responsible for decreasing of properties in higher value of x and high sintering temperature.

Keywords: Alumina base cermets, Chromium, Ball- milling, Sintering, Combustion synthesis, Mechanical properties.

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 2, No. 1, 2013

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:

Dr. H. Sarpoolaky

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

Editorial Board:

Prof. M. A. Bahrevar

Materials and Energy Research Center

Prof. A. Beitollahi

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

Prof. F. GolestaniFard

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

Prof. J. JavadPour

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

Prof. A. Kianvash

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

Prof. F. MoztarZadeh

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

Dr. 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

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

P.O.Box: 16845-111

Tel.: +9821-77899399

Fax.: +9821-77899399

E-mail: jcse@ICerS.org

www.ijcse.ir

Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228