

(علمی - پژوهشی)

جلد دوم شماره ۳ پاییز 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

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

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

پست الکترونیکی: [jcse@ICerS.org](mailto:jcse@ICerS.org)

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

## گروه مشاوران:

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

## داوران این شماره:

- ◀ دکتر بیژن افتخاری یکتا - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مسعود اعرابی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
- ◀ دکتر سارا بنی جمالی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر محمدعلی بهره‌ور - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر علی بیت‌اللهی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر جعفر جوادپور - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر محمود ربیعی - دانشگاه بابل
- ◀ دکتر محمد رضوانی - دانشگاه تبریز
- ◀ دکتر رضا ریاحی فر - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر حسین سرپولکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر لیلا سمیعی - پژوهشگاه صنعت نفت - پژوهشکده توسعه و بهینه‌سازی فناوری‌های انرژی
- ◀ دکتر اسماعیل صلاحی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ مهندس مریم صمدانی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مهران صولتی هاشجین - دانشگاه امیرکبیر
- ◀ دکتر احسان طاهری نساج - دانشگاه تربیت مدرس
- ◀ دکتر ماندانا عادل‌ی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر سعید کاویانی - دانشگاه امام حسین (ع)
- ◀ دکتر مسعود محبی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)
- ◀ دکتر سید محمد میرکازمی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر امیرعباس نوربخش - دانشگاه آزاد اسلامی شهرضا
- ◀ دکتر زهره هم‌نبرد - سازمان انرژی اتمی ایران

## فهرست مقالات

- ۱ سنتز احتراقی خود پیش‌رونده کاربرد سیلیسیوم در سیستم SiO<sub>2</sub>-Mg-C توسط گرمایش مایکروویوی  
محمد شیخ شاب بافقی، مسعود سکاکی، امیر کریم‌زاده بهنامی، محمد حمیدی
- ۱۱ بررسی اثر افزودن نانو ذرات فریت بیسموت بر خواص الکتریکی پیزوسرامیک‌های بدون سرب تیتانات بیسموت سدیم پتاسیم BNKT  
اعظم موسوی، محمد علی بهره‌ور، علی‌رضا آقایی
- ۱۹ بررسی رفتار شیشه‌سازی و تبلور شیشه - سرامیک سیستم  $45\text{Li}_2\text{O}-x\text{TiO}_2-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5$   
الناز محقق، علی نعمتی، بیژن افتخاری یکتا، سارا بنی جمالی
- ۲۹ سنتز نانویوالیاف شیشه‌ای مزوپور با سطح ویژه بالا به روش الکترورسی  
ندا غائبی پناه، پروین علیزاده، بیژن افتخاری یکتا
- ۳۹ بررسی رفتار فتوکاتالیستی نانوتیتانیای پوشش داده شده بر آلومینیم با خلوص بالا  
حافظ همتی، حسین سرپولکی، منصور سلطانیه
- ۴۹ تعیین شرایط بهینه‌ی سنتز نانوذرات منیزیا- سریا به روش هم رسوبی با استفاده از طراحی تاگوچی  
فاطمه غفوری نجف آبادی، رسول صراف ماموری، نسترن ریاحی نوری
- ۵۷ تولید کامپوزیت درجای  $\text{Al}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_x\text{V}_y)$ : بررسی تحولات فازی، ساختار و خواص مکانیکی  
محمد آشناگر، علیرضا مشرقی، مهدی کلانتر



## سنتز احتراقی خود پیش‌رونده کاربید سیلیسیوم در سیستم $\text{SiO}_2\text{-Mg-C}$ توسط گرمایش مایکروویوی

محمد شیخ شاب بافقی<sup>۱</sup>، مسعود سکاکی<sup>۲</sup>، امیر کریم‌زاده بهنامی<sup>۱</sup>، محمد حمیدی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، <sup>۲</sup> گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر

msbafghi@iust.ac.ir

**چکیده:** هدف این تحقیق، بررسی امکان تولید فاز  $\text{SiC}$  از مخلوط  $\text{SiO}_2\text{-Mg-C}$  در یک مایکروویو توان پائین خانگی بوده است. با بررسی نتایج حاصل مشخص شد که واکنش اولیه  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Mg}$  واکنشی احتراقی بوده و سیلیسیوم حاصل از این واکنش با کربن موجود در سیستم سه‌تایی  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Mg}$  و  $\text{C}$  واکنش کرده و منجر به تولید کاربید سیلیسیوم می‌گردد. در ادامه این تحقیق تاثیر مقدار کربن موجود در مخلوط، زمان حرارت دهی و دمای سیستم بر روی مقدار کاربید سیلیسیوم حاصل مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که مقدار کربن بر میزان کاربید حاصل تاثیر اندکی دارد، به طوری که با افزایش میزان کربن مقدار کاربید محصول اندکی بهبود می‌یابد. همچنین مشاهده شد که با افزایش دما (یا به عبارت دیگر حفظ حرارت تولید شده در اثر انجام واکنش در داخل مجموعه) و زمان حرارت‌دهی، می‌توان به مقدار قابل توجهی بر کاربید سیلیسیوم حاصل افزود.

**کلید واژه:** کاربید سیلیسیوم، سنتز احتراقی، گرمایش مایکروویوی.

### ۱- مقدمه

کاربید سیلیسیوم<sup>۱</sup> به عنوان ماده‌ای با ویژگی‌های برجسته از قبیل خواص الکتریکی مطلوب، استحکام شکست بالا، نقطه ذوب بالا، مدول الاستیک خوب و مقاومت در برابر سایش بالا شناخته می‌شود. این خواص باعث شده که کاربید سیلیسیوم در ساخت دستگاه‌های الکتریکی پر قدرت و با فرکانس بالا با افت توان بسیار کم، نیمه‌هادی‌های دما بالا، ابزار و مواد مقاوم به سایش و نیز به عنوان یک فاز تقویتی در کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گیرد [۱، ۲].

این ترکیب دارای دو پلی‌فرم عمده  $\alpha$  و  $\beta$  می‌باشد. کاربید سیلیسیوم نوع  $\alpha$  دارای ساختار AB-AB در لایه‌های Si و C است و یک ساختار هگزاگونال را ایجاد می‌کند. در نوع  $\beta$  لایه‌های Si و C دارای ساختار ABC-ABC بوده و یک ساختار مکعبی را تولید می‌کنند [۳].

روش معمول برای تولید کاربید سیلیسیوم، روش اچسون<sup>۲</sup> است (طبق رابطه ۱) که دمای تولید کاربید سیلیسیوم در آن حوالی  $2100^\circ\text{C}$  می‌باشد. مصرف زیاد انرژی در حین تولید  $\text{SiC}$  به روش اچسون سبب بالا رفتن قیمت تمام شده‌ی محصول می‌شود [۱].



<sup>1</sup> SiC

<sup>2</sup> Echeson

در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی بر روی تولید این ترکیب با استفاده از روش‌های دیگر صورت گرفته است که از جمله‌ی این روش‌ها می‌توان به سل - ژل<sup>۱</sup> [۴]، حرارت‌دهی مایکروویوی [۵]، پلاسما<sup>۲</sup> حرارتی [۶] و سنتز احتراقی [۷-۹] اشاره کرد. سنتز احتراقی یا سنتز دما بالای خود پیش‌رونده روشی ساده، سریع و ارزان برای سنتز مواد مختلف با خلوص بالا است [۱۰]. در این روش انرژی ادامه فرآیند از واکنش گرم‌زایی درون خود سیستم حاصل و سیستم از لحاظ انرژی خودکفا می‌باشد [۱۱]. شایان ذکر است که این روش محدود به واکنش‌های گرمازا است. برای تشخیص خود پیش‌رونده بودن فرآیند از معیارهای مختلفی استفاده می‌شود که معروفترین آن‌ها معیار مرزانوف<sup>۳</sup> است. بر اساس معیار مرزانوف، هرگاه دمای آدیاباتیک یک واکنش بالاتر از  $1800\text{ K}$  باشد، آن واکنش یک واکنش خود پیش‌رونده به حساب می‌آید [۱۲]. سنتز احتراقی در حالت جامد از حیث چگونگی انجام به دو دسته تقسیم می‌شود: در دسته اول (نوع خطی<sup>۴</sup>)، واکنش از یک طرف نمونه و با استفاده از یک فعال‌ساز<sup>۵</sup> شروع و با حرکت جبهه واکنش به سمت دیگر نمونه محصول تولید می‌شود. این حالت برای واکنش‌هایی که گرم‌زایی بالایی دارند استفاده می‌شود. در دسته دوم (نوع حجمی<sup>۶</sup>) کل نمونه پیش‌گرم شده و واکنش احتراقی در نمونه به یکباره انجام می‌گیرد. این حالت برای سیستم‌هایی که گرم‌زایی بالایی ندارند توصیه می‌شود [۱۳].

تولید کامپوزیت‌های  $\text{SiC-Si}$  و  $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$  با استفاده از روش سنتز احتراقی به ترتیب توسط Lee [۱۴] و Niomwas [۱۰] گزارش شده است. Lee و همکارانش نشان دادند که کامپوزیت  $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$  را می‌توان در سه مرحله از ترکیب  $\text{SiO}_2:\text{Al}:\text{C}$  بدست آورد. در مرحله اول، مخلوط مواد اولیه در آسیا مخلوط می‌شوند. سپس این مخلوط به منظور انجام واکنش احتراقی، درون محفظه کوره قرار می‌گیرد. در نهایت پودر حاصل زینتر شده تا کامپوزیت مذکور حاصل شود. در تحقیق انجام شده توسط Niomwas امکان‌پذیری تولید پودر  $\text{SiC-Si-MgO}$  از ترکیب مواد اولیه  $\text{SiO}_2-\text{C-Mg}$  با استفاده از خاصیت احیاکنندگی بالای Mg اثبات و کامپوزیت  $\text{SiC-Si}$  با حل‌سازی MgO در درون محلول HCl یک دهم مولار، حاصل گردید.

امروزه استفاده از انرژی مایکروویو برای فعال‌سازی واکنش‌های احتراقی مورد توجه قرار گرفته است [۱۵]. مزایای عمده این روش شامل امکان گرمایش انتخابی مواد [۱۶]، گرمایش یکنواخت‌تر [۱۷]، آلودگی زیست محیطی کمتر و صرفه‌جویی در زمان و هزینه است [۱۸]. در حالت کلی اساس گرمایش مایکروویوی با گرمایش بوسیله روش‌های مرسوم (کوره الکتریکی) تفاوت دارد. در گرمایش مایکروویوی، گرما در عمق نمونه و بر اثر برهم‌کنش موج مایکروویو با ممان‌های مغناطیسی و الکتریکی ماده ایجاد می‌شود و لذا انتظار می‌رود که گرادیان حرارت در نمونه کم‌تر از روش‌های معمول باشد که این امر سبب می‌شود تا محصول تولیدی، همگن‌تر شود. گزارش شده است که عوامل مختلفی از جمله: خواص دی‌الکتریک ماده، خواص مغناطیسی ماده، فرکانس موج مایکروویو، توان دستگاه مایکروویو، دمای انجام فرآیند و خواص هدایت حرارتی ماده بر سنتز مواد با استفاده از روش سنتز احتراقی همراه با گرمایش مایکروویوی تاثیر دارند [۱۹-۲۱].

<sup>1</sup> Sol- gel

<sup>2</sup> Thermal plasma

<sup>3</sup> Merzhanov

<sup>4</sup> Linear

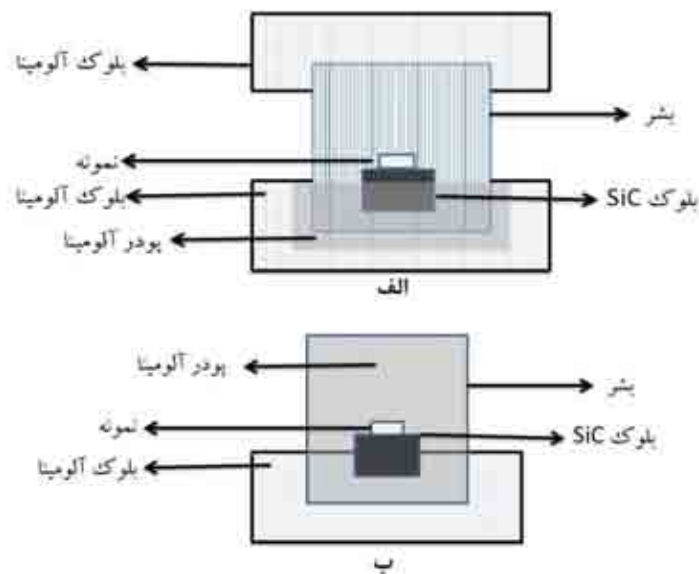
<sup>5</sup> Igniter

<sup>6</sup> Bulk

در این پژوهش سعی شده است تا با تلفیق واکنش احتراقی در سیستم SiO<sub>2</sub>-Mg-C و گرمایش مایکروویوی (برای شروع واکنش) کامپوزیت SiC-MgO تولید شود. مکانیزم واکنش‌های شیمیایی با مقایسه نتایج تجربی بدست آمده با یکدیگر و نیز با کمک محاسبات ترمودینامیکی صورت گرفته، پیشنهاد شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش اکسید سیلیسیوم (SiO<sub>2</sub>)، گرافیت (C) و منیزیم (Mg) با خلوص آزمایشگاهی می‌باشند. پودرهای مواد اولیه در نسبت‌های مورد نیاز در هر آزمایش، توزین و سپس به مدت زمان ۱ دقیقه توسط آسیای ماهواره‌ای مخلوط و همگن شدند. در مرحله بعد، مخلوط حاصل با استفاده از یک پرس هیدرولیک تک محور با فشار ۵۰ kg/cm<sup>2</sup> به صورت قرص‌هایی با قطر ۱۰ میلی‌متر و ارتفاع ۶ میلی‌متر پرس شدند. گرمایش مایکروویوی قرص‌ها در درون یک دستگاه مایکروویو خانگی (SAMSUNG:GE2370G) با توان خروجی برابر با ۸۵۰ وات صورت پذیرفت. با توجه به اینکه مخلوط مواد اولیه مورد استفاده از قدرت جذب اشعه مایکروویو اندکی برخوردار هستند [۱۶] به منظور افزایش سرعت فرآیند گرمایش، از یک بلوک SiC به عنوان ماده جاذب اشعه مایکروویو (susceptor) کمک گرفته شد. در این پژوهش نحوه چیدمان اجزا (setup) در حین حرارت‌دهی مایکروویوی به دو صورت می‌باشد که در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. در هر دو چیدمان، نحوه قرار گرفتن اجزا به نحوی است که حتی‌الامکان از تماس مستقیم نمونه با اکسیژن هوا (که منجر به اکسید شدن نمونه می‌گردد) جلوگیری شود. لازم به ذکر است که دلیل استفاده از ترکیب آلومینا در این چیدمان‌ها، شفافیت این ماده نسبت به موج مایکروویو می‌باشد.



شکل ۱- چیدمان اجزا آزمایش در حین حرارت‌دهی مایکروویوی نمونه‌ها در این تحقیق (الف: حالت عادی، ب: دفن در پودر آلومینا).

در این تحقیق انجام واکنش احتراقی در حین حرارت‌دهی قرص‌ها، از روی سرخ شدن ناگهانی و مشتعل شدن آن‌ها تشخیص داده شد. پس از اتمام فرآیند گرمایش ماکروویوی، دستگاه مایکروویو خاموش شده و به مجموعه اجازه داده می‌شود تا سرد

گردد. در مرحله بعد، مواد بر جای مانده از آزمایش با استفاده از یک هاون آلومینایی خرد شده و فازهای موجود در آن با استفاده از یک دستگاه پراش پرتو X<sup>1</sup> مدل Philips Xpert Pro مجهز به لامپ مسی مورد شناسایی قرار گرفت. در این پژوهش محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از سایت Factsage<sup>2</sup> انجام گرفت. در جدول ۱ توضیحاتی در مورد آزمایشات صورت گرفته ارائه شده است.

جدول ۱- ترکیب و نحوه گرمایش نمونه‌های مختلف تولیدی در این تحقیق.

کد نمونه	ترکیب اولیه (مول)	زمان گرمایش میکروویوی (ثانیه)	زمان فعال شدن واکنش احتراقی (ثانیه)
۱	SiO <sub>2</sub> +2Mg	۹۰*	۹۰
۲	SiO <sub>2</sub> +2/5Mg	۹۲*	۹۲
۳	SiO <sub>2</sub> +2/25Mg	۸۵*	۸۵
۴	SiO <sub>2</sub> +2/25Mg+C	۹۵*	۹۵
۵	SiO <sub>2</sub> +2/25Mg+2C	۸۳*	۸۳
۶	SiO <sub>2</sub> +2/25Mg+3C	۸۰*	۸۰
۷	SiO <sub>2</sub> +2/25Mg+1C	۶۰۰**	۹۲
۸	SiO <sub>2</sub> +2/25Mg+2C	۶۰۰**	۸۸
۹	SiO <sub>2</sub> +2/25Mg+3C	۶۰۰**	۸۶

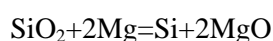
\* گرمایش میکروویوی به محض انجام فرآیند احتراقی قطع شد.

\*\*دفع در پودر آلومینا.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- حرارت‌دهی میکروویوی سیستم SiO<sub>2</sub>-Mg

برای بدست آوردن مقدار بهینه Mg برای احیای اکسید سیلیسیوم مخلوط SiO<sub>2</sub>+2Mg مورد بررسی قرار گرفت که الگوی XRD آن مطابق شکل ۲ می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود بخشی از SiO<sub>2</sub> توسط Mg احیا شده (واکنش ۲) است. حضور پیک‌های مربوط به SiO<sub>2</sub> در شکل ۲ نشان‌دهنده کم بودن مقدار احیاکننده و عدم تکمیل واکنش احیا است. این امر احتمالاً ناشی از اتلاف (اکسید شدن) مقداری از منیزیم موجود در اثر واکنش با اکسیژن است. برای جبران اتلاف منیزیم، مخلوطی حاوی منیزیم اضافی مورد بررسی قرار گرفت.

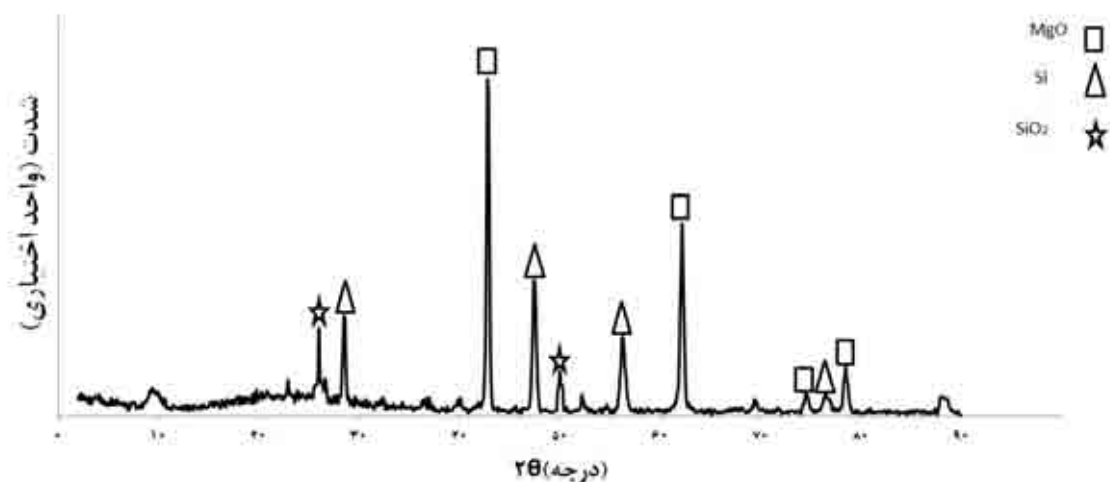


(۲)

<sup>1</sup> X-ray diffraction (XRD)

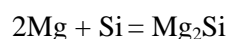
<sup>2</sup> www.factsage.com



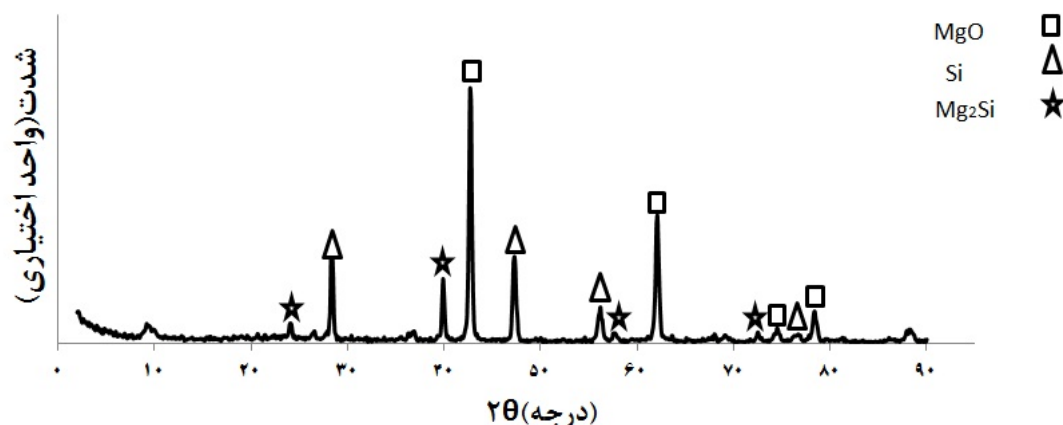


شکل ۲- الگوی XRD مربوط به نمونه شماره ۱،  $\text{SiO}_2+2\text{Mg}$  حرارت داده شده به مدت ۹۰ ثانیه.

شکل ۳ الگوی XRD حاصل از گرمایش ماکروویوی مخلوط  $\text{SiO}_2+2/5\text{Mg}$  را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌گردد که افزایش مقدار احیاکننده سبب تکمیل واکنش ۲ و احیای کامل  $\text{SiO}_2$  شده است. با این حال حضور فاز  $\text{Mg}_2\text{Si}$  در شکل ۳ حاکی زیاد بودن مقدار Mg در مخلوط است. به نظر می‌رسد که Mg مازاد با Si احیا شده واکنش داده و ترکیب بین‌فلزی  $\text{Mg}_2\text{Si}$  را ایجاد نموده است (واکنش ۳).

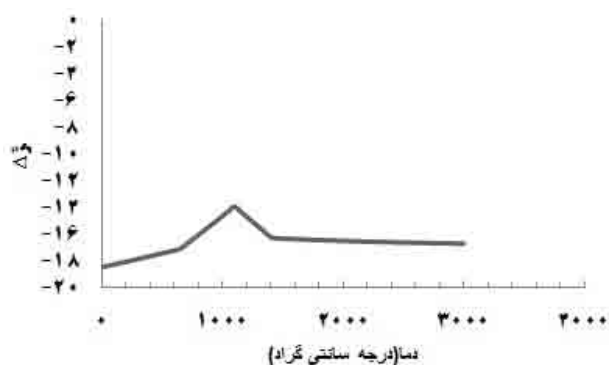


(۳)

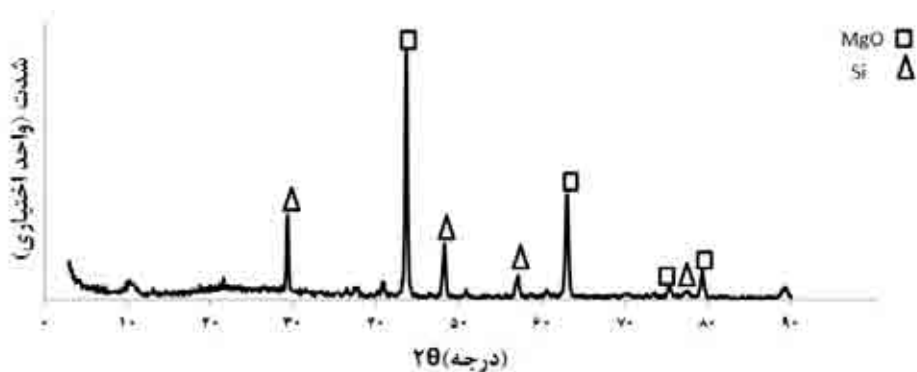


شکل ۳- الگوی XRD مربوط به نمونه شماره ۲،  $\text{SiO}_2+2/5\text{Mg}$  حرارت داده شده به مدت ۹۲ ثانیه.

پیش‌بینی می‌شود که کاهش میزان منیزیم ترکیب از ۲/۵ مول به ۲/۲۵ مول، مانع از زیاد آمدن عامل احیاکننده شده و از تولید فاز  $\text{Mg}_2\text{Si}$  جلوگیری خواهد نمود. از دیگر سو، مطابق با شکل ۴، کاهش دمای سیستم تا حدود  $1100^\circ\text{C}$  (در اثر کاهش مقدار Mg) نیز از پایداری فاز  $\text{Mg}_2\text{Si}$  خواهد کاست. با توجه به اینکه در الگوی XRD نمونه شماره ۳ (شکل ۵) تمام  $\text{SiO}_2$  موجود در سیستم، احیا شده است و ترکیب  $\text{Mg}_2\text{Si}$  نیز دیده نمی‌شود، مقدار بهینه عامل احیا کننده برابر با ۲/۲۵ مول Mg می‌باشد.

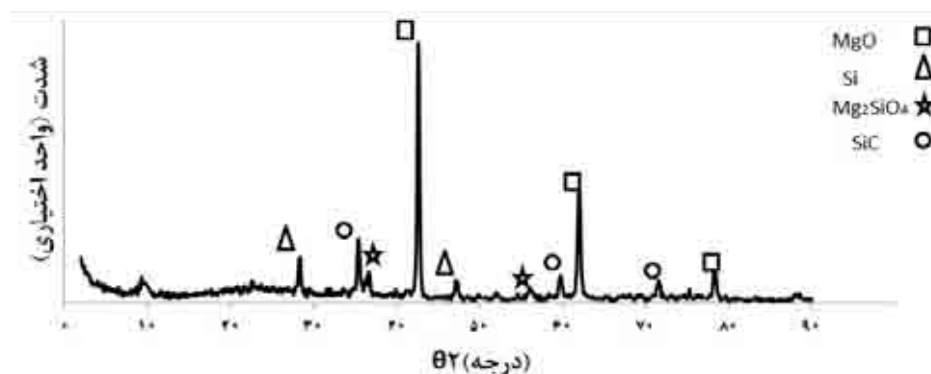


شکل ۴- انرژی آزاد استاندارد مولی تشکیل فاز  $Mg_2Si$  در دماهای مختلف.



شکل ۵- الگوی XRD مربوط به نمونه شماره ۳،  $SiO_2+2/25Mg$  حرارت داده شده به مدت ۸۵ ثانیه.

### ۲-۳- حرارت دهی مایکروویوی سیستم $SiO_2-Mg-C$



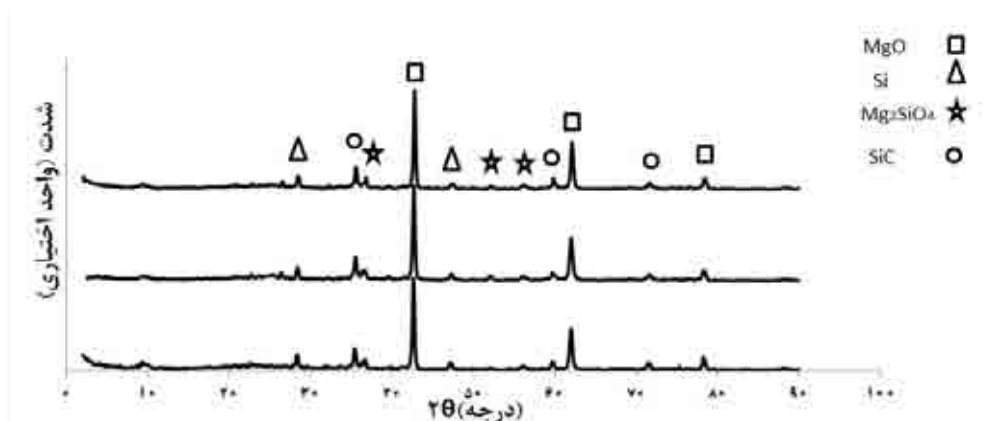
شکل ۶- الگوی XRD مربوط به نمونه شماره ۴،  $SiO_2+2/25Mg+C$  حرارت داده شده به مدت ۹۵ ثانیه.

برای حصول کاربید سیلیسیوم، به سیستم  $SiO_2-Mg$  کربن اضافه گردید. الگوی XRD نمونه‌ای با ترکیب  $SiO_2+2/25Mg+C$  (نمونه ۴) در شکل ۶ نشان داده شده است. حضور فاز  $Mg_2SiO_4$  در شکل ۶ را می‌توان به واکنش بین  $MgO$  حاصل از احیای  $SiO_2$  با  $SiO_2$  باقی‌مانده یا تولید شده ناشی از نفوذ اکسیژن به محیط واکنش، مربوط دانست. با دقت در شکل ۶ مشاهده می‌شود که علاوه بر فاز  $SiC$ ، مقداری  $Si$  در سیستم باقی مانده است. این پدیده می‌تواند به دلیل کمبود کربن برای تبدیل تمامی  $Si$  به  $SiC$  باشد. امری که ناشی از خارج شدن احتمالی قسمتی از کربن موجود در سیستم بدلیل سوختن آن در دماهای بالای تولید شده

است. در ادامه این تحقیق، تاثیر مقدار کربن موجود در سیستم بر میزان فاز SiC حاصل مورد بررسی قرار گرفت.

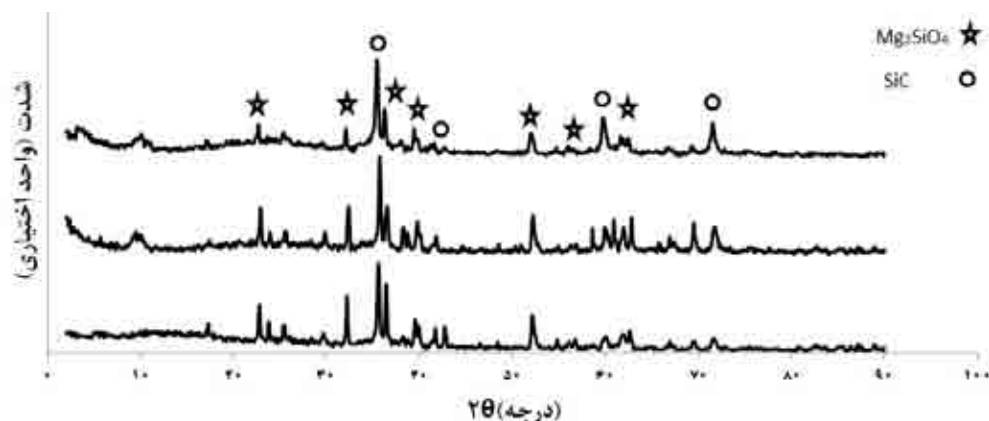
### ۳-۳- تاثیر میزان کربن، دما و زمان حرارت‌دهی

در این بخش از تحقیق، اثر میزان کربن مصرفی در سیستم  $\text{SiO}_2+2/25\text{Mg}+\text{xC}$  بر محصول حاصل از حرارت‌دهی ماکروویوی مواد اولیه بررسی می‌شود. همانگونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود افزایش کربن در مخلوط مواد اولیه تا حدودی بر میزان فاز SiC می‌افزاید.



شکل ۷- الگوهای XRD مربوط به نمونه‌هایی با ترکیب  $\text{SiO}_2+2/25\text{Mg}+\text{xC}$  حرارت داده شده تا زمان انجام واکنش احتراقی.

با این حال در تمامی نمونه‌ها، پیک‌های مربوط به فاز Si حضور دارند که نشان‌دهنده عدم تکمیل واکنش تولید کاربید می‌باشند. چنین به نظر می‌رسد که در حضور کربن کافی برای تولید فاز کاربیدی، سینتیک واکنش بسیار کند بوده است. با هدف افزایش سرعت واکنش شیمیایی منجر به تولید SiC در ادامه این تحقیق از چیدمان (Setup) حالت ب (شکل ۱) به منظور بررسی اثر دما و زمان حرارت‌دهی بر محصول بدست آمده استفاده شد. در این حالت نمونه‌هایی با ترکیب  $\text{SiO}_2+2/25\text{Mg}+\text{xC}$  در داخل پودر آلومینا دفن شده و کل مجموعه در معرض تابش مایکروویوی به مدت ۱۰ دقیقه قرار می‌گیرد. انتظار می‌رود که این چیدمان از خروج سریع حرارت ناشی از انجام واکنش احتراقی جلوگیری نماید. الگوهای XRD حاصل در شکل ۸ ارائه شده است.



شکل ۸- الگوهای XRD مربوط به نمونه‌هایی با ترکیب  $\text{SiO}_2+2/25\text{Mg}+\text{xC}$  دفن شده در آلومینا و حرارت داده شده به مدت ۱۰ دقیقه.

با دقت در شکل ۸ دیده می‌شود که دفن نمونه در پودر آلومینا و حرارت‌دهی نمونه‌ها به مدت زمان طولانی، تمام Si موجود در ترکیب نمونه را به SiC تبدیل کرده و حضور کربن به میزان کافی سبب تکمیل واکنش تولید کاربرد گردیده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق امکان تولید فاز SiC در حین انجام یک واکنش احتراقی همراه با حرارت‌دهی مایکروویوی مخلوط سه‌تایی SiO<sub>2</sub>-Mg-C در یک دستگاه مایکروویو خانگی، مورد بررسی قرار گرفت. ملاحظه شد استفاده از مقادیر بیشتر Mg در سیستم SiO<sub>2</sub>-Mg برای احیا کامل SiO<sub>2</sub> و تولید محصولی عاری از هرگونه فاز جانبی الزامی است. نتایج مربوط به سیستم SiO<sub>2</sub>-Mg-C نشان دادند که افزودن بر میزان کربن تاثیر زیادی بر میزان فاز SiC حاصل ندارد. در این سیستم، ممانعت از خروج گرمای واکنش احیا از سیستم به همراه ادامه حرارت‌دهی مایکروویوی سبب افزودن بر میزان فاز SiC در محصول نهایی شد.

#### مراجع

- [1] S. E. Sadow, A. K. Agarwal, *Advances in silicon carbide processing and applications*, Artech House Publishers, 2004.
- [2] H. Abderrazak, E. S. B. H. Hmida, *Silicon Carbide: Synthesis and Properties*, (2011).
- [3] D. Perrone, *Process and characterisation techniques on 4H - Silicon Carbide*, in, Politecnico di Torino, 2007.
- [4] G. Meng, Z. Cui, L. Zhang, F. Phillipp, *Growth and characterization of nanostructured  $\beta$ -SiC via carbothermal reduction of SiO<sub>2</sub> xerogels containing carbon nanoparticles*, *Journal of crystal growth*, 209 (2000) 801-806.
- [5] L. Satapathy, P. Ramesh, D. Agrawal, R. Roy, *Microwave synthesis of phase-pure, fine silicon carbide powder*, *Materials Research Bulletin*, 40 (2005) 1871-1882.
- [6] L. Tong, R. G. Reddy, *Thermal plasma synthesis of SiC nano-powders/nano-fibers*, *Materials Research Bulletin*, 41 (2006) 2303-2310.
- [7] A. Morancais, F. Louvet, D.S. Smith, J.-P. Bonnet, *High porosity SiC ceramics prepared via a process involving an SHS stage*, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 1949-1956.
- [8] M. Gadzira, G. Gnesin, O. Mykhaylyk, O. Andreyev, *Synthesis and structural peculiarities of nonstoichiometric  $\beta$ -SiC*, *Diamond and related materials*, 7 (1998) 1466-1470.
- [9] A. Feng, Z. Munir, *Field-assisted self-propagating synthesis of  $\beta$ -SiC*, *Journal of applied physics*, 76 (1994) 1927-1928.
- [10] S. Niyomwas, *In Situ Synthesis of Silicon-Silicon Carbide Composites from SiO<sub>2</sub>-C-Mg System via Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, in: *EPD Congress 2009*, pp. 777-784.
- [11] I. Borovinskaya, *Chemical classes of the SHS processes and materials*, *Pure and Applied Chemistry*, 64 (1992) 919-940.
- [12] C. R. Bowen, B. Derby, *Finite-difference modelling of self-propagating high-temperature synthesis of materials*, *Acta Metallurgica et Materialia*, 43 (1995) 3903-3913.
- [13] K. C. Patil, S. Aruna, T. Mimani, *Combustion synthesis: an update*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (2002) 507-512.
- [14] J. Lee, C. An, C. Won, S. Cho, B. Chun, *Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC composite powder prepared by the self-propagating high-temperature synthesis process and its sintering behavior*,

- Materials Research Bulletin, 35 (2000) 945-954.
- [15] I. Ganesh, R. Johnson, G. Rao, Y. Mahajan, S. Madavendra, B. Reddy, Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline  $MgAl_2O_4$  spinel powder, *Ceramics international*, 31 (2005) 67-74.
- [16] K. E. Haque, Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review, *International Journal of Mineral Processing*, 57 (1999) 1-24.
- [17] E. Esmaili, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, Microwave-induced combustion process variables for MgO nanoparticle synthesis using polyethylene glycol and sorbitol, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 1061-1068.
- [18] V. Saxena, U. Chandra, *Microwave Synthesis: A Physical Concept*, (2011).
- [19] M. Gupta, E. W. W. Leong, W. L. Wong, *Microwaves and metals*, Wiley-Interscience, 2007.
- [20] S. W. Kingman, N. A. Rowson, Microwave treatment of minerals—a review, *Minerals Engineering*, 11 (1998) 1081-1087.
- [21] S. Vallance, Microwave synthesis and mechanistic examination of the transition metal carbides, in: *School of Chemistry, University of Nottingham*, 2008.



## بررسی اثر افزودن نانو ذرات فریت بیسموت بر خواص الکتریکی پیزوسرامیک‌های بدون سرب تیتانات بیسموت سدیم پتاسیم BNKT

اعظم موسوی، محمد علی بهره‌ور، علی‌رضا آقایی

پژوهشگاه مواد و انرژی

az\_moosavi@yahoo.com

**چکیده:** پیزوسرامیک بدون سرب  $(BNKT_x-BF_y, (x,y))Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3-yBiFeO_3$  با مقادیر  $x$  و  $y$  به ترتیب ۰/۲۲، ۰/۲۰، ۰/۱۸، ۰/۰۷ و ۰/۰۳،  $y=0/03$  به روش حالت جامد تهیه شد. آزمون پرتو  $X$  نشان داد که  $BF$  به درون شبکه BNKT نفوذ کرده و محلول جامد تشکیل شده است. مرز فاز مورفوتروپیک (MPB) با همزیستی دو فاز رومبوهدرال و تتراگونال دقیقاً در مقدار (۰/۲۰ و ۰/۰۳) قرار دارد. در این نمونه، بیشینه قطبش پس ماند (Pr) و ضریب گذردهی نسبی دی الکتریک ( $\epsilon_r$ ) به ترتیب برابر  $33 \mu C/cm^2$  و  $5435$  بدست آمد.  $T_m$  دمایی که بیشینه مقدار ضریب دی الکتریک ( $\epsilon_m$ ) در آن دیده میشود و ضریب بار پیزوالکتریک ( $d_{33}$ ) در نمونه بهینه به ترتیب برابر  $1.0^\circ C$ ،  $275^\circ C$  و  $120 pC/N$  بدست آمد.

**کلید واژه:** پیزو سرامیک بدون سرب، تیتانات بیسموت سدیم پتاسیم، فریت بیسموت.

### ۱- مقدمه

از میان مواد پیزوالکتریک، PZT و ترکیبات پروسکایت مربوط به آن به علت خواص دی الکتریک، پیزوالکتریک و ضرایب الکترومکانیکی بالا بیش از سایر مواد مورد توجه و استفاده قرار گرفته‌اند. پیزوالکتریک‌های با کاربردهای گسترده با وجود خواص الکترومکانیکی قابل توجه، حاوی بیش از ۶۰٪ وزنی سرب می‌باشند. سرب به عنوان یک عنصر سمی آسیب‌های جدی به سلامتی انسان‌ها وارد می‌کند، همچنین وارد شدن این عنصر سمی به چرخه زیست محیطی به همراه باران موجب آلودگی منابع آبی مورد استفاده موجودات زنده می‌شود.

در سال‌های اخیر به منظور حفاظت بیشتر از محیط زیست و سلامت انسان‌ها، قوانینی در این زمینه وضع کردند که ترکیبات سمی از جمله PZT و مشتقات آن بایستی با مواد بی خطر جایگزین شوند. بنابراین افزایش چشمگیر تحقیقات برای ساخت بهینه سازی و توسعه سرامیک‌های پیزوالکتریک بدون سرب آغاز شده است [۱-۳]. در پیزوسرامیک PZT بهترین خواص در ترکیب شیمیایی در ناحیه مرز فاز مورفوتروپیک (MPB) جاییکه فازهای رومبوهدرال و تتراگونال توسط یک ناحیه فاز مستقر از دما از هم جدا می‌شوند، بدست می‌آید. در این ناحیه ضرایب پیزوالکتریک، ضرایب جفت شوندگی الکترومکانیکی، نفوذپذیری دی الکتریک و قطبش پس ماند به بیشینه مقدار خود می‌رسند [۴].

از میان ترکیبات بدون سرب دارای ساختار پروسکایتی تیتانات بیسموت سدیم  $(BNT)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  توجه زیادی را به خود

جلب کرده است. این ترکیب در سال ۱۹۶۰ توسط Smolenskii و همکارانش کشف شد. BNT بدلیل خصوصیات فروالکتریکی بالا در دمای اتاق و همچنین دمای کوری  $320^{\circ}\text{C}$  کاندید مناسبی به عنوان پیزوسرامیک بدون سرب می‌باشد. مواد BNT قطبی شده در دمای قطبش زدایی ( $T_d$ ) در حدود  $185^{\circ}\text{C}$  یک گذار از حالت قطبی با دامنه بلند به حالت قطبی با دامنه کوتاه تجربه می‌کنند این دما از پیک اتلاف دی الکتریک ( $\tan \delta$ ) نمونه‌های قطبی شده بدست می‌آید [۸]. از طرف دیگر هدایت بالا و همچنین میدان وادارنده<sup>۱</sup> بزرگ در BNT، قطبش<sup>۲</sup> آن را مشکل می‌سازد. برای ساده‌تر کردن فرایند قطبش، ترکیب محلول جامد آن با سایر ترکیبات از جمله  $\text{BaTiO}_3$ ،  $\text{NaNbO}_3$ ،  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ،  $\text{BiFeO}_3$  و غیره بررسی شده است. از میان ترکیبات نام برده شده محلول جامد  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  بدلیل نشان دادن مرز فازی مورفوتروپیک (MPB) مانند PZT بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۵-۶]. اما هنوز هم برای استفاده عملی از این سیستم، نیاز به بهینه کردن آن وجود دارد. یک راه پیشرفت خصوصیات پیزوالکتریکی و فروالکتریکی مواد بدون سرب استفاده از یک سیستم سه تایی می‌باشد. فریت بیسموت  $\text{BiFeO}_3(\text{BF})$  به عنوان جزء سوم، با ساختار پروسکایت دارای تقارن رومبوهدرال و دمای کوری  $836^{\circ}\text{C}$  می‌باشد [۷-۸]. بنابراین با افزودن این ترکیب به سیستم BNKT اثر افزایش یون‌های بیسموت  $\text{Bi}^{+3}$  و همچنین یون آهن  $\text{Fe}^{+3}$  بر خصوصیات الکتریکی بدست می‌آید. همچنین استفاده از نانو ذرات BF بدلیل فعال‌تر بودن و کمک به تشکیل محلول جامد در سیستم سه جزئی BNT-BKT-BF بوده است. از طرف دیگر در تهیه BF به کمک روش‌های حالت جامد فازهای ناخالصی بیشتری تشکیل می‌شود که در صورت استفاده از روش‌های شیمیایی مانند سونوشیمی علاوه بر تهیه پودر نانومتری میزان ناخالصی‌های همراه BF کاهش چشمگیری خواهد داشت.

در این پژوهش هدف تهیه ترکیب  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  با مقادیر مختلف BKT در ناحیه مرز مورفوتروپیک (MPB) و در ادامه بررسی اثر افزودن BF بر خصوصیات الکتریکی ترکیب می‌باشد.

## ۲- آزمایشات تجربی

پیزوسرامیک بدون سرب  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ - $y\text{BiFeO}_3$  ( $\text{BNKT}_x$ - $\text{BF}_y$ ,  $(x,y)$ ) با مقادیر  $x$  و  $y$  به ترتیب ۰/۲۲، ۰/۲۰، ۰/۱۸، ۰/۰۷ و  $y=0/03$ ،  $0/07$  به روش حالت جامد تهیه شد.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  با خلوص بالاتر از ۹۹/۹ درصد از شرکت Sigma-Aldrich و نانو پودر  $\text{TiO}_2$  با اندازه ذرات ۲۰ نانومتر (75% Anatase, 25% Rutile) از شرکت Degussa تهیه شدند. نانو ذرات BF نیز از روش سونوشیمیایی تهیه شد [۹]. در ابتدا پودر BNKT و BF به طور جداگانه تهیه شده و سپس به صورت جامد با یکدیگر با مقادیر ذکر شده مخلوط شدند. پودر BNKT با مقادیر مختلف BKT پس از بالمیل شدن در اتانول توسط گلوله‌های زیرکونیایی به مدت ۲ ساعت (آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۱۸۰ rpm) و خشک‌ایش در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند. پودر کلسینه شده طبق فرمول با BF مخلوط شده و با پرس تک محوری تحت فشار ۲۰۰ MPa به صورت قرصی به قطر ۱۲ mm و ضخامت حدود ۱ mm پرس شدند. قرصهای پرس شده در دمای  $1150^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲

<sup>1</sup> Coercive field

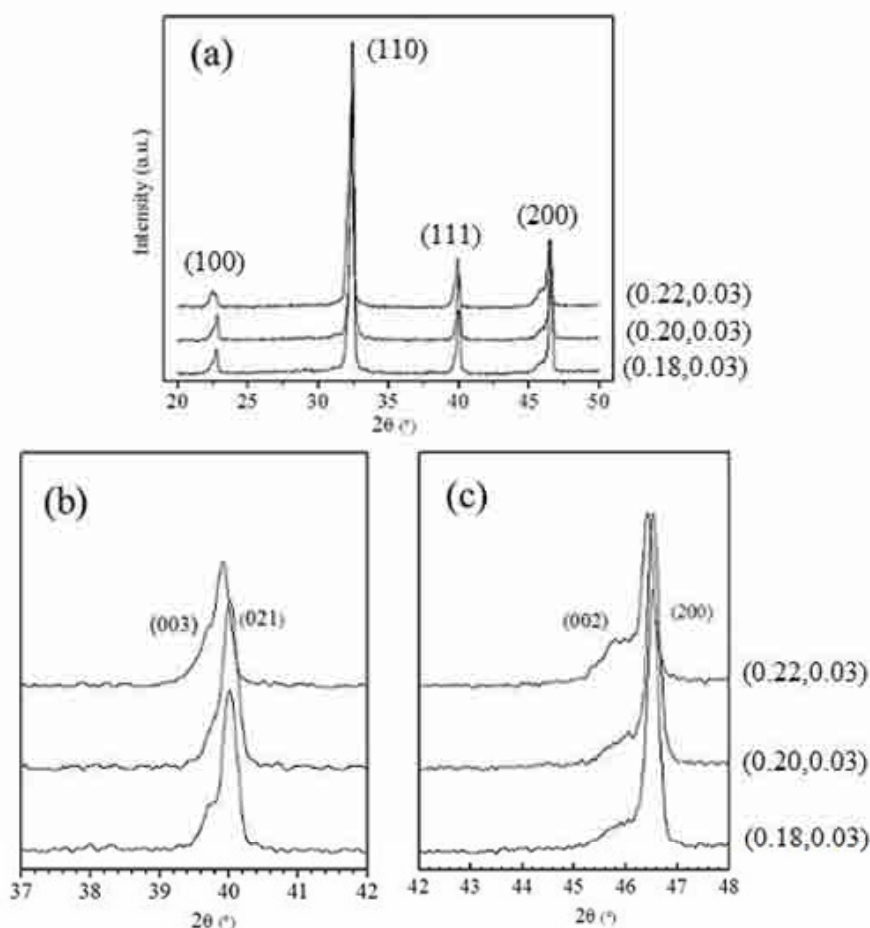
<sup>2</sup> Polarization



ساعت در کوره با اتمسفر هوا پخت شدند. دانسیته نمونه‌ها با اندازه‌گیری ابعاد و وزن آنها محاسبه شد. فاز کریستالی سرامیک‌ها به کمک پرتو X با تابش  $k_{\alpha}$  مس با طول موج  $\lambda=1/5418 \text{ \AA}$  بررسی شدند. قرص‌های پخت شده پس از پولیش با چسب نقره الکتروگذاری شدند و در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت پخت شدند. برای اندازه‌گیری خصوصیات پیزوالکتریکی در روغن سیلیکون در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  تحت میدان  $3\text{ kV/mm}$  برای مدت ۱۵ دقیقه قطبی شدند. بستگی ضریب گذردهی نسبی دی‌الکتریک ( $\epsilon_r$ ) به دما، بین دمای اتاق (RT) و  $450^{\circ}\text{C}$  با کمک دستگاه HP4284A precision LCR meter با سرعت گرمایش/سرمايش  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$  در فرکانس‌های بین ۱۰۰ Hz و ۱ MHz اندازه‌گیری شد. همچنین خصوصیات الکتریکی تحت میدان الکتریکی بالا (P-E) در RT بررسی شد. موج‌های سینوسی ولتاژ تحت فرکانس ۰/۱ Hz و دامنه تا ۵/۵ kV با دستگاه HP 3325B اعمال شدند. ثابت پیزوالکتریک  $d_{33}$  بر پایه روش Belincourt در فرکانس ۱۰۰Hz اندازه‌گیری شد.

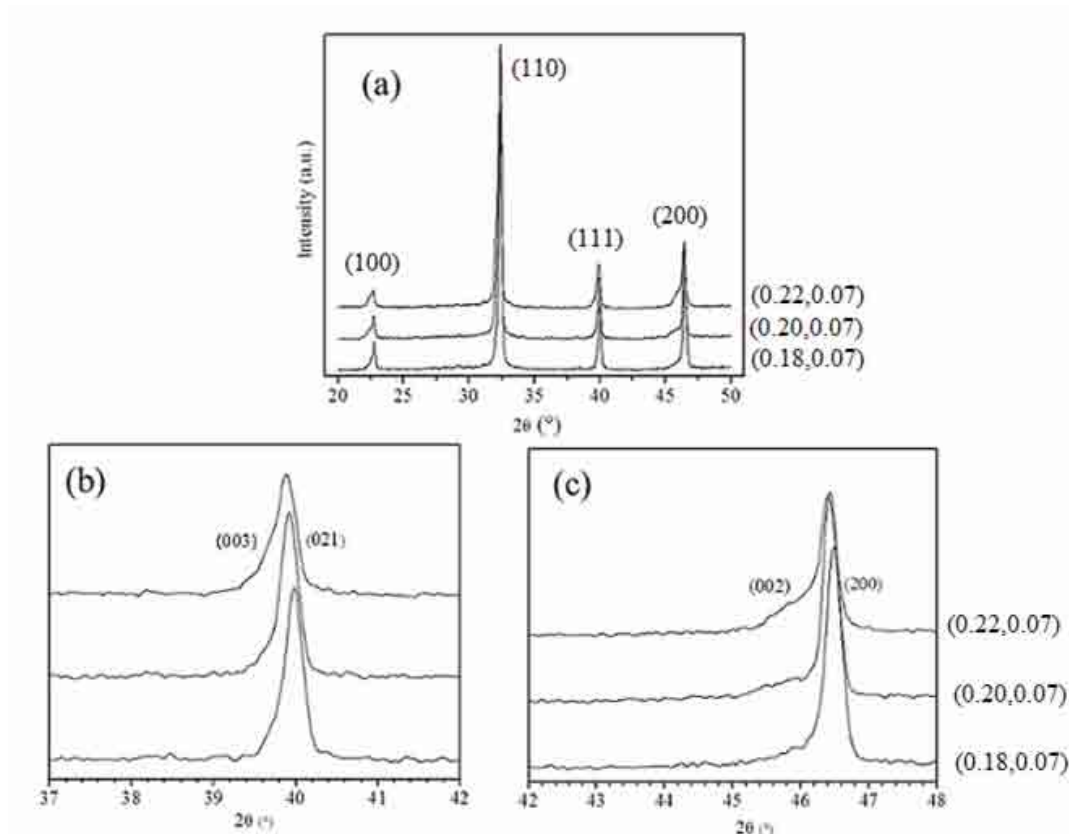
### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نشان دهنده الگوی پراش پرتو X نمونه‌های با درصد‌های مختلف پتاسیم به همراه ۰/۳ مول BF می‌باشد.



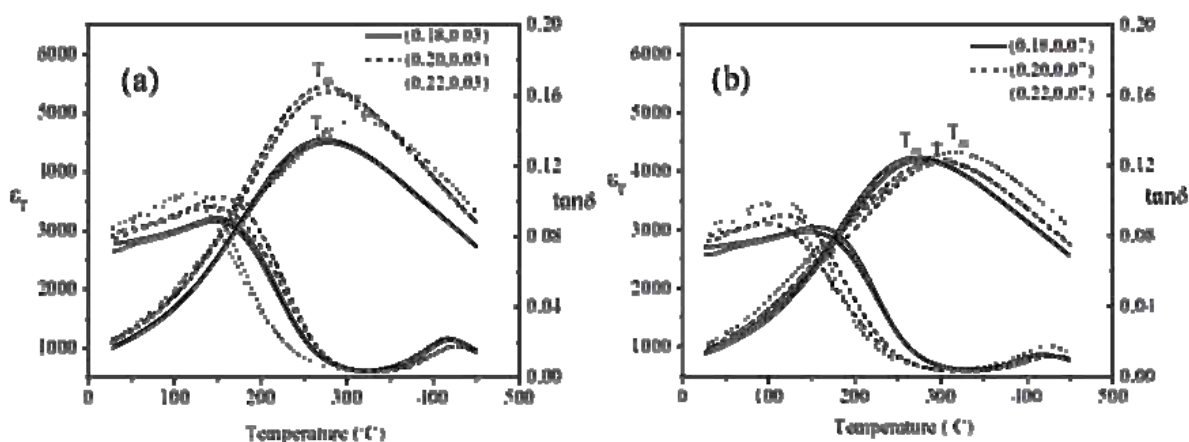
شکل ۱- الگوی پراش پرتو X نمونه‌های  $\text{BNKT}_x\text{-BF}_{0.3}$  (در زوایای (a)  $20^{\circ}$ - $50^{\circ}$  درجه (b)  $37^{\circ}$ - $42^{\circ}$  درجه (c)  $42^{\circ}$ - $48^{\circ}$  درجه، اندیس‌های میلر شبکه شبه مکعبی مشخص شده است.

با توجه به این شکل ساختار حاصل از تمامی ترکیبات، تک فاز پروسکایت بدون فاز ناخالصی می‌باشد (1a)، به عبارت دیگر یون‌های پتاسیم  $K^+$ ، بیسموت  $Bi^{+3}$  و آهن  $Fe^{+3}$  به درون شبکه BNT نفوذ کرده و محلول جامد حاصل شده است. فاز رومبوهدرال با هم پوشانی دو پیک (۰۰۳) و (۰۲۱) در محدوده نزدیک ۳۹ درجه نشان داده می‌شود، در حالیکه فاز تتراگونال با همپوشی دو پیک (۰۰۲) و (۲۰۰) در ۲۰ نزدیک ۴۶ درجه مشخص می‌شود. با توجه به نمودارهای ۱b و ۱c هم پوشانی دو پیک (۰۰۳) و (۰۲۱) و همچنین دو پیک (۲۰۰) و (۰۰۲) بیانگر همزیستی فازهای رومبوهدرال و تتراگونال، یعنی مرز فازی مورفوتروپیک (MPB) در نمونه‌های دارای ۰/۰۳ مول BF می‌باشد. تغییر مکان پیک به سمت زوایای کمتر با افزایش مقدار پتاسیم به دلیل بزرگتر بودن شعاع پتاسیم در مقایسه با یون‌های سدیم می‌باشد که سبب بر هم ریختگی سلول واحد می‌شود. شکل ۲ نشان دهنده الگوی پراش پرتو X نمونه‌های با درصد‌های مختلف پتاسیم به همراه ۰/۰۷ مول BF است. با توجه به این شکل می‌توان گفت که حضور همزمان پیک‌های رومبوهدرال و تتراگونال در این نمودار مشاهده نمی‌شود، به عبارت دیگر این نمونه‌ها تقارن شبه مکعبی نشان می‌دهند. افزایش مقدار BF از ۰/۰۳ مول به ۰/۰۷ مول با ساختار رومبوهدرال، مقدار فاز تتراگونال را کاهش داده و احتمالاً منجر به ایجاد فاز شبه مکعبی می‌شود. با اندازه‌گیری چگالی نمونه دیده شد که همگی دارای چگالی نسبی بیشتر از ۹۵٪ بودند. این امر نشان دهنده فشردگی و زینتر مناسب نمونه‌ها در دمای  $1150^{\circ}C$  به مدت ۲ ساعت می‌باشد.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو X نمونه‌های  $BNKT_x-BF_{0.07}$  در زوایای (a) ۲۰-۵۰ درجه (b) ۳۷-۴۲ درجه (c) ۴۲-۴۸ درجه، اندیس‌های میلر شبکه شبه مکعبی مشخص شده است.

در شکل ۳a و ۳b ضریب گذردهی نسبی ( $\epsilon_r$ ) و اتلاف دی الکتریک ( $\tan \delta$ ) نمونه‌ها بر حسب دما در فرکانس ۱ MHz دیده می‌شود. به طور کلی ضریب گذردهی در این فرکانس، بیشینه پهنی در دامنه دمایی نشان می‌دهد. حضور یون‌های مختلف در مکان‌های A و B ساختار  $ABO_3$  پروسکایت، موجب نامنظم شدن ساختار کریستالی و نشان دادن رفتار گذردهی از نوع پخشی<sup>۱</sup> می‌شود. تعیین دمای  $T_m$  که در آن بیشینه مقدار ضریب دی الکتریک دیده می‌شود به علت حضور رفتار واهلشگری در دماهای بالا در بسامدهای غیر از ۱ MHz به طور دقیق قابل بررسی نمی‌باشد. بنابراین بسامد MHz ۱ به منظور تعیین دقیق دمای  $T_m$  انتخاب شد. در این حالت مهمترین اثر افزودن فریت بیسموت، افزایش دمای  $T_m$  می‌باشد. بطوریکه در شکل ۳b دماهای بیشتری را در مقایسه با شکل ۳a شاهد هستیم. این رفتار به علت دمای کوری BF که (در حدود  $825^\circ\text{C}$ ) قابل توجیح می‌باشد. لازم به ذکر است که اتلاف در دمای اتاق به علت هدایت الکتریکی نمونه‌ها نمی‌باشد، زیرا نمونه‌ها در مرحله قطبی شدن میدان  $3 \text{ kV/mm}$  را در دمای  $150^\circ\text{C}$  تحمل کرده‌اند. مقادیر  $\epsilon_r$  و  $\tan \delta$  در نمونه‌هایی با  $0.03$  مول فریت بیسموت از نمونه‌هایی با  $0.07$  مول BF بالاتر است و بیشینه مقدار ضریب گذردهی و اتلاف به ترتیب  $5435$  و  $0.1$  برای ترکیب  $0.20$  دیده می‌شود. همچنین دمای  $T_m$  در این نمونه برابر  $275^\circ\text{C}$  است. این منحنی‌ها نشان دهنده ماهیت گذار پخشی<sup>۲</sup> با پیک‌های دی الکتریک پهن که از مشخصات مواد واهلشگر<sup>۳</sup> است می‌باشند. بیشینه مقدار  $T_d$  در منحنی‌های ضریب گذردهی نسبی  $\epsilon_r$  نمونه‌های قطبی شده در نمونه ( $0.03/0.20$ ) برابر  $80$  بدست آمد.



شکل ۳- تغییرات ضریب گذردهی نسبی دی الکتریک  $\epsilon_r$  بر حسب دما در فرکانس ۱ MHz

(a) نمونه‌های با  $0.03$  مول فریت بیسموت (b) BF نمونه‌های با  $0.07$  مول فریت بیسموت.

برای اندازه‌گیری خصوصیات فروالکتریکی مواد مانند قطبش پس ماند ( $P_r$ )، قطبش اشباع ( $P_s$ ) و میدان وادارنده ( $E_C$ ) می‌توان از اندازه‌گیری حلقه پسماند<sup>۴</sup> برحسب میدان (P-E) استفاده کرد. شکل این حلقه بسیار به مواد دوپ شده وابسته است

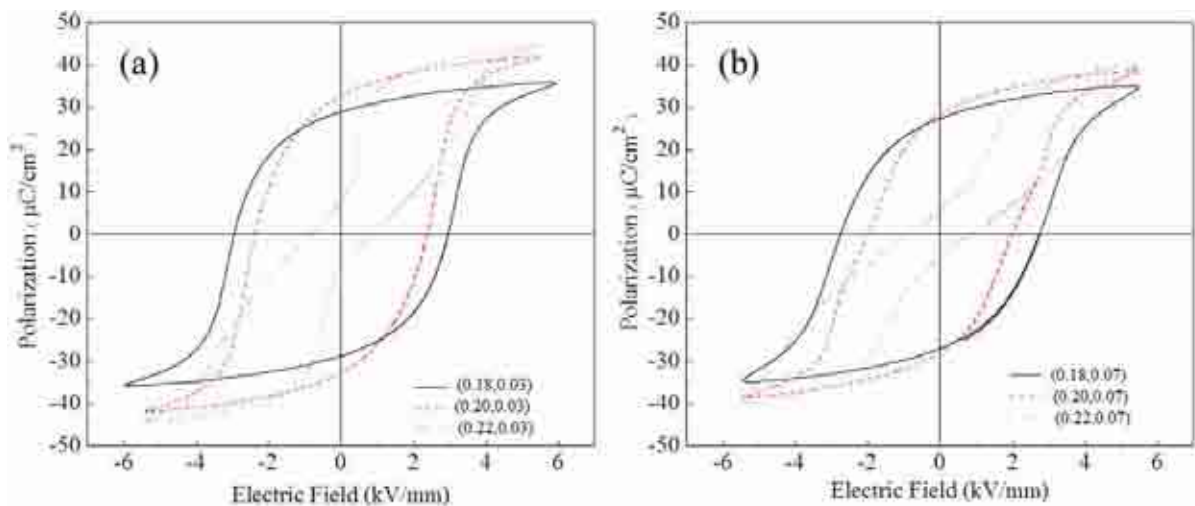
<sup>1</sup> Diffuse type

<sup>2</sup> Diffuse phase transition

<sup>3</sup> Relaxor

<sup>4</sup> Hysteresis loop

بطوریکه اضافه کردن عناصر گیرنده<sup>۱</sup> مانند  $Fe^{+3}$  موجب تغییر شکل حلقه پسماند نرمال به صورت جمع شده می‌شود. مکانیزم‌های گوناگونی برای توضیح پدیده جمع شدگی حلقه پسماند ارائه شده است، احتمالاً این اثر جمع شدگی مربوط به پدیده قفل شدگی<sup>۲</sup> در اثر حضور دو قطبی‌های ناشی از عیوب در اثر افزودن یون‌های گیرنده و جاهای خالی اکسیژن می‌باشد [۱۰]. حلقه پسماند نمونه‌های مختلف در دمای اتاق در شکل ۴a نشان می‌دهد که بیشترین مقدار قطبش پس ماند مربوط به نمونه  $BKKT_{0.20}/20$  می‌باشد. در نمونه  $BKKT_{0.22}/22$  شکل حلقه از حالت نرمال خارج شده، به عبارت دیگر تغییر شکل نمودار از حالت فروالکترونیک به آنتی فروالکترونیک یا حالت غیر قطبی اتفاق افتاده است، در نتیجه مقدار قطبش پس ماند کاهش چشمگیری نشان می‌دهد. همین روند تغییرات در نمودار ۴b نیز دیده می‌شود اما مقدار بیشتر BF، میزان قطبش پس ماند در تمامی نمونه‌ها را نسبت به شکل ۴a کاهش داده است. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که حلقه‌های پسماند به علت حضور BF، نشان دهنده تاخیر در ایجاد نظم بلند دامنه در ماده فروالکترونیک BKKT می‌باشند. نمودار روند تغییرات قطبش تا رسیدن به حالت اشباع بر حسب میدان در شکل ۵ دیده می‌شود. روند تغییرات قطبش برای نمونه  $x=0/22$  بر خلاف سایر نمونه‌ها به صورت خطی و ناچیز می‌باشد. با توجه به حلقه پسماند جمع شده در شکل ۴ می‌توان نتیجه‌گیری کرد که روند تغییرات قطبش در نمونه  $x=0/22$  متفاوت از نمونه‌های دیگر می‌باشد. به عبارت دیگر قفل شدگی دیوارهای سامان به دلیل حضور عیوب دو قطبی ناشی از حضور  $Fe^{+2}$  و جاهای خالی اکسیژن می‌تواند موجب رفتار متفاوت قطبش در این نمونه‌ها باشد. همانطور که از این نمودار دیده می‌شود بیشترین مقدار قطبش اشباع در نمونه  $x=0/20$  دیده می‌شود که نشان می‌دهد که MPB در این ترکیب حاصل شده است. نزدیک شدن به حالت اشباع در حلقه پسماند نشان دهنده چگالی بالای نمونه‌های تهیه شده می‌باشد.

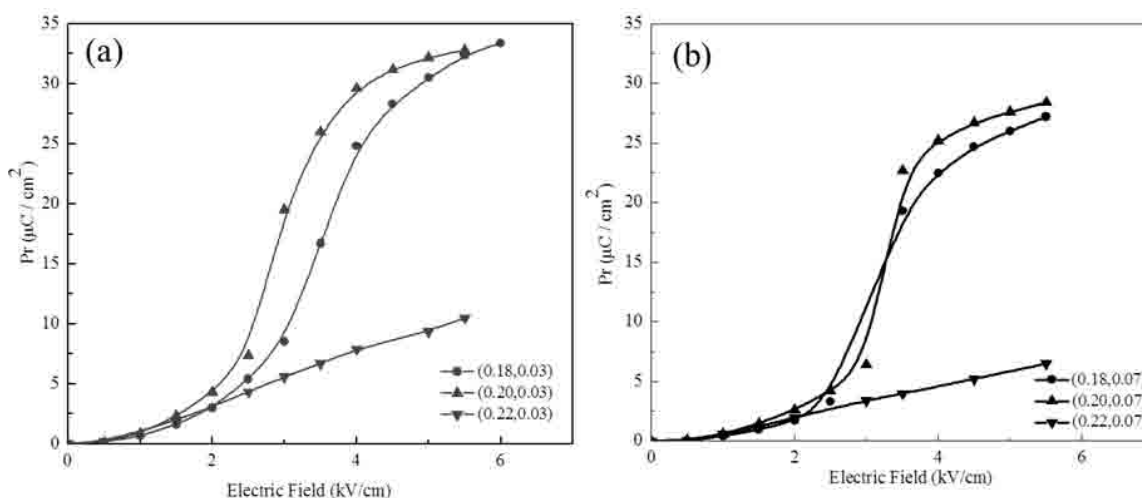


شکل ۴- تغییرات قطبش بر حسب میدان الکتریکی اعمالی

(a) نمونه‌های با ۰/۰۳ مول فریت بیسموت (b) BF نمونه‌های با ۰/۰۷ مول فریت بیسموت BF.

<sup>1</sup> Pinched

<sup>2</sup> Pinning



شکل ۵- روند تغییرات قطبش بر حسب میدان الکتریکی اعمالی

(a) نمونه‌های با ۰/۰۳ مول فریت بیسموت (b) BF نمونه‌های با ۰/۰۷ مول فریت بیسموت BF.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش دریافتیم که افزودن فریت بیسموت به همراه BNKT می‌تواند محلول جامد پروسکایتی ایجاد کند. وجود ترکیب BF مرز MPB در نمونه‌های BNKT را تغییر نمی‌دهد اما موجب کاهش بر هم ریختگی‌هایی رومبوهدرال و تتراگونال می‌شود. افزودن ۰/۰۳ مول BF به ترکیب  $x=0.20$ ، خواص دی الکتریکی، پیزوالکتریکی و فروالکتریکی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها ایجاد می‌کند. در نمونه‌های دارای  $x=0.22$  حلقه‌های پسماند مرسوم در مواد فروالکتریک به صورت حلقه‌های جمع شده ظاهر شدند که این امر نشان دهنده کاهش نظم فروالکتریک در اثر ایجاد نواحی غیر قطبی در ترکیب می‌باشد.

#### مراجع

- [1] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, "Phase transitional behavior and piezoelectric properties of KNN-LN ceramics", Appl. Phys. Lett. 85: 4121-4123(2004).
- [2] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, "Lead-free piezoceramics" Nature 432: 84-87(2004).
- [3] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter, "Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  ceramics" Appl. Phys. Lett. 87:182905 (2005).
- [4] B. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London, 1971.
- [5] G. A. Smolenski, A. I. Aganovskaya, "Dielectric polarization of a number of complex compounds" Sov. Phys. Solid State 1 [10]: 1429-1437(1960).
- [6] M. Zou, H. Fan, L. Chen, W. Yang, "Microstructure and electrical properties of  $(1-x)[0.82BNT-0.18BKT]-xBiFeO_3$  lead-free piezoelectric ceramic" J. Alloys Compd. 495 280-283 (2010).
- [7] V. Dorcet, P. Marchet, O. Pena, G. Trolliard, " Properties of the solid solution  $(1-x)BNT-xBiFeO_3$ " J. Mag. Magn. Mater. 321: 1762-1766 (2009).
- [8] Q. Zhou, C. Zhou, H. Yang, C. Yuan, W. Li, "Dielectric properties and depolarization temperature of BNKT-BiFeO<sub>3</sub> lead-free ceramics" Physica B 405: 613-618(2010).
- [9] N. Das, R. Majumdar, A. Sen, H. S. Maiti, "Nanosized bismuth ferrite powder prepared through sonochemical and microemulsion techniques" Matt. Lett. 61: 2100-2104( 2007).

- [10] L. Jin, Z. He, D. Damjanovic, “ Nanodomains in Fe<sup>+3</sup> doped lead zirconatetitanate ceramics at the morphotropic phase boundary do not correlate with high properties” Appl. Phys. Lett. 95: 012905 (2009).

## بررسی رفتار شیشه‌سازی و تبلور شیشه - سرامیک سیستم

الناز محقق<sup>۱</sup>، علی نعمتی<sup>۱</sup>، بیژن افتخاری یکتا<sup>۲</sup>، سارا بنی جمالی<sup>۳</sup><sup>۱</sup> دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف،<sup>۲</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران،<sup>۳</sup> پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

elnaz\_mhg@yahoo.com

**چکیده:** هدف از این تحقیق، بررسی شیشه‌سازی و تبلور ترکیبات مختلف سیستم  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  به منظور استفاده از ترکیب بهینه، به عنوان الکترولیت جامد بود. سیستم  $45\text{Li}_2\text{O}-x\text{TiO}_2-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5$  ( $x=10, 15, 20, 25$ ) جهت بررسی تاثیر جایگزین شدن  $\text{TiO}_2$  به جای  $\text{P}_2\text{O}_5$  مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا شیشه در دمای  $1350^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد به روش ذوب و ریخته‌گری تهیه گردیدند و سپس با عملیات حرارتی دو ساعته در دمای پیک تبلور حاصل از آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) به شیشه سرامیک تبدیل شدند. نتایج آنالیز فازی (XRD) و ریزساختاری (SEM) حاکی از تبلور فاز ناسیکون، در شیشه حاوی ۲۵ درصد مولی  $\text{TiO}_2$  بود. نتایج نشان‌دهنده آن است که تبلور سطحی مکانیزم غالب در تبلور شیشه - سرامیک‌های سیستم  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  می‌باشد و عملیات حرارتی دو مرحله‌ای جهت تشکیل فاز ناسیکون تاثیر داشته است.

**کلید واژه:** شیشه‌سازی، کریستالیزاسیون، ناسیکون، شیشه - سرامیک  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ .

## ۱- مقدمه

خواصی چون دمای ذوب و دمای انتقال به شیشه کم، ضریب انبساطی مناسب، زیست سازگاری و ضریب پراکندگی کم باعث شده است که شیشه‌های فسفاتی در کاربردهای متنوعی مورد استفاده قرار بگیرند. از جمله این کاربردها می‌توان به فوتونیک، هدایت‌کننده‌های یونی، آب بندهای اتصال شیشه به فلز، قابلیت خود تمیز شونده‌گی با قابلیت جذب گاز  $\text{NH}_3$  و بیو مواد اشاره کرد. شیشه - سرامیک‌های  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  از جمله شیشه - سرامیک‌هایی هستند که به دلیل حضور بلورهای ناسیکون، از هدایت یونی مطلوبی برخوردار هستند [۱-۵].

در پلی کریستال‌ها وجود مرزخانه می‌تواند اثر منفی بر هدایت الکتریکی داشته باشد. از طرفی رسیدن به دانسیته بالا و نزدیک به تئوری، به آسانی امکان پذیر نمی‌باشد. بر این اساس تلاش‌هایی در جهت شیشه‌ای کردن الکترولیت‌های پلی کریستال به منظور کاهش مرزخانه صورت گرفته است [۳ و ۶]. شیشه - سرامیک‌های فسفاتی با سیستم  $(\text{CaO})-\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  توجه بسیار زیادی از محققین را به خود جلب کرده است [۷]. بررسی‌ها نشان داده است که در سیستم  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  تنها به ازای مقادیر کمتر از ۵۰٪ مولی  $\text{P}_2\text{O}_5$  شیشه‌های تهیه شده پایدارند؛ و هنگامی می‌توانیم از بیشترین میزان  $\text{TiO}_2$  استفاده کنیم که حداکثر ۳۰٪ مولی  $\text{P}_2\text{O}_5$  در شیشه وجود داشته باشد [۸].

با توجه به آنکه شیشه‌های تهیه شده در این سیستم تاکنون چندان مورد مطالعه قرار نگرفته‌اند نکات مبهم بسیار زیادی از نظر شیشه‌سازی در آن وجود دارد. هدف از تحقیق حاضر بررسی مکانیزم تبلور و قابلیت شیشه‌سازی سیستم  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  می‌باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

سه ترکیب مختلف برای شیشه‌ی پایه‌ی لیتیم فسفاتی با فرمول عمومی  $45\text{Li}_2\text{O}-x\text{TiO}_2-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5$  ( $x=10,15,20,25$ ) (برحسب درصد مولی) انتخاب شد. کدگذاری نمونه‌ها نیز برحسب درصد مولی  $\text{TiO}_2$ ، به شکل G10، G15، G20 و G25 صورت گرفت. مواد اولیه مورد استفاده جهت تهیه آمیز عبارت بودند از کربنات لیتیم (Merck5670)، اکسید فسفر (Merck540)، اکسید تیتانیوم (Merck808).

مخلوط کاملاً همگن مواد اولیه در بوته آلومینایی در کوره الکتریکی با دمای  $1350^\circ\text{C}$  به مدت دو ساعت ذوب شدند [۹]. مذاب در قالب گرافیتی پیش گرم شده ریخته شد. شیشه‌های شکل گرفته در ابتدا در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت آنیل شدند. رفتار حرارتی شیشه‌ها و مکانیزم تبلور (سطحی/ حجمی) با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) (1640 Polymer Laboratories, STA-) و نمونه‌هایی با دو دانه‌بندی  $0/5-0/6$  میلی‌متر و  $56\mu\text{m}$  با سرعت  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  در اتمسفر هوا بررسی گردید. آلومینا بعنوان ماده مرجع استفاده شد و شرایط اتمسفر بصورت استاتیکی کنترل گردید. فازهای بلورین در نمونه‌های عملیات حرارتی شده بوسیله پراشگر اشعه ایکس (XRD) (Siemens-D500) مشخص گردید. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (MIRA\TESCAN) جهت بررسی ریزساختار شیشه-سرامیک‌های اسیدشویی شده مورد استفاده قرار گرفت. جهت ارزیابی رفتار شیشه‌سازی سه ترکیب انتخابی، از دو رابطه دیتزل<sup>۱</sup> و پائولین<sup>۲</sup> استفاده شد. هر دو رابطه بر مبنای استفاده از دماهای مشخصه‌ای استوارند که از آزمون حرارتی DTA قابل استخراج می‌باشند. این روابط به ترتیب توسط معادلات (۱) و (۲) بیان می‌شوند [۱۱و۱۰]:

$$\text{Dietzel: } \Delta T_x = (T_c - T_g) \quad (1)$$

$$\text{Paulin: } S = (T_x - T_g)(T_c - T_x)/T_g \quad (2)$$

در روابط فوق،  $\Delta T$  و  $S$  هر یک نشان‌دهنده توانایی شیشه‌سازی و مقاومت یک شیشه در برابر تبلور می‌باشند. بیشتر بودن مقدار هر یک از این دو فاکتور به معنای بیشتر بودن قابلیت شیشه‌سازی می‌باشد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی رفتار شیشه‌سازی

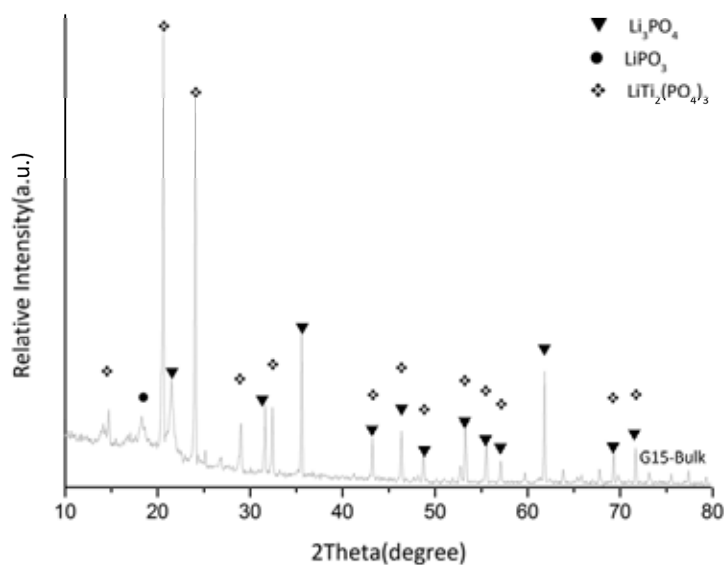
شیشه‌های G15 و G20 از نظر شیشه‌سازی نامناسب بودند و در مرحله تخلیه مذاب و عملیات آنیل ناخواسته متبلور می‌گشتند،

<sup>1</sup> Dietzel

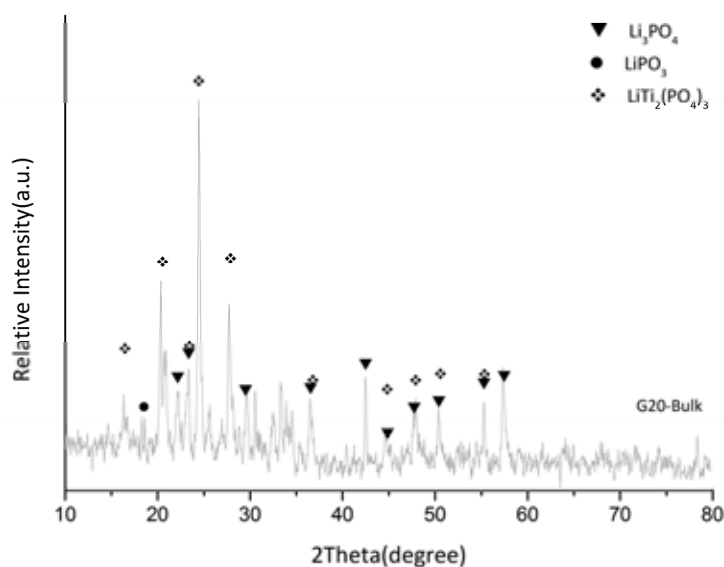
<sup>2</sup> Paulin



شکل (۱) و (۲) الگوی پراش اشعه ایکس شیشه G15 و G20 را پس از تخلیه نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود فازهای  $\text{LiPO}_3$  و  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ،  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  در هنگام تخلیه مذاب شیشه تبلور یافته‌اند.

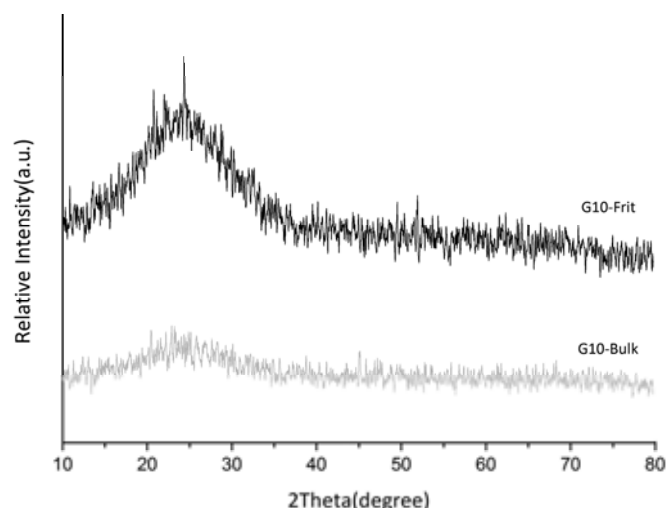


شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس شیشه کریستاله شده G15

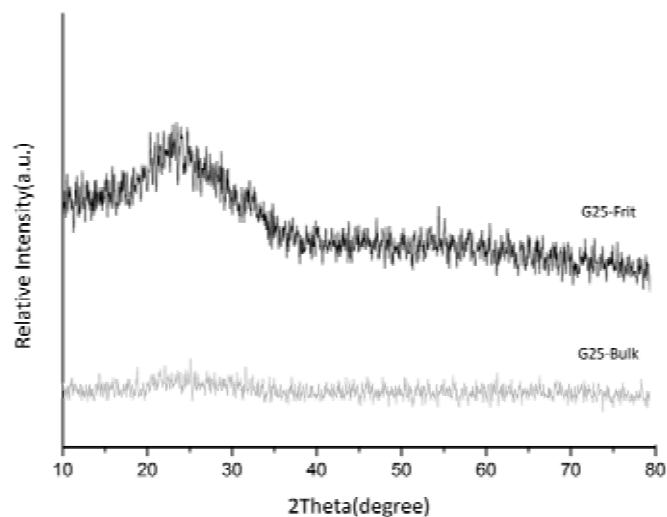


شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس شیشه کریستاله شده G20

شیشه‌های G10 و G25 از قابلیت شیشه‌سازی بهتری نسبت به G20 برخوردار بودند. در شکل (۳) و (۴) الگوی مربوط به شیشه‌های آنیل شده و فریت‌های G10 و G25 نشان داده شده است. الگوهای ذکر شده بیانگر آمورف بودن این شیشه‌ها و فریت‌های ساخته شده می‌باشند.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه G10



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه G25

بر اساس نتایج جدول (۱)، شیشه G10 از قابلیت شیشه‌سازی بهتری برخوردار می‌باشد.

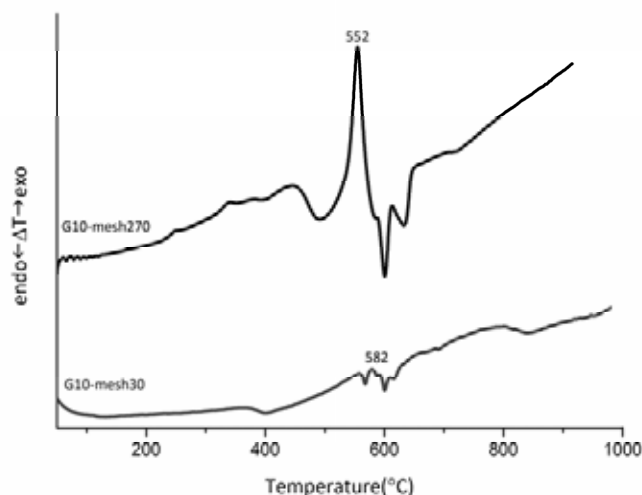
جدول ۱- پارامتر حرارتی محاسبه شده نمونه‌ها

Sample	$T_g(^{\circ}C)$	$T_x(^{\circ}C)$	$T_s(^{\circ}C)$	$T_c(^{\circ}C)$	$\Delta T_x(^{\circ}C)$	S
G10	360	560	385	582	222	12.22
G25	486	597	496	636	150	8.91

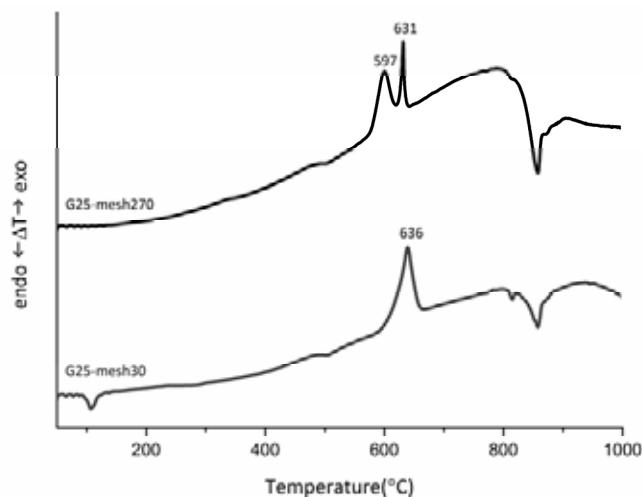
جدول (۲) و شکل‌های (۵) و (۶) نشان می‌دهند که با کاهش اندازه ذرات (دانه‌بندی  $< 56 \mu m$ ) در آنالیز حرارتی افتراقی، تعداد پیک‌های تبلور افزایش یافته و تیزتر شده‌اند، همچنین دمای آنها کاهش یافته است، این نتایج گویای این مطلب است که تبلور سطحی مکانیزم غالب در تبلور این شیشه‌ها می‌باشد.

جدول ۲- اختلاف دمای پیک تبلور برای دو دانه‌بندی نمونه‌ها

Sample	Mesh	$T_{c1} (^{\circ}\text{C})$	$T_{c2} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta T (^{\circ}\text{C})$
G10	۲۷۰	۵۵۲	-	۳۰
	۳۰	۵۸۲	-	
G25	۲۷۰	۵۹۷	۶۳۱	۳۹
	۳۰	-	۶۳۶	



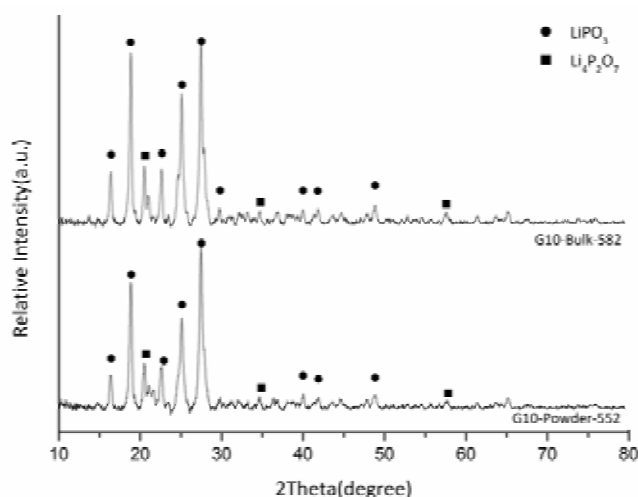
شکل ۵- منحنی DTA شیشه G10 با دو دانه‌بندی ریز و درشت با سرعت  $10 (^{\circ}\text{C}/\text{min})$



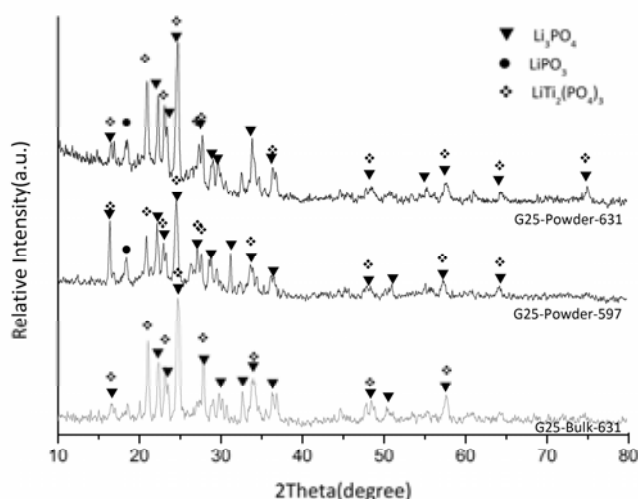
شکل ۶- منحنی DTA شیشه G25 با دو دانه‌بندی ریز و درشت با سرعت  $10 (^{\circ}\text{C}/\text{min})$

### ۲-۳- شناسایی فازهای تبلور یافته در طی عملیات حرارتی

به منظور شناسایی فازهای تبلور یافته در هنگام عملیات حرارتی، شیشه‌های G10 و G25 به صورت ذرات ریز دانه‌ای با دانه‌بندی  $0/5-0/6$  mm و همچنین ذرات درشت دانه، در دمای پیک تبلور آنالیز DTA به مدت ۵ دقیقه عملیات حرارتی شدند. شکل‌های (۷) و (۸) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها را پس از عملیات حرارتی نشان می‌دهند.



شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه G10 عملیات حرارتی شده در پیک‌های تبلور DTA



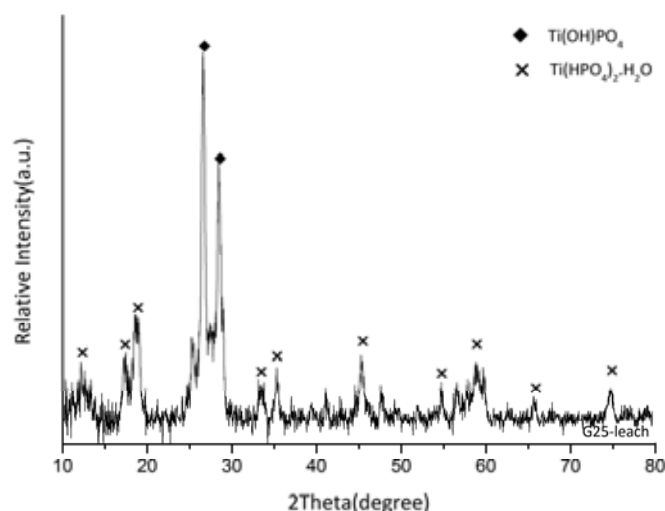
شکل ۸- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه G25 عملیات حرارتی شده در پیک‌های تبلور DTA

مطابق شکل های (۷) و (۸)، در نمونه G10 فازهای متافسفات لیتیم و پیروفسفات لیتیم و در نمونه G25 فازهای ناسیکون، اورتوفسفات لیتیم و متافسفات (اندک) تشکیل شده‌اند. شیشه G10 در مقایسه با G25 در آمیز اولیه دارای  $\text{TiO}_2$  کمتر و  $\text{P}_2\text{O}_5$  بیشتری به ازای مقادیر ثابت  $\text{Li}_2\text{O}$  می‌باشد؛ به همین جهت به نظر می‌رسد که این تفاوت ترکیب منجر به تبلور فاز پیروفسفات لیتیم و عدم تشکیل فاز ناسیکون شده باشد. از آنجا که فاز پیروفسفات لیتیم از مقاومت شیمیایی کمتری برخوردار است و همچنین به دلیل عدم تشکیل فاز ناسیکون در نمونه G10 علیرغم قابلیت شیشه‌سازی و زینترپذیری خوب این نمونه، G25 به عنوان شیشه بهینه در نظر گرفته شده است.

### ۳-۳- انتخاب ترکیب بهینه و بررسی تاثیر جوانه‌زنی بر رفتار تبلور آن

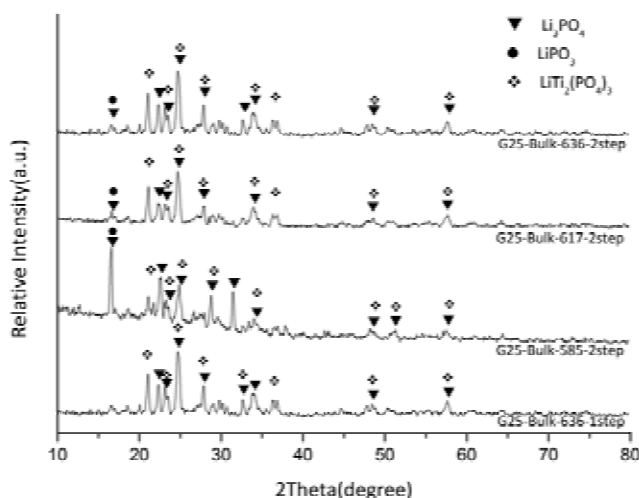
در نمونه G25 با افزایش دمای عملیات حرارتی تغییری در نوع فازهای تبلور یافته رخ نمی‌دهد در حالیکه از شدت پیک‌های تبلور مربوط به اورتوفسفات لیتیم کاسته شده و شدت پیک‌های مربوط به فاز ناسیکون افزایش یافته است. در شیشه-

سرامیک‌های LTP، چنانچه دمای مرحله اسیدشویی به بیش از  $50^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شود، فاز بلورین  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  دچار استحاله فازی شده و به فاز  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  تبدیل می‌شود [۱۲]. شکل (۹) الگوی XRD مربوط به G25 اسید شویی شده در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد و همانگونه که مشخص است اسیدشویی دمای بالای این نمونه موجب شده است که فاز ناسیکون به  $\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4$  و  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  تبدیل گردد.



شکل ۹- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه- سرامیک G25 اسید شویی شده

به منظور بررسی دقیق‌تر مکانیزم تبلور و تشکیل فازهای کریستالی فرایند عملیات حرارتی یک و دو مرحله‌ای که مرحله اول آن جوانه‌زنی بود، روی نمونه‌های ریخته‌گری شده G25 انجام گرفت. نمونه‌ها در دمای ۴۹۱ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت جوانه‌زنی شده و سپس به صورت جداگانه در دماهای ۵۸۵، ۶۱۷ و ۶۳۶ به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شدند. میانگین دمای انتقال به شیشه و دمای نرم شوندگی به عنوان دمای جوانه‌زنی انتخاب گردید. شکل (۱۰) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های عملیات حرارتی شده به صورت دو مرحله‌ای را نشان می‌دهد.



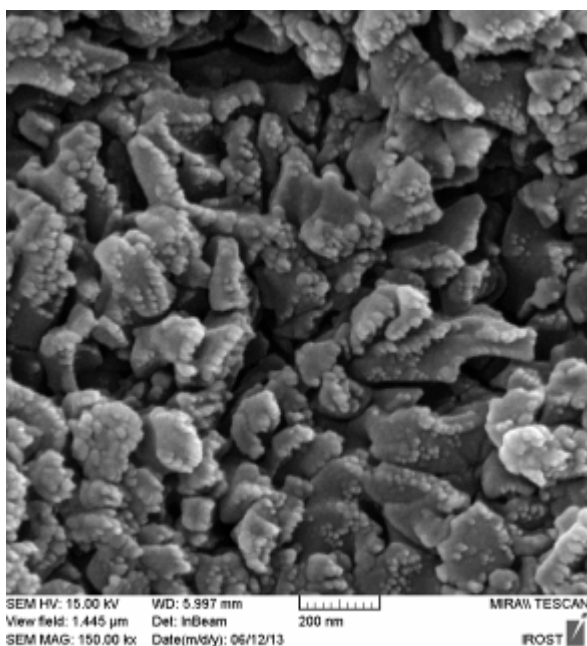
شکل ۱۰- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه G25 عملیات حرارتی شده پس از ۲ ساعت جوانه زنی و ۲ ساعت رشد

## ۳-۴- بررسی تصاویر SEM

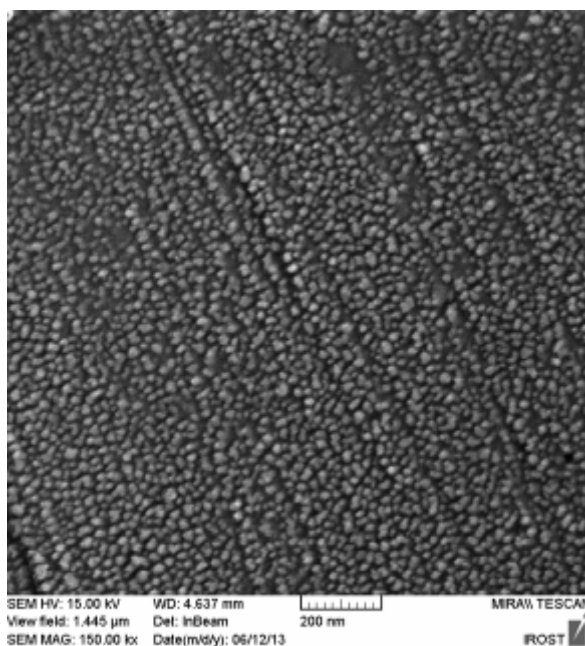
در شکل (۱۱) ریز ساختار شیشه جوانه‌زنی شده در ۴۹۱ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت مشاهده می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود در دمای جوانه‌زنی، جدایش فاز فراپایدار اتفاق افتاده است. به نظر می‌رسد مکانیزم جدایش جوانه‌زنی و رشد بوده و جوانه‌های بسیار ریز و بهم پیوسته در ابعاد نانو تشکیل شده‌اند. تصویر ریزساختار شیشه-سرامیک G25 پس از عملیات حرارتی تک مرحله‌ای در دمای ۶۳۶ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت در شکل (۱۲) نشان داده شده است.

مطابق شکل (۱۲) پس از عملیات حرارتی یک مرحله‌ای علاوه بر تشکیل فاز شبه کروی و بهم پیوسته و متخلخل، روی لبه‌ها نیز فازی در مقیاس نانو اندازه و بسیار ریز و کروی نیز تشکیل شده است.

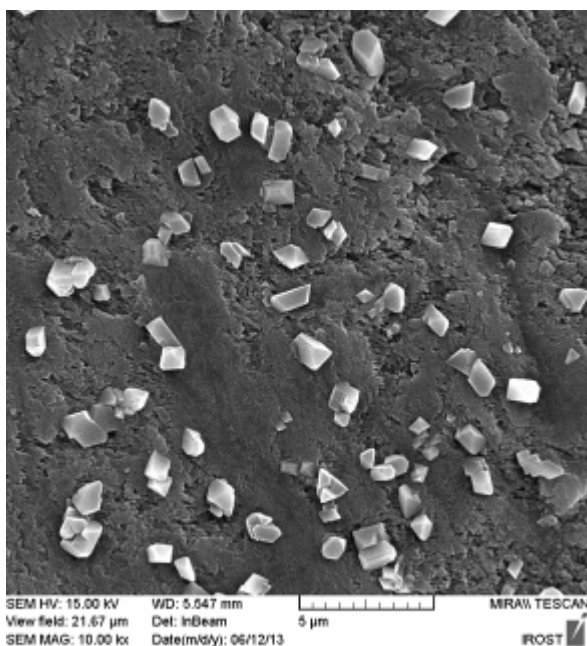
شکل (۱۳) ریزساختار شیشه-سرامیک G25 را پس از عملیات حرارتی دو مرحله‌ای، که عبارت است از جوانه‌زنی دو ساعته در ۴۹۱ درجه سانتیگراد و عملیات حرارتی ثانویه به مدت دو ساعت در ۶۳۶ درجه سانتیگراد، نشان می‌دهد. همانطور که از شکل (۱۳) مشخص است با انجام عملیات حرارتی دو مرحله‌ای ذرات فاز اول رشد کرده‌اند و بصورت تیغه‌هایی در آمده‌اند که ذرات فاز دوم بر روی لبه‌ها هم به صورت ریز و هم به صورت درشت توزیع شده‌اند، اما در تصاویر شکل (۱۴) علاوه بر تغییر ساختار بر اثر اچ طولانی مدت (۹۰ ثانیه) فاز دیگری با مورفولوژی مانند ناسیکون بصورت یکنواخت در همه قسمت‌ها مشاهده می‌شود.



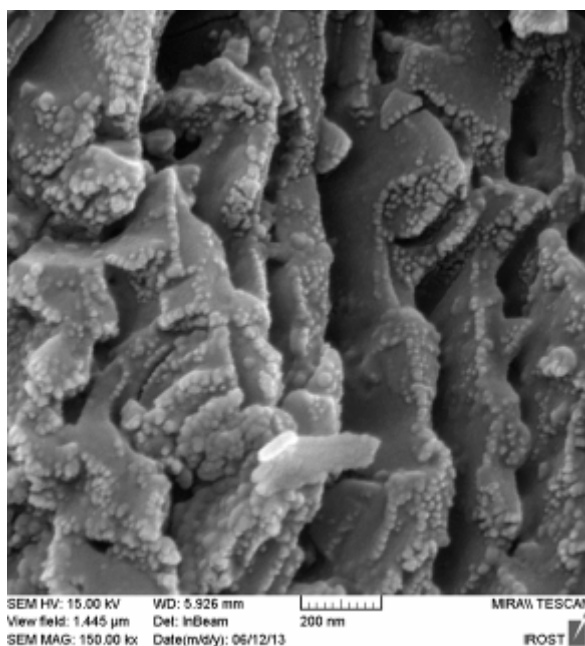
شکل ۱۲- ریزساختار شیشه-سرامیک G25 پس از عملیات حرارتی تک مرحله‌ای بزرگنمایی ۱۵۰۰۰۰ برابر



شکل ۱۱- ریزساختار شیشه G25 جوانه‌زنی شده بزرگنمایی ۱۵۰۰۰۰ برابر



شکل ۱۴- ریزساختار شیشه- سرامیک G25 پس از عملیات حرارتی دو مرحله‌ای بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر



شکل ۱۳- ریزساختار شیشه- سرامیک G25 پس از عملیات حرارتی دو مرحله‌ای بزرگنمایی ۱۵۰۰۰۰ برابر

#### ۴- نتیجه‌گیری

پایداری شیشه‌های سیستم  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  با افزایش  $\text{TiO}_2$  کاهش یافت. مکانیزم غالب تبلور در سیستم  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  تبلور سطحی بود و عملیات جوانه‌زنی موجب جدایش فرایابدار شیشه از نوع جوانه‌زنی و رشد گردید. در شیشه- سرامیک‌های سیستم  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  به نظر می‌رسد فاز اورتوفسفات لیتیم فاز اولیه‌ای است که ناسیکون روی آن رشد می‌کند. عملیات حرارتی جوانه‌زنی روی تبلور فاز ناسیکون موثر است. حداقل میزان  $\text{TiO}_2$  لازم جهت دستیابی به شیشه‌ای پایدار با قابلیت تبلور فاز ناسیکون ۲۵ درصد مولی می‌باشد.

#### مراجع

- [1] W. Holand and G. Beall, Glass Ceramic Technology. The American Ceramic Society, 2002.
- [2] Z. Strnad, Glass- Ceramic Materials, Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses. Elsevier, 1986.
- [3] B. V. R. Chowdari, G. V. Subba Rao, and G. Y. H. Lee, XPS and ionic conductivity studies on  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3 - (\text{TiO}_2 \text{ or } \text{GeO}_2) - \text{P}_2\text{O}_5$  glass-ceramics, Solid State Ionics , vol. 136-137, pp. 1067-1075, 2000.
- [4] H. Hosono and Y. Abe, "Porous glass- ceramics composed of a titanium phosphate crystal skeleton: A review, journal of Non- Crystalline Solids, vol. 190, pp. 185-197, 1995.
- [5] A. Kishioka, Glass formation in the  $\text{Li}_2\text{O- TiO}_2\text{- P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO- TiO}_2\text{- P}_2\text{O}_5$  and  $\text{CaO- TiO}_2\text{- P}_2\text{O}_5$  systems, Bulltin of the Chemical Society of Japan, vol. 51, no. 9, pp. 2559-2561, 1978.
- [6] H. Hosono, Y. Abe, Fast lithium conducting glass- ceramics in the  $\text{CaO-Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  system, Solid State Ionics, 44 (1991) 293-297.

- [7] H. Hosono, Y. Abe, Porous glass- ceramics with a Skeleton of the Fast- lithium- conducting crystal  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ , J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 2862-64.
- [8] A. Kishioka, Glass formation in the  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  and  $\text{CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  systems, Bulltin of the Chemical Society of Japan, 51 (1978) 2559-2561.
- [9] A. Kishioka, M. Haba, M. Amagasa, Glass formation in multicomponent phosphate systems containing  $\text{TiO}_2$ , Bulltin of the Chemical Society of Japan, 47 (1974) 2493-2496.
- [10] F.A. Santos, J.R.J. Delben, A.A.S.T. Delben, L.H.C. Andrade, S.M. Lima, Thermal stability and crystallization behavior of  $\text{TiO}_2$  doped ZBLAN glasses, J. Non-Cryst. Solids., 357, (2011), 2907-2910.
- [11] C. M. Muiva, S.T. Sathiaraj, J.M. Mwabora, Crystallization kinetics, glass-forming ability and thermal stability in glassy  $\text{Se}_{100-x}\text{In}_x$  chalcogenide alloys, Non-Cryst. Solids., 357, (2011), 3726-3733.
- [12] H. Hosono, K. Imai, Y. Abe, Integrated microporous glass- ceramic with skeleton of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  with three- dimensional network structure and of  $\text{Ti}(\text{HPO}_4).n\text{H}_2\text{O}$  with two- dimensional layered structure, Journal of Non-Crystalline Solids, 162 (1993) 287-293.



# سنتز نانوبیوالیاف شیشه‌ای مزوپور با سطح ویژه بالا به روش الکتروریسی<sup>۱</sup>

ندا غائبی پناه<sup>۱</sup>، پروین علیزاده<sup>۱</sup>، بیژن افتخاری یکتا<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی مواد- سرامیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس،  
<sup>۲</sup> گروه مواد- سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

neda.ghaebipناه@modares.ac.ir

**چکیده:** در این پژوهش سنتز نانوبیوالیاف شیشه‌ای توخالی با کمک پلیمر پلی وینیل پیرولیدون به روش الکتروریسی بررسی گردید. ابتدا سل سرامیکی در سیستم  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  تهیه و پایدار شد. پس از آن به منظور تهیه محلول پلیمری، مقادیر مختلفی از پلیمر پلی وینیل پیرولیدون در اتانول حل گردید. سپس سل مورد نظر به محلول پلیمری اضافه شد. محلول‌های نهایی با ویسکوزیته متفاوت در ولتاژهای ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ کیلوولت تحت فرایند الکتروریسی هم‌محور<sup>۲</sup> قرار گرفتند. از الیاف رسیده شده تصاویر میکروسکوپی SEM تهیه شد. بر اساس نتایج به دست آمده، آنالیزهای STA، XRD، FTIR و BET بر روی نمونه بهینه انجام گرفت و مقدار مناسب پلیمر پلی وینیل پیرولیدون و ولتاژ اعمالی جهت دستیابی به نانو الیاف شیشه‌ای توخالی با سطح ویژه بالا به دست آمد.

**کلید واژه:** نانوبیوالیاف شیشه‌ای توخالی، نانوالیاف شیشه‌ای مزوپور، پارامترهای الکتروریسی، نازل هم‌محور، پلیمر پلی وینیل پیرولیدون، روش الکتروریسی.

## ۱- مقدمه

کاهش قطر الیاف تا مقیاس نانو، چندین ویژگی مطلوب مانند نسبت سطح به حجم بالا، خواص مکانیکی خوب و ... را نتیجه می‌دهد. روش‌های مختلفی برای تولید نانو الیاف وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان از روش الکتروریسی نام برد. فرایند الکتروریسی یک مکانیزم الکتروهایدرودینامیکی مستقیم جهت تولید الیاف با قطر کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر و حتی تا ۵ نانومتر را تامین می‌کند [۱].

تفاوت زیادی در اصول پایه‌ای الکتروریسی محلول سرامیکی و محلول پلیمری وجود ندارد. اگرچه مراحل نظیر هیدرولیز، تراکم و ژلاسیون پیش‌ماده‌های سرامیکی در فرایند الکتروریسی باید مورد توجه بیش‌تری قرار گیرد [۲]. اگر پارامترهای مولکولی (نظیر قابلیت انحلال، دمای انتقال به شیشه، نقطه ذوب، سرعت تبلور، وزن مولکولی، نسبت وزن مولکولی، فشار بخار حلال و pH) و پارامترهای فرایند و محلول (نظیر ویسکوزیته، غلظت، ولتاژ اعمالی، فاصله بین لوله موئین و صفحه جمع‌کننده، هدایت الکتریکی، کشش سطحی، نرخ تزریق، دما و رطوبت نسبی) به درستی تنظیم شوند، در اصول و تئوری تقریباً تمام محلول‌های پلیمری یا پلیمرهای مذاب می‌توانند از طریق فرایند الکتروریسی به شکل الیاف درآیند [۳، ۴].

<sup>1</sup> Electrospinning

<sup>2</sup> Coaxial

و مورفولوژی نانو الیاف الکترورسی شده را می‌توان از طریق تنظیم این پارامترها در طی فرآیند کنترل نمود [۴]. مورفولوژی خاص نانو الیاف سبب استفاده از آن‌ها در کاربردهای پیشرفته مانند کاربرد در نانوسیال‌ها، کاتالیست‌ها، رسانش و رهایش دارو، مهندسی بافت، تقویت کننده‌های نانو، ذخیره سازی انرژی، فیلتراسیون و سنسور گاز شده است [۱، ۳، ۵، ۶].

شیشه‌های زیست فعال مزوپور<sup>۱</sup>، اخیراً مورد بررسی گسترده‌ای قرار گرفته اند، زیرا پتانسیل قرارگیری به جای استخوان یا دندان و حتی نوسازی این بافت‌ها را دارا هستند [۷، ۸]. علاوه بر کاربردهای تجاری در بازسازی عیوب استخوانی، این خانواده از مواد زیستی می‌توانند به عنوان پوشش‌های زیست فعال ایمپلنت‌های فلزی و همچنین فعالیت‌های سلولی و یا پروتئینی در نوسازی بافت و مهندسی آن مورد استفاده قرار گیرند. در مقایسه شیشه‌های زیست فعال، شیشه‌های زیست فعال نوین مزوپور به دلیل بالا بودن سطح ویژه و حجم کلی حفرات، میزان زیست فعالی متفاوتی را از خود نشان می‌دهند که در کاربردهای آینده مهندسی بافت و رسانش دارو نقش بسزایی دارند [۸].

سنتز نانوبیوالیاف شیشه‌ای مزوپور با قطر در گستره ۵۰۰-۱۰۰ نانومتر با سطح ویژه بالا امروزه توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [۹-۱۱].

با توجه به آنکه شیشه‌های تهیه شده در این سیستم تاکنون بیشتر به صورت پودر، قطعه و یا داربست بوده‌اند و مورفولوژی الیاف توخالی آن با دیواره مزوپور چندان مورد مطالعه قرار نگرفته‌اند نکات مبهم بسیاری از نظر سنتز و بهینه سازی پارامترها به روش الکترورسی و همچنین دستیابی به اندازه الیاف مطلوب وجود دارد. هدف از تحقیق حاضر بررسی پارامترهای ولتاژ و غلظت در فرایند الکترورسی و سنتز نانوبیوالیاف شیشه‌ای مزوپور با قطر در گستره ۵۰۰-۱۰۰ نانومتر می‌باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در ابتدا برای تهیه سل سرامیکی در سیستم  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ ، تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS, Merck 8.00658)، تری اتیل فسفات (TEP, Merck 8.21141)، نیترات کلسیم چهار آبه (Merck 1.02121) و تترا بوتیل تیتانات (TBT, Merck 8.21895) در اتانول (Merck 1.00986) حل شد. ترکیب شیمیایی نمونه را ۵۹ درصد مولی  $\text{SiO}_2$ ، ۳۱ درصد مولی  $\text{CaO}$ ، ۵ درصد مولی  $\text{P}_2\text{O}_5$  و ۵ درصد مولی  $\text{TiO}_2$  تشکیل داد و بر اساس منابع این ترکیب زیست فعال می‌باشد [۱۲]. جهت تهیه ۱ گرم نمونه از ۲ میلی‌لیتر اتانول استفاده شد. برای پایداری سل و تنظیم pH، اسید کلریدریک ۱ مولار به میزان ۰/۱ میلی‌لیتر به سل اضافه گردید و به مدت ۱ ساعت به کمک همزن مغناطیسی با دور متوسط همزده شد. همچنین مقادیر ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ گرم پلیمر پلی وینیل پیرولیدون (PVP, Merck 107443) در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول حل گردید و به مدت ۱ ساعت همزده شد. سپس در هر بار آزمایش، ۲ میلی‌لیتر از سل با شرایط ثابت به ۲ میلی‌لیتر از محلول پلیمری با غلظت‌های مختلف پلیمر اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه به کمک همزن مغناطیسی با دور متوسط همزده شد. در نهایت آمیزه‌ای به دست آمده با شرایط مختلف تحت ریسندگی الکتریکی دستگاه فناوران نانو مقیاس، قرار گرفتند. لازم به ذکر است

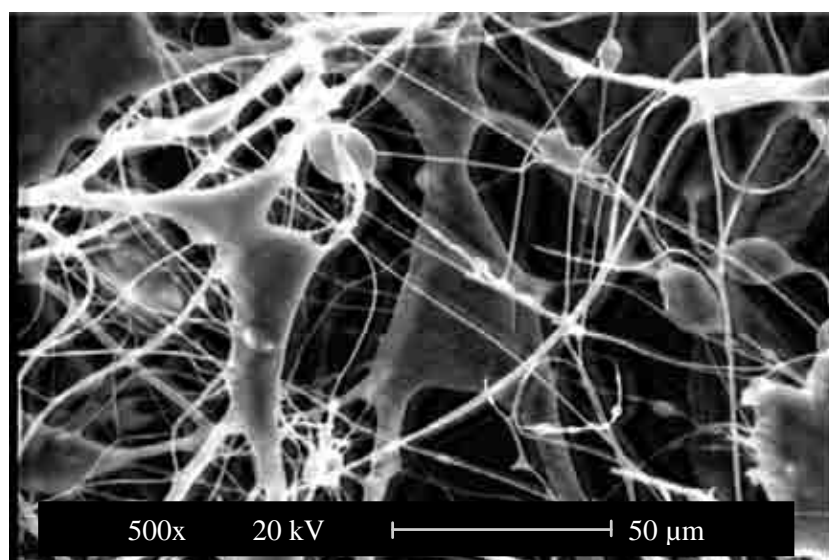
<sup>1</sup> Mesopore Bioactive Glass (MBG)

که از نازل هم محور در ریسندهی الکتریکی استفاده گردید؛ به طوری که هسته نازل را روغن و پوسته آن را آمیز تشکیل داد. هر کدام از آمیزها تحت ولتاژهای ۲۵، ۲۰، ۱۵ و ۱۰ کیلوولت با فاصله هوایی ۸ سانتی متر و نرخ تزریق ۰/۲ میلی لیتر بر ساعت بر روی فویل آلومینیوم ریسیده شد.

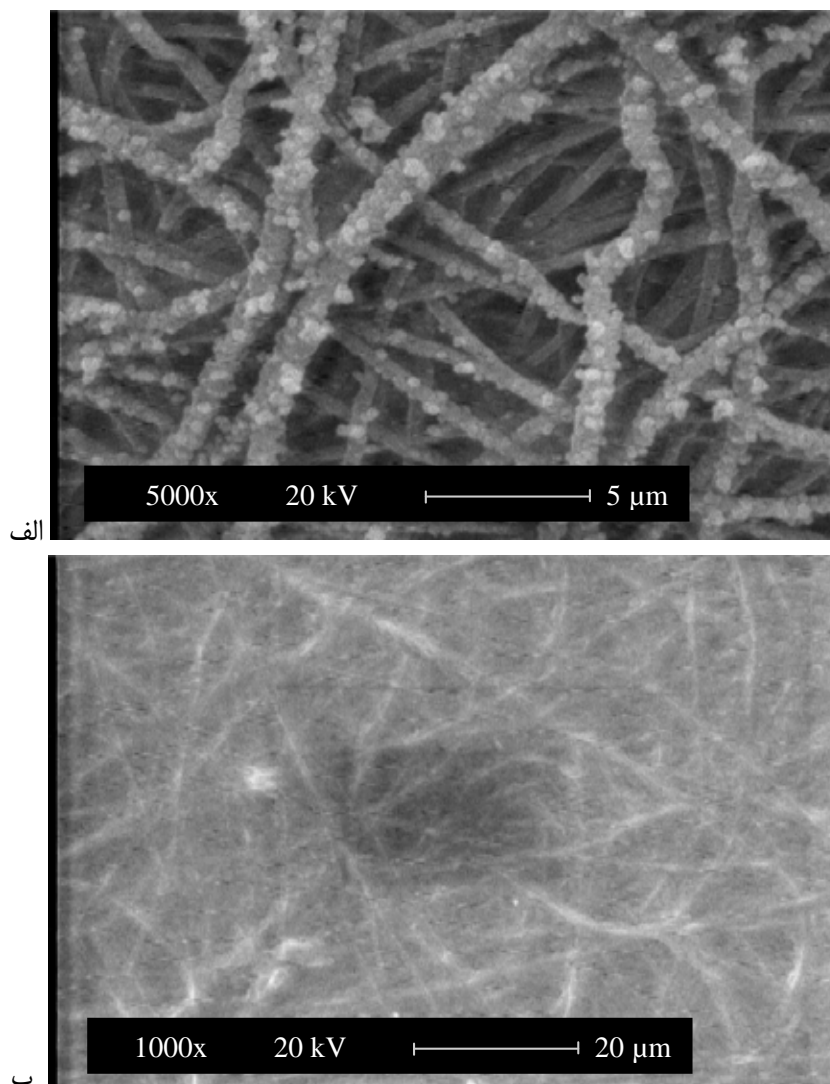
برای حذف روغن از هسته الیاف روش‌های حذف به کمک عملیات حرارتی، حذف به کمک حرارت تحت خلأ و در نهایت حذف به کمک حلال استفاده گردید و از آن‌ها تصاویر SEM (Philips XL30) گرفته شد. پس از حذف روغن از نمونه مورد نظر آنالیز XRD (Philips X'Pert) آن را شیشه گزارش کرد. سپس الیاف بر اساس منحنی STA، در دمای ۶۰۰ °C به مدت ۵ ساعت عملیات حرارتی شدند. جهت بررسی پیوندهای موجود در نمونه از آنالیز FTIR (Thermo Nicolet, NEXUS 670) و جهت تعیین سطح ویژه، میزان تخلخل‌ها و سایز آن‌ها از آنالیز BET و منحنی BJH (Micromeritics Gemini 3275) استفاده گردید.

### ۳- نتایج و بحث

در نمونه‌های حاوی ۴، ۵ و ۶ گرم پلیمر ریسندهی نامناسب بود و ساختار مهره دار تشکیل شد که شکل ۱ نمونه‌ای از آن را نشان می‌دهد. از طرفی غلظت و ویسکوزیته نمونه حاوی ۹ گرم پلیمر جهت ریسندهی بالا بود به طوری که الیافی بر روی فویل آلومینیوم تشکیل نگردید. نمونه‌های حاوی ۷ و ۸ گرم پلیمر از نظر غلظت پلیمر نتایج مطلوبی را نشان داد. در ابتدا به منظور حذف روغن از هسته الیاف از روش حذف به کمک عملیات حرارتی و حذف به کمک حرارت تحت خلأ استفاده گردید. بر اساس تصاویر میکروسکوپی از این نمونه‌ها، روش‌های مذکور در حذف روغن موجود در هسته الیاف موثر نبود (شکل ۲).



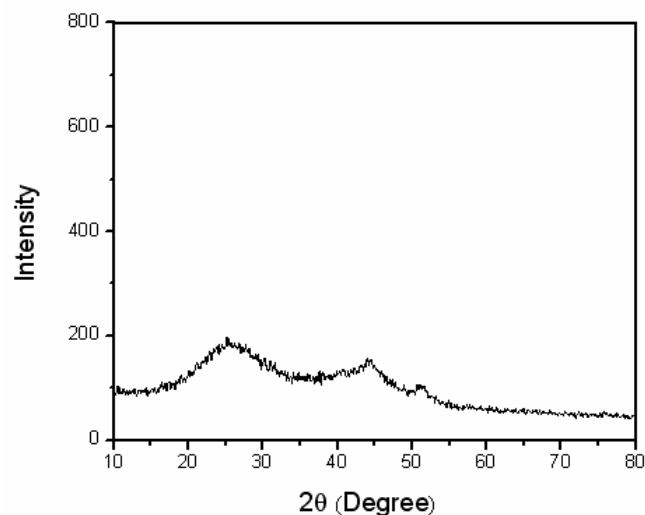
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه حاوی ۴ گرم پلیمر، ولتاژ اعمالی ۲۵ کیلوولت با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر.



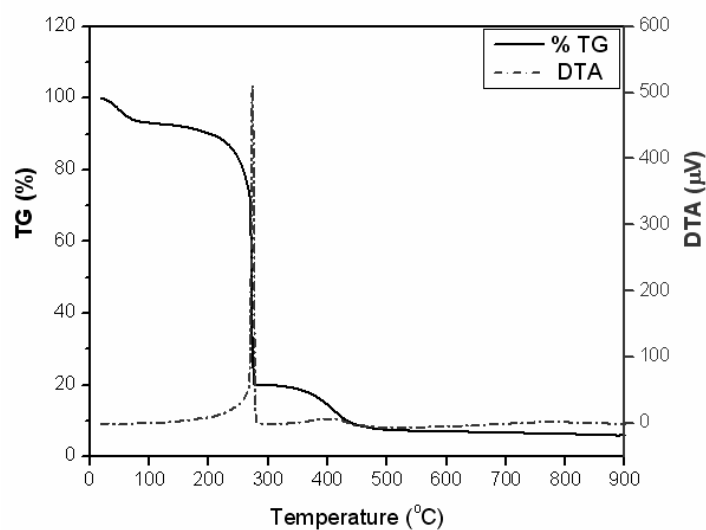
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی الیاف جهت حذف روغن. الف. نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۵ کیلوولت، روش حذف به کمک عملیات حرارتی در  $600^{\circ}\text{C}$  با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر. ب. نمونه حاوی ۷ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۵ کیلوولت، روش حذف به کمک حرارت تحت خلأ به مدت ۴۸ ساعت با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر.

در نهایت جهت دستیابی به مورفولوژی با توزیع یکنواخت تر الیاف و همچنین اندازه قطر مطلوب، دو نمونه حاوی ۷ و ۸ گرم پلیمر در ولتاژهای ۱۵ و ۱۰ کیلوولت با فاصله هوایی ۸ سانتی متر و نرخ تزریق  $0/2$  میلی لیتر بر ساعت ریسیده شدند. روغن موجود در هسته این الیاف با روش حذف به کمک حلال از بین رفت. بر اساس تصاویر SEM، نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۰ کیلوولت بهترین مورفولوژی را از خود نشان داد. شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه را پس از حذف روغن و شکل ۴ منحنی STA نمونه بهینه را نشان می دهد. با توجه به منحنی TGA، ۴ مرحله اصلی برای کاهش وزن نمونه در گستره دمایی  $30-600^{\circ}\text{C}$  مشاهده می شود. مرحله اول با گستره دمایی  $30-100^{\circ}\text{C}$  مربوط به خروج آب و حلال اتانول می باشد و این مقدار تقریباً ۷٪ از کاهش وزن کل را به خود اختصاص می دهد. در مرحله دوم از دمای تقریبی  $170-280^{\circ}\text{C}$  مربوط به خروج مواد آلی موجود در TEOS، TEP، TBT و تجزیه نیترات ها است. مرحله سوم با گستره دمایی  $300-400^{\circ}\text{C}$  به تجزیه

نیترات‌ها و پلیمر PVP و همچنین خروج مواد آلی موجود در TBT نسبت داده می‌شود. در مرحله آخر با گستره دمایی  $400-600^{\circ}\text{C}$  کاهش وزن نمونه به آزاد شدن کربن نتیجه شده از تجزیه پلیمر PVP مربوط می‌باشد [۱۳].

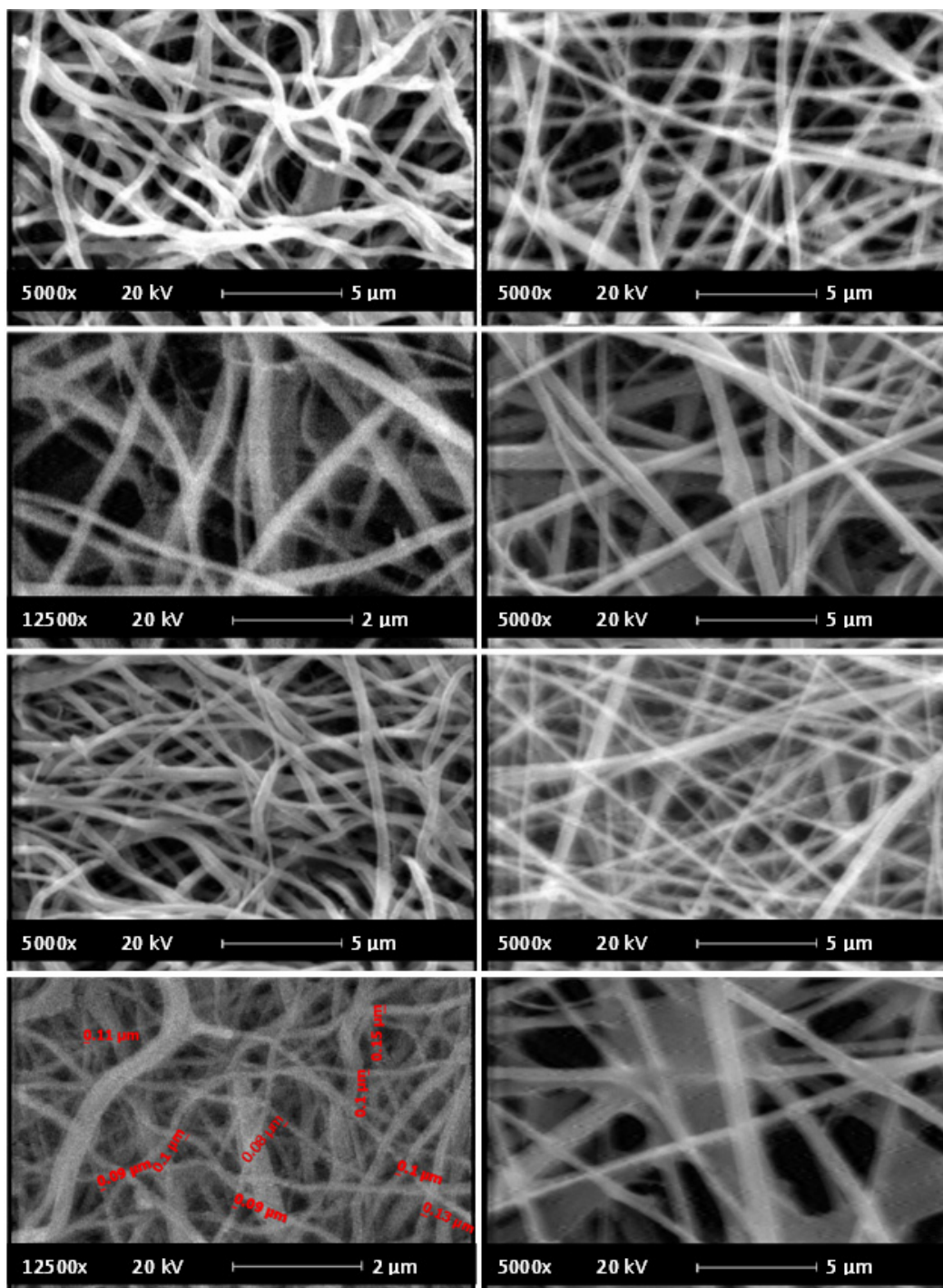


شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ ۱۰ کیلوولت پس از حذف روغن.



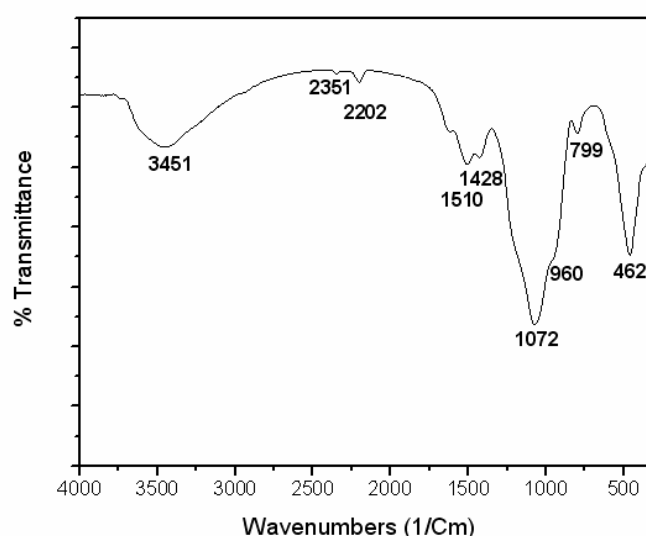
شکل ۴- منحنی STA نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ ۱۰ کیلوولت پس از حذف روغن.

این نمونه‌ها بر اساس منحنی STA در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت عملیات حرارتی شدند و از آن‌ها تصاویر SEM تهیه گردید (شکل ۵). بر اساس تصاویر SEM، الیاف بر روی فویل آلومینیومی تشکیل شدند. الیاف نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۰ کیلو ولت از نظر مورفولوژی نشان‌دهنده الیاف یکنواخت‌تر با اختلاف اندازه کمتر در قطر می‌باشند و پس از عملیات حرارتی قطر این الیاف کاهش یافت و در حدود ۸۰ تا ۱۵۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. با توجه به مورفولوژی با توزیع یکنواخت‌تر الیاف و همچنین اندازه قطر مطلوب، نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۰ کیلو ولت به عنوان نمونه بهینه انتخاب گردید و آنالیزهای FTIR، XRD و BET بر روی آن انجام گرفت.

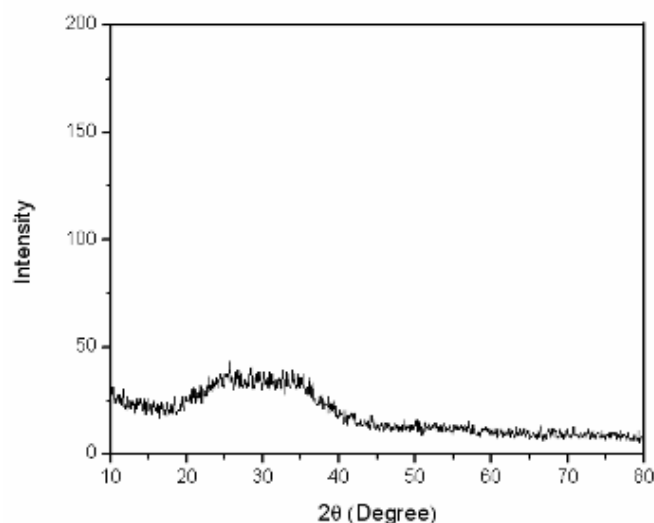


شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی. الف. ۷ گرم پلیمر، ۱۵ کیلوولت، حذف روغن به کمک حلال با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر. ب. نمونه "الف" پس از عملیات حرارتی با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر. پ. ۷ گرم پلیمر، ۱۰ کیلوولت، حذف روغن به کمک حلال با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر. ج. نمونه "پ" پس از عملیات حرارتی با بزرگنمایی ۱۲۵۰۰ برابر. ن. ۸ گرم پلیمر، ۱۵ کیلوولت، حذف روغن به کمک حلال با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر. و. نمونه "ن" پس از عملیات حرارتی با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر. ه. ۸ گرم پلیمر، ۱۰ کیلوولت، حذف روغن به کمک حلال با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر. ی. نمونه "ه" پس از عملیات حرارتی با بزرگنمایی ۱۲۵۰۰ برابر.

برای تعیین نوع پیوندهای موجود، از نمونه بهینه پس از عملیات حرارتی آنالیز FTIR گرفته شد (شکل ۶). در این آنالیز باند  $462\text{ cm}^{-1}$  به پیوندهای Si-O-Si خمشی و O-Si-O، باندهای  $799\text{ cm}^{-1}$  و  $1072\text{ cm}^{-1}$  به پیوندهای Si-O-Si متقارن و نامتقارن کششی [۱۴]، باند در حدود  $960\text{ cm}^{-1}$  به پیوندهای Si-O-Ti [۱۵]، باندهای  $1428\text{ cm}^{-1}$  و  $1510\text{ cm}^{-1}$  به پیوندهای گروه کربنات و باند  $3451\text{ cm}^{-1}$  به پیوندهای گروه هیدروکسیل نسبت داده شد [۱۲]. پیوندهای سیلیکاتی در محیط زیستی توانایی تشکیل فازهای زیستی نظیر هیدروکسی آپاتیت را دارا می‌باشند [۱۴، ۱۲]. از آنجایی که دی‌اکسید تیتانیم می‌تواند در محیط زیستی به عنوان مکانی ترجیحی برای رشد فاز آپاتیت عمل نماید، بنابراین از این ترکیب می‌توان در کاربردهای مهندسی بافت استفاده نمود [۱۶]. همچنین از الگوی پراش اشعه ایکس جهت اطمینان از آمورف بودن این نمونه پس از عملیات حرارتی استفاده گردید (شکل ۷).

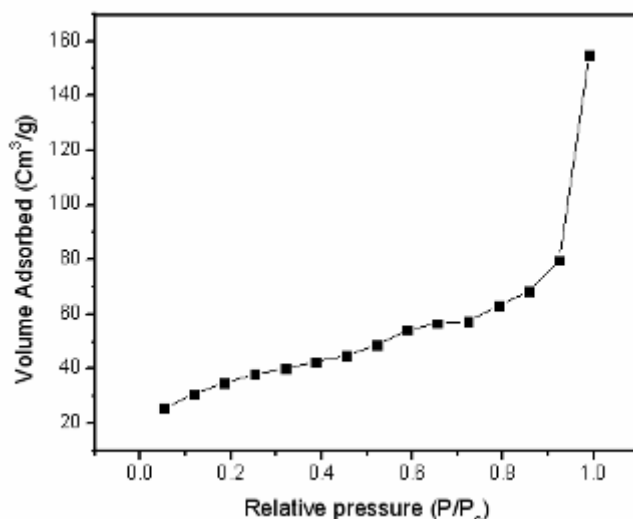


شکل ۶- FTIR نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۰ کیلوولت پس از حذف روغن و عملیات حرارتی.



شکل ۷- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۰ کیلوولت پس از حذف روغن و عملیات حرارتی.

شکل ۸ منحنی ایزوترم جذب نیتروژن نمونه بهینه به دست آمده از آنالیز BET و BJH را نشان می‌دهد. از آنالیز BET جهت تعیین سطح ویژه و از منحنی BJH جهت نشان دادن چگونگی توزیع تخلخل‌ها، سایز آن‌ها و حجم کلی حفرات کمک گرفته شد که در جدول ۱ آمده است. بر اساس این اطلاعات، نمونه سطح ویژه بالایی دارد و حاوی تخلخل‌های مزوپور (۵۰-۲ نانومتر) می‌باشد که می‌توان به عنوان سامانه شیشه‌ای رهایش دارو و مولکول‌های زیستی و ... از آن استفاده کرد.



شکل ۸- منحنی ایزوترم جذب نیتروژن نمونه بهینه

جدول ۱- اطلاعات مربوط به سطح نمونه بهینه از آنالیز BET و منحنی BJH

میانگین سایز حفرات (nm)	حجم حفرات (Cm <sup>3</sup> /gr)	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /gr)	نمونه
۸/۲	۰/۲۳	۱۲۷	نمونه

#### ۴- نتیجه‌گیری

قطر الیاف نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با پارامترهای ریسندگی و لثاژ اعمالی ۱۰ کیلوولت، نرخ تزریق ۰/۲ میلی‌لیتر بر ساعت و فاصله هوایی ۸ سانتی‌متر برای سل سرامیکی در سیستم SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> در حدود ۸۰ تا ۱۵۰ نانومتر اندازه‌گیری شد و بر این اساس نمونه بهینه گزارش گردید. جهت حذف روغن از هسته نانوالیاف روش حذف به کمک حلال موثر بود در حالی که روش‌های حذف به کمک عملیات حرارتی و حذف به کمک حرارت تحت خلأ نتوانست روغن را از هسته الیاف خارج کند. نانوبیالیاف شیشه‌ای مزوپور که از روش الکتروریسی سنتز گردید، با توجه به سطح ویژه بالا می‌تواند به عنوان سامانه شیشه‌ای رهایش دارو و مولکول‌های زیستی و ... استفاده گردد.

#### مراجع

- [1] R. Khajavi, M. Abbasipour, "Electrospinning as a versatile method for fabricating coreshell, hollow and porous nanofibers", Scientia Iranica, Transactions F: Nanotechnology, pp. 1-6, (2012).



- [2] Dan Li, Jesse T. McCann, and Younan Xia, "Electrospinning: A Simple and Versatile Technique for Producing Ceramic Nanofibers and Nanotubes", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89 [6], pp. 1861-1869, (2006).
- [3] Andreas Greiner and Joachim H. Wendorff, "Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers", *Angew. Chem. Int. Vol.* 46, pp. 5670-5703, (2007).
- [4] Hui WU, Wei PAN, Dandan LIN, Heping LI, "Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications", *Journal of Advanced Ceramics*, Vol. 1(1), pp. 2-23, (2012).
- [5] Yunqian Dai, Wenying Liu, Eric Formo, Yueming Sun and Younan Xia, "Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology", *polymers advanced technologies*, Vol. 22, pp. 326-338, (2011).
- [6] Nandana Bhardwaj, Subhas C. Kundu, "Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique", *Biotechnology Advances*, Vol. 28, pp. 325-347, (2010).
- [7] Wentao Liu, Xin Wang, Xiaohan Gao, Xiaofeng Chan, Xinghua Yu, Hongsu Wang, Xuming Deng, "Biotemplated multichannel mesoporous bioactive glass microtubes as a drug carrier", *Ceramics International*, Article in press, (2013).
- [8] Lingzhi Zhao, Xiaoxia Yan, Xufeng Zhou, Liang Zhou, Hongning Wang, Jiawei Tang, Chengzhong Yu, "Mesoporous bioactive glasses for controlled drug release", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 109, pp. 210-215, (2008).
- [9] Travis J. Sill, Horst A. von Recum, "Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering", *Biomaterials*, Vol. 29, pp. 1989-2006, (2008).
- [10] Viness Pillay, Clare Dott, Yahya E. Choonara, Charu Tyagi, Lomas Tomar, Pradeep Kumar, Lisa C. du Toit, and Valence M. K. Ndesendo, "A Review of the Effect of Processing Variables on the Fabrication of Electrospun Nanofibers for Drug Delivery Applications", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2013, pp. 1-23, (2012).
- [11] Julian R. Jones, "Review of bioactive glass: From Hench to hybrids", *Acta Biomaterialia*, Vol. 9, pp. 4457-4486, (2013).
- [12] Shirong Ni, Ruilin Du, and Siyu Ni, "The Influence of Na and Ti on the In Vitro Degradation and Bioactivity in 58S Sol-Gel Bioactive Glass", *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2012, pp. 1-7, (2012).
- [13] Abeer M. El-Kady, Ashraf F. Ali, Rizk A. Rizk, Manar M. Ahmed, "Synthesis, characterization and microbiological response of silver doped bioactive glass nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 177-188, (2012).
- [14] H. Lu, T. Zhang, X. P. Wang, Q. F. Fang, "Electrospun submicron bioactive glass fibers for bone tissue scaffold", *J Mater Sci: Mater Med*, Vol. 20, pp. 793-798, (2009).
- [15] Rubia F. S. Lenza, Wander L. Vasconcelos, "Synthesis of Titania-Silica Materials by Sol-Gel", *Materials Research*, Vol. 5, No. 4, pp. 497-502, (2002).
- [16] Wei Xia, Carl Lindahl, Jukka Lausmaa and Hakan Engqvist, "Biomimetic Hydroxyapatite Deposition on Titanium Oxide Surfaces for Biomedical Application", *Advances in Biomimetics*, Vol. 20, pp. 429-452, (2011).



## بررسی رفتار فتوکاتالیستی نانوتیتانیای پوشش داده شده بر آلومینیم با خلوص بالا

حافظ همتی، حسین سرپولکی، منصور سلطانیه

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

hsarpoolaky@iust.ac.ir

**چکیده:** در طی دهه‌های اخیر، کاربردهای فتوکاتالیستی نیمه‌هادی‌ها به منظور حل مشکلات زیست محیطی، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در میان این مواد مورد استفاده برای کاربرد فتوکاتالیستی، تیتانیا تقریباً تنها ماده‌ی مناسب به منظور استفاده در صنعت است. استفاده از کاتالیست‌های پودری معمول، مشکلاتی در هم زدن حین واکنش و جدایش بعد از واکنش را همراه دارند و تشکیل کاتالیست پوشش داده شده به صورت فیلم نازک این مشکلات را رفع نموده است. در این تحقیق پوشش نانو تیتانیا از طریق فرآیند سل ژل - غوطه‌وری<sup>۱</sup> بر روی زیر پایه‌ی آلومینیمی با خلوص بالا اعمال می‌گردد و تخریب متیلن بلو به عنوان آلاینده‌ی رنگی، در حضور فیلم تیتانیایی مورد بررسی قرار گرفت و در ضخامت بهینه درصد تخریب از ۲۲ درصد به ۳۴ درصد می‌رسد. از طرفی با اعمال فرآیند آندایزینگ و تشکیل حفرات منظم و سپس اعمال پوشش بر روی زیرلایه‌ی جدید آندایز شده دیده شد که درصد تخریب افزایش یافته است و به ۳۸ درصد می‌رسد. در این تحقیق به منظور بررسی ساختار و ترکیب پوشش‌ها از آنالیزهای XRD، SEM و UV-VIS استفاده شد.

**کلید واژه:** نانوتیتانیا، سل ژل، غوطه‌وری، آندایزینگ، متیلن بلو، فعالیت فتوکاتالیستی.

### ۱- مقدمه

برخی نیمه‌هادی‌ها به دلیل ساختار نواری و باند گپ<sup>۲</sup> مناسب، می‌توانند از طریق تابش نور فرابنفش و از طریق اعمال انرژی مناسب، الکترون‌ها را از باند ظرفیت<sup>۳</sup> به باند هدایت<sup>۴</sup> منتقل نمایند و در جای این الکترون‌ها یک حفره<sup>۵</sup> شکل می‌گیرد بنابراین یک جفت الکترون - حفره تشکیل می‌گردد که این جفت می‌تواند خواص منحصر به فردی ایجاد نمایند. این جفت الکترون - حفره تمایل به بازترکیب و پراکندگی انرژی به صورت گرمای فوتون‌ها به دلیل پایین بودن سد کینتیکی باز ترکیب الکترون - حفره دارند. انتقال الکترون به یک لایه جذب شده در نیمه‌هادی‌های فعال شده با نور، حساس‌ترین گام در پروسه‌ی فتوکاتالیستی است. بهبود واکنش‌های انتقال الکترون تابع موقعیت لبه‌های باند ظرفیت و رسانش نیمه‌هادی نسبت به پتانسیل احیای لایه جذب شده است. برای انجام انتقال الکترونی مطلوب، پتانسیل ماده‌ی پذیرنده‌ی الکترون باید پایین‌تر (مثبت‌تر) از باند رسانش نیمه‌هادی باشد، در حالیکه پتانسیل مربوط به دهنده‌ی الکترون، باید بالاتر (منفی‌تر) از باند ظرفیت نیمه‌هادی باشد [۱ و ۲].

<sup>1</sup> Dip Coating

<sup>2</sup> Band gap

<sup>3</sup> Valence Band

<sup>4</sup> Conduction Band

<sup>5</sup> Hole

بحث مهم در مورد بازدهی یک نیمه هادی در بسیاری کاربردها طول عمر<sup>۱</sup> حامل‌های بار است. در نیمه هادی‌های واقعی طول عمر حامل‌ها در حدود  $10^{-5}$  -  $10^{-3}$  ثانیه است. به‌طور نظری اگر عیوب زیادی نداشته باشیم و تمرکز فرآیند‌هایی که طول عمر را کاهش می‌دهند کم باشند، حتی در محدوده‌ی ثانیه هم یک حامل می‌تواند طول عمر داشته باشد ولی در عمل ماده‌ای که بدون عیب<sup>۲</sup> باشد نداریم. طول عمر حامل‌ها فاکتور بسیار مهمی در کنترل کیفیت ادوات نیمه هادی و در عین حال شاخص بسیار مناسبی جهت ارزیابی غلظت عیوب و میزان ناخالصی‌ها تلقی می‌شود.

یکی از نیمه هادی‌هایی که توجه بسیاری را به خود جلب نموده و خواص منحصر به فردی دارد، تیتانیا می‌باشد و امروزه تحقیقات زیادی در رابطه با استفاده از این ماده در تصفیه‌ی آب و هوا و رفع آلاینده‌ها و سلول‌های خورشیدی انجام می‌گیرد و تمام تلاش‌ها به منظور افزایش و بهینه نمودن فعالیت‌های سطحی و واکنش‌های مربوط به الکترون‌ها و حفره‌ها در سطح می‌باشد زیرا این الکترون‌ها و حفره‌ها در انجام و پیشرفت واکنش‌های سطحی دخیل هستند [۳].

اکسید تیتانیوم متعلق به خانواده‌ی اکسیدهای فلزات انتقالی بوده و ۴ پلی‌مرف آن بطور عمده شناسایی شده‌اند. آناتاز<sup>۳</sup> (تتراگونال)، بروکیت<sup>۴</sup> (اورتورومبیک)، روتایل<sup>۵</sup> (تتراگونال) و  $TiO_2(B)$  (مونوکلینیک). در کنار این‌ها ۲ نوع دیگر نیز که در فشارهای بالا و از فاز روتایل به دست می‌آیند نیز وجود دارند. در کل در بین تمام این پلی‌مورف‌ها، سه فاز روتایل، آناتاز و بروکیت که مهم‌تر هستند مورد توجه بوده و برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی، بیشتر روی آناتاز و روتایل بحث می‌شود که فاز آناتاز نسبت به روتایل خاصیت فوتوکاتالیستی بهتر و مناسب‌تری دارد. تیتانیا یک نیمه هادی با باندگپ بزرگ می‌باشد که مقادیر انرژی مربوط به باند گپ سه فاز آناتاز، روتایل و بروکیت به ترتیب  $3/2$ ،  $3/02$  و  $2/96$  الکترون ولت می‌باشد.

نانو تیتانیا می‌تواند به‌صورت پودر یا پوشش در رفع آلاینده‌ها از محیط‌های آبی استفاده نمود. امروزه تحقیقات بر روی پوشش‌های تیتانیایی به دلیل مشکلات مربوط به پودرها از قبیل عدم استفاده‌ی مجدد آنها و همچنین آگلومره شدن آنها مورد توجه می‌باشد [۴].

تا کنون از زیرپایه‌های مختلف مانند فولاد زنگ نزن، شیشه، آلومینیوم خالص، کاشی و سرامیک‌ها به منظور اعمال پوشش نانو تیتانیا برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی استفاده شده است. امروزه از آلومینیوم به عنوان فلزی سبک و شکل‌پذیر در صنایع مختلف استفاده می‌گردد. از آنجایی که آلاینده‌ها بیشتر در محیط‌های آبی هستند بنابراین باید از زیرپایه‌هایی مقاوم به خوردگی استفاده نمود.

واکنش‌های فوتوکاتالیستی، واکنش‌های سطحی هستند و بحث رسیدن الکترون‌ها و حفره‌ها به سطح، به اندازه‌ی تولید و غلظت این حاملین بار اهمیت دارند. بنابراین می‌توان بحث تعیین ضخامت بهینه‌ی پوشش تیتانیایی اعمال شده را مطرح نمود که در این ضخامت بهینه، حاملین بار می‌توانند خود را به سطح رسانده و در واکنش‌های سطحی مشارکت نمایند [۵].

<sup>1</sup> Life time

<sup>2</sup> Defect free

<sup>3</sup> Anatase

<sup>4</sup> Brookite

<sup>5</sup> Rutile

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از فلز آلومینیم با خلوص بالا به عنوان زیر پایه استفاده نمودیم و پوشش تیتانیایی به روش سل ژل- غوطه‌وری در سطح نمونه‌های آلومینیومی ایجاد شد. این پوشش‌ها پس از خشک شدن در شرایط مناسب، تحت عملیات حرارتی در دمای ۴۵۰ درجه‌ی سانتیگراد قرار گرفتند. البته با تکرار عملیات غوطه‌وری، پوشش‌های چند لایه بر روی آلومینیوم ایجاد می‌شود و سپس بهترین پوشش از لحاظ خاصیت فوتوکاتالیستی به عنوان پوشش بهینه انتخاب می‌شود. به منظور حذف تنش‌های ایجاد شده حاصل از فرآیند برش نمونه‌ها، تمامی آنها در کوره قرار داده شده و تا دمای ۵۲۰ درجه‌ی سانتیگراد برده می‌شوند و سپس در کوره، تا دمای محیط سرد می‌شوند. سپس سمباده زده می‌شوند به این صورت که از سمباده با شماره‌ی ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ سمباده زده شده و پس از آن بطور دقیق پولیش داده می‌شوند تا سطحی براق مشاهده شود.

برای تهیه‌ی سل پلیمری تیتانیایی از آلکوکسید تیتانیم، الکل، آب دیونیزه شده و دی اتانول آمین در مسیری خاص و نسبت‌های مولی خاص استفاده می‌شود. دو شیشه‌ی تمیز و به‌طور کامل خشک را برداشته و در شیشه‌ی اول، TTIP و iPrOH و DEA با توجه به نسبت‌های مربوطه با هم مخلوط می‌شوند. سپس این شیشه به مدت ۶۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی بهم می‌خورد. در شیشه‌ی دوم آب و i-PrOH نیز با نسبت‌های معین اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده می‌شوند. سپس محتویات مربوط به ظرف دوم، بصورت قطره قطره به ظرف اول اضافه می‌شوند. پس از این که محتویات ظرف دوم بطور کامل به ظرف اول منتقل شد، ظرف اول به مدت ۱ ساعت بهم زده می‌شود تا یک سل شفاف حاصل شود. در این تحقیق زیرپایه‌های آلومینیومی پس از طی مراحل آماده سازی، با روش غوطه‌وری در داخل سل غوطه‌ور می‌شوند. به این صورت که نمونه‌های آلومینیومی با سرعت ثابت ۳ سانتیمتر بر دقیقه وارد سل می‌شوند و پس از نگهداری به مدت ۳۰ ثانیه در داخل سل، با همان سرعت و به طور ثابت از داخل سل، بیرون کشیده می‌شوند [۶]. برای نمونه‌های چند لایه این روش تکرار می‌گردد. باید توجه داشت که در فرآیند غوطه‌وری، با افزایش سرعت خروج نمونه‌ها از سل، ضخامت پوشش افزایش می‌یابد. بنابراین با اعمال روش غوطه‌وری می‌توان فیلمی از پوشش را به طور یکنواخت بر روی سطح زیرپایه نشانند. این پوشش‌ها را با توجه به تکرار روش غوطه‌وری می‌توان به صورت زیر نام گذاری کرد:

نمادگذاری نمونه‌ها	PL5B5	PL3B3	PL3B1	PL1B1
	خالص	خالص	خالص	خالص
	(پنج لایه- پنج بار پخت)	(سه لایه- سه بار پخت)	(سه لایه- یک بار پخت)	(یک لایه- یک بار پخت)

به منظور ایجاد حفرات نانومتری بر روی فلز آلومینیم و ضخیم‌تر کردن لایه‌ی اکسید آلومینیم موجود بر روی آلومینیم، از حمام ۰/۳ مولار اگزالیک اسید و ولتاژ ۴۰ ولت استفاده می‌شود.

پس از تهیه‌ی پوشش‌ها به منظور بررسی‌های فازی و ریزساختاری و همچنین خواص فوتوکاتالیستی از آزمون‌های کوانتومتری، XRD، SEM/FESEM و UV-VIS استفاده می‌شود.

## ۳- نتایج و بحث

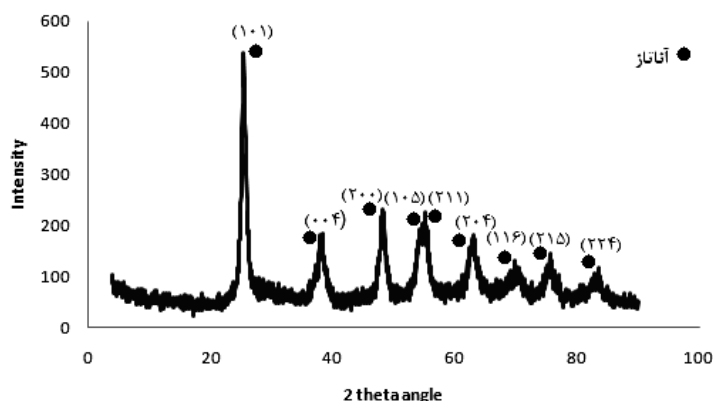
از آنالیز کوانتومتری به منظور بررسی و اطلاع از عناصر موجود در زیرپایه‌ی آلومینیمی استفاده شد. احتمال نفوذ عناصر آلیاژی از زیرلایه به لایه و تاثیر این عناصر بر رفتار فتوکاتالیستی دلیلی بر انجام این تست است و نتایج این آزمون نشان‌دهنده‌ی خلوص بالای آلومینیم حدود ۹۹/۹۹٪ می‌باشد:

Al%	Si%	Fe%	Mg%	Cu%	Cr%
۹۹/۷۴۱	۰/۰۰۲	۰/۱۸۹	۰۰۲۷/	.	.

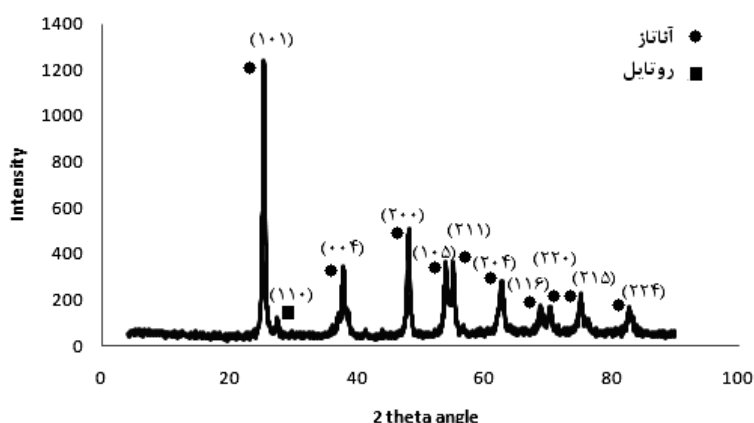
## ۳-۱- بررسی فازی توسط XRD

نتایج مربوط به بررسی‌های فازی در دماهای مختلف ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ آورده شده است. دایره و مربع به ترتیب نشان‌دهنده‌ی فاز آناتاز (کد: ۱۲۷۲-۲۱:ICCD) و روتایل (کد: ۱۲۷۶-۲۱:ICCD) است. طیف حاصل از پودر عملیات حرارتی شده در ۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد در شکل ۱ آمده است و همانطور که مشاهده می‌شود، پیک‌های پهن آناتاز و شدت پایین این پیک‌ها مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی جوانه‌زنی فاز تیتانیا از فاز آمورف است. بنابراین در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، فاز آناتاز را در کنار فاز آمورف داریم، که از پس زمینه‌ی بالای طیف XRD می‌توان به وجود فازهای آمورف پی برد. در طیف حاصل از پودر عملیات حرارتی شده در ۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، مشاهده می‌شود که شدت پیک‌های آناتاز افزایش یافته و استحاله‌ی مربوط به فاز آمورف به فاز آناتاز تکمیل شده است. از طرفی در این دما حضور بسیار ناچیزی از فاز روتایل مشاهده می‌شود که می‌توان گفت در مراحل اولیه‌ی جوانه‌زنی می‌باشد.

با استفاده از رابطه‌ی شرر می‌توان اندازه‌ی کریستالیت‌های پودرها را محاسبه نمود. اندازه‌ی کریستالیت مربوط به دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، ۲۹/۶ نانومتر و دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد ۳۶/۲ نانومتر می‌باشد. همانطور که گفته شد فاز آناتاز نسبت به فاز روتایل خاصیت فتوکاتالیستی بهتری از خود نشان می‌دهد و بنابراین مطلوب است که ۱۰۰٪ فاز آناتاز وجود داشته باشد. با توجه به نتایج پیش‌بینی می‌شود که اگر دمای عملیات حرارتی بین دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد انتخاب شود در نمونه‌ها ۱۰۰٪ فاز آناتاز داریم. این دما ۴۵۰ درجه‌ی سانتیگراد انتخاب شد که به‌عنوان دمای بهینه در عملیات حرارتی نمونه‌های پوشش استفاده شده است.



شکل ۱- طیف XRD مربوط به پودر تیتانیایی عملیات حرارتی شده در ۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد



شکل ۲- طیف XRD مربوط به پودر تیتانیایی عملیات حرارتی شده در ۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد

### ۲-۳- بررسی ریزساختاری نمونه‌های پوشش داده شده

در مورد پوشش یک لایه-یک بار پخت همانطور که در شکل ۳ زیر مشاهده می‌شود، این پوشش دارای ترک‌هایی در سطح می‌باشند و پوشش یکنواختی مشاهده نمی‌شود. علت این امر را می‌توان در ضخامت پوشش و همچنین به اختلاف در ضریب انبساط حرارتی زیرلایه و پوشش نسبت داد. از آنجایی که در تحقیقات ذکر شده است، پوشش یک لایه دارای ضخامتی زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشد و این امر می‌تواند دلیلی بر وجود ترک‌ها در این پوشش باشد.



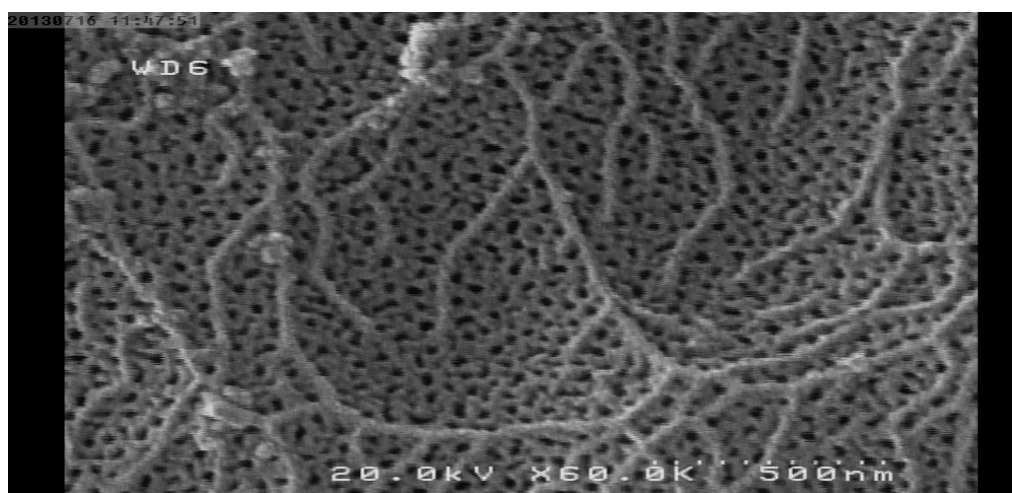
شکل ۳- تصویر میکروسکوپی سطح نمونه یک لایه-یک بار پخت

از طرفی در مورد پوشش سه لایه-سه بار پخت همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود این ترک‌های سطحی از بین رفته‌اند و پوشش یکنواخت‌تری نسبت به یک لایه مشاهده می‌شود و دلیل این امر را می‌توان به تکرار عملیات غوطه‌وری و در نتیجه پر کردن ترک‌ها و پستی و بلندی‌های سطح دانست [۷].



شکل ۴- تصویر میکروسکوپی سطح نمونه سه لایه- سه بار پخت

نمونه‌ی مربوط به آلومینیم آندایز شده توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نیز مورد بررسی قرار گرفتند. و همانطور که مشاهده می‌شود، حفرات زیر ۵۰ نانومتر ایجاد شده و از طرفی به وضوح مشخص است که زبری سطح افزایش یافته است.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپی سطح نمونه‌ی آندایز شده

### ۳-۳- آزمون فتوکاتالیستی

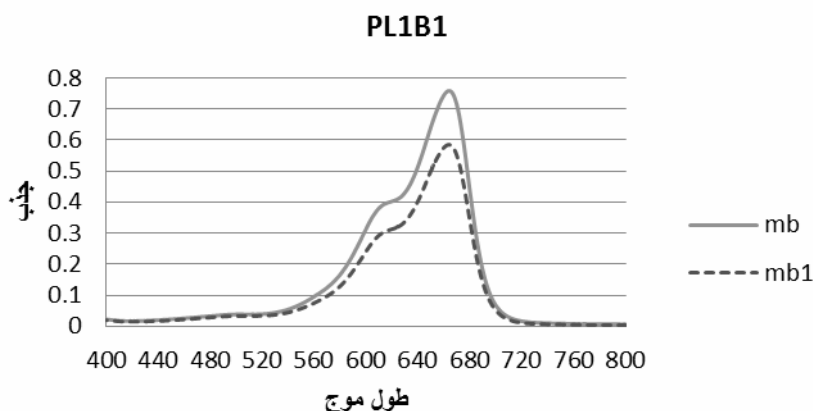
امروزه فتوکاتالیست‌های نیمه هادی به خصوص تیتانیا به منظور رفع و تجزیه‌ی آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفتند که در روش فتوکاتالیستی نسبت به روش‌های معمولی، پتانسیل تبدیل آلاینده‌های آلی را به ترکیباتی بی‌خطر با وزن مولکولی پایین‌تر دارد. تأثیر فتوکاتالیست تیتانیایی در سیستم آبی از طریق سرعت تجزیه‌ی مولکول آلی مانند متیلن‌بلو ارزیابی می‌گردد. زیرا متیلن‌بلو کمترین جذب را از لبه‌ی جذب فاز آاناتاز دارد و ثابت شده است که مولکول متیلن‌بلو مقاوم و پایدار در برابر تابش فرابنفش است. نمونه‌های قرار گرفته در محلول متیلن‌بلو و تابش دیده توسط نور UV و تولید حامل‌های بار، همانطور که گفته شد می‌توانند



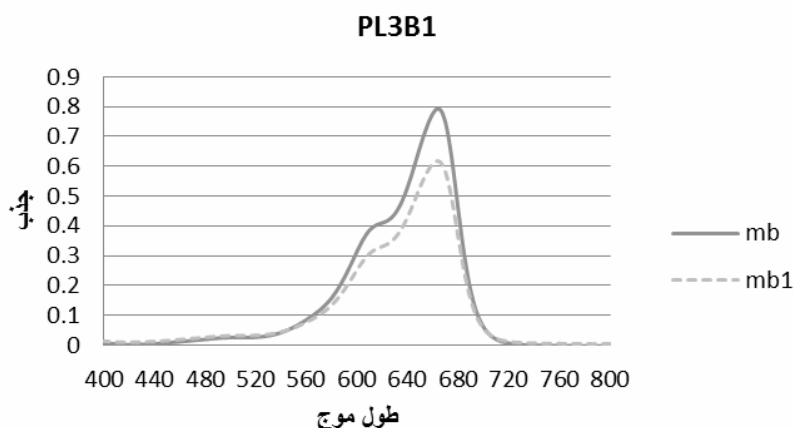
باعث تجزیه‌ی متیلن‌بلو شوند. بنابراین هرچه درصد تجزیه بیشتر باشد، میزان جذب که وابسته به غلظت متیلن‌بلو است نیز کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توانیم میزان جذب را با استفاده از دستگاه UV-VIS برای هر نمونه و پس از مدت زمان تابش معینی تعیین کنیم و به مقایسه‌ی درصد تجزیه‌ی متیلن‌بلو پردازیم و نمونه‌های مختلف را با یکدیگر مقایسه نماییم. در مورد نمونه‌های پوشش مربوط به زیرپایه‌های آلومینیومی خالص می‌توان نمودارهای جذب-طول موج را رسم نمود. با استفاده از فرمول زیر می‌توان درصد تجزیه‌ی فتوکاتالیستی را مشخص نمود. لازم به ذکر است که با توجه به ارتباط مستقیم بین غلظت متیلن‌بلو در محلول رنگی و شدت جذب در هر طول موج، میتوان در این رابطه به‌جای غلظت محلول از شدت جذب متیلن‌بلو در طول موجی که بیشینه‌ی جذب در آن رخ می‌دهد ( $\lambda_{max}$ ) استفاده کرد:

$$100(C_0-C)/C_0 = \text{درصد تجزیه‌ی فتوکاتالیستی}$$

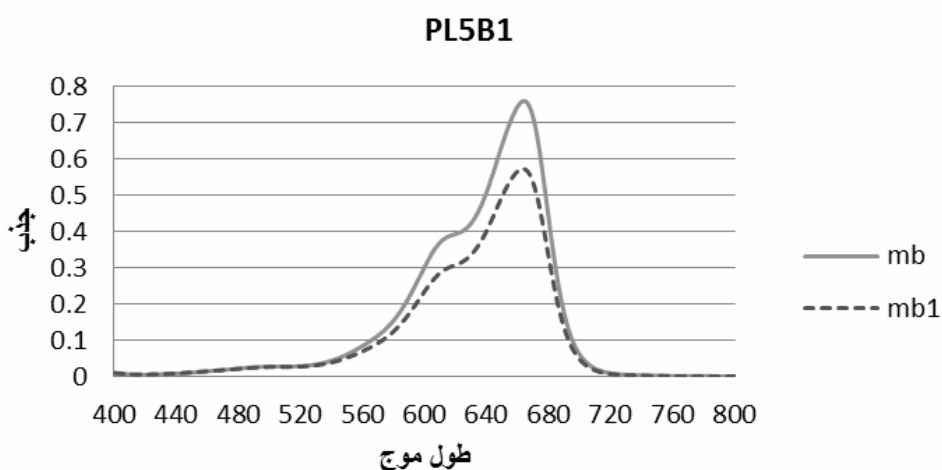
لازم به ذکر است که در این نمودارها، mb طیف جذب محلول ۱۰ میکرومولار متیلن‌بلو بدون تابش و بدون کاتالیست بوده و mb1 طیف جذبی در حضور کاتالیست و پس از ۶۰ دقیقه تابش فرابنفش است.



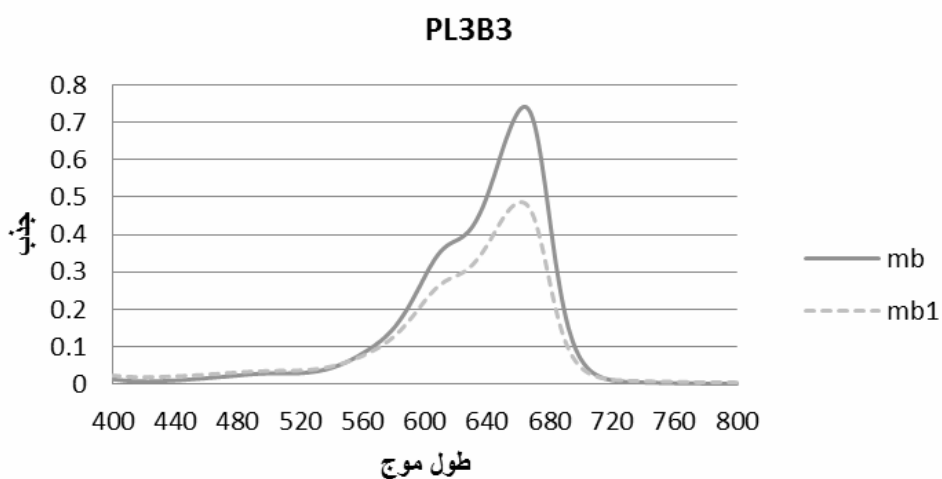
شکل ۶- نمودار جذب- طول موج مربوط به نمونه‌ی PL1B1 تحت تابش فرابنفش پس از ۶۰ دقیقه تابش



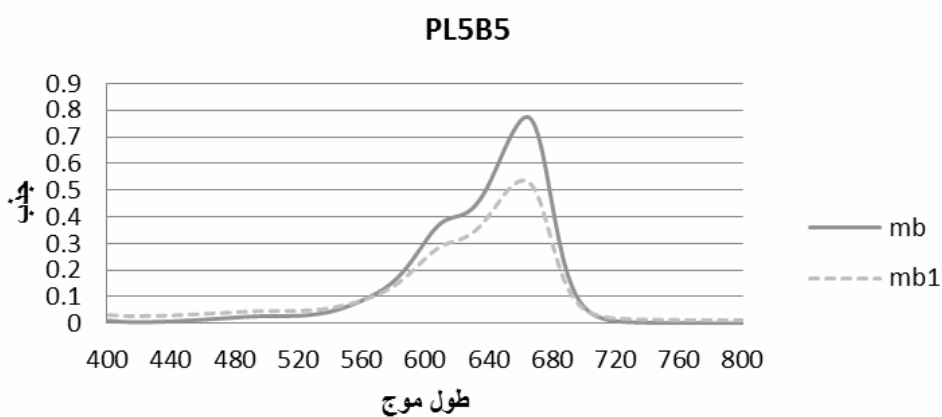
شکل ۷- نمودار جذب- طول موج مربوط به نمونه‌ی PL3B1 تحت تابش فرابنفش پس از ۶۰ دقیقه تابش



شکل ۸- نمودار جذب-طول موج مربوط به نمونه‌ی PL5B1 تحت تابش فرا بنفش پس از ۶۰ دقیقه تابش



شکل ۹- نمودار جذب-طول موج مربوط به نمونه‌ی PL3B3 تحت تابش فرا بنفش پس از ۶۰ دقیقه تابش



شکل ۱۰- نمودار جذب-طول موج مربوط به نمونه‌ی PL5B5 تحت تابش فرا بنفش پس از ۶۰ دقیقه تابش

با محاسبه‌ی درصد تجزیه‌ی مربوط به نمونه‌های پوشش تحت تابش ۶۰ دقیقه، می‌توان درصد‌های زیر را به‌دست آورد.

درصد تجزیه‌ی نمونه‌های پوشش پس از ۶۰ دقیقه تابش

PL1B1	۲۲
PL3B1	۲۳
PL5B1	۲۵
PL3B3	۳۴
PL5B5	۳۱

همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه‌ی پوشش PL3B3 بیشترین درصد تخریب را پس از ۶۰ دقیقه تابش نور فرابنفش دارد. نمونه‌های یک بار پخت همانطور که نشان داده شده است، درصد تخریب کمتری نسبت به نمونه‌های PL3B3 و PL5B5 دارد که این امر را می‌توان به پایین بودن تعداد حاملین بار و تعداد الکترون-حفره‌های تولید شده دانست. زیرا در منابع ذکر شده است که نمونه‌های یک لایه، ضخامتی کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند و از طرفی همانطور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشخص است در مورد نمونه‌ی یک لایه، سطح یکنواخت و همگنی را مشاهده نمی‌کنیم. لازم به ذکر است که آلومینیم موجود در زیر لایه‌ی آلومینیمی طی فرآیند پخت در ۴۵۰ درجه‌ی سانتیگراد می‌تواند به داخل پوشش نفوذ کند و از این طریق مکانی برای باز ترکیب الکترون‌ها و حفرات ایجاد نماید که این امر باعث کاهش خاصیت فتوکاتالیستی می‌گردد. نمونه‌ی PL5B5 درصد تخریب پایین‌تری نسبت به نمونه‌ی PL3B3 دارد که دلیل این امر را میتوان به ضخامت ربط داد به این صورت که اگرچه تعداد حاملین بار در نمونه‌ی پنج لایه نسبت به نمونه‌های دیگر بیشتر است، اما از طرفی به دلیل افزایش ضخامت مربوط به نمونه‌ی پنج لایه، امکان بازترکیب حاملین افزایش می‌یابد و رسیدن حاملین بار به سطح مشکل‌تر می‌گردد و به همین دلیل حمله‌ی این حاملین به مولکول‌های متیلن‌بلوی موجود در سطح ذرات تیتانیا کاهش می‌یابد. باید توجه داشت که واکنش فتوکاتالیستی واکنشی است که در سطح اتفاق می‌افتد و به همین دلیل از یک طرف، تولید حامل‌های بار از طریق تابش فرابنفش و از طرفی دیگر توانایی رسیدن این حامل‌ها به سطح، دو عامل مهم در تعیین میزان درصد تخریب متیلن‌بلو می‌باشد. بنابراین نمونه‌ی آلومینیمی پوشش داده شده‌ی سه لایه-سه بار پخت به عنوان نمونه‌ی بهینه که بیشترین درصد تخریب را دارد در نظر گرفته می‌شود.

در مورد نمونه‌ی مربوط به زیرلایه‌ی آندایز شده و سپس پوشش داده شده دیده شد که درصد تخریب متیلن‌بلو افزایش می‌یابد و به ۳۸ درصد می‌رسد. این افزایش را می‌توان به دو دلیل دانست. یکی افزایش ضخامت لایه‌ی اکسید آلومینیم به دلیل فرآیند آندایزینگ و در حقیقت تغییر جنس زیرلایه از آلومینیم به اکسید آلومینیم و دیگری افزایش سطح ویژه‌ی ذرات پوشش. همانطور که در شکل ۵ دیده می‌شود، زبری سطح آلومینیم پس از اعمال فرآیند آندایزینگ، افزایش می‌یابد و از آنجاییکه ضخامت پوشش تیتانیایی بسیار کم می‌باشد، پس مورفولوژی سطح حفظ می‌گردد و با افزایش سطح ویژه‌ی ذرات، فعالیت فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد.

در تحقیقی [۸] توسط فرآیند سل ژل، سل مربوط به تیتانیا ساخته شد و درصد تخریب متیلن‌بلو در زمان‌های متفاوت بررسی

شد. از آن جایی که در تحقیق گفته شده از پودرهای تیتانیایی استفاده شده بود، بنابراین به راحتی می توان تصور کرد که پودرهای تیتانیایی در مقیاس نانومتری، نسبت به پوشش تیتانیایی، سطح ویژه‌ی بالاتری داشته و درصد تخریب متیلن بلوی آن بیشتر است. در مورد این پودر، پس از ۶۰ دقیقه تابش نور فرابنفش، می توان دید که درصد تخریب متیلن بلو، ۳۶٪ گزارش شده است. اما نکته‌ی جالب در این است که مشاهده می شود میزان تخریب مربوط به زیر لایه‌ی آندایزی، پس از همان مقدار تابش ۶۰ دقیقه، بیشتر از ۳۶٪ می باشد. بنابراین می توان با انجام فرآیند آندایزینگ و سپس پوشش دهی بر روی آن، به درصد تجزیه‌ی مناسبی رسید. بنابراین به وضوح مشخص است که فرآیند آندایزینگ تاثیر بسیار مثبت و مشخصی در راستای افزایش و بهبود رفتار فتوکاتالیستی داشته است.

#### ۴- نتیجه گیری

- دمای کلسیناسیون ۴۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به عنوان دمای کلسیناسیون بهینه به منظور تشکیل فاز آناناز انتخاب شد.
- افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های پوشش با افزایش ضخامت تا یک ضخامت بهینه (سه لایه - سه بار پخت).
- عدم رسیدن برخی حاملین بار به سطح در ضخامت‌های بالا و باز ترکیب این حاملین و وابسته بودن شدید فعالیت فتوکاتالیستی به واکنش‌های سطحی.
- دستیابی به حفرات نانومتری منظم از طریق فرآیند آندایزینگ.
- افزایش درصد تخریب متیلن بلو به ۳۸ درصد در مورد نمونه‌ی آندایز شده و سپس پوشش داده شده.
- حفظ مورفولوژی زیر لایه‌ی آندایز شده، پس از اعمال پوشش نانو تیتانیا.

#### مراجع

- [1] Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1–21.
- [2] S. N. Frank, A. J. Bard, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO<sub>2</sub> powder", *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 303–304.
- [3] O. A. Semenikhin, V. E. Khazarinov, L. Jiang, K. Hashimoto, A. Fujishima, "Suppression of surface recombination on TiO<sub>2</sub> anatase photocatalysts in aqueous solution containing alcohol", *Langmuir* 15 (1999) 3731–3737.
- [4] J. Yu, X. Zhao "Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO<sub>2</sub> thin films" *Materials Research Bulletin* 35, (2000) 1293-1301.
- [5] S. Y. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, S. Ikeda, H. Noguchi, K. Uosaki, B. Ohtani "Evaluation of electron-hole recombination properties of titanium(IV) oxide particles with high photocatalytic activity" *Res. Chem. Intermed.*, Vol. 33, (2007) 285–296.
- [6] Y. Takahashi, Y. Matsuoka "Dip-coating of TiO<sub>2</sub> films using a sol derived from Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>-diethanolamine-H<sub>2</sub>O-i-PrOH system" *J. Mat. Sci.* Vol. 23, (1988) 2259-2266.
- [7] J. Shang, W. Li, Y. Zho "Structure and Photocatalytic characteristics of TiO<sub>2</sub> film coated on Stainless Steel Webnet" *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 202, (2003) 187-195.
- [8] J. Yao, C. Wang "Decolorization of Methylene Blue with TiO<sub>2</sub> Sol via UV Irradiation Photocatalytic Degradation" *Int. J. Photoenergy*, (2010) 1-6.

## تعیین شرایط بهینه سنتز نانوذرات منیزیا-سریا به روش هم رسوبی با استفاده از طراحی تاگوچی

فاطمه غفوری نجف آبادی<sup>۱</sup>، رسول صراف ماموری<sup>۱</sup>، نسترن ریاحی نوری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی مواد- سرامیک، دانشگاه تربیت مدرس، <sup>۲</sup> گروه پژوهشی مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو

rsarrafm@modares.ac.ir

**چکیده:** در این پژوهش، نانو ذرات منیزیا-سریا به روش هم رسوبی و با استفاده از مواد اولیه نیترات منیزیم و نیترات سریم به عنوان منابع تامین منیزیم و سریم و هیدروکسید آمونیوم به عنوان عامل رسوب دهنده سنتز شدند. هدف از این پژوهش، بهینه سازی شرایط سنتز، به منظور تولید نانو ذرات با کوچکترین اندازه ذره است. برای این منظور از طراحی تاگوچی با ماتریس ترکیبی L9 و آنالیز واریانس (ANOVA) جهت تحلیل نتایج استفاده شد. دما، pH و غلظت یون های  $Ce^{3+}$  و  $Mg^{2+}$  به عنوان فاکتورهای موثر انتخاب شدند. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) به منظور تعیین فازهای تشکیل شده، مورفولوژی و اندازه ذرات انجام شد. نتایج پراش اشعه ایکس تشکیل منیزیا و سریا را تایید نمود. شرایط بهینه جهت سنتز نانو ذرات با کوچکترین اندازه ذره، غلظت ۰/۱ مولار، pH ۱۱ و دمای ۵ °C بدست آمد. با سنتز نانو ذرات تحت شرایط بهینه، نانو ذرات منیزیا-سریا با اندازه ی ذرات حدود ۳۰nm حاصل شد.

**کلید واژه:** نانو ذرات، هم رسوبی، منیزیا-سریا، روش طراحی تاگوچی.

### ۱- مقدمه

در سال های اخیر مواد کامپوزیتی در مقیاس نانو به شکل پودر، ایاف و پوشش، به خاطر داشتن خواص منحصر به فرد، کاربردهای زیادی پیدا کرده اند. سریا به علت داشتن خواص اکسایش- کاهش  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  به عنوان یک ترکیب مناسب جهت آزاد کردن اکسیژن در واکنش های احتراق استفاده می شود [۱]. نانو ذرات سریا و منیزیا به علت دارا بودن سطح ویژه و بالا کاربردهای فراوانی، در سینترینگ سرامیک های غیر اکسیدی و استفاده به عنوان کاتالیست دارند. ایجاد ذرات نانو سایز و توانایی احیای بالای این مواد فاکتور اصلی برای ایجاد خواص کاتالیستی است. به علاوه در مقیاس نانو اندازه ی ذرات کاهش یافته و عیوب شبکه از جمله جاهای خالی اکسیژن و مرز دانه ها افزایش می یابد. به علاوه افزایش سطح ویژه باعث افزایش بازده کاتالیستی این مواد می شود [۲]. با سنتز هم زمان نانو ذرات سریا و منیزیا می توان مخلوط دو پودر را با همگنی مناسب در کنار هم داشت و در نتیجه در کاربردهای مورد نظر به نتایج بهتری دست یافت. بنابراین نانو ذرات منیزیا-سریا به عنوان کاتالیست اکسیدی برای سنتز دی متیل کرنات [۳-۵]، کاتالیست برای متیلاسیون انتخابی فنول [۶]، به عنوان کمک کاتالیست در کاتالیست های پایه ی روتنیوم در سنتز آمونیا [۷]، کاتالیست در دهیدروژنه کردن اتیل بنزن [۸]، کاتالیست برای جذب اکسیژن از CO<sub>2</sub> [۹] و کاتالیست و پایه کاتالیست برای واکنش احتراق متان استفاده می شوند. به علاوه نانو ذرات منیزیا-سریا به عنوان ماده ی زمینه ی خشی و با دمای ذوب بالا برای نگهداری زباله های هسته ای [۱۰] استفاده می شوند.

نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که روش سنتز تاثیر مهمی بر روی خواص نانو ذرات از جمله مورفولوژی، اندازه‌ی ذرات و سطح ویژه‌ی پودر دارد. نانو ذرات به روش‌های مختلفی مثل رسوب هم‌زمان [۳]، سل-ژل [۱۱]، احتراق محلول [۱۲]، هیدروترمال [۱۳]، میکرو امولسیون [۱۴]، مکانوشیمیایی [۱۵] و غیره سنتز می‌شوند. Abimanyu و همکاران [۳]، کاتالیست منیزیا-سریا را برای سنتز دی متیل کربنات به روش هم رسوبی مستقیم سنتز کردند. این محققان از کلرید منیزیم آبدار، نیترات سریم آبدار به عنوان مواد اصلی و آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده کردند. Sang و همکاران [۵] نانو ذرات منیزیا-سریا را به روش هم‌رسوبی مستقیم و با استفاده از مایع‌های یونی سنتز کردند. Satoshi و همکاران [۶]، نیز از روش سیترات برای سنتز کاتالیست منیزیا-سریا برای متیلاسیون فنول استفاده کردند. در این روش از نمک‌های نیتراتی سریم و منیزیم و سیتریک اسید به عنوان مواد اولیه استفاده شد. در این روش کاتالیست مناسب با عملکرد بالا و بدون کم شدن اکتیویته، سنتز شد. روش رسوب شیمیایی، مزایای فراوانی مانند قابلیت انتخاب محدوده وسیع مواد اولیه مورد استفاده، تکنیک ساده و ارزان قیمت را دارد که امکان تولید ذرات با اندازه و مورفولوژی کنترل شده را فراهم می‌کند [۱۶، ۴]. روش رسوب شیمیایی به دو صورت، روش رسوب دهی مستقیم<sup>۱</sup> (توسط افزودن محلول رسوب دهنده به محلول نمکی) و روش رسوب‌دهی معکوس<sup>۲</sup> (با افزودن محلول نمکی به محلول رسوب دهنده) انجام می‌شود. تفاوت اصلی بین این دو روش سرعت تغییر pH محلول نمکی نسبت به زمان است. روش رسوب‌دهی معکوس، به علت ایجاد همگنی بالاتر برای سنتز مواد چند کاتیونی مناسب‌تر است [۲]. بنابراین در این تحقیق نانو پودر منیزیا-سریا به روش هم رسوبی معکوس، با استفاده از نمک‌های نیتراتی و آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده سنتز شد. در روش هم‌رسوبی، فاکتورهای متفاوتی بر روی خواص نهایی پودر سنتز شده تاثیر گذار است که بررسی تمامی این فاکتورها و تاثیر متقابل آن‌ها به منظور بهینه کردن شرایط سنتز، امری وقت‌گیر، پرهزینه و دشوار به نظر می‌رسد. بنابراین روش‌های متداول تجربی جهت طراحی آزمایش‌ها و تحلیل نتایج نامناسب خواهد بود. اما روش تاگوچی که ترکیبی از شیوه‌های ریاضی و آماری برای طراحی آزمایش‌ها است، با کاهش تعداد آزمایش‌ها باعث صرفه جویی قابل ملاحظه در وقت و هزینه می‌گردد. هم‌چنین با استفاده از این روش می‌توان شرایطی که کمترین واریانس را داراست به عنوان شرایط بهینه معرفی کرد [۱۷]. از این رو، در این پژوهش از روش تاگوچی برای بهینه‌سازی شرایط سنتز از جمله دما، pH و غلظت محلول کاتیونی جهت کاهش اندازه ذرات منیزیا-سریا سنتز شده به روش هم رسوبی معکوس استفاده شد. به علاوه با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA)، درصد مشارکت هر یک از پارامترها و اندازه ذرات تحت شرایط بهینه بررسی شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق، نیترات سریم آبدار  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  با خلوص ۹۸/۵٪ ساخت شرکت مرک (Merck)، نیترات منیزیم آبدار  $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  با خلوص ۹۹٪ (Merck) به عنوان منابع تامین سریم و منیزیم و هیدروکسید آمونیاک  $(\text{NH}_4\text{OH})$  (Merck) به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شدند. هم‌چنین روش رسوب دهی معکوس، برای سنتز نانو ذرات MgO-

<sup>1</sup> Normal- strike method

<sup>2</sup> Reverse- strike method

$CeO_2$  به کار برده شد. این روش باعث هموژنیتتهی بهتر پودر حاصل در مواد چند کاتیونی می‌شود. ابتدا  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  درون آب دی یونیزه حل شدند. سپس محلول کاتیون‌ها به صورت قطره قطره به محلول آمونیا که به آرامی با هم زن مغناطیسی هم زده می‌شد، اضافه شد. در حین آزمایش با افزودن محلول آمونیای اضافی، pH در مقدار مورد نظر کنترل شد. شرایط واکنش برای نمونه‌ها، شامل غلظت محلول کاتیونی، pH محلول آمونیاک و دمای واکنش براساس طراحی تاگوچی در نظر گرفته شد. پس از اتمام واکنش، پیر سازی به مدت ۱۵ ساعت در دمای اتاق انجام شد. رسوب حاصل فیلتر و جهت خروج ناخالصی‌ها سه بار با آب دی یونیزه شسته و در دمای  $100^\circ C$  به مدت ۲۴ ساعت در آن خشک شد. سپس پودر نهایی که زرد رنگ بود در دمای  $700^\circ C$  کلسینه شد.

جدول ۱- فاکتورها و سطوح مورد بررسی در این پژوهش

پارامترها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
A: غلظت	۰/۳	۰/۲	۰/۱
B: pH	۱۱	۱۰	۹
C: دما	۵	۲۵	۵۰

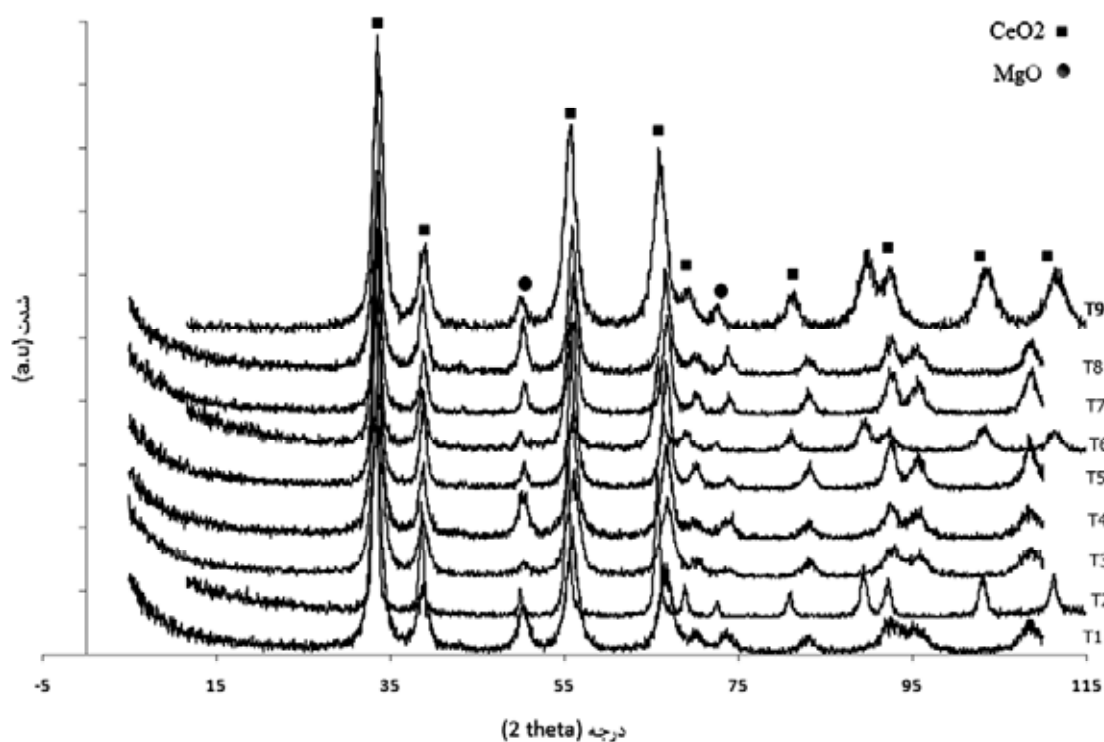
جدول ۲- شرایط سنتز نمونه‌های  $MgO-CeO_2$  مطابق طراحی تاگوچی

نام نمونه	پارامتر غلظت $Mg^{2+}$ و $Ce^{3+}$ (mol/lit)	pH	دما ( $^\circ C$ )
T1	۰/۳	۱۱	۵
T2	۰/۳	۱۰	۲۵
T3	۰/۳	۹	۵۰
T4	۰/۲	۱۱	۲۵
T5	۰/۲	۱۰	۵۰
T6	۰/۲	۹	۵
T7	۰/۱	۱۱	۵۰
T8	۰/۱	۱۰	۵
T9	۰/۱	۹	۲۵

همانطور که از جدول ۱ مشخص است، در این پژوهش سه فاکتور دما، pH و غلظت محلول کاتیونی در سه سطح بررسی شدند. بنابراین برای طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی، از ماتریس متعامد  $L_9$  استفاده شد که در جدول ۲ نشان داده شده است. به علاوه اندازه نهایی ذرات پودر به عنوان پاسخ در آزمایش‌ها بررسی شد. آنالیز فازی، به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips -Xpert بر روی تمام نمونه‌ها انجام شد. به منظور تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات تشکیل شده در تمام نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان FESEM استفاده و میانگین اندازه‌ی ذرات با این روش، تخمین زده شد.

## ۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در نمونه‌های سنتز شده تحت شرایط تاگوچی، از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد. الگوی پراش (XRD) این نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به الگوی پراش مشخص است که در تمام نمونه‌ها اکسید سربیم و منیزیم تشکیل شده‌اند و هیچ فاز ترکیبی از منیزیم و سربیم مشاهده نمی‌شود که با دی‌گرام فاز  $MgO-CeO_2$  مطابقت دارد [۱۸]. همانطور که از الگوهای پراش مشخص است شدت پیک‌های مربوط به منیزیا در مقایسه با پیک‌های سربیا بسیار ضعیف است. این امر احتمالاً به این دلیل است که فاکتور پراش یون‌های  $Ce^{4+}$  در مقایسه با یون‌های  $Mg^{2+}$  بیشتر است در نتیجه شدت پیک‌های سربیا بیشتر است [۱۹].



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های تاگوچی

اندازه ذرات نمونه‌ها با استفاده از تصاویر FESEM تخمین زده شد که در جدول ۳ نوشته شده است. از جدول ۳ مشخص است که کوچکترین اندازه ذره مربوط به نمونه‌ی اول و بزرگترین، مربوط به نمونه‌ی سوم است.

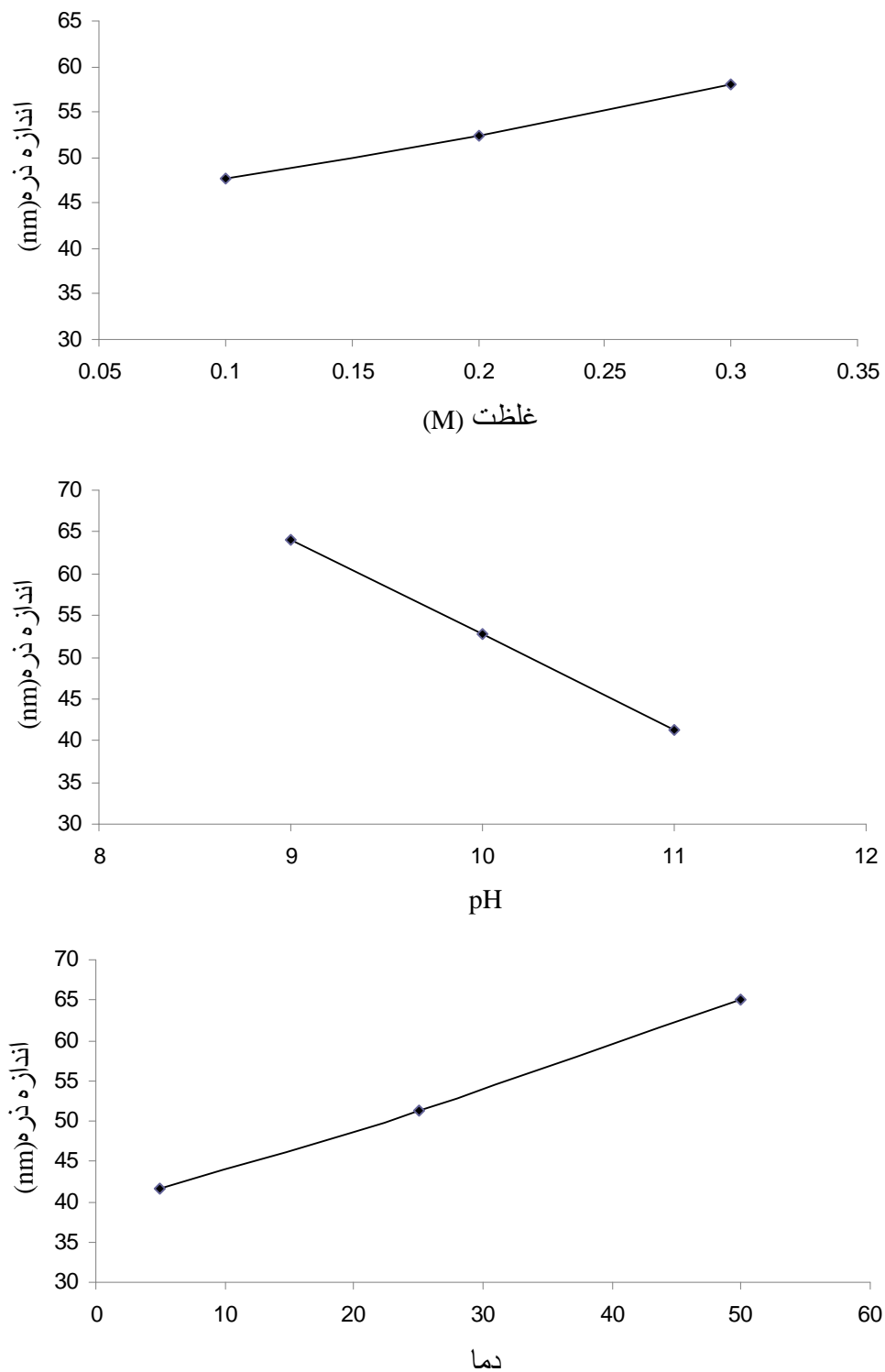
جدول ۳- اندازه‌ی ذرات نمونه‌های سنتز شده تحت شرایط تاگوچی

شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
متوسط اندازه ذره (nm)	۳۵	۵۰	۸۵	۴۵	۶۵	۵۰	۴۵	۴۰	۶۰

اثر اصلی تمامی پارامترها در تمامی سطوح خود محاسبه و نتایج بر روی نمودار ترسیم گردید (شکل ۲). از این نمودارها می‌توان سطوح



بهینه هر پارامتر را تشخیص داد. به علاوه با توجه به این که اندازه ذره کوچکتر مناسبتر است، از نمودارهای شکل ۲ می‌توان شرایط بهینه را مشخص کرد. میزان بهینه، برای غلظت یون‌های سرب و منیزیم برابر ۰/۱ مولار، برای pH ۱۱ و برای دما ۵ °C می‌باشد.



شکل ۲- نمودار اثرات اصلی برای هر یک از پارامترهای واکنش رسوب هم زمان

همانطور که از نمودار شکل ۲-الف مشخص است با افزایش غلظت اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد. در فوق اشباع کم، جوانه‌زنی غیرهمگن اتفاق می‌افتد در این حالت سرعت جوانه‌زنی مستقل از غلظت کاتیون‌ها است. بنابراین غلظت کاتیون‌ها فقط بر روی سرعت رشد تاثیرگذار است. در نتیجه با افزایش غلظت، سرعت رشد و بنابراین متوسط اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد. مطابق با نمودار شکل ۲-ب با افزایش دما متوسط اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد. این پدیده به این علت است که با افزایش دما سرعت رشد افزایش و در نتیجه میانگین اندازه ذرات افزایش می‌یابد. از نمودار شکل ۲-ج نیز مشخص است که با افزایش pH متوسط اندازه‌ی ذرات کاهش می‌یابد. با افزایش pH غلظت یون‌های OH<sup>-</sup> در محلول افزایش می‌یابد. در نتیجه سرعت جوانه‌زنی و بنابراین میانگین اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد [۲].

با استفاده از طراحی تاگوچی، شرایط بهینه و پارامترهایی که تاثیر بیشتری بر روی اندازه ذرات دارند تعیین می‌شود. پس از تعیین پاسخ (اندازه ذره) برای ۹ آزمایش تاگوچی، از آنالیز واریانس (ANOVA) جهت تحلیل نتایج و تعیین درصد تاثیر هر پارامتر استفاده شد. با استفاده از آنالیز واریانس، مجموع نتایج، ضریب تصحیح، مجموع مربعات کل، مجموع مربعات هر پارامتر، درجه‌ی آزادی، واریانس، نسبت واریانس و درصد مشارکت هر پارامتر محاسبه شد که در جدول ۴ نشان داده شده است. با استفاده از این محاسبات مجموع نتایج (T) برابر با ۴۷۴، ضریب تصحیح (C.F) ۲۴۹۶۴ و مجموع مربعات کل (S<sub>T</sub>) ۱۸۶۰ محاسبه شدند. به علاوه مقدار مجموع مربعات خطا (S<sub>e</sub>) ۲۷۸/۳ و واریانس خطا (V<sub>e</sub>) ۱۳۹/۱۵ محاسبه شد. از اطلاعات جدول ۴ مشخص است که موثرترین عامل بر روی سنتز ذرات منیزیا-سریا، pH می‌باشد و دو عامل دما و غلظت محلول کاتیونی تاثیر کمتری بر روی اندازه نهایی ذرات منیزیا-سریا سنتز شده دارند.

جدول ۴- نتایج کلی تحلیل واریانس ANOVA

ستون	پارامترها	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	نسبت واریانس	درصد مشارکت
۱	A: غلظت محلول کاتیونی	۲	۱۵۹/۷	۷۹/۸۵	۰/۵۷	۱۰/۲۹
۲	B: pH محلول	۲	۷۷۲/۹	۳۸۶/۴۵	۲/۷۸	۴۷/۵۵
۳	C: دما واکنش	۲	۶۴۹/۱	۳۲۴/۵۵	۲/۳۳	۴۰/۹

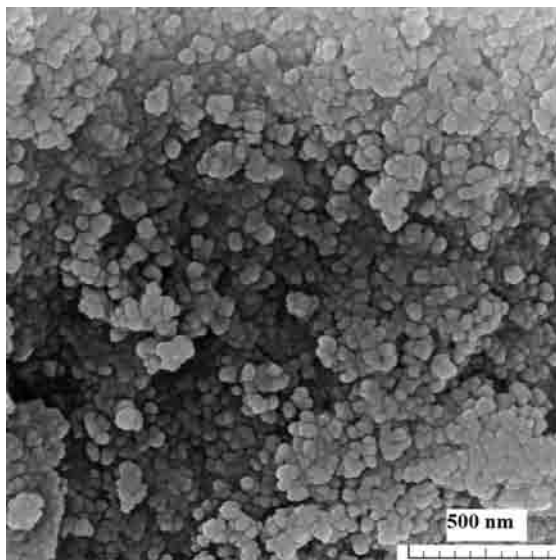
مرحله‌ی نهایی و با اهمیت طراحی تاگوچی پیش بینی پاسخ، در شرایط بهینه و انجام آزمایش تایید کننده برای بررسی برآورد انجام شده است. اگر  $A_i$ ,  $B_j$ ,  $C_k$  و  $D_f$  مقادیر متوسط پاسخ در شرایط بهینه باشند، مقدار پاسخ در شرایط بهینه از رابطه (۱) محاسبه می‌گردد:

$$Y_{opt} = \frac{T}{n} + (A_i - \frac{T}{n}) + (B_j - \frac{T}{n}) + (C_k - \frac{T}{n}) \quad (1)$$

که در آن n تعداد کل آزمایشات و T مجموع کل نتایج است [۲۰]. بر اساس رابطه (۱) پیش‌بینی می‌شود که در حالت بهینه پودر، با اندازه ذرات ۲۵/۴ nm حاصل شود.

جهت بررسی تطابق نتایج پیش‌بینی شده، آزمایش تاییدکننده تحت شرایط بهینه شده انجام شد. شکل ۳ تصویر FESEM نانو پودر منیزیا-سریا سنتز شده به روش هم‌رسوبی معکوس و تحت شرایط بهینه را نشان می‌دهد. مشخص است که اندازه ذرات

پودر حدود ۳۰ nm است که با نتایج حاصل از پیش‌بینی آنالیز واریانس تاگوچی تطابق خوبی دارد. به دلیل این که اندازه ذرات کوچک است و سطح ویژه پودر بالاست، در نتیجه ذرات تمایل به تجمع و آگلومره شدن دارند و هم‌چنین مشخص است که مورفولوژی ذرات سنتز شده، کروی است.



شکل ۳- تصویر FESEM نمونه منیزیا-سریا سنتز شده تحت شرایط بهینه تاگوچی

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانو ذرات منیزیا-سریا برای اولین بار به روش هم رسوبی معکوس، سنتز شده و هم‌چنین با استفاده از طراحی تاگوچی، شرایط بهینه جهت ایجاد کوچکترین اندازه ذره تعیین شد. با توجه به نتایج XRD مشخص شد که با استفاده از روش هم‌رسوبی معکوس و پس از کلسیناسیون در دمای  $700^{\circ}\text{C}$ ، دو فاز اکسید سریم و اکسید منیزیم تشکیل شده است. با استفاده از طراحی تاگوچی شرایط بهینه جهت ایجاد کوچکترین اندازه ذره، دمای  $5^{\circ}\text{C}$ ، pH ۱۱ و غلظت  $0.1\text{ M}$  تعیین شد. هم‌چنین مشخص شد که با افزایش pH، کاهش دما و کاهش غلظت محلول کاتیونی اندازه ذرات منیزیا-سریا سنتز شده به این روش کاهش می‌یابد. pH محلول آمونیاک با مشارکت  $47/55\%$  به عنوان موثرترین عامل در کنترل اندازه ذرات منیزیا-سریا تعیین شد. با توجه به تصاویر FESEM نانو ذرات منیزیا-سریا سنتز شده به روش هم رسوبی معکوس، کروی و به صورت آگلومره می‌باشد. تحت شرایط بهینه، اندازه ذره توسط آنالیز واریانس ۲۵ nm پیش‌بینی شد و آزمون تایید کننده اندازه ذره ۳۰ nm را نشان داد که نشان دهنده کارایی پیش‌بینی با روش تاگوچی است.

#### مراجع

- [1] J. Jasmine Ketzial, A. Samson Nesaraj, "Synthesis of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles by chemical precipitation and the effect of a surfactant on the distribution of particle sizes", Journal of Ceramic Processing Research, 12 No. 1 (2011) 74-79.
- [2] S. A. Hassanzadeh Tabrizi, E. Taheri Nassaj, "Synthesis of high surface area  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  composite nanopowder via inverse co-precipitation method", journal of ceramic international,

- 37 (2011) 1251-1257.
- [3] H. Abimanyu, Ch. Soo Kim, B. Sung Ahn, and Kye Sang Yoo, "Synthesis of dimethyl carbonate by transesterification with various MgO–CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts", *Catalysis Letters*, Vol. 118 (2007) 30-35.
- [4] H. Abimanyu, B. Sung Ahn, Ch. Soo Kim, and K. Sang Yoo, "Preparation and Characterization of MgO–CeO<sub>2</sub> Mixed Oxide Catalysts by Modified Coprecipitation Using Ionic Liquids for Dimethyl Carbonate Synthesis", *Ind. Eng. Chem. Res* 46 (2007), 7936-7941.
- [5] K. Sang Yoo, H. Abimanyu, B. Sung Ahn, H. Kim, "Effects of ionic liquid in the catalyst preparation of MgO–CeO<sub>2</sub> mixed oxide for dimethyl carbonate synthesis via transesterification", *Hydrogen Energy Research Center* (2006), 256-257.
- [6] S. Sato, K. Koizumi, F. Nozaki, "Ortho-selective Methylation of Phenol catalyzed by CeO<sub>2</sub>-MgO prepared by Citrate process", *Journal of catalysis*, 178 (1998) 264–274.
- [7] M. Saito, M. Itoh, J. Iwamoto, L. Cheng Yu, and K. Machida, "Synergistic effect of MgO and CeO<sub>2</sub> as a support for ruthenium catalysts in ammonia synthesis", *Catalysis Letters* Vol. 106 (2006) 107-108.
- [8] V. Nguyen, J. Park, Ch. Shin, "Synthesis, characterization and catalytic performance of binary CeO<sub>2</sub>–MgO oxides in the dehydrogenation of ethylbenzene", *Reac Kinet Mech Cat* 107 (2012) 157–165.
- [9] T. Staudt, Y. Lykhach, N. Tsud, T. Skala, Kevin, C. Prince, J. Libuda, "Electronic Structure of Magnesia\_Ceria Model Catalysts, CO<sub>2</sub> Adsorption, and CO<sub>2</sub> Activation: A Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy Study", *journal of physical chemistry* 115 (2011) 8716–8724.
- [10] N. Bochvar, O. Fabrichnaya, Y. Liberov, "Ce-Mg-O (Cerium-Magnesium-Oxygen)", *Non-Ferrous Metal Ternary Systems* (2007) 230-231.
- [11] A. Kumar, J. Kumar, "synthesis and optical absorption studies of nano size magnesium oxide powder", *J. Chem. Phys.*, 69(2008) 2764-2772.
- [12] T. Aruna, S. Mukasyan, "Combustion synthesis and nanomaterials", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12 (2008) 44–50.
- [13] B. Djuricic, S. Pickering, "Nanostructured cerium oxide: preparation and properties of weakly agglomerated powders", *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1925–1934.
- [14] Y. Minamidate, S. Yin, T. Sato, "Synthesis of monodispersed rodlike and spherical CeO<sub>2</sub> particles by mild solution process", *Materials Science and Engineering*, 1, (2009), 1-7.
- [15] J. Sung Lee, J. Lee, S. Churl Choi, "Synthesis of nano-sized ceria powders by two-emulsion method using sodium hydroxide", *J. Materials Letters*; 59 (2005) 395–398.
- [16] S. Xiaolan, J. Nan, L. Yukun, X. Dayu, Q. Guanzhou, "Synthesis and characterization of Y-doped mesoporous CeO<sub>2</sub> using a chemical precipitation method", *Journal Of Rare Earths*, 25, (2007), 428-433.
- [17] K. Tehrani Matin, D. Bastani, H. Kazemian, "Applying the Taguchi method to develop an optimized synthesis procedure for nanocrystals of T-Type Zeolite", *Chem. Eng. Technol.* 2009, 32, No. 7, 1042–1048.
- [18] R. S. Roth, T. Nagas and L. P. Cook, "Phase Diagrams for Ceramists", Vol. IV American Ceramics Society, 1981, Figure 5418.
- [19] P. K. Subudhi, "Synthesis, characterization and catalytic applications Of CeO<sub>2</sub>-MgO nanocomposite oxide for Knoevenagel Condensation reaction", *Rourkela univcity*, Ph.D thesis, (2011) 48-52.
- [20] P. J. Ross, "Taguchi Techniques for Quality Engineering", McGraw-Hill, New York, 20-40, (1998).

## تولید کامپوزیت در جای $Al/(Al_2O_3+Al_xV_y)$ : بررسی تحولات فازی، ساختار و خواص مکانیکی

محمد آشناگر، علیرضا مشرقی، مهدی کلانتر

دانشگاه یزد

mohamad.ashnagar@yahoo.com

**چکیده:** در این پژوهش تولید کامپوزیت  $Al/(Al_2O_3+Al_xV_y)$  به روش فعال سازی مکانیکی- حرارتی، در سیستم  $Al-V_2O_5$  مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور مخلوط پودرهای  $Al$  و  $V_2O_5$  با دو نسبت وزنی مختلف ( $C_1: Al-22.93wt\%V_2O_5$  و  $C_2: Al-15.78wt\%V_2O_5$ ) تحت آسیاکاری و سپس تراکم قرار گرفتند. نمونه های خام در دماهای  $650^\circ C$ ،  $800^\circ C$  و  $1000^\circ C$  حرارت داده شدند. نتایج آنالیز XRD پس از تفجوشی نمونه ها در دمای  $1000^\circ C$  نشان داد که فازهای  $Al_2V$ ،  $Al_3V$  و  $\alpha-Al_2O_3$  در هر دو نمونه به عنوان تقویت کننده تشکیل شده با این تفاوت که در نمونه  $C_1$ ، فاز  $Al_45V_7$  نیز وجود دارد. استحکام فشاری و کرنش هر دو نمونه کامپوزیتی نسبت به آلومینیوم خالص افزایش قابل توجهی را نشان می دهد که این افزایش را می توان ناشی از وجود ذرات تقویت کننده سرامیکی و بین فلزی  $Al-V$  و همچنین تفجوشی نمونه های کامپوزیتی در حضور فاز مذاب آلومینیوم دانست.

**کلید واژه:** کامپوزیت درجا، تقویت کننده، پراش پرتو ایکس، آنالیز حرارتی، آزمون فشار.

### ۱- مقدمه

کامپوزیت های زمینه فلزی موادی هستند که از تقویت کننده های سرامیکی و یا ترکیبات بین فلزی در یک زمینه انعطاف پذیر از یک فلز یا آلیاژ تشکیل می شوند. در حال حاضر این نوع از کامپوزیت ها به دلیل پتانسیل بالایی که برای کاربردهای پیشرفته ساختاری دارند بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند. آلومینیوم رایج ترین زمینه فلزی برای کامپوزیت های زمینه فلزی است. کامپوزیت های زمینه آلومینیومی از سال ۱۹۲۰ به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته اند و در سال ۱۹۸۰ صنایع حمل و نقل، توسعه و ساخت کامپوزیت های زمینه آلومینیومی با تقویت کننده های غیر پیوسته را آغاز کرد. این نوع از کامپوزیت ها بخاطر خواص مکانیکی ایزوتروپ و هزینه پایین تر تولید بسیار جذاب هستند. یکی از فرایندهای نسبتاً جدید در تولید کامپوزیت ها روش درجا است که ذرات فازهای تقویت کننده توسط واکنش های شیمیایی تشکیل می شوند.

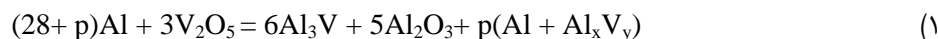
کامپوزیت های درجا در مقایسه با کامپوزیت های غیر درجا مزایای جذابی دارند که عبارتند از: ۱- پایداری ترمودینامیکی تقویت کننده ها که منجر به افت کمتر خواص مکانیکی در دماهای بالا می گردد. ۲- تمیز بودن فصل مشترک زمینه و تقویت کننده ها که سبب بهبود استحکام فصل مشترک می گردد. ۳- ریز بودن و پراکندگی یکنواخت تر ذرات تقویت کننده که منجر به خواص مکانیکی برتر در این نوع کامپوزیت می شود.

علاوه بر این فرایند درجا از لحاظ جنبه‌های اقتصادی یک روش مقرون به صرفه است، بنابراین مزایای قابل توجهی را جهت تولید مواد کامپوزیتی ارائه می‌دهد [۴-۱].

تاکنون تحقیقات اندکی در مورد سیستم واکنشی  $Al-V_2O_5$  صورت گرفته است، بررسی‌های یانگ و همکارش بر روی احیای مکانوشیمیایی  $V_2O_5$  توسط هر یک از عناصر  $Al$ ،  $Mg$  و  $Ti$  در آسیای Spex 8000 مجهز به محفظه فولادی سخت شده و گلوله‌های فولادی به قطر ۹/۵ میلی‌متر و نسبت وزنی گلوله به پودر ۷:۱ نشان داد که فرآیند آسیاکاری بین مخلوط پودری  $Al$  و  $V_2O_5$  بعد از ۴۰۰ ثانیه منجر به واکنش احتراقی می‌گردد. بعد از واکنش احتراق،  $V_2O_5$  به وانادیم فلزی احیا شده و  $\gamma-Al_2O_3$  شکل می‌گیرد [۵]. در تحقیق اشاره شده الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای واکنش یافته ارائه نشده است. بدین منظور جهت تولید کامپوزیت زمینه آلومینیومی تقویت شده با ذرات  $Al_2O_3$  و ترکیبات بین فلزی  $Al-V$  از  $Al$  و  $V_2O_5$  به عنوان مواد اولیه استفاده شد. پس از آسیاکاری مخلوط پودرها با دو نسبت وزنی مختلف، قرص‌های متراکمی از آنها ساخته شد و در دماهای مختلف حرارت داده شدند. بدین ترتیب با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس فازهای تشکیل شده در مراحل مختلف، شناسایی و مورد بحث و تحلیل قرار گرفتند. بنابراین در این تحقیق تاثیر دمای تفجوشی و نسبت وزنی مواد اولیه بر روی خواص مکانیکی و ریزساختار کامپوزیت بدست آمده، بررسی گردید.

## ۲- مواد و روش تحقیق

جهت سنتز کامپوزیت  $Al/(\alpha-Al_2O_3 + Al_xV_y)$  پودرهای  $Al$  (با خلوص ۹۹/۵ درصد، میانگین اندازه ذرات  $45\mu m$ ) و  $V_2O_5$  (با خلوص ۹۹/۲ درصد، میانگین اندازه ذرات  $120\mu m$ ) به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. مقادیر  $Al$  و  $V_2O_5$  با توجه به معادله (۱) و به ازای (۸۰ و ۴۰) در آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای (مدل Pulverisette Fritsch 6) با محفظه و گلوله‌های فولادی، تحت اتمسفر آرگون و به مدت زمانی یک ساعت آسیاکاری گردید. در جدول ۱ ترکیب شیمیایی مخلوط پودری نمونه  $C_1$  و  $C_2$  آمده است. نسبت وزنی گلوله به پودر ۴:۱ و سرعت دورانی ۲۵۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. مخلوط پودری بدست آمده تحت فشاری معادل ۵۰۰ مگاپاسکال متراکم شده و نمونه‌های استوانه‌ای با قطر ۱۰ و ضخامت ۵ میلی‌متر ساخته شد.



جدول ۱- ترکیب شیمیایی مخلوط‌های پودری آسیاکاری شده

نمونه	مقدار p	درصد وزنی Al	درصد وزنی $V_2O_5$
$C_1$	۴۰	۷۷/۰۷	۲۲/۹۳
$C_2$	۸۰	۸۴/۲۲	۱۵/۷۸

جهت بررسی دماهای استحاله، آزمون آنالیز حرارتی با استفاده از دستگاه (BAHR Thermoanalyse مدل STA 504) از دمای محیط تا دمای  $1100^\circ C$ ، تحت اتمسفر آرگون و نرخ گرمایش  $10^\circ C/min$  بر روی قطعه کوچکی از نمونه‌های خام به وزن ۱۰ میلی‌گرم انجام شد. نمونه‌های خام بعد از پرس سرد، در کوره لوله‌ای تحت اتمسفر آرگون و نرخ گرمایش  $10^\circ C/min$  تا

۶۵۰°C و ۸۵۰°C و ۱۰۰۰°C حرارت داده شد (منطبق با شرایط آنالیز حرارتی) و به منظور کامل شدن واکنش‌ها، ۱۰ دقیقه در آن دما نگهداشته شد.

تغییرات فازی نمونه‌ها پس از حرارت دادن تا دماهای مختلف با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل PhilipsPW-3040) مجهز به تولیدکننده پرتوی Cu- $\alpha$  و با ولتاژ شتاب‌دهنده ۴۰kV بررسی شد و همچنین ریزساختار نمونه‌ها نیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل VEGA2 TESCAN) مجهز به آنالیزگر تفکیک انرژی (EDS) مورد بررسی قرار گرفت.

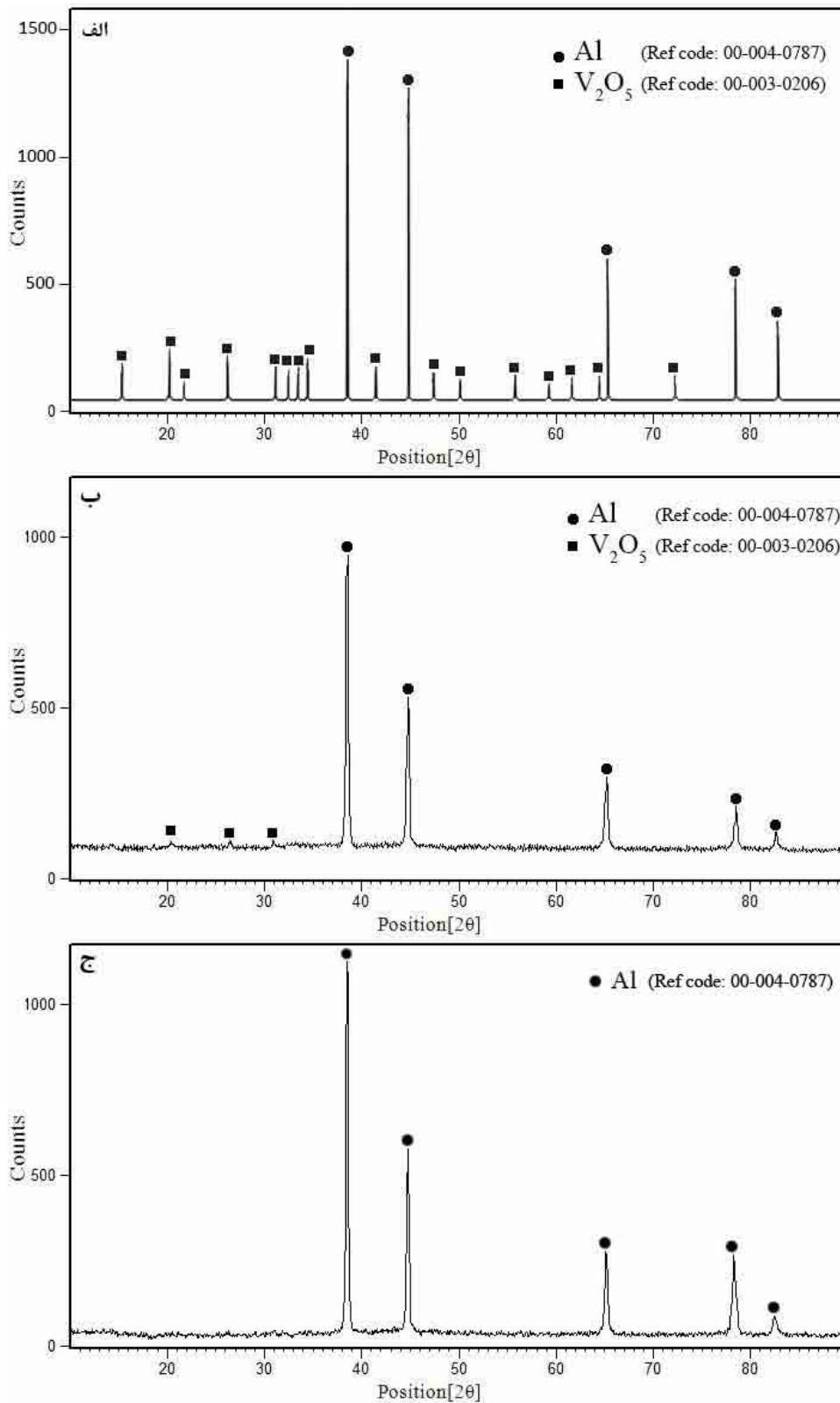
آزمون سختی سنجی با فرورونده ویکرز و نیروی اعمالی ۱۰ کیلوگرم و از میانگین ۶ اندازه‌گیری برای هر نمونه توسط دستگاه ماکرو سختی سنجی تعیین گردید.

آزمون فشار توسط دستگاه آزمون فشار تک محوری (مدل SANTAM-STM-150) بر روی نمونه‌های استوانه‌ای کوتاه با نسبت تقریبی طول به قطر ۲ (طبق استاندارد ASTM E9-89a) و سرعت کرنش  $1/85 \times 10^{-4} S^{-1}$  در محدوده دمایی اتاق انجام شد. به منظور کاهش اصطکاک بین سطوح فک دستگاه و نمونه از روانساز (گریس) استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

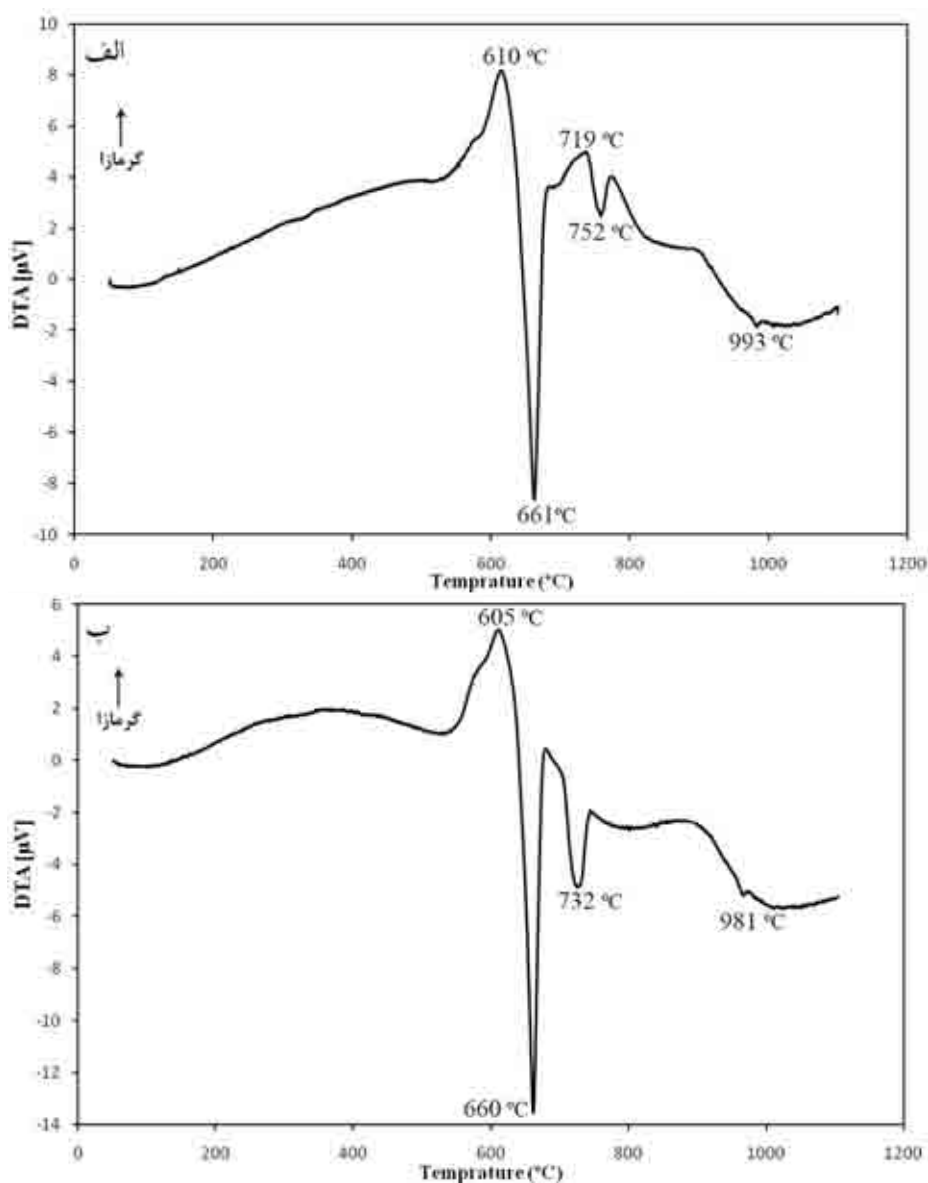
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس از مخلوط پودری  $C_1$  و  $C_2$  قبل و بعد از فرایند آسیاکاری را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌گردد که به دنبال یک ساعت آسیاکاری پراش پرتو ایکس واکنش احتراقی رخ نداده و هیچ ترکیب جدیدی در مورد هر دو نمونه پودری تشکیل نشده است و این با نتایج گزارش شده [۵ و ۶] مبنی بر واکنش سریع بین واکنش‌دهنده‌ها در مدت زمانی کمتر تفاوت دارد که دلیل این تفاوت را می‌توان در پارامترهای آسیاکاری از جمله نوع آسیا، سرعت دورانی، نسبت وزنی گلوله به پودر و درصد نسبی واکنش‌دهنده‌ها و ... جستجو کرد. در این شکل تنها پیک‌های قوی از آلومینیوم به نمایش گذاشته شده و در مورد نمونه  $C_1$  پیک‌های  $V_2O_5$  بسیار ضعیف و در نمونه  $C_2$  کاملاً محو شده‌اند. این موضوع ناشی از آن است که پودرهای  $V_2O_5$  در پودرهای نرم Al به دام افتاده و پودر کامپوزیتی را تشکیل داده‌اند و یا اینکه از حالت کریستالی خارج شده و به شکل آمورف درآمده‌اند [۷]. پهن شدن پیک‌های الگوی پراش پرتو ایکس در هر دو نوع مخلوط پودری بعد از فرایند آسیاکاری نشان‌دهنده کاهش اندازه دانه ذرات Al و  $V_2O_5$  تا حدود کمتر از ۱۰۰ نانومتر است [۸].

در شکل ۲ نتایج آنالیز حرارتی به عمل آمده بر روی نمونه‌های خام  $C_1$  و  $C_2$  نشان داده شده است. منحنی DTA مربوط به نمونه  $C_1$  دارای دو پیک گرمازا (در دماهای ۷۱۹ °C، ۶۱۰ °C) و سه پیک گرماگیر (در دماهای ۹۹۳°C، ۷۵۲°C، ۶۶۱°C) و منحنی DTA مربوط به نمونه  $C_2$  دارای یک پیک گرمازا (در دمای ۶۰۵°C) و سه پیک گرماگیر (در دماهای ۹۸۱°C، ۷۳۲°C، ۶۶۰°C) هستند در هر دو منحنی DTA بلافاصله بعد از وقوع پیک‌های گرمازا پیک‌های گرماگیر قرار گرفته‌اند و همانگونه که مشاهده می‌شود در هر دو منحنی دارای موقعیت‌های تقریباً مشابهی می‌باشند. با توجه به مشخصات فیزیکی مخلوط پودری مورد بررسی، اولین پیک گرماگیر در هر دو مورد مربوط به ذوب آلومینیوم است. در مورد سایر پیک‌ها که هر کدام مربوط به چه رخداد‌های فیزیکی یا شیمیایی هستند، پس از تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس بحث خواهد شد.



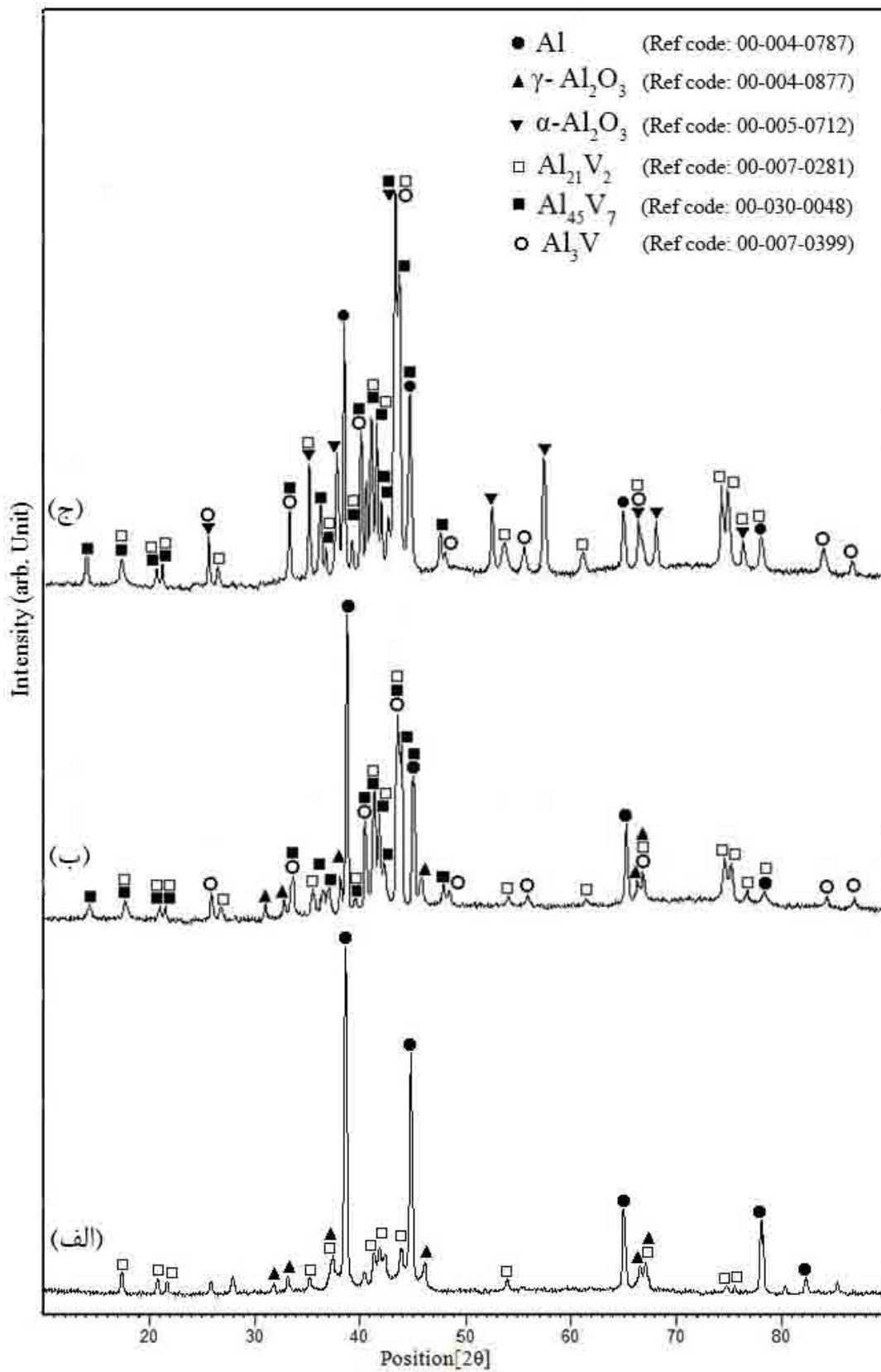
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس از مخلوط پودری نمونه‌های  
 (الف) C<sub>1</sub> قبل از آسیابکاری، (ب) C<sub>1</sub> بعد از آسیابکاری، (ج) C<sub>2</sub> بعد از آسیابکاری



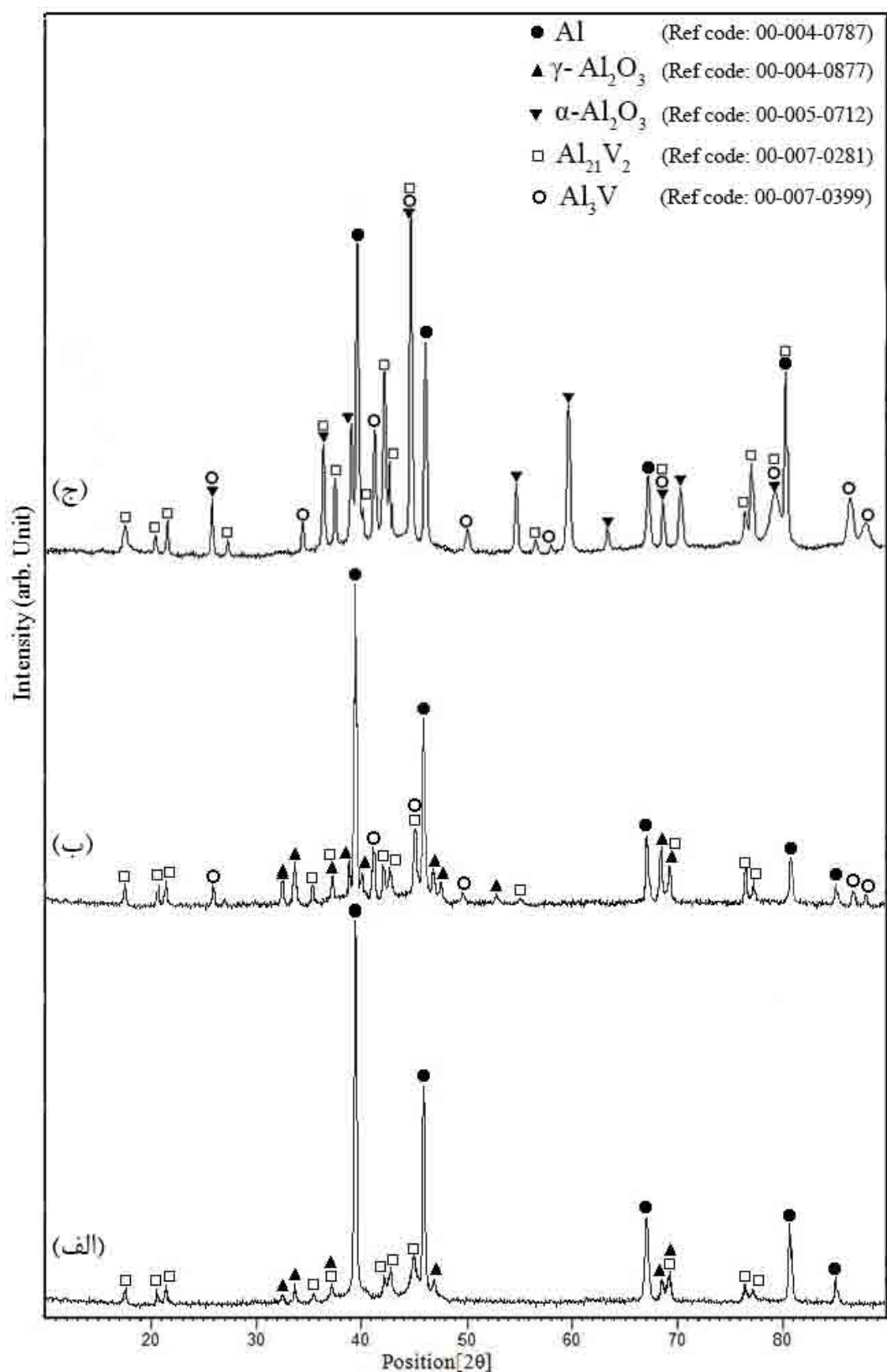


شکل ۲- منحنی آنالیز حرارتی نمونه‌های: الف) C<sub>1</sub>، ب) C<sub>2</sub>

شکل‌های ۳ و ۴ الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های کامپوزیتی C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub> که مورد تفجوشی در دماهای ۶۵۰°C و ۸۰۰°C و ۱۰۰۰°C قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با حرارت‌دهی هر دو نمونه کامپوزیتی C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub> تا دمای ۶۵۰°C، پیک‌های دو فاز  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Al<sub>21</sub>V<sub>2</sub> پدیدار شده‌اند و علت آن احیای اکسید وانادیم توسط آلومینیوم جامد است که طی این واکنش Al جامد فاز V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> را به وانادیم عنصری احیا نموده و وانادیم نوپا با آلومینیوم زمینه واکنش داده و محصول این دو واکنش متوالی فازهای اشاره شده است. بنابراین اولین پیک گرمازای موجود در منحنی DTA هر دو نمونه C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub> مربوط به احیای آلومینوترمیک V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> خواهد بود که پس از آن به دلیل بالا بودن ضریب نفوذ وانادیم در آلومینیوم در نزدیکی دمای ذوب آلومینیوم، اتم‌های وانادیم نوپا در آلومینیوم نفوذ کرده و ترکیب بین‌فلزی Al<sub>21</sub>V<sub>2</sub> را تشکیل می‌دهد[۹]. در الگوی پراش مربوط به این دما برای هر دو نمونه هیچ پیکی مربوط به اکسیدهای وانادیم مشاهده نشد.

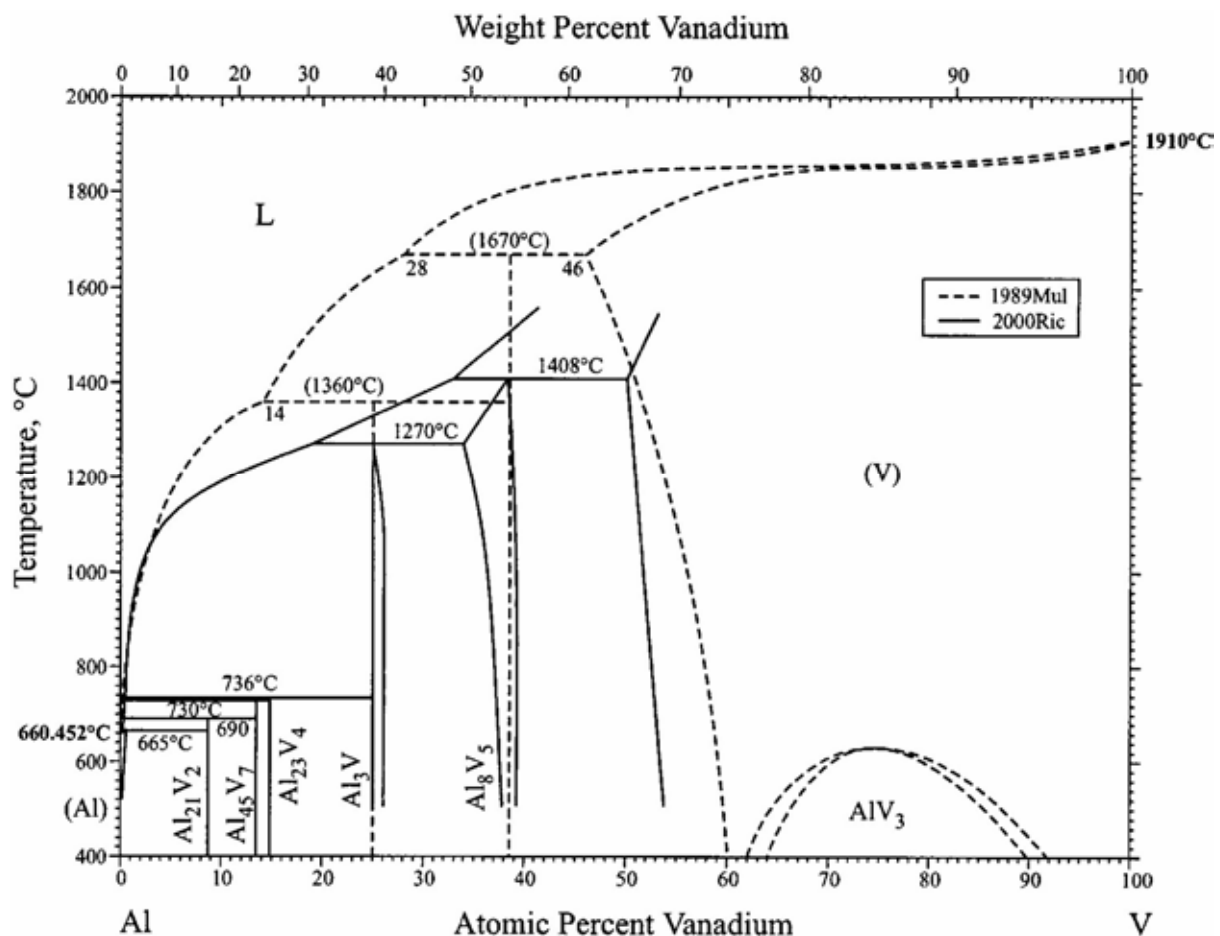


شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کامپوزیتی  $\text{C}_1$  بعد از تفجوشی



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کامپوزیتی  $C_2$  بعد از تفجوشی در دماهای  
 (الف)  $650^\circ C$  (ب)  $800^\circ C$  (ج)  $1000^\circ C$  در دماهای (الف)  $650^\circ C$  (ب)  $800^\circ C$  (ج)  $1000^\circ C$

با تفجوشی نمونه  $C_1$  تا دمای  $800^\circ\text{C}$  علاوه بر پیک‌های  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Al}_{21}\text{V}_2$  پیک‌های جدید  $\text{Al}_3\text{V}$  و  $\text{Al}_{45}\text{V}_7$  پدیدار شده‌اند. با توجه به مشخصات فیزیکی و دیگرام سیستم دوتایی Al-V (شکل ۵) فازهای غنی از آلومینیوم ( $\text{Al}_{21}\text{V}_2$ ،  $\text{Al}_{45}\text{V}_7$  و  $\text{Al}_{23}\text{V}_4$ ) در دیگرام تعادلی این سیستم تا دمای  $736^\circ\text{C}$  پایدار هستند و در بالاتر از این دما با وقوع تحول پری‌تکتیکی به فاز مذاب و  $\text{Al}_3\text{V}$  تبدیل می‌شوند [۱۰ و ۱۱]. بنابراین می‌توان دومین پیک گرمازا در منحنی DTA نمونه  $C_1$  را ناشی از واکنش احیایی اکسیدهای پایین‌تر وانادیم توسط آلومینیوم مذاب و دومین پیک گرماگیر را ناشی از ذوب ترکیبات بین‌فلزی در حین گرم کردن این نمونه به حساب آورد. روشن است که با افزایش دما مقدار بیشتری از اتم‌های وانادیم در فاز آلومینیوم نفوذ کرده و  $\text{Al}_{45}\text{V}_7$  را که نسبت به  $\text{Al}_{21}\text{V}_2$  حاوی وانادیم بیشتری است تشکیل می‌دهد. با اندکی افزایش دما این دو فاز ناپایدار شده و تنها مدت کمی بعد از تشکیل این فازها، در دمای بالاتر شروع به ذوب شدن می‌کنند. فازهای غنی از آلومینیوم ذوب شده با اکسیدهای پایین‌تر وانادیم واکنش داده و فاز  $\text{Al}_3\text{V}$  را تشکیل می‌دهد. بنابراین در حین سرد شدن تعادلی نمونه‌ها دو فاز  $\text{Al}_{45}\text{V}_7$  و  $\text{Al}_{21}\text{V}_2$  طی تحول پری‌تکتیکی مجدداً تشکیل می‌شوند [۹] و در نهایت ساختار نمونه کامپوزیتی تفجوشی شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  متشکل از فازهای اشاره شده در الگوی پراش مربوط به این دماست.

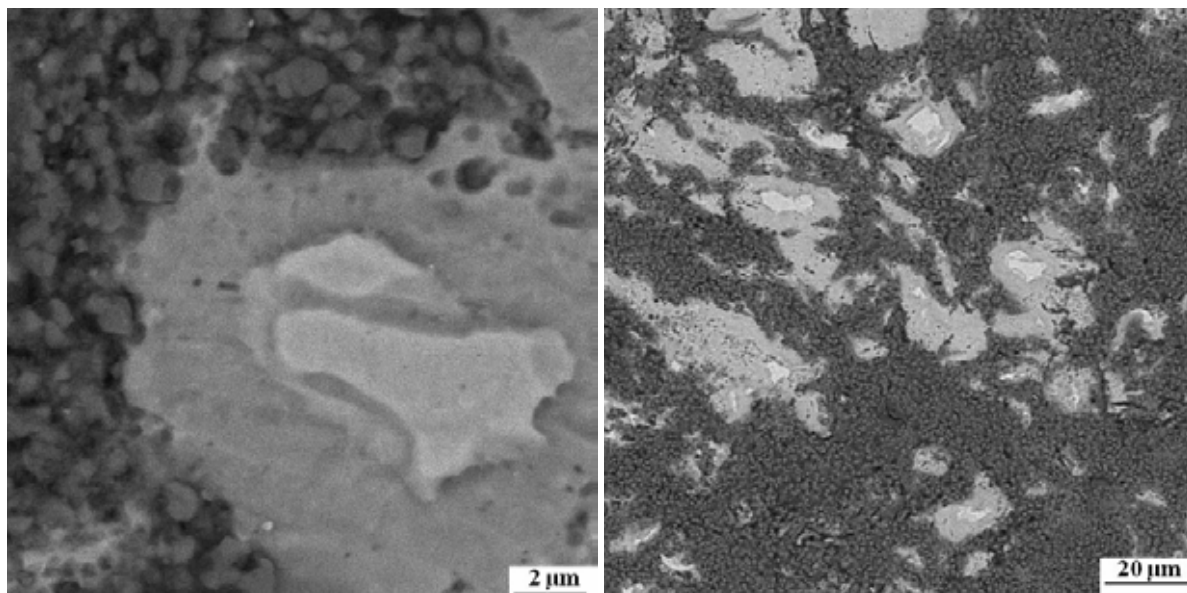


شکل ۵- دیگرام فازی دوتایی Al-V

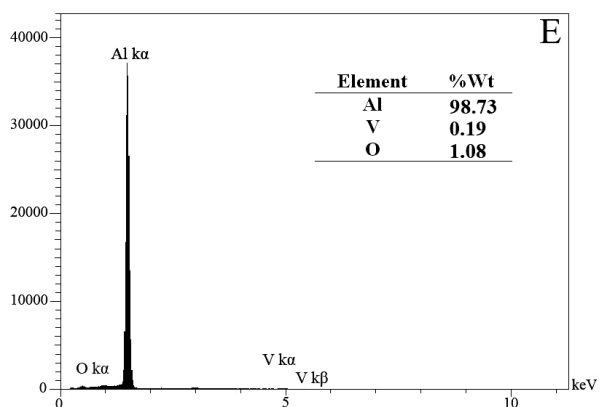
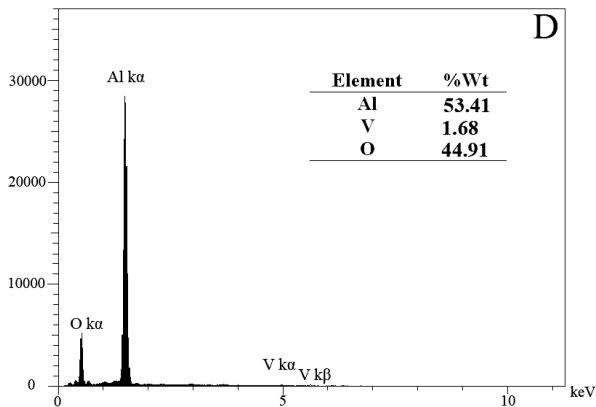
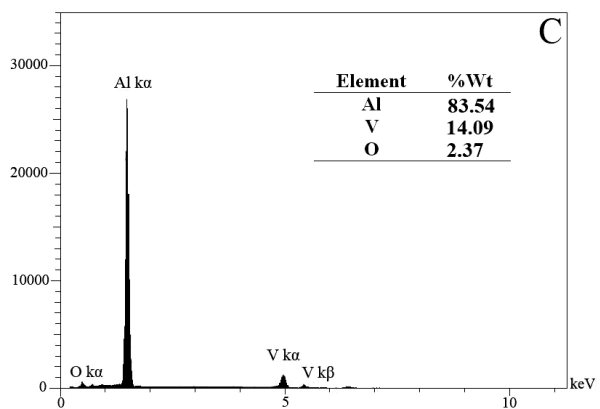
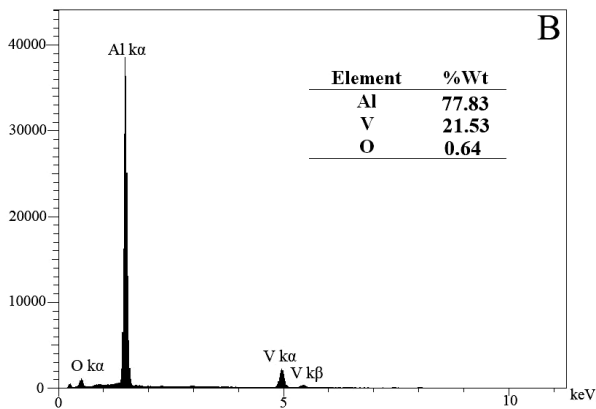
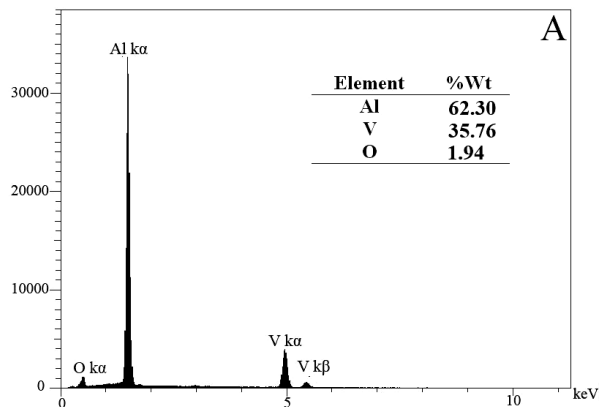
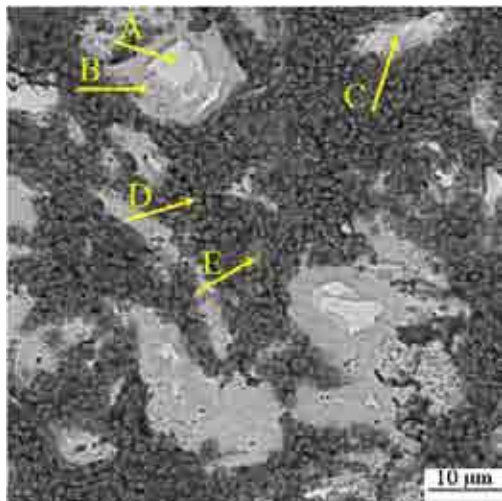
پس از تفجوشی نمونه C<sub>2</sub> در دمای ۸۰۰°C تنها پیک‌های فاز Al<sub>3</sub>V اضافه شده‌اند که مشابه به آنچه در بند قبل به آن اشاره شد، در این نمونه فاز Al<sub>3</sub>V با افزایش دما و بعد از ذوب شدن فاز غنی از آلومینیوم، از واکنش بین Al<sub>21</sub>V<sub>2</sub> و اکسیدهای وانادیم با ظرفیت پایین‌تر تشکیل می‌شود. علاوه بر این شدت نسبی پیک‌های γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Al<sub>21</sub>V<sub>2</sub> نیز بخاطر احیای بیشتر اکسیدهای وانادیم افزایش یافته است.

نتایج الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌های کامپوزیتی C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub> که تحت تفجوشی در دمای ۱۰۰۰°C قرار گرفتند نشان می‌دهد که علاوه بر افزایش شدت نسبی پیک‌های موجود نسبت به دمای پایین‌تر پیک‌های فاز γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> حذف و پیک‌های جدید α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> نمایان شده‌اند. پایدارترین شکل آلوتروپیک از اکسیدهای آلومینیوم بوده که با گرم کردن γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تا نزدیکی دمای ۱۰۰۰°C بوجود می‌آید [۱۲]. افزایش شدت پیک‌های ترکیبات بین فلزی و سرامیکی به موازات افزایش دما بیانگر کامل شدن احیای اکسیدهای وانادیم در مراحل مختلف می‌باشد. حضور پیک گرماگیر ضعیف در منحنی DTA مربوط به هر دو نمونه کامپوزیتی C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub> در دماهای ۹۹۳°C و ۹۸۱°C نیز بیانگر عبور از خط لیکوئیدوس دیاگرام دو تایی Al-V است که تغییر شیب ناگهانی هر دو منحنی نیز مؤید این موضوع می‌باشد [۱۳].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های کامپوزیتی C<sub>1</sub> بعد از تفجوشی در دمای ۱۰۰۰°C در شکل ۶ نمایش داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود جزیره‌هایی با رنگ‌های روشن در زمینه قرار دارند که ذرات تیره رنگ آن‌ها را احاطه کرده‌اند. نتایج آنالیز EDS در شکل ۷ نشان داده شده است که تطابق خوبی با فازهای تشخیص داده شده در الگوی پراش پرتو ایکس دارد. رنگ‌های روشن مربوط به انواع ترکیبات بین فلزی Al-V هستند.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه کامپوزیتی C<sub>1</sub> پس از تفجوشی در دمای ۱۰۰۰°C با بزرگنمایی‌های مختلف



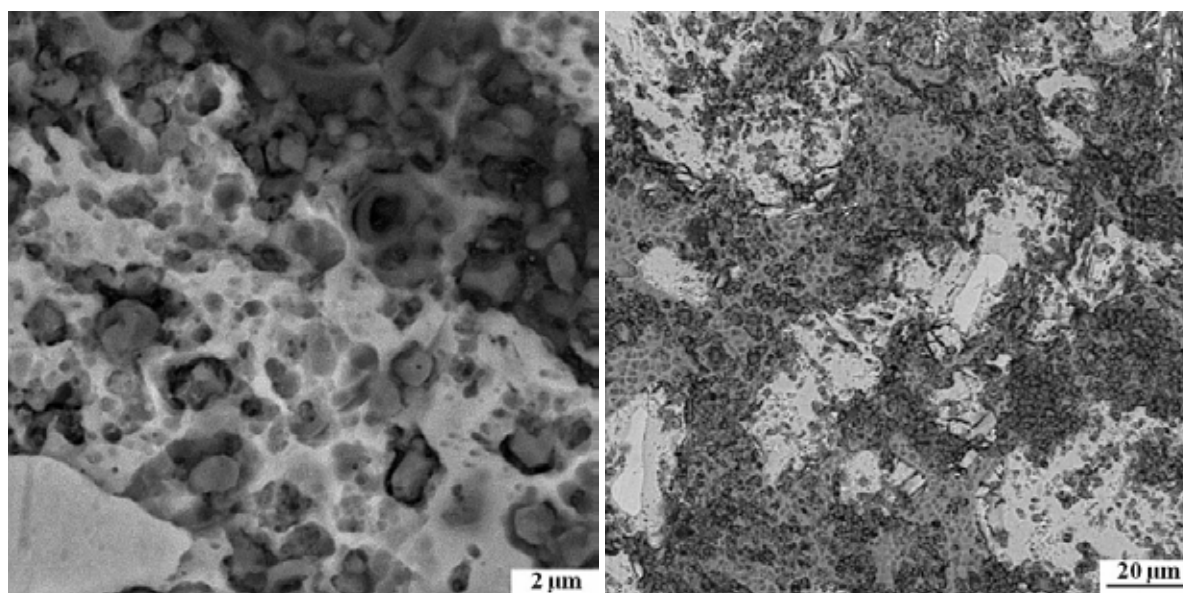
شکل ۷- آنالیز EDS فازهای موجود در نمونه کامپوزیتی  $C_2$  پس از تفجوشی در دمای  $1000^\circ C$

(A:  $Al_3V$ , B:  $Al_{45}V_7$ , C:  $Al_{21}V_2$ , D:  $\alpha-Al_2O_3$ , E: Al)

در نمونه کامپوزیتی  $C_1$  مناطقی که رنگ روشن تری دارند و در مرکز جزیره‌ها قرار گرفته‌اند فاز  $Al_3V$  با ساختار کریستالی تتراگونال هستند (مشخص شده با حرف A) و نواحی با رنگ خاکستری که پیرامون  $Al_3V$  را فراگرفته‌اند طبق نتایج آنالیز EDS ترکیب بین فلزی  $Al_{45}V_7$  تشخیص داده شدند (مشخص شده با حرف B). به علت نزدیک بودن درصد مقدار وانادیم در دو فاز  $Al_{45}V_7$  و  $Al_{21}V_2$  اختلاف درجه آشکاری بین آن‌ها وجود ندارد و با توجه به نتایج آنالیز EDS ناحیه مربوط به این فاز که

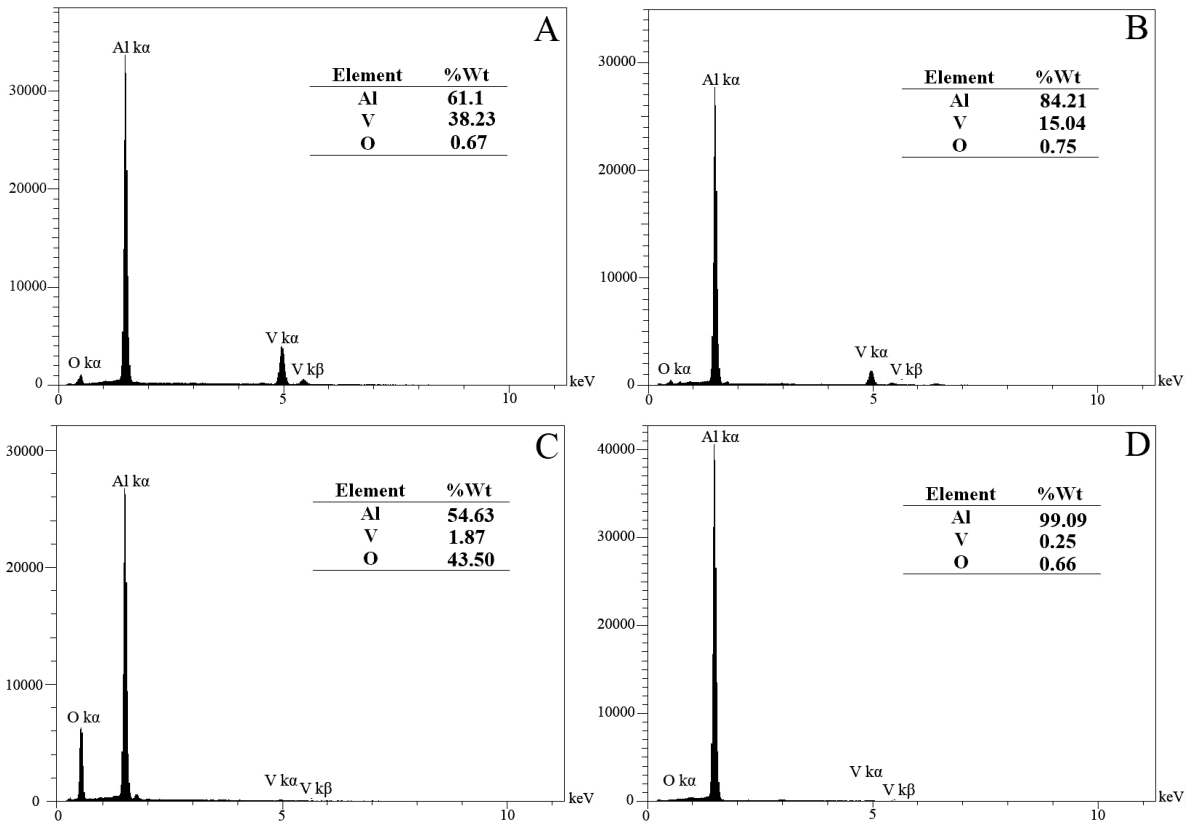
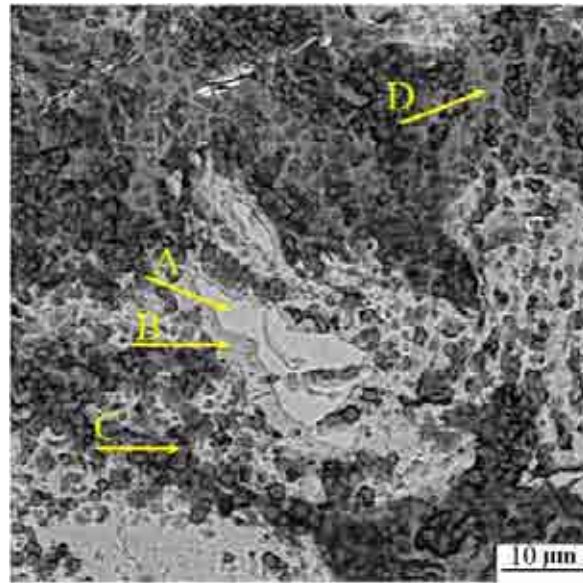
کمترین درصد وانادیم را نیز دارد نشان داده شده است (مشخص شده با حرف C). ذرات تیره رنگ که اندازه آن‌ها نیز کوچکتر از ۲ میکرون است، ذرات  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  هستند که در زمینه آلومینیومی و بعضاً مقادیر کمی در زمینه بین‌فلزی  $\text{Al}_{45}\text{V}_7$  به دام افتاده‌اند. ترکیبات غنی از آلومینیوم در حین گرم کردن و بعد از عبور از نقطه پری‌تکتیکی ذوب شده و با افزایش دما بر سیالیت آن افزوده شده و از طریق کانال‌های موئینه بین ذرات سرامیکی این ذرات را در بر می‌گیرند، بدین ترتیب مقدار کمی از ذرات  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  در زمینه بین‌فلزی حبس می‌شوند.

تصاویر میکروسکوپی نمونه کامپوزیتی  $\text{C}_2$  بعد از تف‌جوشی در دمای  $1000^\circ\text{C}$  در شکل ۸ نمایش داده شده است. بر خلاف تصاویر میکروسکوپی نمونه  $\text{C}_1$  حضور فاز آلومینیومی به خوبی مشهود است. مشابه نمونه  $\text{C}_1$  و طبق نتایج آنالیز EDS، فازی که با رنگ روشن در داخل جزیره‌ها واقع شده  $\text{Al}_3\text{V}$ ، و نواحی که اطراف این فاز را در بر گرفته‌اند مربوط به فاز  $\text{Al}_{21}\text{V}_2$  می‌باشد. ذرات تیره رنگ نیز همان فاز سرامیکی  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  هستند که در زمینه آلومینیومی و بین‌فلزی  $\text{Al}_{21}\text{V}_2$  توزیع شده‌اند.



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه کامپوزیتی  $\text{C}_2$  پس از تف‌جوشی در دمای  $1000^\circ\text{C}$  با بزرگنمایی‌های مختلف

همان‌طور که دیده می‌شود ذرات فاز  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  پراکندگی بیشتری در فاز  $\text{Al}_{21}\text{V}_2$  در نمونه  $\text{C}_2$  نسبت به فاز  $\text{Al}_{45}\text{V}_7$  در نمونه  $\text{C}_1$  دارند، دلیل این امر را می‌توان تفاوت در شبکه کریستالی این دو فاز و خاصیت ترشوندگی بیشتر فاز  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  توسط  $\text{Al}_{21}\text{V}_2$  مذاب دانست. دو فاز  $\text{Al}_{21}\text{V}_2$ ،  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  از لحاظ شبکه کریستالی هر دو دارای ساختار مکعبی هستند بنابراین نسبت به فاز  $\text{Al}_{45}\text{V}_7$  که دارای شبکه کریستالی مونوکلینیک است، خاصیت ترشوندگی بهتری با یکدیگر نشان می‌دهند. مذاب  $\text{Al}_{21}\text{V}_2$  بر اساس خاصیت موئینگی ذرات  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  را فرا گرفته و طی سرد شدن نمونه و انجام تحول پری‌تکتیکی این ذرات سرامیکی به دام می‌افتند. لازم به ذکر است که فاز  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  با حرارت دادن تا دمای  $1000^\circ\text{C}$  به فاز پایدار  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  تبدیل می‌شود [۷].



شکل ۹- آنالیز EDS از فازهای موجود در نمونه کامپوزیتی C<sub>2</sub> پس از تفجوشی در دمای ۱۰۰۰°C  
(A: Al<sub>3</sub>V, B: Al<sub>21</sub>V<sub>2</sub>, C: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, D: Al)

با توجه به تعدد فازهای موجود در هر دو نمونه آنالیز تصویری با استفاده از نرم افزار کلمکس، جهت تعیین کسر فازها صورت گرفت که نتایج آن بدون در نظر گرفتن تخلخلها در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که دیده می شود در نمونه C<sub>2</sub> به دلیل درصد نسبی کمتر اکسید وانادیم مقدار α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> کمتری در نتیجه احیا تشکیل شده است.



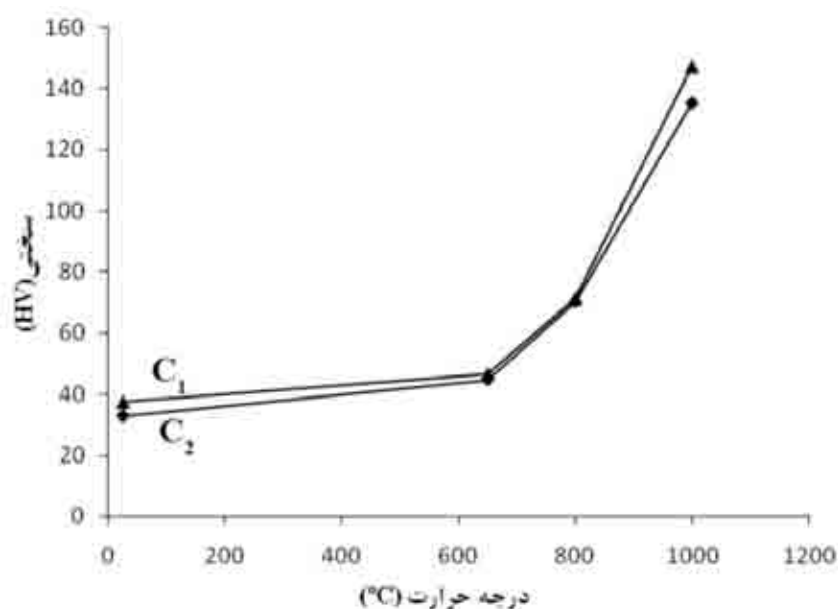
جدول ۲- درصد تقریبی فازهای موجود در نمونه‌های C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub>

درصد فاز	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_{21}\text{V}_2$	$\text{Al}_{45}\text{V}_7$	$\text{Al}_3\text{V}$	Al
نمونه C <sub>1</sub>	۵۹/۷	۴/۲	۲۶/۵	۳/۶	۴/۱
نمونه C <sub>2</sub>	۳۸/۶	۲۸/۷	۰	۲/۸	۲۹/۲

نمودار سختی نمونه‌های کامپوزیتی بر حسب دمای تفجوشی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. طبق انتظار با افزایش دمای تفجوشی میزان سختی نمونه‌ها نیز افزایش می‌یابد. ملاحظه می‌شود که بیشترین تغییرات سختی برای هر دو نمودار در حد فاصل دمایی بین ۸۰۰°C تا ۱۰۰۰°C رخ داده است، دلیل آن را می‌توان احیای بیشتر اکسیدهای وانادیم و افزایش کسر حجمی ترکیبات سرامیکی و بین‌فلزی بخصوص فاز  $\text{Al}_3\text{V}$  دانست. فاز  $\text{Al}_3\text{V}$  بین ترکیبات آلومینیوم-وانادیم دارای خواص مکانیکی مطلوب‌تری می‌باشد. سختی نمونه آلومینیوم خالص تفجوشی شده در دمای ۶۵۰°C نیز ۲۸/۴ ویکرز اندازه‌گیری شد.

جدول ۳- سختی نمونه‌های C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub> بعد از تفجوشی در دماهای مختلف

دمای تفجوشی (°C)	سختی نمونه C <sub>1</sub> (ویکرز)	سختی نمونه C <sub>2</sub> (ویکرز)
نمونه خام (دمای محیط)	۳۷/۳	۳۲/۸
۶۵۰	۴۶/۵	۴۴/۷
۸۰۰	۷۱/۲	۷۰/۲
۱۰۰۰	۱۴۷/۱	۱۳۵/۴



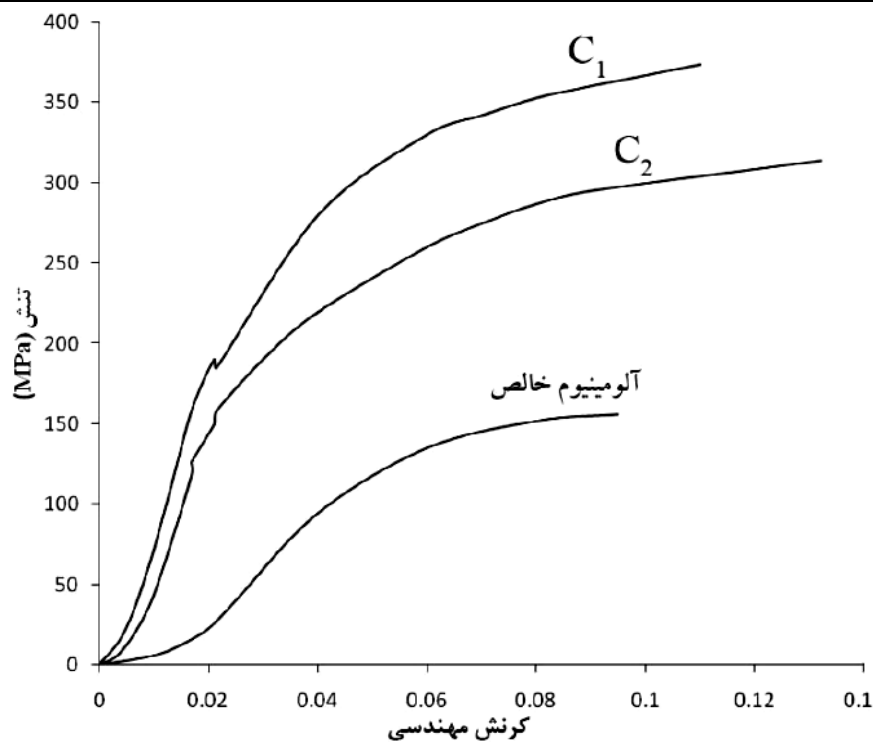
شکل ۱۰- نمودار سختی نمونه‌های C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub> بر حسب دمای تفجوشی

شکل ۱۱ منحنی تنش- کرنش فشاری مهندسی در دمای محیط برای نمونه‌های کامپوزیتی C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub> پس از تفجوشی در دمای ۱۰۰۰°C و نمونه آلومینیومی خالص تفجوشی شده در دمای ۶۵۰°C به مدت زمان ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. همان‌طور

که مشاهده می‌شود نمونه کامپوزیتی  $C_2$  میزان استحکام فشاری کمتر و کرنش بیشتری نسبت به نمونه  $C_1$  از خود نشان می‌دهد. در کامپوزیت‌ها تنش اعمالی بین فاز زمینه و تقویت‌کننده تفکیک می‌شود و سهم زیادی از آن بوسیله ذرات تقویت‌کننده تحمل می‌شود [۱۴]. بنابراین با توجه به اینکه کسر حجمی ذرات سرامیکی و بین‌فلزی در نمونه  $C_2$  از نمونه  $C_1$  کمتر است طبیعتاً مقدار استحکام کمتر و انعطاف بیشتری خواهد داشت. مشاهده می‌شود که استحکام و انعطاف‌پذیری نمونه‌های کامپوزیتی نسبت به آلومینیوم خالص مقدار قابل ملاحظه‌ای بیشتر است. دلیل این اختلاف را علاوه بر تاثیر تقویت‌کننده‌ها می‌توان ناشی از تفجوشی در حضور فاز مذاب در نمونه‌های کامپوزیتی دانست.

جدول ۴- میزان استحکام و کرنش فشاری نمونه‌های کامپوزیتی تفجوشی شده در دمای  $1000^\circ\text{C}$  و آلومینیوم خالص تفجوشی شده در دمای  $650^\circ\text{C}$

نمونه	دمای تفجوشی ( $^\circ\text{C}$ )	استحکام فشاری (MPa)	کرنش مهندسی (%)
نمونه $C_1$	۱۰۰۰	۳۷۴	۱۱/۱
نمونه $C_2$	۱۰۰۰	۳۱۴	۱۳/۲
آلومینیوم خالص	۶۵۰	۱۵۶	۹/۵



شکل ۱۱- منحنی تنش- کرنش مهندسی در دمای محیط برای نمونه‌های کامپوزیتی  $C_1$  و  $C_2$  پس از تفجوشی در دمای  $1000^\circ\text{C}$  و نمونه آلومینیومی خالص تفجوشی شده در دمای  $650^\circ\text{C}$

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش کامپوزیت  $\text{Al}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_x\text{V}_y)$  از طریق فرایند تفجوشی واکنشی  $\text{Al}$  و  $\text{V}_2\text{O}_5$  با موفقیت انجام شد. تعدادی

از نتایج حاصل از آزمون‌های SEM، XRD، DTA و همچنین سختی‌سنجی و فشار بر روی کامپوزیت تولید شده در زیر آمده است:

- (۱) در مورد نمونه کامپوزیتی  $C_1$  ( $Al-22.93wt\% V_2O_5$ ) دو پیک گرمازا در منحنی DTA مشاهده شد. پیک گرمازای اول مربوط به احیای  $V_2O_5$  توسط آلومینیوم جامد و تشکیل فاز  $\gamma-Al_2O_3$ ، پیک گرمازای دوم مربوط به احیای سایر اکسیدهای وانادیم توسط آلومینیوم مذاب و تشکیل  $\gamma-Al_2O_3$  و  $Al_{45}V_7$  تشخیص داده شد. فازهای موجود پس از تفجوشی این نمونه در دمای  $1000^\circ C$  عبارتند از:  $Al_{21}V_2$ ،  $Al_{45}V_7$ ،  $Al_3V$ ،  $\alpha-Al_2O_3$  و مقدار کمی آلومینیوم در زمینه
- (۲) در مورد نمونه کامپوزیتی  $C_2$  ( $Al-15.78wt\% V_2O_5$ ) یک پیک گرمازا در منحنی DTA مشاهده شد. این پیک ناشی از تشکیل  $\gamma-Al_2O_3$  در اثر احیای  $V_2O_5$  توسط آلومینیوم جامد تشخیص داده شد. البته با افزایش دما در اثر کامل شدن واکنش احیا در حضور فاز مذاب، کسر حجمی تقویت‌کننده‌های اکسید آلومینیوم و بین فلزی Al-V نیز افزایش می‌یابد. فازهای موجود پس از تفجوشی این نمونه در دمای  $1000^\circ C$  عبارتند از:  $Al_{21}V_2$ ،  $Al_3V$ ،  $\alpha-Al_2O_3$  و آلومینیوم در زمینه
- (۳) سختی نمونه کامپوزیتی  $C_1$  نسبت به  $C_2$  در دماهای مختلف تفجوشی بیشتر بوده اما میزان اختلاف زیادی وجود ندارد که دلیل آن را می‌توان ناشی از تخلخل بیشتر نمونه  $C_1$  در اثر کمتر بودن مقدار آلومینیوم زمینه و در نتیجه کمتر شدن میزان نفوذ مذاب این فاز به درون تخلخل‌ها در حین تفجوشی نمونه دانست.
- (۴) میزان استحکام و کرنش فشاری هر دو نمونه  $C_1$  و  $C_2$  نسبت به آلومینیوم خالص افزایش قابل توجهی را نشان می‌دهد. دلیل این امر را می‌توان ناشی از حضور ذرات تقویت‌کننده سرامیکی و بین فلزی Al-V و همچنین تفجوشی نمونه‌های کامپوزیتی با وجود فاز مذاب آلومینیوم دانست.

## مراجع

- [1] B. S. B. Reddy, Karabi Das, Siddhartha Das, "A review on the synthesis of in situ aluminum based composites by thermal, mechanical and mechanical-thermal activation of chemical reactions", J Mater Sci, Vol. 42, pp 9366-9378, (2007).
- [2] k. Chawla, "Composite Materials Science and Engineering", 4th Edition, Dep of Materials and Metallurgical Engineering, New Mexico Socorro, pp.4-24, (1989).
- [3] G. B. Schaffe, B. J. Hall, "The Influence of the Atmosphere on the Sintering of Aluminum", Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 33, pp 3279-3284, (2002).
- [4] C. Zhong-Chun, T. Takenobu, I. Keisuke, "Microstructural evolution of reactive-sintered aluminum matrix composites", Composites Science and Technology, Vol. 68, pp. 2245-2253, (2008).
- [5] H. Yang, P. G. McCormic, "Mechanochemical Reduction Of  $V_2O_5$ ", journal of solid state chemistry, Vol. 110, pp. 136-141, (1994).
- [6] Yazdian, N., Karimzadeh, F., Enayati, M. H., "In situ fabrication of  $Al_3V/Al_2O_3$  nanocomposite through mechanochemical synthesis and evaluation of its mechanism", Advanced Powder Technology, Vol. 24, pp. 106-112, (2013).
- [7] K. Woo, J. Kim, E. Kwon, M. Moon, H. Lee, T. Sato, Z. Liu, "Fabrication of Al Matrix Composite Reinforced with Submicrometer-Sized  $Al_2O_3$  Particles Formed by Combustion Reaction between HEMM Al and  $V_2O_5$  Composite Particles during Sintering", Met. Mater. Int., Vol. 16, No. 2, pp. 213-218, (2010).
- [8] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science, pp 68, 2001.

- [9] D. L. Zhang, G. Adam, and A. G. Langdon, "Phase and microstructural evolution during heating of mechanically milled Al/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composite powders", *Materials Science and Technology*, Vol. 18, pp 901-907, (2002).
- [10] B. Huber, "Phase Diagram Investigations in the Ternary Systems Al-Co-Si and Al-Si-V ", Ph.D. Thesis, Vienna university, Germany, pp. 26-27,(2010).
- [11] H. Okamoto, "Al-V (Aluminum-Vanadium)", *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 22, pp 86, (2001).
- [12] T. T. Ai, "microstructure and mechanical properties of in situ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiAl composites by exothermic dispersion method", *Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)*, Vol. 21, pp.437-443, (2008).
- [13] T. Hatakeyama, Zhenhai Liu, "Handbook of Thermal Analysis", John Wiley & Sons Ltd, (1998).
- [14] Z. RazaviHesabi, H. R. Hafizpour and A. Simchi, "An investigation on the compressibility of aluminum/nano-alumina composite powder prepared by blending and mechanical milling", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 454, pp 89-98, (2007).

## راهنمای تهیه مقاله

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

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

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

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

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

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

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

(شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

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

۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

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

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

مثال:

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

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

- مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

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

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

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

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

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

## **Fabrication of an Al/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>x</sub>V<sub>y</sub>) In-Situ Composite: Investigation of Phase Evolution, Microstructural and Mechanical Properties**

**Mohamad Ashnagar, Ali reza Mashreghi, Mahdi Kalatar**

**Yazd university**

mohamad.ashnagar@yahoo.com

**Abstract:** In this Research fabrication of an Al/ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>x</sub>V<sub>y</sub>) in-situ composite via mechanical-thermal activations in an Al-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system has been investigated. For this Purpose the mixed powders of Al and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with different weight ratios (C<sub>1</sub>: Al-22.93wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and C<sub>2</sub>: Al-15.78wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ball milled and then compressed. Raw samples at temperatures 650 °C, 850 °C and 1000 °C were heated. XRD analysis of the samples sintered at temperature 1000 °C showed that the phases Al<sub>21</sub>V<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>V and α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed in both samples there informent the difference that the samples C<sub>1</sub>, also there is phase Al<sub>45</sub>V<sub>7</sub> compressive strength and strain of both composite samples Proportion with pure aluminum show a significant increase that knew due Presence of ceramic and Al-V intermetallic reinforcement particles and also were sintering of sample in presence of molten aluminum.

**Keywords:** In situ composite, Reinforcement, X-ray diffraction, Thermal analysis, Pressure test.

## **Parameters controlling by Taguchi experimental design for synthesis of MgO-CeO<sub>2</sub> nano powder**

**Fateme Ghafari-najafabadi<sup>1</sup>, Rasul Sarraf-Mamoory<sup>1</sup>, Nastaran Riahi-Noori<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Materials Engineering Department, Tarbiat Modares University

<sup>2</sup>Niroo Research Institute, Non Metallic Group

rsarrafm@modares.ac.ir

**Abstract:** In this study, CeO<sub>2</sub>-MgO nanopowder was synthesized via co-precipitation method using cerium (III) nitrate hexahydrate and magnesium nitrate hexahydrate as precursors, and aqueous ammonia solution as a precipitating agent. The Taguchi experimental design has been used to optimize the critical parameters to achieve a smaller particle size of CeO<sub>2</sub>-MgO nanopowder. The studied parameters were pH, temperature, and concentration of soluble elements. The prepared samples were characterized by X-ray Diffraction (XRD), and Scanning electron microscopy (SEM). X-ray diffraction revealed that MgO and CeO<sub>2</sub> phases were formed. The determined optimum operating conditions were a pH value of 11, temperature of 5 °C and concentration of 0.1 M. Under these optimal conditions, average particle size of 30 nm has been obtained.

**Keywords:** Nanoparticle, Co-precipitation, Magnesia-ceria, Taguchi method.

## **Investigation of photocatalytic behavior of nano TiO<sub>2</sub> coated on high purity aluminum substrate**

**Hafez Hemmati, Hosein Sarpoulaki, Mansour Soltanieh**

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

hsarpoolaky@iust.ac.ir

**Abstract:** Nowadays use of semiconductors in particular titania in photocatalytic activities has been a lot of interest. Among many candidates for photocatalysis, TiO<sub>2</sub> is almost the only material suitable for industrial uses. Conventional powder catalysts suffer from disadvantages in stirring during the reaction and in separation after the reaction. Preparation of the coatings make it possible to overcome these disadvantages. In this study, nano-titania coatings was prepared by sol gel-dip coating onto the high purity aluminum surface and degradation of methylene blue as a dye pollutant, was investigated in the presence of TiO<sub>2</sub> thin films. The anodizing process is used to create nanometer pores and increase surface roughness and for these reasons, the degradation of methylene blue increase significantly In this research, The structure and composition of the coatings were characterized by means of X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and UV-Visible Spectrophotometry (UV-Vis).

**Keywords:** Nanotitania, Sol-Gel, Dip-Coating, Anodizing, Methylene Blue, Photocatalytic Activity.



## **Mesoporous Nano-bio-glass fiber Synthesis with High Surface area by Electrospinning**

Neda Ghaebi Panah<sup>1</sup>, Parvin Alizadeh<sup>1</sup>, Bijan Eftekhari Yekta<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran

<sup>2</sup>Ceramic group, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran

neda.ghaebipanah@modares.ac.ir

**Abstract:** In this study, the synthesis of hollow nano-bio-glass fibers with Polyvinylpyrrolidone polymers were developed using electrospinning. Firstly, the ceramic sol in SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> system was prepared and stabilized. Then, the resulted sol was added to the polymeric solution. The final solutions with different viscosity were sent for the coaxial electrospinning under voltages of 10, 15, 20, and 25 kV. The morphology study of the electrospun fibers using SEM showed tolerable sizes for the samples and optimum conditions such as amount of Polyvinylpyrrolidone polymer and also the applied voltage were defined to reach hollow nano-bio-glass fibers with the high surface area. Regarding the obtained results, severals analysis such as STA, XRD, FTIR, and BET were developed on the optimized samples. Finally, The surface area results demonstrated that this nano-bio-glass fibers could be a good candidate as drug delivery system.

**Keywords:** Hollow Nano-bio-glass fiber, Mesoporous Nano-glass fiber, Electrospinning Parameter, Coaxial Electrospinning, Polyvinylpyrrolidone polymer, Electrospinning Method.

## **Crystallization behavior of glass-ceramic system $45\text{Li}_2\text{O}-x\text{TiO}_2-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5$**

Elnaz Mohaghegh<sup>1</sup>, Ali Nemati<sup>1</sup>, Bijan Eftekhari Yekta<sup>2</sup>, Sarah Bani Jamali<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

<sup>2</sup>Ceramic group, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

<sup>3</sup>Ceramic Division, Materials & Energy Research Center

elnaz\_mhg@yahoo.com

**Abstract:** Crystallization behavior of different composition of the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  glass system that is used as a solid electrolyte was investigated. The glass composition was changed according to  $45\text{Li}_2\text{O}-x\text{TiO}_2-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5$  in which  $x$  could adopted 10,15,20,25, respectively. The glasses were melted at 1350 °C and then casted into preheated graphite mold. Heat treatment of glasses was done at theirs Differential Thermal Analysis crystallization peak temperatures. According to X-ray diffraction and microstructural analysis, nasicon was crystallized in the glass that contained 25 mole percent  $\text{TiO}_2$ . Moreover, the results indicate that surface crystallization is the dominant mechanism for crystallization and a two-step heat treatment process is required for precipitation of nasicon as a sole crystalline phase.

**Keywords:** Glass forming, Crystallization, Nasicon,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  Glass Ceramic.

## **Investigation of structural and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_{3-y}\text{BiFeO}_3$ ceramic system**

**Azam Moosavi, Mohammad Ali Bahrevar, Ali Reza Aghaei**

**Materials and Energy Research Center (MERC)**

az\_moosavi@yahoo.com

**Abstract:** To develop lead free piezoelectric materials  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_{3-y}\text{BiFeO}_3$  (abbreviated as  $\text{BNKT}_x\text{-BF}_y$ ,  $x=0.18, 0.20$  and  $0.22$ ,  $y=0.03$  and  $0.07$ ) ceramics were prepared by solid state synthetic method. The formation of a solid solution of BNKT with BF has proven to omit the impurity of bismuth ferrite and resulted in a pure perovskite phase. The room temperature ferroelectric and piezoelectric properties of these ceramics were studied. The morphotropic phase boundary (MPB) of  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics between rhombohedral and tetragonal exactly locates at  $x=0.20$ . Polarization versus electric field (P-E) hysteresis and relative dielectric constant  $\epsilon_r$  studies show maximum remanent polarization  $P_r= 33\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and  $\epsilon_r = 5435$ , respectively. The depolarization temperature  $T_d$ , the maximum temperature  $T_m$  and piezoelectric coefficient  $d_{33}$  were obtained at  $x=0.20$  and  $y=0.03$ ,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $275\text{ }^\circ\text{C}$  and  $120\text{ pC/N}$ , respectively.

**Keywords:** Lead-free piezoelectric, BNKT,  $\text{BiFeO}_3$ .

## **Silicon Carbide Synthesis by Microwave-Assisted SHS Reaction in a SiO<sub>2</sub>-Mg-C System**

Mohamad Sh. Bafghi<sup>1</sup>, Masoud Sakaki<sup>2</sup>, Amir Karimzadeh Behnami<sup>3</sup>, Mohamad Hamidi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

<sup>2</sup>Malayer University

msbafghi@iust.ac.ir

**Abstract:** In the present research work possibility of Silicon Carbide (SiC) synthesis in a SiO<sub>2</sub>-Mg-C system by use of a low power domestic microwave (850W) heating device has been studied. It has been concluded that Silicon (Si) is easily reduced by Mg and subsequently reacts with carbon to form SiC. According to the experimental results, it has been revealed that carbon content of the initial mixture has only a small effect on the carbide formation process. The amount of SiC in the final product increases considerably if the heat of reduction reaction of SiO<sub>2</sub> by Mg is not allowed to escape from the system easily and remains for a period of time which is necessary for the progress of carbide formation reaction. This fact indicates while the reduction reaction is vigorous with a SHS nature, carbide formation is relatively slower and needs to proceed for a longer time at higher temperatures

**Keywords:** Silicon Carbide, Combustion Synthesis, Microwave Heating.

**Advisory Board:**

***Dr. A. Aghaiee***

Research Materials and Energy

***Dr. S. Baghshahi***

Materials Department, Engineering Faculty, Imam Khomeini International University

***Dr. S. Javadpoor***

Department of Materials Science and Engineering, University of Shiraz

***Dr. M. Rezvani***

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

***Dr. A. Simchi***

Department of Materials Science and Engineering, Sharif university of Technology

***Dr. T. Ebadzadeh***

Research Materials and Energy

***Prof. A. Ataiee***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

***Dr. P. Alizadeh***

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

***Dr. E. Ghasemi***

Institute for Color Science and Technology

***Eng. H. Ghassai***

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

***Dr. R. Naghizadeh***

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

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

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

***Dr. A. Youssefi***

Pare Tavous Research Institute

# Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 2, No. 3, 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. MoztaZadeh***

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

---

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

P.O.Box: 16845-111

Tel.: +9821-77899399

Fax.: +9821-77899399

E-mail: [jcse@ICerS.org](mailto:jcse@ICerS.org)

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

Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228