



نشریه علمی  
(علمی - پژوهشی)

جلد دوم شماره ۴ زمستان ۱۳۹۲

ISSN: 2322-2352

این نشریه در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۵ طبق بخشنامه‌ی شماره‌ی ۳/۲۳۳۲۰+ 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 مسعود اعرابی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
- ◀ دکتر محمد باوند وندچالی - دانشگاه آزاد علوم و تحقیقات تهران
- ◀ دکتر سارا بنی جمالی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر محمدعلی بهره‌ور - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر محمود ربیعی - دانشگاه بابل
- ◀ 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
- ◀ دکتر امیر غفاری - دانشگاه مایر
- ◀ مهندس مهران غفاری - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر ابراهیم قاسمی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
- ◀ دکتر فرهاد گلستانی‌فرد - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مسعود محبی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی
- ◀ دکتر سید محمد میرکازمی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مسعود هاشمی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر زهره هم‌نبرد - سازمان انرژی اتمی ایران

## فهرست مقالات

- ۱ تاثیر روش حذف سورفکتانت در بهبود ویژگی‌های ساختاری مزوحفرات هیدروکسی آپاتیت  
نانوسایز  
نگار عباسی اول، جعفر جوادپور، علیرضا بدیعی
- ۹ خواص اپتیکی شیشه و شیشه سرامیک نانوساختار  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-CaF}_2$  آلاینده با  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
الهام صمدین، پروین عزیزاده، رضا پورصالحی
- ۲۱ سنتز کامپوزیت  $\text{WC-Al}_2\text{O}_3$  از طریق گرمایش مایکروویوی مخلوط فعال شده مکانیکی  $\text{WO}_3\text{-Al-C}$   
احمدرضا امینی، علیرضا ذاکری، محمد شیخ‌شاب بافقی، محمدکریم زوار چهارطاق
- ۳۳ بررسی مکانیزم تشکیل، خواص مغناطیسی و ریزساختاری هگزا فریت کلسیم  
بهزاد آبشت، علی بیت الهی، سید محمد میرکاظمی
- ۴۳ بررسی سنتز دما پایین کاربرد بور نانوساختار به روش منیزوترمال با استفاده از CMK-3 و  
کربن متخلخل بدست آمده از ژئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت  
پروانه عسگریان، امیرعباس نوربخش، رضا ابراهیمی کهریزسنگی
- ۵۷ سنتز پودرهای مزومتخلخل منظم فریت مس جایگزین شده با روی به روش نانو ریخته‌گری  
نجمه نجم الدین، حمیدرضا رضایی، علی بیت الهی
- ۶۵ بکارگیری طراحی تاگوچی جهت تعیین شرایط بهینه سنتز نانوذرات  $\text{YAIO}_3$  به روش سل-ژل  
احترافی  
یاسمن غفاری، رسول صراف ماموری، نسترن ریاحی نوری



## تأثیر روش حذف سورفکتانت

### در بهبود ویژگی‌های ساختاری مزوحفرات هیدروکسی آپاتیت نانوسایز

نگار عباسی اول<sup>۱</sup>، جعفر جوادپور<sup>۱</sup>، علیرضا بدیعی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، <sup>۲</sup> دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران

[javadpourj@iust.ac.ir](mailto:javadpourj@iust.ac.ir)

**چکیده:** در تحقیق حاضر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مزومتخلخل با کاربرد رهایش دارو با استفاده از سورفکتانت بلاک کو پلیمر با موفقیت سنتز گردید. برای کنترل اندازه حفرات در این نانوذرات از تغییر در روش حذف سورفکتانت استفاده گردید. برای یک گروه از نمونه‌ها از روش تکلیس و دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده گردید که منجر به اندازه حفرات ۵۶ نانومتر و سطح ویژه ۴۸ متر مربع بر گرم شد. در گروه دیگر از نمونه‌ها با استفاده از روش شست و شو با حلالی مثل اتانول، اندازه حفراتی در حدود ۲۳ نانومتر و سطح ویژه ۹۶ مترمربع بر گرم حاصل شد. مورفولوژی نانوذرات و حجم حفرات در این دو گروه تفاوتی با هم نداشتند. در حالیکه نظم ساختاری حفرات با کاربرد روش شست و شو به جای تکلیس بسیار بهبود پیدا می‌کند.

**کلید واژه:** نانوذرات هیدروکسی آپاتیت، مزومتخلخل، سورفکتانت، کنترل اندازه حفرات.

#### ۱- مقدمه

از زمان کشف مواد مزومتخلخل در دهه ۱۹۹۰، سنتز و کاربرد مواد مزومتخلخل به دلیل دارا بودن ساختارهای بسیار منظم، اندازه حفره بزرگ نسبت به مواد میکرومتخلخل و مساحت سطح بالا، توجه بسیاری از محققان را به سوی خود جلب کرده است. در دهه اخیر مواد مزومتخلخل کاربردهای زیادی در جداسازی، کاتالیست، سنسورها و تجهیزات پیدا کرده اند [۱]. مواد مزومتخلخل به دلیل ساختار پایدار و خواص سطحی خوب، برای انکپسوله کردن داروها، پروتئین‌ها و سایر مولکول‌های بیوژنیک، ایده آل به نظر می‌رسند. در تحقیقات ثابت شده است که مولکول‌های دارویی کوچک و بزرگ را می‌توان در مزوحفرات با فرآیند اشباع سازی گیر انداخته و سپس از طریق مکانیسم کنترل نفوذی، مولکول‌های دارویی را آزاد نمود [۲]. از زمانی که Maria Vallet-Regi در سال ۲۰۰۱ [۳]، MCM-41 را به عنوان سیستم رهایش داروی جدید معرفی کرد، تحقیقات زیادی در این حوزه برای ساخت انواع مختلف مواد مزومتخلخل با ساختارهای تخلخل متنوع و همینطور قابلیت عامل دار شدن برای رهایش مداوم دارو انجام گرفته است [۱۲-۴]. با توجه به اندازه مختلف داروها و انواع مولکول‌های فعال بیولوژیک، کنترل اندازه حفرات در مواد مزومتخلخل ضروری به نظر می‌رسد. رابطه بین اندازه دارو و قطر مزوحفره، فاکتور تعیین کننده نفوذ مولکول‌ها از ماتریس مزوساختار و رهایش بعدی آن است. یکی از روش‌های کنترل اندازه حفرات، کنترل با استفاده از قالب‌های سورفکتانتی است که در هنگام سنتز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۳]. یکی از روش‌های دیگر در کنترل اندازه حفرات، تغییر پارامترهای حاکم بر فرآیند سنتز مثل دمای سنتز، غلظت سورفکتانت، pH و در نهایت تغییر روش حذف سورفکتانت می‌باشد [۱۴-۱۸].

در تحقیق حاضر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مزومتلخل با استفاده از سورفکتانت بلاک کوپلیمر سنتز گردید. برای کنترل اندازه حفرات و به تبع آن کنترل سطح ویژه از تغییر در روش حذف سورفکتانت استفاده گردید. به این ترتیب که در مورد یک نمونه از روش تکلیس و با استفاده از حرارت، سورفکتانت موجود حذف گردید و در مورد نمونه دیگر از روش شست و شو با حلال برای حذف سورفکتانت استفاده گردید. در نهایت ویژگی‌های مواد حاصل از جمله توزیع اندازه حفرات، مساحت سطح BET، حجم حفرات، مورفولوژی نانوذرات و نظم ساختاری حفرات با یکدیگر مقایسه گردید.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

سورفکتانت F127 ( $EO_{99}PO_{65}EO_{99}$ ) از Sigma-Aldrich، پتاسیم دی هیدروژن فسفات ( $KH_2PO_4$ ) به عنوان پیش ماده فسفر از Merck، کلسیم استات به عنوان پیش ماده کلسیمی از PanreacQuimca و آمونیاک از Merck تهیه گردید و به عنوان مواد اولیه در این سنتز مورد استفاده قرار گرفتند. تمامی مواد بدون عملیات ثانویه استفاده شدند.

### ۲-۲- روش سنتز

در سنتز نانوذرات ابتدا ۳ گرم F127 در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و روی همزن با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. در یک بشر جداگانه ۶/۳۲ گرم کلسیم استات معادل ۰/۰۴ مول به همراه ۰/۶۸ گرم ساکروز در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و به محلول اولیه اضافه گردید. pH محلول اولیه با pH متر در حدود ۷/۳۰ اندازه گیری شد. با افزودن مقداری آمونیاک pH به ۱۲ رسانده شد. در مرحله بعدی ۳/۲۷ گرم پتاسیم دی هیدروژن فسفات معادل با ۰/۲۴ مول در ۶۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و توسط بورت ۲۵ میلی لیتری به صورت قطره قطره و در مدت زمان ۳۰ دقیقه به محلول اولیه اضافه گردید. در مرحله بعدی محلول حاصل سفیدرنگ به رفلاکس با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه منتقل گردید. این محلول به مدت ۲۴ ساعت تحت رفلاکس بود. بعد از اتمام مدت زمان ۲۴ ساعت، محلول به دست آمده به تعداد ۵ بار و هر بار ۴ دقیقه با آب مقطر ساتریفوژ شد. برای خشک کردن رسوب به دست آمده، رسوب حاصل به آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۲۴ ساعت منتقل گردید. در مرحله آخر برای خروج سورفکتانت از دو روش استفاده گردید. در روش اول نمونه تهیه شده به مدت زمان ۶ ساعت و در درجه حرارت ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت کلسیناسیون قرار گرفت. کد این نمونه HA-A است. روش دوم به این صورت بود که نمونه تهیه شده به مدت زمان ۲۴ ساعت و در دستگاه سوکسله<sup>۱</sup> تحت شست و شو با اتانول قرار گرفت. کد این نمونه HA-B در نظر گرفته شد.

### ۲-۳- روش‌های شناسایی مواد

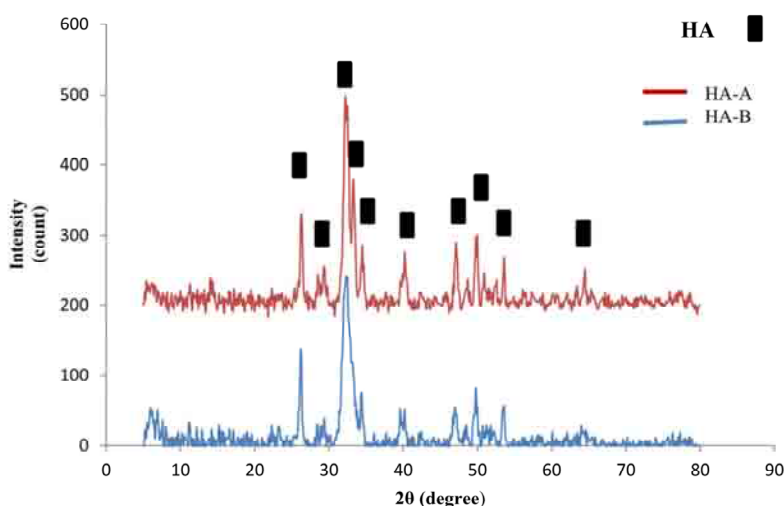
برای بررسی فازی نانوذرات حاصل از آنالیز XRD و دستگاه JEOL (Model: JDX-8030) با منبع Cu، ولتاژ شتاب‌دهنده ۳۰ کیلوولت و جریان ۲۰ میلی‌آمپر استفاده گردید. طیف سنجی مادون قرمز به منظور بررسی خروج سورفکتانت در دستگاه Equinox 55 Bruker انجام گرفت. جهت بررسی مورفولوژی نانوذرات و تخمین اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی

<sup>1</sup> Soxhlet

FESEM (Hitachi S4160)، جهت بررسی توزیع اندازه حفرات، حجم حفرات و همینطور سطح ویژه از آنالیز جذب-واجذب نیتروژن در دستگاه BELSORP-mini II استفاده گردید، برای این منظور نمونه‌ها در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت گاززدایی شدند. جهت بررسی نظم ساختاری حفرات از آنالیز پراش اشعه ایکس زاویه پایین (SAXS) در دستگاه ساخت کمپانی PANalytical با منبع  $Cu(k\alpha)$  در ۴۰ کیلوولت و ۴۰ میلی آمپر با دکتور PIXel(Solid State) استفاده گردید.

### ۳- نتایج و بحث

برای اطمینان از تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت در نمونه‌های سنتز شده و همینطور تک فاز بودن نمونه‌ها، آنالیز پراش اشعه ایکس در مورد هر دو نمونه HA-A و HA-B انجام گرفت. طیف پراش اشعه ایکس هر دو نمونه در شکل ۱ آورده شده است.

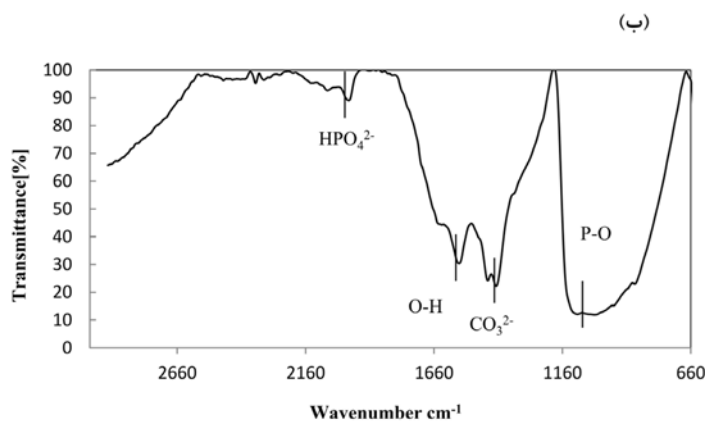
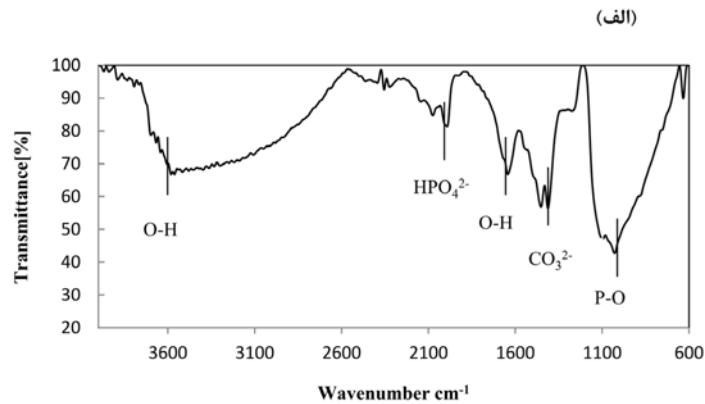


شکل ۱- طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های HA-A و HA-B.

با مقایسه طیف‌های موجود در شکل ۱ با طیف استاندارد (۰۰-۰۰۹-۰۴۳۲) مشخص می‌شود که پیک‌های موجود در این طیف‌ها مربوط به هیدروکسی آپاتیت هستند. فقط بعضی پیک‌ها در طیف مربوط به نمونه HA-B دارای شدت کمتری هستند که این موضوع به بلورینگی پایین این نمونه در مقایسه با نمونه HA-A مربوط می‌شود.

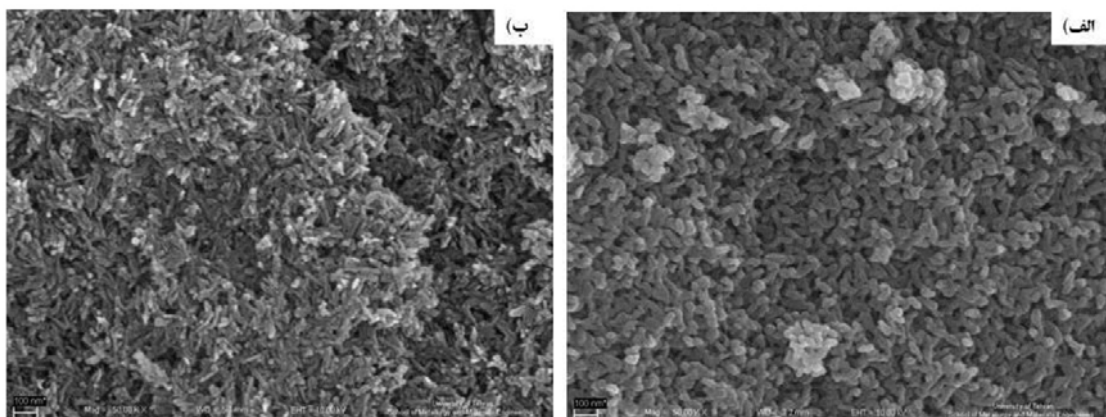
برای اطمینان از خروج سورفکتانت، نمونه‌ها تحت طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) قرار گرفتند. نتایج مربوط در شکل ۲ آمده است. با توجه به شکل ۲، پیوندهای مربوط به HA قابل مشاهده است. اولین شاهد برای تشکیل HA پیک اصلی گروه فسفات در ناحیه بین  $960-1100\text{ cm}^{-1}$  است که به ارتعاش کششی نامتقارن P-O از  $PO_4^{3-}$  مربوط می‌شود. پیک مشاهده شده در ناحیه  $1420-1470\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی  $CO_3^{2-}$  می‌شود. پیک مشاهده شده در طول موج  $1650\text{ cm}^{-1}$  مربوط به مد خمشی گروه O-H می‌شود. پیک مشاهده شده در ناحیه بین  $2920-3002\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند مربوط به گروه‌های  $HPO_4^{2-}$  باشد. پیک مشاهده شده در ناحیه بین  $3400-3670\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی یون  $OH^-$  در هیدروکسی آپاتیت است [۱۹-۲۶]. حذف باندهای کششی C-H از F127 در طول موج‌های  $2888$  و  $2975\text{ cm}^{-1}$  و همینطور حذف ارتعاشات کششی C-O-C

طول موج  $1117\text{ cm}^{-1}$  نشان از حذف کامل سورفکتانت از سیستم دارد. یک پیک مشخصه دیگر از F127 در طول موج  $3455\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد که این پیک نیز در طیف‌های FTIR نمونه‌ها دیده نمی‌شود [۲۷].



شکل ۲- آنالیز FTIR (الف) نمونه HA-A و (ب) نمونه HA-B.

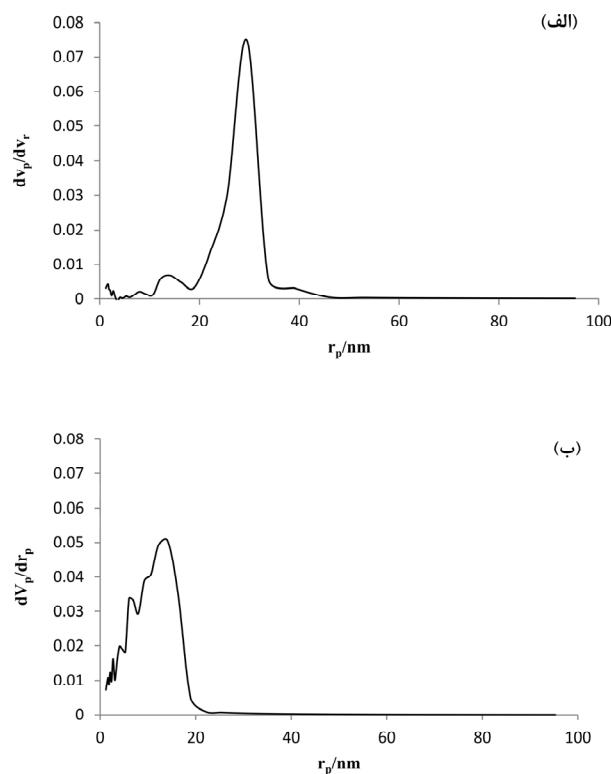
برای بررسی مورفولوژی نانوذرات حاصل از میکروسکوپ الکترونی FESEM استفاده گردید. تصاویر حاصل در شکل ۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود تغییر روش حذف سورفکتانت تاثیری بر مورفولوژی نانوذرات ندارد. اندازه نانوذرات در نمونه HA-B به دلیل نبود حرارت کوچکتر از نمونه HA-A است.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی FESEM (الف) نمونه HA-A و (ب) نمونه HA-B.



برای بررسی توزیع اندازه حفرات، حجم حفرات و همینطور سطح ویژه نانوذرات از آنالیز جذب-واجذب نیتروژن استفاده گردید. نتایج مربوط به توزیع اندازه حفرات در شکل ۴ آورده شده است.



شکل ۴- منحنی توزیع اندازه حفرات الف) نمونه HA-A و ب) نمونه HA-B.

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، توزیع اندازه حفرات در نمونه HA-A در محدوده ۲۰-۴۰ نانومتر و توزیع اندازه حفرات در نمونه HA-B در محدوده ۰-۲۰ نانومتر است. با توجه به این نتایج می‌توان اینطور نتیجه‌گیری کرد که به کارگیری حرارت در مرحله خروج سورفکتانت باعث ریزش دیواره‌های حفرات و در نتیجه بزرگ شدن اندازه حفرات شده است و به همین علت است که در مورد نمونه HA-B که حرارتی استفاده نشده است اندازه حفرات بزرگ نشده است. سایر مشخصات مربوط به این دو نمونه شامل حجم حفرات و سطح ویژه نانوذرات در جدول ۱ آورده شده است.

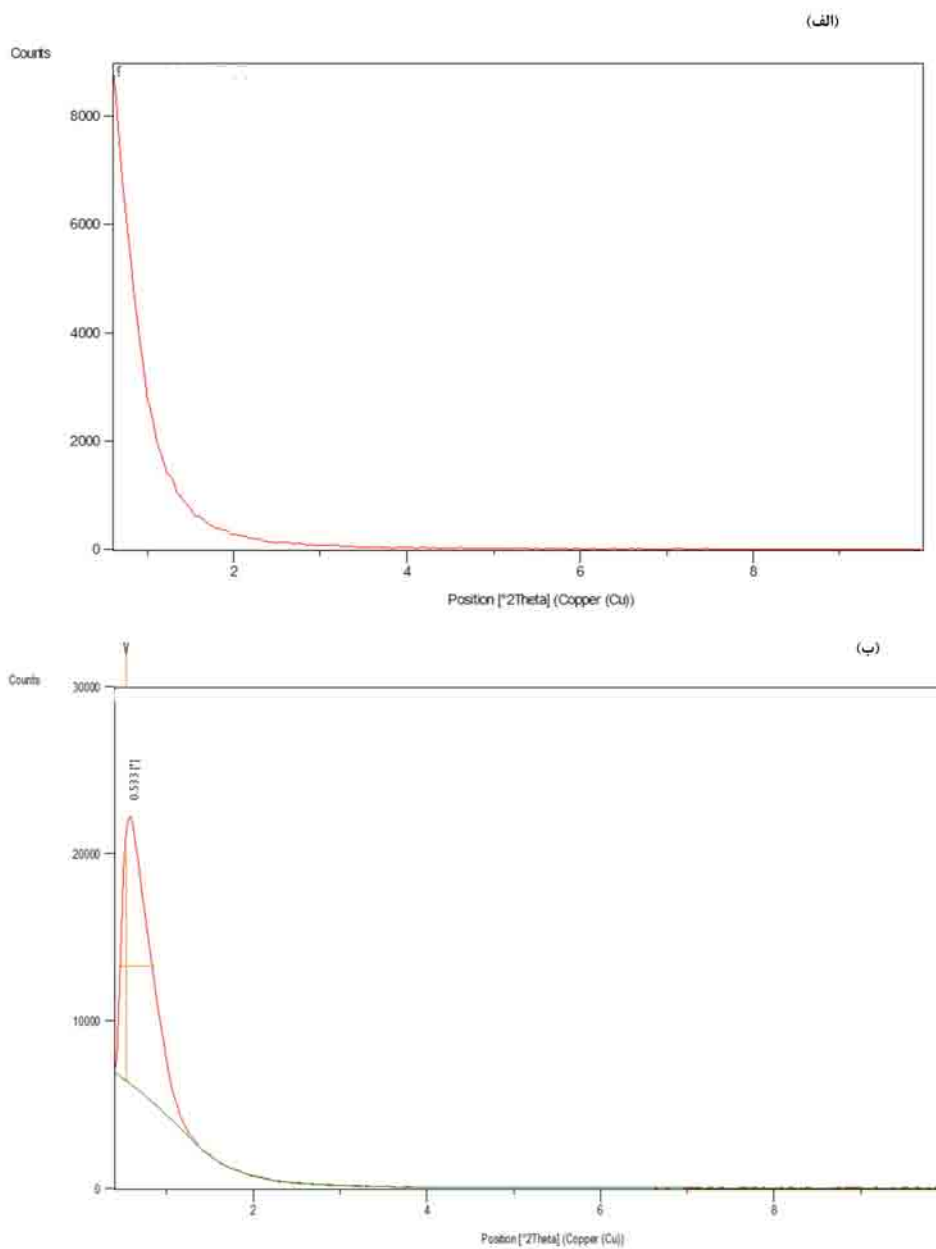
جدول ۱- مشخصات مربوط به آنالیز جذب-واجذب نیتروژن در مورد هر دو نمونه

میانگین اندازه حفرات (nm)	حجم حفرات (cm <sup>3</sup> /g)	سطح ویژه BET (m <sup>2</sup> /g)
۵۶	۰/۵۸	۴۸
۲۳	۰/۵۶	۹۶

از نتایج جدول ۱ مشاهده می‌شود که با تغییر روش حذف سورفکتانت از تکلیس به شست و شو با اتانول، اندازه حفرات از ۵۶ نانومتر در نمونه HA-A به ۲۳ نانومتر در نمونه HA-B کاهش پیدا کرده است و همین امر باعث افزایش مساحت BET در این

نمونه شده است ولی حجم حفرات در نمونه HA-B علیرغم کوچک بودن اندازه حفرات، تغییر چندانی نسبت به نمونه HA-A نداشته است.

برای بررسی نظم ساختاری حفرات از طیف سنجی پراش اشعه ایکس زاویه پایین (SAXS) استفاده گردید. نتایج مربوط به هر دو نمونه در شکل ۵ آورده شده است. همانطور که در شکل ۵ (الف) مشخص است، نمونه HA-A فاقد نظم بلند برد در ساختار حفرات می باشد، بنابراین پیکی در طیف پراش این نمونه مشاهده نمی شود. در شکل ۵ (ب) پراش اشعه ایکس زاویه پایین مربوط به نمونه HA-B نشان داده شده است. در پراش این نمونه یک پیک در زاویه حدود  $0.5^\circ$  قابل مشاهده است که نشانگر نظم بلند برد حفرات می باشد.



شکل ۵- طیف پراش اشعه ایکس زاویه پایین (الف) نمونه HA-A و (ب) نمونه HA-B.

## ۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت با ساختار مزومتخلخل با موفقیت سنتز گردید. برای حذف سورفکتانت استفاده شده در سنتز این نانوذرات، دو روش تکلیس و شست و شو با اتانول مورد استفاده قرار گرفت. مشاهده گردید که روش شست و شو تأثیری بر نوع فاز تشکیل شده و مورفولوژی نانوذرات ندارد ولی باعث کاهش اندازه نانوذرات، کاهش اندازه حفرات و همبندگی افزایش سطح BET نانوذرات و بهبود نظم ساختاری حفرات می‌شود.

## مراجع

- [1] K. Ariga, A. Vinu, J. P. Hill, and T. Mori, Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace, *Coordination Chemistry Reviews*, 251(2007) 2562–2591.
- [2] S. Wang, Ordered mesoporous materials for drug delivery, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(2009) 1–9.
- [3] R. P. del real and M. Vallet-Regi, A. Ramila, A New Property of MCM-41 : Drug Delivery System, *Chemistry of Materials*, 11(2001) 308–311.
- [4] X. Shi, Y. Wang, L. Ren, and N. Zhao, Novel mesoporous silica-based antibiotic releasing scaffold for bone repair, *Acta Biomaterialia*, 5(2009) 1697–1707.
- [5] M. Vallet-regí and E. Ruiz-hernández, Bioceramics : From Bone Regeneration to Cancer Nanomedicine, *Advanced Materials*, (2011) 5177–5218.
- [6] Q. He, J. Zhang, F. Chen, L. Guo, Z. Zhu, and J. Shi, An anti-ROS / hepatic fibrosis drug delivery system based on salvianolic acid B loaded mesoporous silica nanoparticles, *Biomaterials*, 31(2010) 7785–7796.
- [7] C. Zhang, C. Li, S. Huang, Z. Hou, Z. Cheng, and P. Yang, Self-activated luminescent and mesoporous strontium hydroxyapatite nanorods for drug delivery, *Biomaterials*, 31(2010) 3374–3383.
- [8] M. Zhu, H. Wang, J. Liu, H. He, X. Hua, Q. He, L. Zhang, X. Ye, and J. Shi, A mesoporous silica nanoparticulate / b -TCP / BG composite drug delivery system for osteoarticular tuberculosis therapy, *Biomaterials*, 32(2011) 1986–1995.
- [9] M. Vallet-regí, Ordered Mesoporous Materials in the Context of Drug Delivery Systems and, *Chemistry, A European Journal*, (2006) 5934–5943.
- [10] Y. Zhu and S. Kaskel, Comparison of the in vitro bioactivity and drug release property of mesoporous bioactive glasses ( MBGs ) and bioactive glasses ( BGs ) scaffolds, *Microporous and Mesoporous Materials*, 118(2009) 176–182.
- [11] M. Signoreto, E. Ghedini, V. Nichele, F. Pinna, V. Crocellà, and G. Cerrato, Effect of textural properties on the drug delivery behaviour of nanoporous TiO<sub>2</sub> matrices, *Microporous and Mesoporous Materials*, 139(2011) 189–196.
- [12] F. Balas, M. Colilla, and M. Manzano, Bone-regenerative bioceramic implants with drug and protein controlled delivery capability, *Progress in Solid State Chemistry*, 9(2008) 163–191.
- [13] F. Balas and M. Manzano, Bioceramics and pharmaceuticals : A remarkable synergy, *Solid State Sciences*, 9(2007), 768–776.
- [14] Y. Wang, J. Chen, K. Wei, Sh. Zhang, X. Wang, Surfactant assisted synthesis of HA particles, *Materials Letters*, 60(2006) 3227–3231.
- [15] Y. Li, W. Tjandra, K. C. Tam, Synthesis and characterization of nanoporous hydroxyapatite using cationic surfactants as templates. *Materials Research Bulletin*, 43(2008) 2318–2326
- [16] N. EsmailianTari, M. M. KashaniMotlagh, B. Sohrabi, Synthesis of hydroxyapatite particles in catanionic mixed surfactants template, *Materials Chemistry and Physics*, 131(2011) 132–135.
- [17] Y. F. Zhao, J. Ma, Triblock co-Polymer templating synthesis of mesostructuredhydroxyapatite,

- Microporous and Mesoporous Materials, 87 (2005) 110-117.
- [18] S. Ng, J. Guo, J. Ma, S. Ch. Joachim Loo, Synthesis of high surface area mesostructured calcium phosphate particles, *Acta Biomaterialia*, 6(2010) 3772-3781.
- [19] S. Pramanik, A. K. Agarwal, K. N. Rai, Development of High Strength Hydroxyapatite for Hard Tissue Replacement. *trends in Biomaterials*, 19(2005)46-51.
- [20] A. Sobczak-kuupiec, D. Malina, R. Kijkowska, Comparative study of hydroxyapatite prepared by the authors with selected commercially available ceramics, *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures*, 7(2012)385.
- [21] A. Balamurugan, S. Kannan, S. Rajeswari, Bioactive Sol-gel hydroxyapatite surface for biomedical applications-in vitro study, *Trends in Biomaterials*, 16(2002)18-20.
- [22] S. Mondal, B. Mondal, A. Dey, Studies on Processing and Characterization of Hydroxyapatite Biomaterials from Different Bio Wastes, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 11(2012)55-67.
- [23] H. K. Varma, Synthesis of calcium phosphate bioceramics by citrate gel pyrolysis method, *Ceramics International*, 31(2005)109-114.
- [24] M. Sadat-Sojoe, Preparation of Hydroxyapatite Nanoparticles: Comparison between Hydrothermal and solvo-Treatment Processes and colloidal Stability of Produced Nanoparticles in a Dilute Experimental Dental Adhesive, *Journal of The Iranian Chemical Society*, 6(2009)386-392.
- [25] C. W. Hang Lin, J. Tang, Preparation of a water-soluble oligo- (p-phenylene vinylene) embedded silica composite glass through a novel sol-gel process, *Materials Letters*, 61(2007) 1637-1640.
- [26] H. Chen, B. H. Clarkson, K. Sun, Self-assembly of synthetic hydroxyapatite nanorods into an enamel prism-like structure, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288(2005),97-103.
- [27] S. Z. Qi Zhou, Z. Zhang, T. Chen, X. Guo, Preparation and characterization of thermosensitive pluronic F127-b-poly caprolactone mixed micelles, *Colloid and Surfaces B, Biointerfaces*, 86(2011)45-57.

## خواص اپتیکی شیشه و شیشه سرامیک نانوساختار

### $\text{Cr}_2\text{O}_3$ با $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-CaF}_2$ آلاینده

الهام صمدبین، پروین علیزاده، رضا پورصالحی

بخش مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

e.samadbin77@yahoo.com

**چکیده:** در این پژوهش اثر یون آلایند  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  بر خواص اپتیکی، حرارتی و ساختاری شیشه با ترکیب  $53\%\text{SiO}_2\text{-}17\%\text{Na}_2\text{O-}17\%\text{CaO-}13\%\text{CaF}_2$  مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین با انجام عملیات حرارتی دو مرحله‌ای در دمای جوانه‌زنی و رشد فاز بلورین نانومتر در شیشه بدون آلایند و آلایند شده با  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  متبلور گردید. حضور بلورهای نانومتری منجر به تغییر خواص اپتیکی شیشه، کاهش انرژی نوار ممنوعه و انرژی Urbach در شیشه‌ها شده است. نوع فاز متبلور شده و اندازه آن در نمونه‌های شیشه متبلور شده با استفاده از الگوی XRD تعیین شد که نشان دهنده تبلور نانوبلور در زمینه شیشه‌ها است. اثر یون آلایند و فاز بلورین بر خواص اپتیکی نظیر انرژی نوار ممنوعه، انرژی Urbach با استفاده از طیف مرئی-فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. این تغییرات مربوط به تغییر سطوح الکترونی و تغییر در نوع اتصالات اکسیژن ساز در شبکه شیشه می‌باشد.

**کلید واژه:** شیشه سرامیک، یون آلایند، نانوبلور، خواص اپتیکی.

## ۱- مقدمه

یون‌های آلایند خاک نادر و فلزات واسطه به منظور ایجاد شیشه‌های با خاصیت فوتونیک به سیستم‌های مختلف شیشه‌ای افزوده می‌شوند و با توجه به قدرت میدان لیگاندی تراز d یا f در این یون‌ها خواص ویژه نورتابی<sup>۱</sup> و اپتیکی در شیشه ایجاد خواهد شد. اگرچه یون‌های خاک نادر به طور وسیعی به عنوان مراکز فعال نوری در شیشه‌ها کاربرد دارند اما در سال‌های اخیر یون‌های فلزات واسطه به دلیل نوار نشری وسیع، قیمت پایین و بازده اپتیکی بالا بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲ و ۱].

تبلور کنترل شده در شیشه‌ای که از جوانه‌های فاز بلورین اشباع شده امکان تولید شیشه سرامیک شفاف را می‌دهد. حضور بلورهای نانومتری همراه با یون‌های آلایند باعث تغییر سطوح الکترونی باعث تغییر در خواص اپتیکی شیشه‌ها می‌شوند. این خواص با توجه به اندازه، نوع و درصد فاز بلورین و میزان انحلال یون آلایند در فاز بلورین تغییر خواهد کرد و کاربرد این مواد را در قطعات اپتوالکترونیکی نظیر لیزرها و مبدل‌های فرکانسی را فراهم نموده است [۳].

شیشه و شیشه سرامیک‌های آلایند شده به یون کروم در لیزرهای حالت جامد و جمع کننده‌های لومینسانس خورشیدی کاربرد

<sup>1</sup> Luminescence

وسیعی دارند. یون کروم علاوه بر خاصیت نورتایی، عامل جوانه‌زای فاز بلورین در اغلب ترکیبات شیشه‌ای است و به شکل گیری فاز بلورین در زمینه شیشه کمک می‌کند [۴]. در این پژوهش خواص حرارتی، اپتیکی شیشه و شیشه سرامیک نانوساختار بدون یون آلاییده و آلاییده شده با یک درصد وزنی  $Cr_2O_3$  بررسی شده است. هم چنین به منظور تعیین اثر یون آلاییده کروم بر اتصالات سیلیکاتی و خواص اپتیکی شیشه طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ شیشه، انرژی نوار ممنوعه، انرژی Urbach (بیان کننده میزان نظم موجود در ماده آمورف می‌باشد) و طیف جذب نمونه‌های شیشه و شیشه‌سرامیک مورد توجه و بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش انجام آزمایش

دو نمونه شیشه با ترکیب  $53\%SiO_2-17Na_2O-17CaO-13CaF_2$  بدون یون آلاییده و آلاییده شده با یک درصد وزنی  $Cr_2O_3$  با روش ذوب تهیه شدند. به منظور ایجاد ترکیب یکنواخت از بچ شیشه، هر یک از ترکیبات شیشه در آسیاب به مدت ۳۰ دقیقه کاملاً اختلاط و همگن شدند و سپس در کوره الکتریکی با اتمسفر هوا در دمای  $1400^\circ C$  و به مدت ۳۰ دقیقه ذوب شدند و مذاب حاصل از هریک ترکیبات در قالب از جنس استیل ریخته‌گری شدند. سپس هریک از شیشه‌ها به منظور خروج تنش‌های موجود در شیشه در دمای انتقال شیشه (Tg) به مدت ۲ ساعت آنیل و سپس به آرامی تا دمای اتاق سرد شدند. به منظور تبلور فاز بلورین، شیشه‌های آنیل شده در ابعاد  $20 \times 15 \times 1/5 mm^3$  برش داده شدند و هر یک ابتدا به مدت ۴ ساعت در دمای جوانه زنی و سپس به مدت ۴ ساعت در دمای رشد  $680^\circ C$  عملیات حرارتی شدند.

جهت تعیین دمای تبلور و دمای انتقال شیشه از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (PERKIN Elmer DTA/TG) با ماده مرجع آلومینا استفاده گردید. نمونه‌های شیشه به وزن ۱ گرم با سرعت گرمایش  $10^\circ C/min$  از دمای اتاق تا دمای  $900^\circ C$  در بوتله‌های پلاتینی و در اتمسفر هوا حرارت داده شدند. به منظور شناسایی فازهای متبلور شده و تعیین اندازه آن‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD, Philips-Xpert) با پرتو  $Co-K\alpha$  استفاده شد. به منظور بررسی طیف جذب نمونه‌های شیشه و شیشه‌سرامیک، دو سطح موازی نمونه‌ها با ابعاد  $20 \times 15 \times 1/5 mm^3$  تا آینه‌ای شدن سطوح صیقلی شدند و با دستگاه UV-VIS (Nexus Nicolet 670) در محدوده  $1100-190 nm$  منحنی جذب اندازه‌گیری شد.

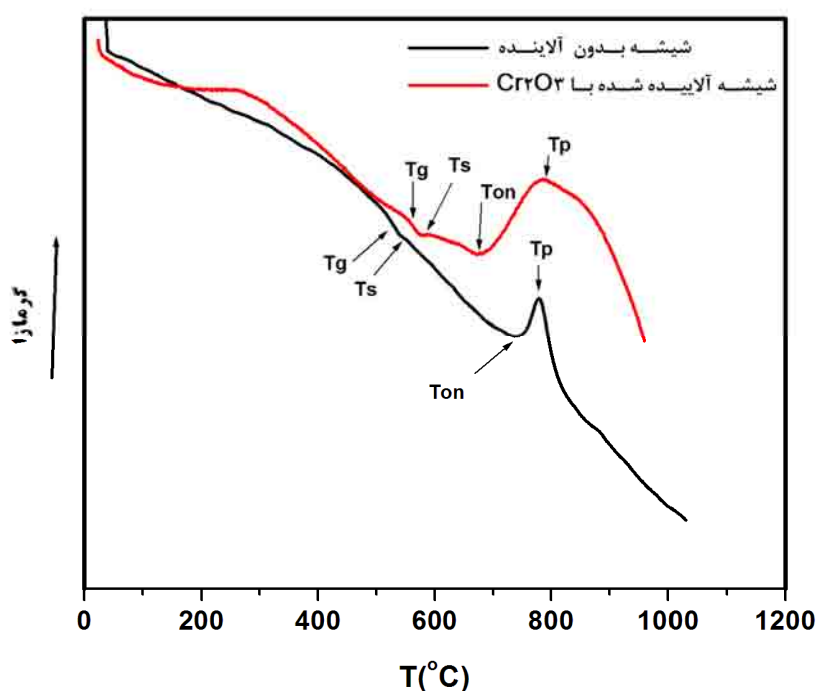
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی خواص حرارتی

گرمناگشت حرارتی DTA شیشه‌های بدون آلاییده و آلاییده شده با کروم با سرعت گرمایش  $10^\circ C/min$  در شکل ۱ نشان داده شده است. در این شکل دماهای شیشه‌ای شدن، نرم شوندگی، شروع تبلور و بیشینه تبلور در هریک از شیشه‌ها به ترتیب با  $T_g$ ،  $T_s$ ،  $T_{on}$  و  $T_p$  نشان داده شده است. وجود اولین بیشینه گرماگیر با شدت ضعیف نشان‌دهنده دمای شیشه‌ای شدن (Tg) است.

تمایل شیشه‌ها برای ایجاد فاز بلورین با پارامتر پایداری حرارتی بیان می‌شود. شیشه‌های مختلف پایداری متفاوتی در برابر تبلور

دارند. جدایش فاز و ناهمگنی در ترکیب و ساختار شیشه امکان تبلور را افزایش و پایداری حرارتی شیشه را کاهش می‌دهد. پارامترهای مختلفی برای تعیین پایداری حرارتی وجود دارد نظیر دمای اولیه تبلور ( $T_{on}$ )، دمای بیشینه تبلور ( $T_p$ )، دمای شیشه‌ای شدن ( $T_g$ ) است و ساده‌ترین تعریف از پایداری حرارتی  $\Delta T = T_{on} - T_g$  بیان شده است. هرچه این پارامتر بیشتر باشد شیشه پایداری حرارتی بهتری دارد [۵]. در این پژوهش با توجه به نتایج DTA مقدار  $\Delta T$  به ترتیب در شیشه‌های آلاینده شده با کروم و شیشه بدون آلاینده به ترتیب برابر با:  $125^\circ\text{C}$  و  $220^\circ\text{C}$  است. مقدار کم‌تر  $\Delta T$  در شیشه آلاینده شده با کروم بیانگر تبلور راحت‌تر در این شیشه است.



شکل ۱- منحنی‌های گرمانگاشت DTA شیشه بدون آلاینده و آلاینده با  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

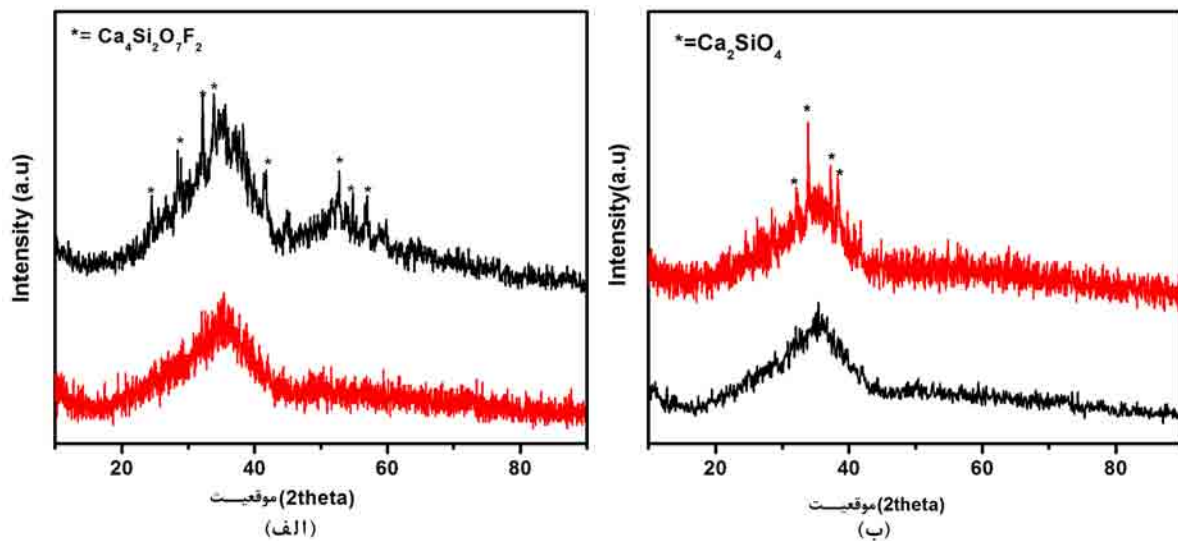
### ۳-۲- بررسی فازی و ریزساختاری نمونه

به منظور دستیابی به یک ریزساختار ریزدانه در شیشه، باید عملیات حرارتی کنترل شده بر روی شیشه صورت پذیرد که شامل عملیات حرارتی در دو مرحله جوانه‌زنی و رشد می‌شود. بنابراین باید شیشه‌ها در دمای جوانه‌زنی برای اشباع شدن از جوانه‌های فاز بلورین قرار گیرند و سپس رشد مناسب این جوانه‌ها با کنترل دمای رشد خواهیم داشت. دمای مناسب برای جوانه‌زنی شیشه میانگین دمای انتقال و نرم‌شوندگی شیشه است و از منحنی گرمانگاشت DTA (شکل ۱) طبق رابطه ۱ قابل تعیین است.

$$T_N = \frac{T_S + T_P}{2} \quad (1)$$

از آن جایی که هریک از نمونه‌ها در دمای  $T_N$  به مدت ۴ ساعت قرار می‌گیرند و سپس وارد دمای رشد می‌گردند، دمای رشد

مناسب برای ایجاد فاز بلورین نانومتری به طور معمول بین دمای  $T_N$  و  $T_P$  است و در این پژوهش دمای رشد  $680^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت برای هر دو ترکیب شیشه بدون آلاینده و آلاینده شده با کروم مناسب بوده است. نمونه عملیات حرارتی شده در این دما با وجود تبلور فاز بلورین از ویژگی شفافیت برخوردار است؛ این ویژگی در شیشه‌سرامیک‌ها با ایجاد فاز بلورین با اندازه کوچک‌تر از نصف طول موج نور برخوردی حاصل می‌شود [۷]. برای این منظور بایستی بعد از مرحله جوانه‌زنی، رشد جوانه‌ها کنترل و از بزرگ شدن بلورها جلوگیری شود تا بلورها نانومتر شوند. الگوهای پراش ایکس نمونه‌های شیشه و شیشه عملیات حرارتی شده در دمای جوانه‌زنی و سپس دمای رشد  $680^\circ\text{C}$  در شکل ۲ نشان داده شده است.

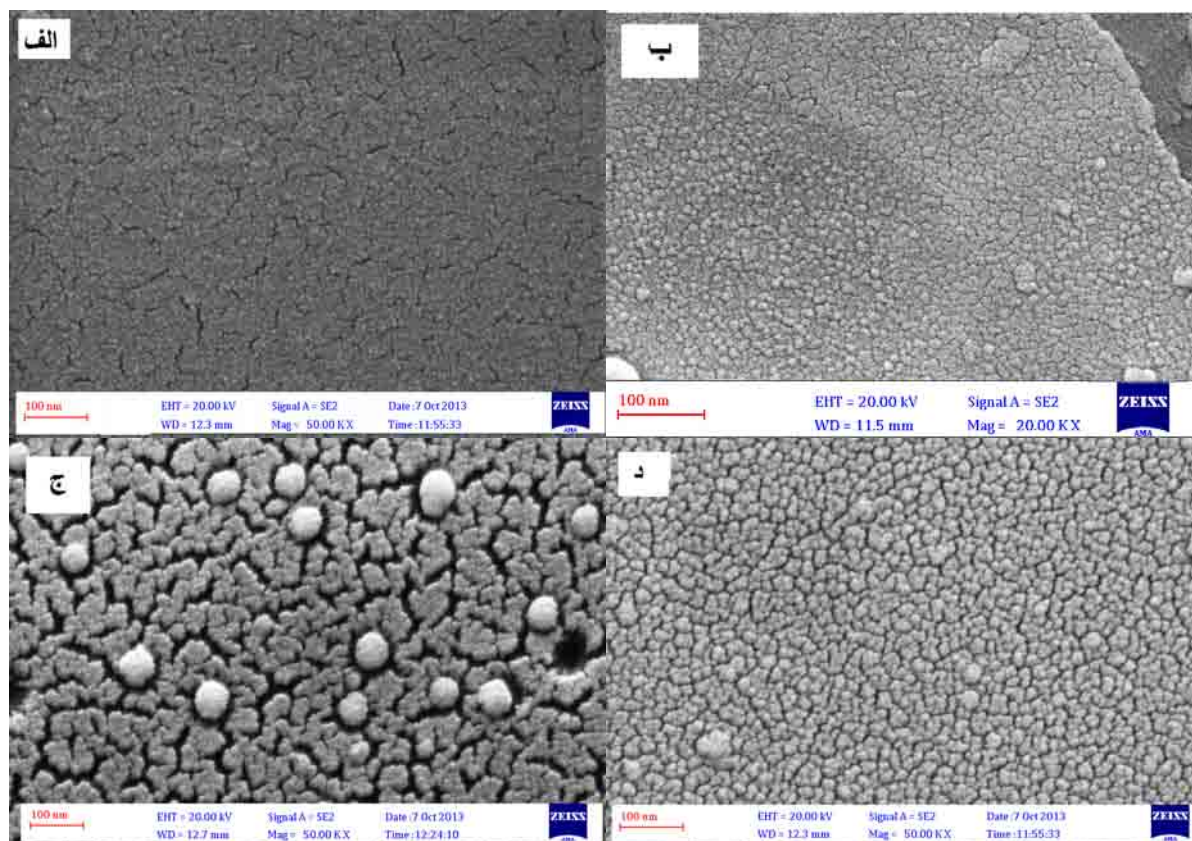


شکل ۲- الگوی XRD شیشه و شیشه سرامیک عملیات حرارتی شده در دمای  $680^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت.  
 (الف) نمونه بدون آلاینده، (ب) نمونه آلاینده شده با کروم.

با استفاده از الگوی به دست آمده از XRD و رابطه شرر میانگین اندازه بلورها در نمونه‌های بدون آلاینده و آلاینده شده با کروم به ترتیب ۵۰ و ۵۸ نانومتر محاسبه شده است. افزودن کروم به شیشه باعث تغییر فاز بلورین از  $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$  به  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  شده است که می‌تواند نشان‌دهنده اثر یون‌های کروم بر انرژی اکتیواسیون فاز بلورین باشد و با تغییر این انرژی فاز جدیدی متبلور شود. هم‌چنین یون آلاینده کروم با تغییر خواص شیشه نظیر گرانبوی می‌تواند بر نوع فاز متبلور شده اثرگذار باشد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شیشه و شیشه سرامیک بدون آلاینده و آلاینده شده با کروم به منظور بررسی ریزساختار شیشه‌های عملیات حرارتی شده در شکل ۳ نشان داده شده است که در تصاویر SEM نمونه‌های شیشه جدایش فاز مایع-مایع مشاهده شده است. در تصویر SEM شیشه‌سرامیک بدون آلاینده کره‌های سفید رنگ فاز بلورین است و نواحی اتصال یافته در بین فاز متبلور شده مشاهده می‌شود. با توجه به الگوی XRD (شکل ۲) در این شیشه‌سرامیک فاز بلورین  $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$  ایجاد شده است و طبق رابطه شرر میانگین اندازه این فاز ۵۸ نانومتر است، اما تصاویر SEM نانوبلورهای ۶۰-۷۰ نانومتر را نشان می‌دهند. در تصویر شیشه‌سرامیک آلاینده‌شده با کروم آگلومرهایی از ذرات ریز دیده می‌شود که نانوبلورها هستند و با توجه به الگوی XRD (شکل ۲) در این شیشه‌سرامیک فاز بلورین  $\text{Ca}_4\text{SiO}_2$  متبلور شده است.





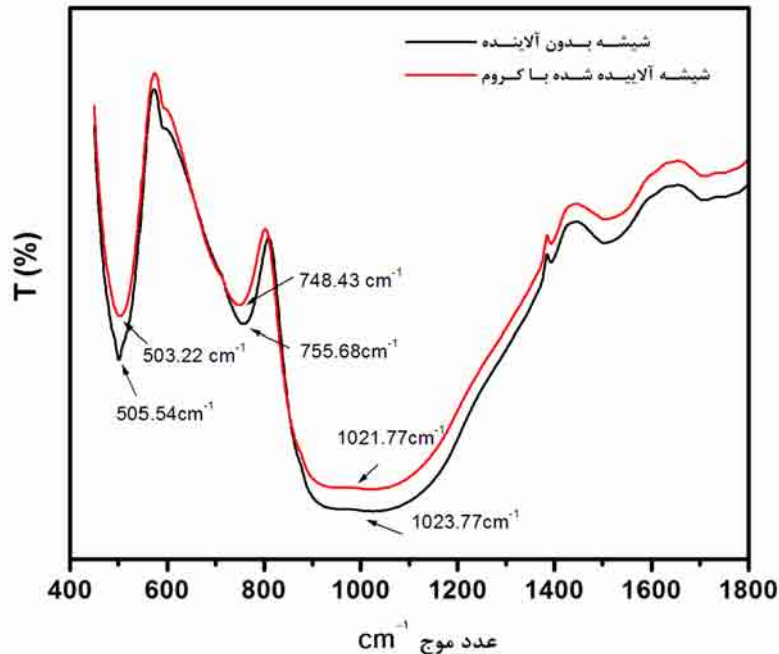
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های شیشه و شیشه سرامیک. الف) شیشه بدون آلاینده، ب) شیشه آلاینده شده با کروم، ب) شیشه سرامیک بدون آلاینده و د) شیشه سرامیک آلاینده شده با کروم

### ۳-۳- طیف سنجی FT-IR

طیف تبدیل فوریه فروسرخ شیشه بدون آلاینده و آلاینده شده با کروم در شکل ۴ نشان داده شده است. در بررسی طیف FT-IR شیشه‌های آلاینده شده با یون‌های فلزات واسطه و لاتنانیدها تغییر موقعیت پیوندهای سیلیکاتی و تغییر شدت آن در اثر افزودن یون‌های آلاینده مورد توجه قرار دارد [۸].

در طیف شیشه بدون آلاینده سه نوار جذبی اصلی وجود دارد که پیوندهای سیلیکاتی را در سه بعد شبکه شیشه نشان می‌دهد. نوار پهن در محدوده  $948$  و  $1023$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی غیرمتقارن Si-O-Si است و از ارتعاشات اکسیژن‌های پل‌ساز بین چهاروجهی‌ها به وجود می‌آید. جذب در محدوده  $755$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si است که از اکسیژن‌های پل‌ساز بین چهاروجهی‌ها ناشی می‌شود. هم‌چنین نوار جذبی در محدوده  $505$   $\text{cm}^{-1}$  ارتعاشات کششی O-Si-O را نشان می‌دهد [۹]. با مقایسه طیف جذبی FT-IR شیشه بدون آلاینده با شیشه آلاینده شده با کروم جایجایی نوارهای جذبی در موقعیت  $505$  و  $755/68$   $\text{cm}^{-1}$  بیش‌تر مشاهده می‌شود. این تغییرات مربوط به تغییرات ساختاری و تغییر در زوایای داخلی چهاروجهی‌های سیلیکاتی در حضور یون‌های آلاینده است. با افزودن یون آلاینده به شیشه، کاهش شدت بیشینه نوارهای جذبی و انتقال آن‌ها به طول موج‌های کم‌تر مشاهده می‌شود که مربوط به ایجاد پیوندهای کووالانت بیش‌تر در مقایسه با

پیوندهای یونی است و به ایجاد اتصالات اکسیژن‌های پل‌ساز در شیشه ارتباط داده می‌شود. بنابراین یون کروم در شبکه شیشه نقش شبکه ساز را دارد.



شکل ۴- طیف FT-IR نمونه‌های شیشه بدون آلاینده و آلاییده شده با کروم.

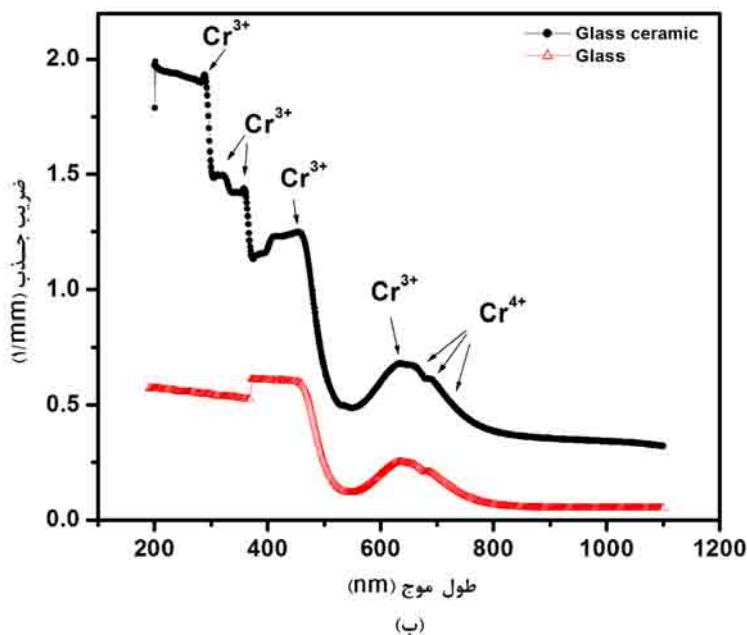
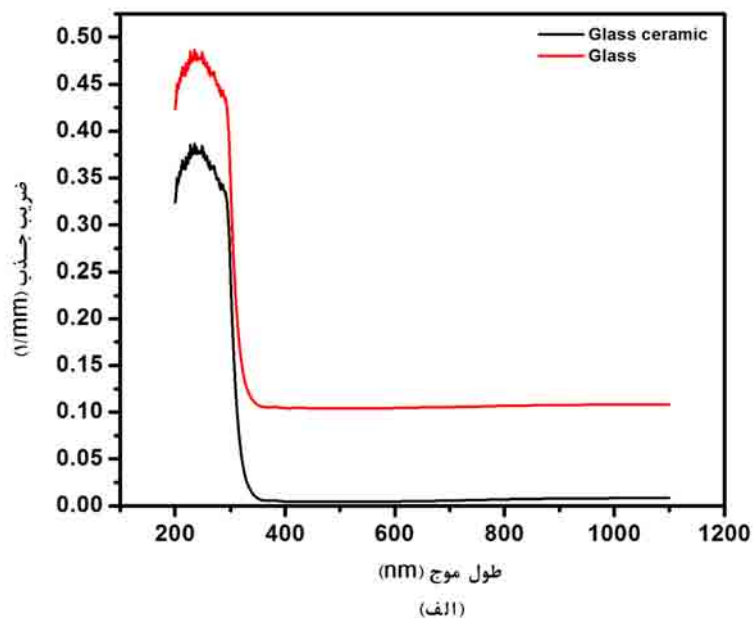
### ۳-۴- طیف جذب مری- فرابنفش

مطالعه لبه جذب چگونگی گذارهای الکترونی به نوار هدایت را نشان می‌دهد و با روش طیف‌سنجی جذب نور مری- فرابنفش قابل تعیین می‌باشد. طیف جذب مرئی-فرابنفش نمونه بدون آلاینده و آلاییده شده با کروم در شکل ۵ نشان داده شده است و در این منحنی‌ها ضریب جذب  $\alpha(\nu)$  با توجه به ضخامت نمونه و نور برخوردی و عبوری با رابطه ۲ تعیین شده است.

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2)$$

در این رابطه  $t$  ضخامت نمونه و  $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$  متناسب با میزان جذب نمونه است [۱۰].

در منحنی جذب شکل ۵ موقعیت‌های اصلی جذبی یون  $Cr^{3+}$  به دلیل همراه شدن با فرآیندهای ارتعاشی شیشه به صورت بیشینه پهن ظاهر شده است. موقعیت و گذارهای الکترونی این یون در منحنی جذب قابل تعیین است. نوارهای جذبی در طول موج در حدود ۶۵۰ nm مربوط به گذارهای الکترونی بین ترازهای  ${}^4A_2({}^3t_2) \rightarrow {}^4T_2({}^2t_2e)$  است، انتقالات الکترونی بین ترازهای  ${}^4A_2({}^3t_2) \rightarrow {}^4T_2({}^2t_2e^2)$  باعث ایجاد نوار جذبی در طول موج ۴۵۰ nm می‌شوند. همچنین گذارهای  ${}^4A_2({}^3t_2) \rightarrow {}^2E({}^3t_2)$  و  ${}^4A_2({}^3t_2) \rightarrow {}^2T_1({}^3t_2)$  در حدود ۳۰۰ nm صورت می‌پذیرد که موجب افزایش پهن‌شدگی بیشینه طیف در موقعیت ۶۵۰ nm می‌گردد [۱۱]. نمودار سطوح انرژی یون  $Cr^{3+}$  نشان‌دهنده گذارهای الکترونی ذکر شده است و این نمودار توسط Sugano و گروهش طراحی شده است [۱۲].



شکل ۵- طیف جذبی نمونه‌های شیشه و شیشه سرامیک. الف) شیشه بدون آلاینده و ب) آلاییده شده با کروم.

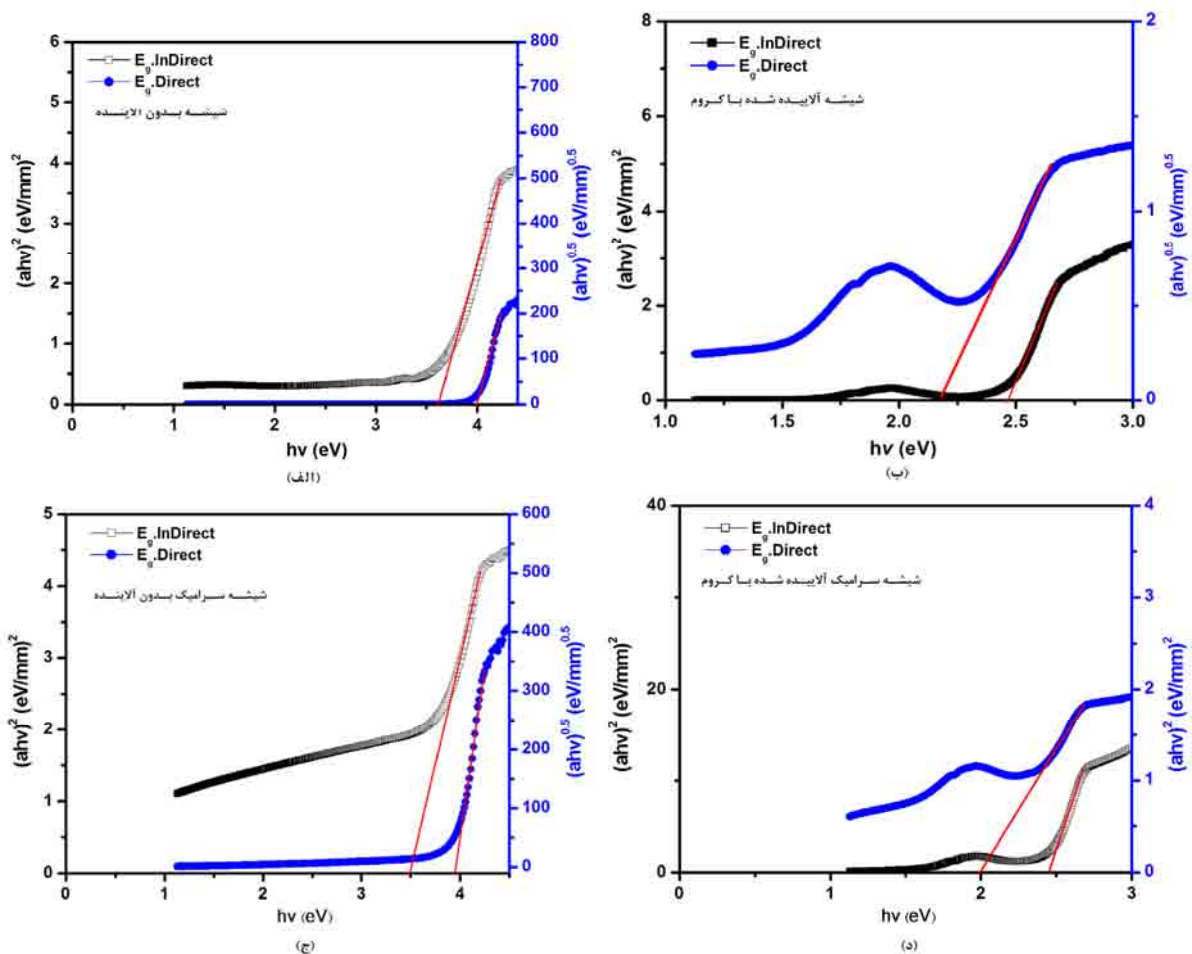
اغلب شیشه‌های آلاییده شده با یون  $Cr^{3+}$  در دماهای در حدود  $800^{\circ}C$  اکسید می‌شوند و این امر منجر به تشکیل  $Cr^{6+}$  می‌شود؛ این یون پیک‌های جذبی پهن در محدوده  $270\text{ nm}$  دارد. هم چنین در حین فرآیند ذوب ممکن است که  $Cr^{4+}$  ایجاد گردد که این یون نیز دارای نوارهای جذبی در محدوده  $600$  تا  $900$  نانومتر است و جذب در این محدوده مربوط به انتقالات الکترونی  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$  می‌باشد و هم چنین ظهور نوار جذبی در حدود  $1000\text{ nm}$  مربوط به انتقالات  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$  این یون است [۱۳]. بسیاری از نوارهای جذبی ذکر شده با یکدیگر هم‌پوشانی دارند و به خوبی قابل تفکیک از یکدیگر نیستند. با تبلور فاز بلورین در زمینه شیشه میزان جذب نمونه‌ها افزایش می‌یابد که به دلیل ایجاد فاز بلورین و یا انحلال یون‌های کروم در فاز بلورین است [۱۴].

### ۳-۵- نوار ممنوعه اپتیکی

در مواد آمورف نمودار تغییرات ضریب جذب در محدوده مرئی-فرابنفش برحسب انرژی فوتون را می‌توان به سه بخش تقسیم کرد. ناحیه اول مربوط به گذارهای فونونی است و به علت انرژی کم‌تر نسبت به نوار ممنوعه، گذارهای فوتونی در آن دیده نمی‌شود. ناحیه دوم یا ناحیه تائوک مربوط به نوار ممنوعه اپتیکی و جذب بالا در این ناحیه به گذارهای بین نوار ظرفیت و هدایت ارتباط دارد و طبق رابطه ۳ نوار ممنوعه اپتیکی در این ناحیه قابل تعیین است.

$$\alpha(\nu) = \beta^2 \frac{(h\nu - E_g^{opt})^n}{h\nu} \quad (3)$$

در این رابطه  $E_g^{opt}$  نوار ممنوعه اپتیکی شیشه است و  $n$  فاکتوری است که برای انتقالات مستقیم الکترونی به نوار هدایت ۰/۵ و برای انتقالات غیرمستقیم آن برابر ۲ می‌باشد.  $h\nu$  انرژی فوتون برخوردی است و هم‌چنین  $\beta$  مقداری ثابت و نشان‌دهنده ثابت پسماند نوار و مستقل از دما و وابسته به ضریب شکست نمونه است. با رسم منحنی  $(ah\nu)^{1/n}$  در مقابل  $h\nu$  و تقاطع شیب بخش خط راست منحنی با محور انرژی، مقدار نوار ممنوعه اپتیکی تعیین می‌شود [۱۵]. در شکل ۶ منحنی‌های تائوک نمونه‌های شیشه و شیشه سرامیک بدون آلاینده و آلاینده شده با کروم رسم شده است.



شکل ۶- نمودار تائوک نمونه‌های بدون آلاینده و آلاینده شده با کروم. الف و ب) نمونه‌های شیشه، ج و د) نمونه‌های شیشه سرامیک

مقادیر انرژی نوار ممنوعه نمونه‌ها در جدول ۱ آمده است. حضور یون کروم در شیشه  $E_g^{opt}$  در انتقالات مستقیم را کاهش داده است که این امر مربوط به تغییر چگالی الکترون‌ها و تغییر سطوح الکترونی با افزودن یون آلاینده و تغییر در اتصالات شبکه در حضور این یون است [۹].

جدول ۱- مقادیر انرژی نوار ممنوعه (مستقیم و غیرمستقیم)، انرژی Urbach و ضریب شکست نمونه‌های شیشه بدون آلاینده و آلاییده شده با کروم.

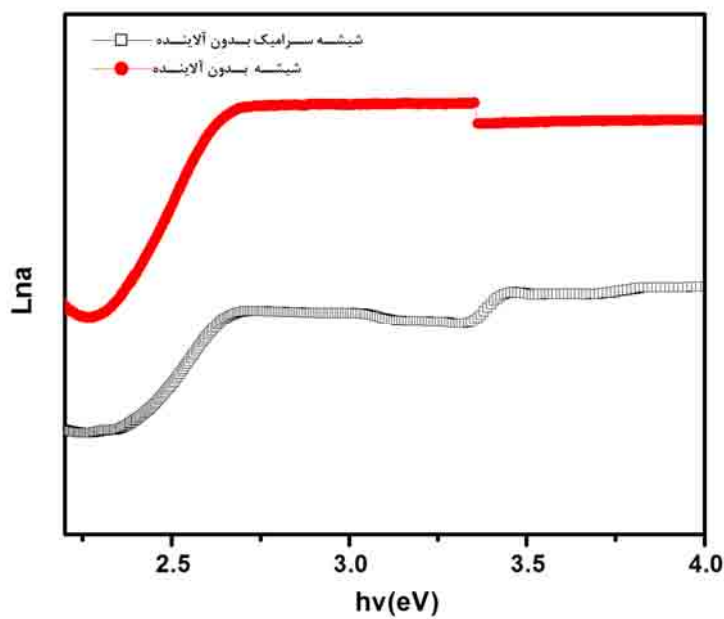
انرژی Urbach (eV)	انرژی باند ممنوعه اپتیکی - (eV)		ویژگی نمونه
	مستقیم	غیرمستقیم	
۱/۶۷	۳/۹۶	۳/۵۱	شیشه بدون آلاینده
۱/۶۳	۳/۳۷	۳/۳۴	شیشه سرامیک بدون آلاینده
۰/۵۵	۲/۱۷	۲/۴۸	شیشه آلاییده شده با کروم
۰/۴۵	۲/۰۲	۲/۴۴	شیشه سرامیک آلاییده شده با کروم

### ۳-۶- انرژی Urbach

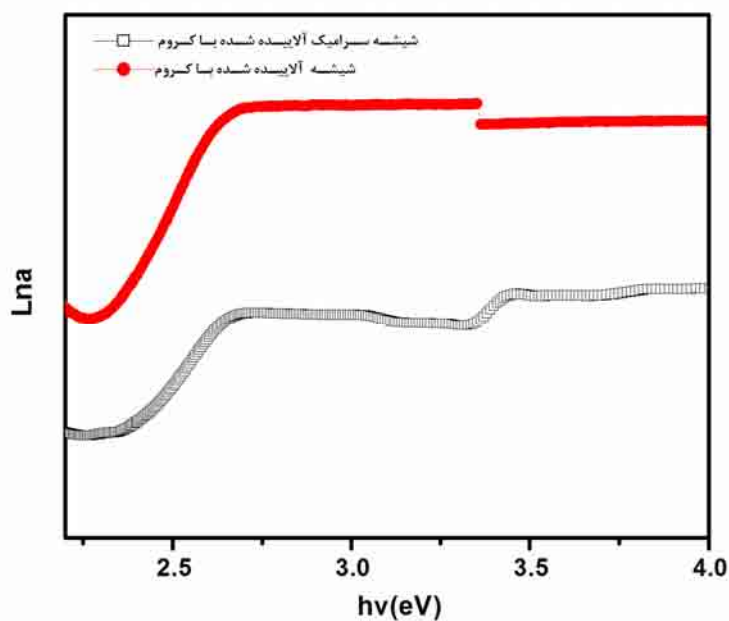
بخش سوم نمودار تغییرات ضریب جذب برحسب انرژی فوتون، نشان‌دهنده مقدار انرژی Urbach و به عبارتی میزان نظم شبکه آمورف است. چگالی ترازهای دنباله‌دار در داخل نوار ممنوعه با فقدان نظم بلند دامنه در مواد آمورف و شیشه‌ها ارتباط دارد [۱۵]. این تراز انرژی با توجه به تغییرات پتانسیلی در مواد گسترده شده و به داخل نوار ممنوعه توسعه می‌یابد و با نوار ظرفیت و نوار رسانش ارتباط می‌یابد و انتقالات الکترونی غیرتابشی را افزایش می‌دهد. نوارهای دنباله‌دار با پارامتر نوار دنباله  $(E_U)$  یا انرژی Urbach مشخص می‌گردد. براساس نظریه تائوک تغییرات قسمت قبل از لبه جذب روند نمایی داشته و عبارت است:

$$\alpha(\nu) = a_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (3)$$

در این رابطه  $E_U$  برابر با انرژی نوار دنباله‌دار الکترون در نوار ممنوعه است که معروف به انرژی Urbach است و هم چنین  $\alpha(\nu)$  ضریب جذب و  $a_0$  مقدار ثابتی دارد. عواملی نظیر ارتعاش‌های حرارتی، میدان‌های الکتریکی و عیوب شبکه‌ای باعث ایجاد انرژی‌های پسماند در نوار ممنوعه می‌شوند که براساس آن شیب منطقه Urbach تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۱۶]. مقادیر  $E_U$  و میزان نظم ساختاری شیشه نسبت معکوس با هم دارند و آلاینده‌های مختلف و عملیات حرارتی که بر روی نظم شبکه تأثیرگذار هستند باعث تغییر در مقادیر  $E_U$  می‌شوند [۱۷ و ۱۸]. در شکل ۷ منحنی Urbach نمونه‌های شیشه و شیشه سرامیک بدون آلاینده و آلاییده شده با کروم نشان داده شده است و مقادیر عددی آن در جدول ۱ بیان شده است. با افزودن یون آلاینده کروم به شیشه بدون آلاینده انرژی Urbach افزایش یافته است و به عبارت دیگر این یون میزان بی‌نظمی شیشه را کاهش داده است. انرژی Urbach نمونه‌های شیشه سرامیک از نمونه‌های شیشه کم‌تر است که این امر به دلیل حضور فاز بلورین و ایجاد نظم ساختاری به واسطه حضور آن‌ها است.



(الف)



(ب)

شکل ۷- نمودار Urbach شیشه و شیشه سرامیک (۱) بدون آلاینده و (۲) آلاییده شده با کروم.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش اثر یون آلاینده کروم و ایجاد فاز بلورین نانومتری بر خواص حرارتی، اپتیکی و ساختاری شیشه با ترکیب  $53\% \text{SiO}_2-17\text{Na}_2\text{O}-17\text{CaO}-13\text{CaF}_2$  بررسی شد. یون های کروم در حین فرآیند ذوب شیشه با ظرفیت های گوناگونی در شیشه ظاهر می شوند و نوارهای جذبی متعددی را در طیف جذب ایجاد می کنند. یون کروم در این شیشه طول زنجیره های سیلیکاتی شبکه را افزایش داده و پیوندهای اکسیژن ساز را در شیشه ایجاد کرده است. همچنین یون های کروم با تغییر انرژی

لیگاند و ایجاد سطوح انرژی جدید باعث تغییر انرژی نوار ممنوعه (در انتقالات مستقیم) از مقدار  $3/96\text{eV}$  به  $2/02$  شده است. با توجه به خواص اپتیکی شیشه و شیشه سرامیک آلاینده شده با کروم قابلیت کاربرد به عنوان ماده فعال لیزری در لیزرهای حالت جامد را خواهد داشت.

## مراجع

- [1] F. El-Diasty, A. Abdel Wahab, J. Appl. Phys. 100 (2006) 11-17.
- [2] S. Rani, S. Sanghi, A. Agarwal, V.P. Seth, J. Spectrochim. Acta A 74 (2009) 673-677.
- [3] S. Bhattacharyya, T. Heoche, N. A. Hemono, M. Pascual, P.A. VanAken, J. Cryst. Growth 311 (2009) 4350-4355.
- [4] R. Reisfeld, J. Materials Science and Engineering 71 (1985) 375-382.
- [5] S. Gu, J. Optics communications 281(2008) 2651-2655.
- [6] W. Nie, G. Boulon, C. Mai, C. Esnouf, Xu Ruanjuan, J. Chem. Mater. 4 (1992) 216.
- [7] S. Y. Wu, W. C. Zheng, J. Phys. Rev. B 65 (2002) 224107.
- [8] Chahine, M. Ettabirou, J. Mater. Res. Bull 37 (2002) 1973.
- [9] M. S. Shakeri, M. Rezvani, J. Spectrochim. Acta Part A 83 (2011) 592- 597.
- [10] R. H. Sands, J. Phys. Rev. 99 (1995) 1222.
- [11] W. Seeber, D. Ehrt, H. Ebendorff-Heidepriem, J. Non-Crystalline Solids 171 (1994) 94-104.
- [12] R. Reisfeld, C. K. Jrgensen, E. L. King, D. H. Busch, R. E. Sievers, Abstracts 23rd Int. Conf. on Coordination Chemistry, Colorado University Press, Boulder, CO, (1984) 162.
- [13] M. Yu. Sharonov, A. B. Bykov, T. Myint, V. Petricevic, R. R. Alfano, J. Optics Communications 275 (2007) 123-128
- [14] A. C. Galca, N. Preda, C. E. Secu, M. Secu, J. Opt. Mater. 34 (2012) 1493-1496.
- [15] E. A. Davis, N. F. Mott, J. Philos. Mag. 22 (1970) 903.
- [16] Urbach, J. Phys. Rev. 92 (1953) 1324.
- [17] Khani, P. Alizadeh, M.S. Shakeri, J. Mater. Res. Bull. 48 (2013) 3579-3584.
- [18] M. S. Shakeri, M. Rezvani, J. Spectrochim. Acta Part A 79 (2011) 1920- 1925.





## سنتز کامپوزیت WC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> از طریق گرمایش مایکروویوی مخلوط فعال شده مکانیکی WO<sub>3</sub>-Al-C

احمد رضا امینی، علیرضا ذاکری، محمد شیخ شتاب بافقی، محمد کریم زوار چهارطاق

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

Ahmadreza\_Amini@mihanmail.ir

**چکیده:** هزینه‌ی بالای سنتز تنگستن کاربید به روش واکنش دما بالای حالت جامد بین تنگستن عنصری و کربن تحت اتمسفر کنترل شده محققان را به فکر جایگزینی روش مرسوم با روش‌های سنتز کم هزینه‌تر و استفاده از مواد اولیه‌ی ارزان‌تری چون اکسید تنگستن انداخته است. در پژوهش‌های پیشین قابلیت روش‌های سنتز مکانوشیمیایی و سنتز مایکروویوی برای تهیه تنگستن کاربید از طریق احیاء-کربوریزاسیون اکسید تنگستن به اثبات رسیده است. یکی از محدودیت‌های این روش‌ها این است که همواره علاوه بر WC، فاز نامطلوب W<sub>2</sub>C نیز تشکیل می‌شود. در این پژوهش، از یک فرایند ترکیبی شامل فرآوری مکانوشیمیایی مخلوط اکسید تنگستن-آلومینیوم-گرافیت و به دنبال آن گرمایش مایکروویوی مخلوط حاصل برای سنتز تسریع شده‌ی کامپوزیت تنگستن کاربید-آلومینا استفاده شده و تأثیر زمان آسیاکاری و گرمایش مایکروویوی بر نسبت WC:W<sub>2</sub>C در محصول مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور مخلوط پودری با ترکیب مولی WO<sub>3</sub>-2Al-C به مدت ۲، ۳ و ۴ ساعت در آسیای سیاره‌ای مورد عمل قرار گرفته و محصول آسیا شده پس از پرس سرد تحت انرژی مایکروویو قرار داده شد. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها نشان داد که در مراحل ابتدایی فرایند آسیاکاری فاز نامطلوب W<sub>2</sub>C تشکیل می‌شود، اما افزایش زمان آسیاکاری به شکل‌گیری بیشتر WC و افزایش نسبت WC:W<sub>2</sub>C کمک می‌کند. همچنین گرمایش مایکروویوی مخلوط حاوی ۵۰٪ گرافیت اضافی (WO<sub>3</sub>-2Al-1.5C) آسیاکاری شده به مدت ۴ ساعت تأثیر چشمگیری در پیشبرد واکنش تشکیل تنگستن کاربید دارد، به طوری که نسبت WC:W<sub>2</sub>C از حدود ۴/۷ برای نمونه آسیاکاری شده به ۱۷/۸ برای محصول سنتز شده در مایکروویو افزایش یافت.

**کلید واژه:** تنگستن کاربید، فعال‌سازی مکانیکی، گرمایش مایکروویوی، واکنش آلومینوترمی.

### ۱- مقدمه

تنگستن کاربید (WC) خواص منحصر به فردی مانند نقطه ذوب بالا، سختی و چقرمگی شکست بالا، استحکام فشاری خیلی بالا، مقاومت به خوردگی بالا و پایداری حرارتی خوب دارد. چنین مجموعه‌ی مناسبی از خواص، تنگستن کاربید را ماده‌ی ایده‌آل برای ابزارهای برش و سوراخکاری و نیز قالب‌ها قرار می‌دهد. این ترکیب همچنین می‌تواند به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گیرد.

روش معمول تولید تنگستن کاربید، واکنش دما بالای حالت جامد بین تنگستن و کربن تحت اتمسفر کنترل شده است [۱ و ۲]. در این روش معمولاً از کربوریزاسیون مستقیم پودر تنگستن به مدت ۲-۱۲ ساعت در دمای ۱۶۰۰-۱۴۰۰°C استفاده می‌شود [۷] که در نتیجه‌ی آن محصول تنگستن کاربید گران قیمت با ذرات درشت حاصل خواهد شد [۱۱]. در فرایند سنتز تنگستن کاربید

معمولاً علاوه بر ترکیب اصلی WC مقادیر متفاوتی از  $W_2C^1$  (دی تنگستن کاربید یا تنگستن کاربید ناکامل) نیز که به روش تولید و شرایط عمل بستگی دارد، تشکیل می‌شود [۶]. بعضی محققین [۱۳و۵] نشان داده‌اند  $W_2C$  یک فاز واسطه برای تشکیل WC بوده و با ایجاد شرایط مناسب، واکنش تبدیل  $W_2C$  به WC پیشرفت خواهد نمود. همچنین تحقیقات قبلی نشان داده است به دلیل پایداری ترمودینامیکی بیشتر  $W_2C$  نسبت به WC در دمای بالاتر [۱۱و۵] و یا کاهش گرافیت به مقدار کمتر از نسبت استوکیومتری [۹] فاز  $W_2C$  در محصول نهایی تشکیل و موجب افت خواص مکانیکی [۱۳] خواهد شد.

از جمله روش‌هایی که اخیراً [۸] مورد توجه محققان قرار گرفته است، سنتز WC به روش آلیاژسازی مکانیکی تنگستن و گرافیت عنصری با استفاده از آسیای پرانرژی است. نتایج آزمایش‌ها نشان داده است که عواملی مثل نسبت گلوله به پودر، سرعت چرخش محفظه آسیا، نسبت W:C اولیه و زمان آسیاکاری بر نسبت WC: $W_2C$  به عنوان محصول فرایند تأثیر چشمگیری خواهد داشت. همچنین فرآوری مکانوشیمیایی اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) با آلومینیوم و گرافیت توسط آسیاکاری پرانرژی، از دیگر روش‌هایی است که برای سنتز تنگستن کاربید مورد استفاده قرار گرفته است [۹و۲]. گزارش شده است که مقدار آلومینیوم و گرافیت از پارامترهای موثر در این روش می‌باشد. در این فرایند از آلومینیوم فلزی برای احیای  $WO_3$  استفاده می‌شود. تنگستن احیا شده در ادامه با کربن وارد واکنش می‌شود و تنگستن کاربید شکل می‌گیرد. واکنش سرجمع را می‌توان با معادله‌ی (۱) بیان کرد.



احیای آلومینوترمی  $WO_3$  واکنشی گرمازا است و به نظر می‌رسد که گرمای آزاد شده، واکنش کاهش  $WO_3$  به وسیله کربن را نیز که ذاتاً واکنشی گرماگیر است فعال کند. لذا، در نتیجه‌ی آسیاکاری مخلوط  $WO_3$ -Al-C، اکسید تنگستن می‌تواند به وسیله آلومینیوم، و تا حدی کربن، احیاء شود. این دومی البته چندان مطلوب نیست چرا که از مقدار گرافیت لازم برای تشکیل کاربید می‌کاهد. در ضمن، در نمونه‌هایی با مقدار آلومینیوم پایین، گرمای تولید شده از واکنش احیای آلومینوترمی  $WO_3$  به اندازه‌ی نیست که انرژی لازم برای واکنش گرماگیر کاهش  $WO_3$ -C را فراهم کند و به همین دلیل، بخشی از  $WO_3$  موجود در مخلوط به صورت واکنش نکرده باقی می‌ماند. زمان آسیاکاری بسته به نوع آسیای مورد استفاده، نسبت گلوله به پودر و دمای آسیاکاری متفاوت است. اما باید توجه کرد که در زمان‌های آسیاکاری طولانی، میزان آلودگی پودر افزایش یافته و برخی از ناخالصی‌ها ناخواسته وارد مخلوط پودری می‌شوند [۳]. حذف این ناخالصی‌ها از طریق روش‌های مرسوم لیچینگ امری ضروری است. برای مثال گزارش شده است که در صورت استفاده از ظرف و گلوله‌های فولادی زنگ‌نزن، محلول  $3HCl.HNO_3$  برای حذف ناخالصی آهن مناسب بوده و در صورت استفاده از ظرف و گلوله‌های زیرکونیایی، حذف ناخالصی‌های  $ZrO_2$  از روش‌های مرسوم انحلال امکان‌پذیر نخواهد بود [۱۰].

روش جایگزین دیگری که در سال‌های اخیر مورد بررسی قرار گرفته، استفاده از انرژی مایکروویو (ریزموج) برای انجام واکنش‌های احیای اکسیدها و سنتز کاربیدها است. در گرمایش مایکروویوی به دلیل قدرت نفوذ مایکروویو و جذب آن توسط

<sup>1</sup> Di-tungsten carbide or tungsten semi-carbide

ماده، گرما از داخل تولید می‌شود و به انتقال حرارت از سطح بستگی ندارد. عمق نفوذ مایکروویو در مواد مختلف متفاوت است و به عوامل مختلفی از جمله خواص دی‌الکتریک و خواص مغناطیسی مواد، فرکانس و توان مایکروویو، دما، خواص هدایتی، اندازه و تراکم مواد بستگی دارد [۴]. نتایج مطالعات قبلی [۵] نشان می‌دهد سنتز WC از طریق گرمایش مایکروویوی مخلوط پودری شامل W و C عنصری در مایکروویوهای خانگی (۸۰۰ W) و تجاری (۳ kW) به مدت زمان کافی امکان‌پذیر است. اگرچه این روش به دلیل قیمت بالای مواد اولیه منجر به تولید محصول گران قیمتی می‌شود.

در این مقاله روش جدیدی برای سنتز تنگستن کاربید مشتمل بر ترکیب دو روش پیش گفته، یعنی فرآوری مکانوشیمیایی مخلوط WO<sub>3</sub>-Al-C و گرمایش مایکروویوی مخلوط آسیاکاری شده مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفته و تأثیر مقدار گرافیت، زمان فرایند آسیاکاری و گرمایش مایکروویوی بر نسبت WC:W<sub>2</sub>C در محصول مورد مطالعه قرار گرفته است. استفاده از این روش ترکیبی می‌تواند از طولانی شدن عملیات آسیاکاری جلوگیری و به کنترل بهتر واکنش‌های احیاء و سنتز کمک نماید.

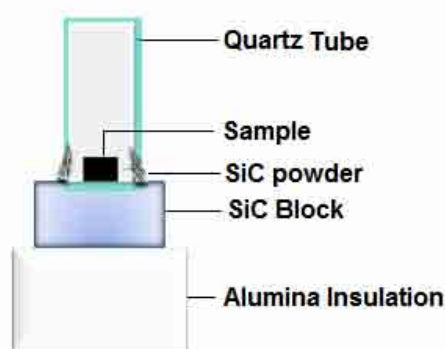
## ۲- روش تحقیق

عملیات مکانوشیمیایی در آسیای سیاره‌ای با محفظه فولادی به قطر ۵/۵cm و ارتفاع ۷cm، گلوله‌های فولادی، نسبت گلوله به پودر ۱:۲۵ و سرعت چرخش محفظه آسیای ۶۴۰ rpm بر روی ۷ گرم مخلوط اکسید تنگستن، آلومینیوم و گرافیت، با مشخصات ارائه شده در جدول ۱ به انجام رسید. در مرحله‌ی بعد، پودر حاصل از آسیاکاری برای گرمایش مایکروویوی در قالبی به قطر داخلی ۱۰mm و با فشار ۱/۳۸ MPa (۲۰۰ psi) به شکل قرص‌هایی با چگالی خام ۳ g.cm<sup>-3</sup> پرس سرد شد. برای گرمایش مایکروویوی نیز از یک دستگاه اجاق مایکروویو خانگی با فرکانس ۲/۴۵ GHz و توان خروجی ۸۵۰W استفاده شد.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه

کد محصول	شرکت سازنده	خلوص	ماده
۲۳۲۷۸۵	ALDRICH (Germany)	+ ٪۹۹	WO <sub>3</sub>
۰۷۰-۰۱۳۲۵	Wako (Japan)	+ ٪۹۹/۵	Al
۰۱۴-۰۱۷۸۵	Wako (Japan)	+ ٪۹۹	Graphite

همچنین به منظور بالا بردن کارایی گرمایش مایکروویوی از یک بلوک کاربید سیلیسیم به ابعاد ۳cm×۳cm×۱cm به عنوان ماده‌ی جاذب انرژی مایکروویو استفاده شد، به ترتیبی که بلوک کاربید سیلیسیم بر روی یک تکیه‌گاه آلومینایی و نمونه بر روی بلوک کاربید سیلیسیم قرار گرفت. برای جلوگیری از اکسید شدن مواد نیز یک لوله‌ی شیشه‌ای ته بسته از جنس کوارتز بر روی نمونه قرار داده شد و اطراف لوله با مقداری پودر کاربید سیلیسیم درزبندی شد. طرحواره این سیستم در شکل ۱ نشان داده شده است. در تمام آزمایش‌ها، حداکثر مقدار گرافیتی که در اثر ترکیب با اکسیژن داخل محفظه‌ی آسیا ممکن بود از دست برود محاسبه و به مخلوط مواد اضافه شد.



شکل ۱- طرحواره سیستم آزمایش

آزمایش‌ها در دو سری مختلف طراحی و اجرا شدند که شرایط آنها در جدول ۲ خلاصه شده است. نسبت مولی اجزای تشکیل‌دهنده در سری اول (FS)، بر مبنای استوکیومتری واکنش (۱) یعنی با گرافیت سربه‌سر و در سری دوم (SS) با ۵۰٪ گرافیت اضافی انتخاب شد.

جدول ۲- شرایط آزمایش

شماره آزمایش	نسبت مولی مواد $WO_3:Al:C$	زمان آسیاکاری (hr)	زمان گرمایش مایکروویوی (min)
FS1	۱:۲:۱	۲	-
FS2	۱:۲:۱	۳	-
FS3	۱:۲:۱	۴	-
FS4	۱:۲:۱	۲	۵
FS5	۱:۲:۱	۲	۱۰
SS1	۱:۲:۱/۵	۳	-
SS2	۱:۲:۱/۵	۴	-
SS3	۱:۲:۱/۵	۲	۱۰
SS4	۱:۲:۱/۵	۳	۱۰
SS5	۱:۲:۱/۵	۴	۱۰

شناسایی فازی محصول با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس بوسیله دستگاه XRD ساخت شرکت JEOL ژاپن با فرکانس ۳۰ kV، شدت جریان ۲۰ mA، لامپ  $Cu\ \alpha$  و طول موج ۰/۱۵۴ nm انجام گرفت. با توجه به اینکه در آنالیز پراش پرتو ایکس، شدت پیک مربوط به یک فاز به مقدار آن فاز در مخلوط بستگی دارد، در این تحقیق نسبت شدت پیک‌های اصلی مربوط به دو فاز WC و  $W_2C$  به عنوان معیاری از مقدار نسبی این دو فاز و در نتیجه معیاری از میزان پیشرفت واکنش سنتز در نظر

گرفته شد. این روش گرچه اطلاعات دقیقی در اختیار نمی‌گذارد، اما برای بررسی‌های مقایسه‌ای کیفیت می‌کند [۱۴ و ۱۵]. تحلیل آنالیزهای پراش پرتو ایکس، با استفاده از نرم‌افزار X'Pert Highscore انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- سری اول (بدون گرافیت اضافی)

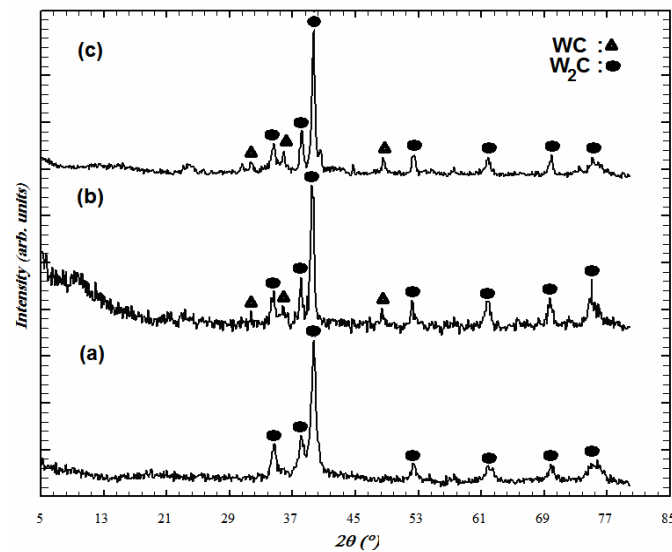
##### ۳-۱-۱- تأثیر زمان آسیاکاری

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های با مقدار گرافیت سربه‌سر پس از ۲، ۳ و ۴ ساعت آسیاکاری در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پس از ۲ ساعت آسیاکاری عملاً اثری از پیک‌های اکسید تنگستن و آلومینیوم مشاهده نمی‌گردد و فقط فاز دی‌تنگستن کاربید ( $W_2C$  دارای کارت شماره JCPDS 00-035-0776) قابل تشخیص است که نشانه انجام واکنش آلومینوترمی میان اکسید تنگستن و آلومینیوم می‌باشد. عدم وجود پیک‌های مربوط به  $Al_2O_3$  در الگوی XRD را می‌توان به جذب تشعشعات  $Al_2O_3$  توسط  $W_2C$  نسبت داد [۱۰]. با افزایش زمان آسیاکاری تا ۳ ساعت، علاوه بر ترکیب  $W_2C$ ، مقدار کمی تنگستن کاربید (WC دارای کارت شماره JCPDS 00-025-1047) نیز ایجاد شده است. با افزایش بیشتر زمان آسیاکاری تا ۴ ساعت، انرژی لازم برای تبدیل  $W_2C$  به WC به مقدار بیشتری فراهم شده و مقدار WC افزایش نشان می‌دهد. برای درک بهتر روند تغییرات کمی فازهای کاربیدی، برآوردی از نسبت WC: $W_2C$  به ترتیبی که در بخش قبل توضیح داده شد، در جدول ۳ ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، نسبت WC: $W_2C$  پس از ۴ ساعت آسیاکاری تقریباً ۲ برابر این نسبت پس از ۳ ساعت آسیاکاری است.

جدول ۳- نتایج مربوط به شکل‌گیری کاربیدهای تنگستن در آزمایش‌های سری اول

Sample No.	Milling time (hr)	MW heating time (min)	WC: $W_2C$
FS1	۲	-	۰
FS2	۳	-	۰/۰۸
FS3	۴	-	۰/۱۵
FS4	۲	۵	۰/۰۴
FS5	۲	۱۰	۰/۷۳

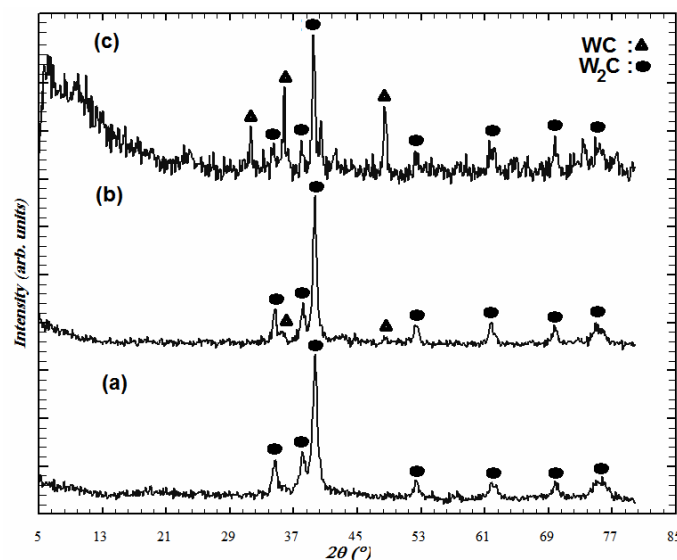
ترکیب WC نه به صورت یک محلول جامد میانی، بلکه به شکل یک ترکیب با نسبت استوکیومتری مساوی از تنگستن و گرافیت است. بنابراین در فرایند کربوره کردن تنگستن، ابتدا فاز  $W_2C$  که با مقادیر پائین‌تر گرافیت می‌تواند شکل بگیرد ایجاد خواهد شد و در مرحله‌ی بعد، با ادامه‌ی نفوذ گرافیت، تبدیل  $W_2C$  به WC صورت خواهد پذیرفت. در نتیجه با افزایش زمان آسیاکاری، انرژی لازم برای واکنش گرافیت باقیمانده با  $W_2C$  فراهم شده و با افزایش WC از مقدار  $W_2C$  کاسته می‌شود.



شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاوی گرافیت استوکیومتری پس از آسیاکاری به مدت (a) ۲ ساعت، (b) ۳ ساعت، و (c) ۴ ساعت.

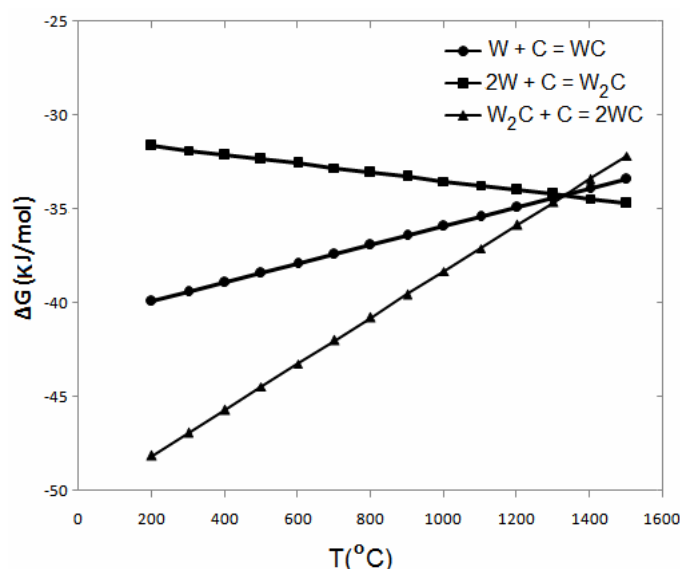
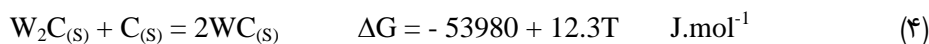
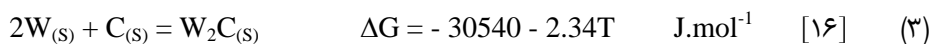
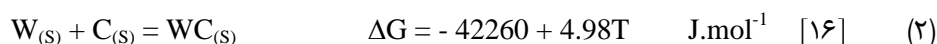
### ۳-۱-۲- تأثیر گرمایش میکروویوی

الگوهای XRD نمونه‌های حاصل از آزمایش سری اول با ۲ ساعت آسیاکاری و زمان‌های مختلف گرمایش میکروویوی در شکل ۳ نشان داده شده است. محصول فرایند آسیاکاری، همانطور که پیشتر گفته شد،  $W_2C$  است. اما با اعمال انرژی میکروویو به مدت ۵ دقیقه بر روی نمونه‌ی آسیا شده، مقدار بسیار کمی WC نیز تشکیل می‌شود. با افزایش زمان میکروویو تا ۱۰ دقیقه، از مقدار  $W_2C$  کاسته و به مقدار WC افزوده می‌شود به طوری که مطابق جدول ۳، نسبت WC: $W_2C$  پس از ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی به حدود ۱۸ برابر این نسبت پس از ۵ دقیقه گرمایش میکروویوی بالغ شده است.



شکل ۳- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاوی گرافیت استوکیومتری پس از آسیاکاری به مدت ۲ ساعت و (a) بدون گرمایش میکروویوی، (b) ۵ دقیقه گرمایش میکروویوی، و (c) ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی.

مطابق گزارش‌های قبلی [۹، ۸، ۱۱] از نظر ترمودینامیکی تمایل برای تشکیل  $W_2C$  در دمای بالاتر بیشتر از  $WC$  بوده و در صورت تأمین انرژی لازم برای واکنش  $W_2C$  با گرافیت، مطابق واکنش (۴)،  $WC$  از طریق مکانیسم دو مرحله‌ای تشکیل خواهد شد. شکل ۴ پایداری نسبی فازهای  $WC$  و  $W_2C$  را با تغییر دما نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که لحاظ ترمودینامیکی، در دماهای پایین‌تر و در صورت تأمین انرژی لازم، تشکیل  $WC$  از طریق مکانیسم مستقیم، مطابق واکنش (۲)، انجام شده و فاز میانی  $W_2C$  تشکیل نخواهد شد. ولی نتایج تجربی محققین نشان می‌دهد، معمولاً فاز میانی  $W_2C$  نیز تشکیل می‌شود که این امر می‌تواند نشان‌دهنده برتری سینتیکی واکنش‌های (۳) و (۴) بر واکنش (۲) باشد. گرمایش مایکروویوی، انرژی لازم برای انجام واکنش (۴) را فراهم کرده و  $W_2C$  می‌تواند در واکنش با گرافیت باقیمانده به  $WC$  تبدیل شود.

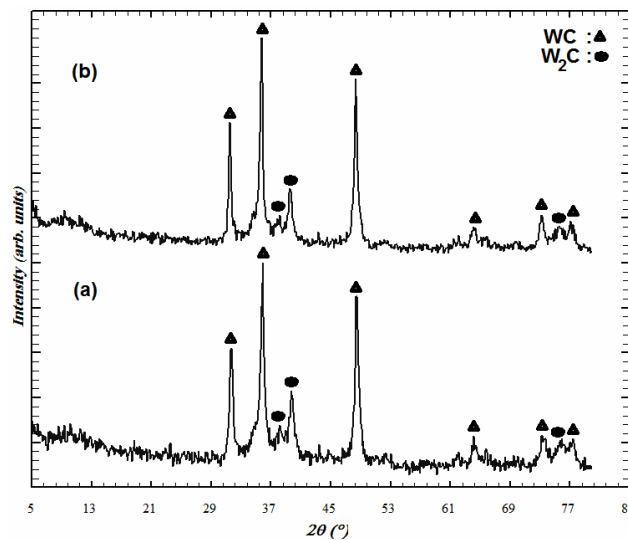


شکل ۴- تغییر انرژی آزاد گیبس تشکیل  $WC$  و  $W_2C$  با تغییر دما

### ۳-۲- سری دوم ( با گرافیت اضافی )

#### ۳-۲-۱- تأثیر زمان آسیاکاری

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاوی ۵۰٪ گرافیت اضافی پس از ۳ و ۴ ساعت آسیاکاری در شکل ۵ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که پس از ۳ ساعت آسیاکاری، فاز  $WC$  به مقدار زیاد و فاز  $W_2C$  به مقدار کم شکل گرفته است و مطابق جدول ۴، افزایش زمان آسیاکاری تا ۴ ساعت نسبت  $WC:W_2C$  را حدود ۳۰٪ افزایش می‌دهد.



شکل ۵- آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاوی ۵۰٪ گرافیت اضافی پس از آسیابکاری به مدت (a) ۳ ساعت، و (b) ۴ ساعت.

جدول ۴- نتایج مربوط به شکل‌گیری کاربیدهای تنگستن در آزمایش‌های سری دوم

Sample No.	Milling time(hr)	MW heating time (min)	WC:W <sub>2</sub> C
SS1	۳	-	۳/۵
SS2	۴	-	۴/۷
SS3	۲	۱۰	۲/۶
SS4	۳	۱۰	۴/۴
SS5	۴	۱۰	۱۷/۸

همانطور که در مقدمه اشاره شد، در کنار احیای آلومینوترمی، گرافیت نیز در واکنش احیای  $WO_3$  مشارکت می‌نماید. با انجام احیای کربوترمی، گرافیت کافی برای واکنش با W و تشکیل WC وجود نخواهد داشت. در نتیجه محصول واکنش به مقدار گرافیت مخلوط اولیه نیز بستگی خواهد داشت.

با افزایش مقدار گرافیت در مخلوط اولیه، بخشی از گرمای آزاد شده از واکنش آلومینوترمی، توسط گرافیت جذب شده و دمای کل سیستم کاهش می‌یابد. در نتیجه با توجه به پایداری ترمودینامیکی بیشتر WC نسبت به  $W_2C$  در دمای پایین‌تر [۱۲]، تمایل به تشکیل WC بیشتر شده و مقدار WC افزایش می‌یابد. این موضوع در تأیید نتایج تحقیق سکاکی و همکاران [۱۱] در مورد فرآوری مکانوشیمیایی مخلوط حاوی تنگستن تری‌اکسید، آلومینیوم و گرافیت است که افزایش مقدار گرافیت در مخلوط اولیه، گرافیت کافی برای واکنش با W را در اختیار می‌گذارد و موجب افزایش مقدار WC می‌شود.

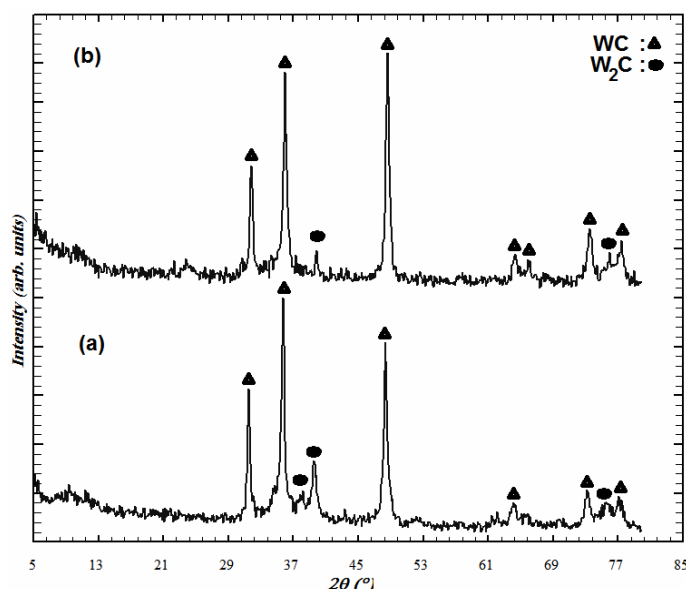
از طرفی مقایسه نتایج مربوط به نمونه‌های آسیابکاری شده در شکل‌های ۲ و ۵ نشان می‌دهد با افزایش مقدار گرافیت احتمال برخورد ذرات گرافیت با تنگستن و نفوذ متقابل این دو در یکدیگر در ضمن آسیابکاری افزایش می‌یابد و واکنش تشکیل  $W_2C$  و



سپس تبدیل آن به WC با شدت بیشتری انجام می‌شود، به نحوی که پس از آسیاکاری مقدار WC از  $W_2C$  فزونی می‌گیرد. همچنین با افزایش زمان آسیاکاری اولاً واکنش تشکیل  $W_2C$  و ثانیاً واکنش بین  $W_2C$  و گرافیت باقیمانده و تشکیل WC به مقدار بیشتری پیشرفت می‌نماید.

### ۳-۲-۲- تأثیر گرمایش میکروویوی

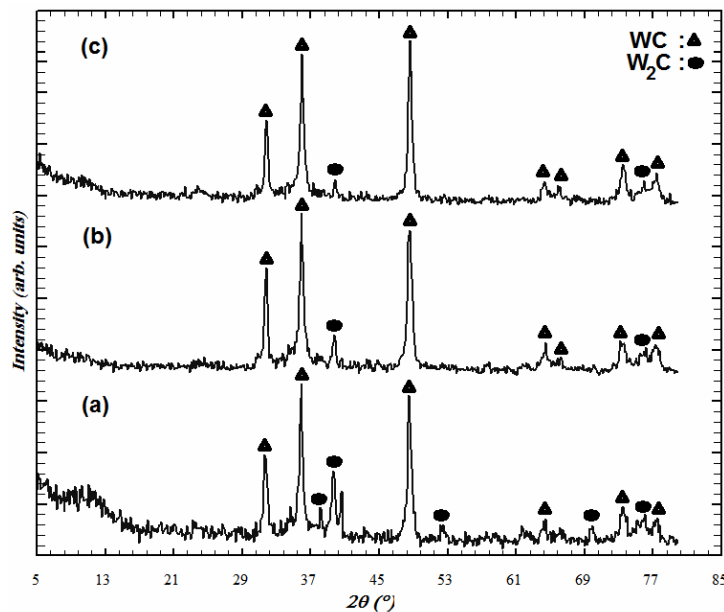
شکل ۶ الگوهای XRD نمونه‌های ۴ ساعت آسیاکاری شده قبل از گرمایش میکروویوی و پس از ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود با گرمایش میکروویوی به مدت ۱۰ دقیقه، از شدت پیک‌های  $W_2C$  کاسته و بر شدت پیک‌های WC افزوده شده است به طوری که نسبت  $WC:W_2C$  به حدود ۴ برابر افزایش یافته و به ۱۷/۸ می‌رسد. به دلیل قابلیت بسیار خوب گرافیت در جذب انرژی میکروویو، افزایش گرافیت به مقادیر بیشتر از نسبت استوکیومتری آهنک گرمایش مخلوط را افزایش می‌دهد. در نتیجه، اگرچه به لحاظ ترمودینامیکی  $W_2C$  در دمای بالاتر پایدارتر از WC است ولی شرایط سینتیکی برای تشکیل محصول میانی، یعنی  $W_2C$  کمتر فراهم شده و احتمال شکل‌گیری WC در همان زمان‌های اولیه گرمایش افزایش می‌یابد.



شکل ۶- آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های با ۵۰٪ گرافیت اضافی آسیاکاری شده به مدت ۴ ساعت و (a) بدون گرمایش میکروویوی، و (b) ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی.

از طرفی با اعمال انرژی میکروویو به مدت ۱۰ دقیقه، انرژی لازم برای انجام واکنش  $W_2C$  با گرافیت باقیمانده و شکل‌گیری WC فراهم شده و این واکنش ادامه پیدا می‌کند. به گفته والانس [۵] در فرایند سنتز میکروویوی گرافیت اضافی به صورت آمورف در ترکیب باقی خواهد ماند و یا اکسید ( $CO/CO_2$ ) خواهد شد.

مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های با ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی پس از ۲، ۳ و ۴ ساعت آسیاکاری در شکل ۷ نشان داده شده است. در اینجا نیز با افزایش زمان آسیاکاری از مقدار  $W_2C$  کاسته و بر مقدار WC افزوده شده است به نحوی که نسبت  $WC:W_2C$  برای ۲، ۳ و ۴ ساعت آسیاکاری به ترتیب حدود ۲/۶، ۴/۴ و ۱۷/۸ است.



شکل ۷- آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاوی ۵۰٪ گرافیت اضافی پس از ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی و آسیاکاری به مدت (a) ۲ ساعت، (b) ۳ ساعت، و (c) ۴ ساعت.

#### ۴- نتیجه‌گیری

- در این پژوهش با به‌کارگیری یک روش ترکیبی ساده و مؤثر، شامل احیای مکانوشیمیایی پودر اکسید تنگستن با آلومینیوم و گرافیت و متعاقب آن گرمایش میکروویوی محصول آسیا شده، کامپوزیت کاربید تنگستن-آلومینا با نسبت‌های مختلفی از WC و  $W_2C$  تولید شد.
- با افزایش زمان آسیاکاری، انرژی لازم برای واکنش گرافیت باقیمانده با  $W_2C$  فراهم شده و با افزایش WC از مقدار  $W_2C$  کاسته می‌شود.
  - گرمایش میکروویوی، انرژی لازم برای تشکیل WC را فراهم کرده و  $W_2C$  می‌تواند در واکنش با گرافیت باقیمانده به WC تبدیل شود.
  - استفاده از ۵۰٪ گرافیت بیشتر از استوکیومتری از طریق دو مکانیزم موجب پیشرفت واکنش تشکیل WC می‌شود.
  - افزایش مقدار گرافیت موجب افزایش آهنگ گرمایش مخلوط شده و با به تاخیر انداختن تشکیل  $W_2C$  به لحاظ سینتیکی، شرایط برای تشکیل WC بهبود می‌یابد.
  - افزایش مقدار گرافیت در مرحله آسیاکاری، با جبران مقدار گرافیتی که به صورت  $CO/CO_2$  از مخلوط خارج شده احتمال تشکیل WC را افزایش می‌دهد.
  - به منظور دستیابی به حداکثر نسبت  $WC:W_2C$  با شرایط این تحقیق، می‌توان از ۴ ساعت آسیاکاری و ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی مخلوط اکسید تنگستن ( $WO_3$ )، آلومینیوم و گرافیت استفاده کرد.

- [1] H. O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications, Noyes Publications, Westwood, 1996.
- [2] M. Sakaki, M. Sh. Bafghi, J. Vahdati Khaki, Q. Zhang, J. Kano and F. Saito, "Effect of the Aluminum Content on the Behavior of Mechanochemical Reactions in the  $WO_3$ -C-Al System", Journal of Alloys and Compounds, 480, 2009, 824-829.
- [3] N. A. Hassine, J. G. P. Binner and T. E. Cross, "Synthesis of Refractory Metal Carbide Powders via Microwave Carbothermal Reduction", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 13, 1995, 353-358.
- [4] M. Gupta, W. W. Leong, Eugene, Microwaves and Metals, John Wiley & Sons, Singapore, 2007.
- [5] S. Vallance, Microwave synthesis and mechanistic examination of the transition metal carbides, Ph.D. Thesis, University of Nottingham, 2009.
- [6] A. M. Lykov and A. L. Suris, "Obtaining of Plasma Powders of Titanium and Tungsten Carbides and Their Composites", in Advances in Condensed Matter and Materials Research, Vol. 3, edited by Francois Gerard, Nova Science Publishers, 2002, 215-220.
- [7] S. R. Vallance, S. Kingman, D. H. Gregory, "Ultrarapid Materials Processing: Synthesis of Tungsten Carbide on Subminute Timescales," Advanced Materials, 19, 2007, 138-142.
- [8] S. Bolokang, C. Banganayi, M. Phasha, "Effect of C and milling parameters on the synthesis of WC powders by mechanical alloying," International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 28, 2010, 211-216.
- [9] M. Sakaki, M. Sh. Bafghi, J. Vahdati Khaki, Q. Zhang, F. Saito, "Control of carbon loss during synthesis of WC powder through ball milling of  $WO_3$ -C-2Al mixture," Journal of Alloys and Compounds, 486, 2009, 486-491.
- [10] M. Zakeri, M. R. Rahimipour, "Effect of cup and ball types on alumina-tungsten carbide nanocomposite powder synthesized by mechanical alloying," Advanced Powder Technology, 23, 2012, 31-34.
- [11] M. Sakaki, M. Sh. Bafghi, J. Vahdati Khaki, Q. Zhang, F. Saito, "Conversion of  $W_2C$  to WC Phase During Mechano-Chemical Synthesis of Nano-Size WC- $Al_2O_3$  Powder using  $WO_3$ -2Al-(1+X)C Mixtures," Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 36, 2013, 116-121.
- [12] M. Razavi, M. R. Rahimipour, R. Yazdani-Rad, "A Novel Technique for Production of Nano-Crystalline Mono Tungsten Carbide Single Phase via Mechanical Alloying," Journal of Alloys and Compounds, 509, 2011, 6683-6688.
- [13] B. Q. Han, J. L. Xu, N. Li, "Formation of  $Al_2O_3$ -WC Powders from Al- $WO_3$ -C Mixtures," Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C), 115, 2006, NO. 4, 189-194.
- [۱۴] گلستانی فرد، ف، بهرهور، م. ع، صلاحی، ا، "روش‌های شناسایی و آنالیز مواد،" انتشارات دانشگاه علم و صنعت، ۱۳۸۳
- [15] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1956.
- [16] X. Li, L. Jian, "Study on the Effect of Value of the Current on Synthesis of W-C-Co Composites under an Electric Field," Computer Science and Information Technology (ICCSIT), 2010 3rd IEEE International Conference on Vol. 6, 616-619.





شود. اگر چه یاماموتو<sup>۱</sup> و همکاران [۷] و لتگرینگ<sup>۲</sup> و همکاران [۸] مطالعات وسیعی درباره هگزافریت کلسیم انجام داده‌اند، اما مکانیزم تشکیل آن را مشخص نکرده‌اند. فانگ<sup>۳</sup> و همکاران [۵]، مکانیزم احتمالی برای تشکیل هگزافریت کلسیم ارائه داده‌اند که در آن  $\text{CaO-2Fe}_2\text{O}_3$  نقش آغازگر را بازی می‌کند.

به منظور حذف مرحله خردایش و جلوگیری از ناهمگنی شیمیایی نامطلوب ناشی از روش‌های معمول سنتز مواد سرامیکی، روش شیمیایی هم‌رسوبی، روشی مناسب جهت تولید هگزافریت با خواص مناسب و هزینه تولید پایین است. از ویژگی‌های مهم این روش، اختلاط مواد اولیه در مقیاس یونی است بدین ترتیب جوانه زنی و تبلور در دمای پایین‌تر رخ می‌دهد [۹]. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته، تعداد مقالات منتشر شده در زمینه هگزافریت کلسیم محدود می‌باشد. لذا روند عملی این تحقیق به گونه‌ای طراحی شده است که به بررسی تاثیر روش سنتز هم‌رسوبی شیمیایی همراه با افزودنی اکسید لانتانم بر روی مکانیزم تشکیل، خواص مغناطیسی و ریزساختار هگزافریت کلسیم پرداخته شود.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

نیترات آهن و مقادیر متفاوتی از نیترات کلسیم و نیترات لانتانم به طور جداگانه، مطابق با فرمول  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $X=0/0$  تا  $0/6$ ) و نسبت مولی  $\text{Fe}^{+3}/\text{Ca}^{+2}$  برابر ۱۱، در آب دیونیزه حل شدند. پس از این مرحله، ابتدا محلول نیترات کلسیم و به دنبال آن محلول نیترات لانتانم، به داخل محلول نیترات آهن اضافه شد و برای همگنی بیشتر به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. با تزریق محلول حاوی یون‌های  $\text{Ca}^{+2}$ ،  $\text{Fe}^{+3}$  و  $\text{La}^{+3}$ ، به داخل محلول قلیایی هیدروکسید سدیم ۲ مولار در دمای محیط، رسوب تشکیل شد. برای دستیابی به یکنواختی بیشتر، محلول قلیایی حاوی رسوب، به مدت ۵ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. رسوب تشکیل یافته با استفاده از کاغذ صافی و طی چندین مرحله شستشو با آب دیونیزه جهت رساندن pH به حالت نرمال، از محلول قلیایی جدا شده و به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. رسوب خشک شده، شدیداً آگلومره بود، به همین منظور قبل از مرحله کلسیناسیون در داخل هاون عقیق نرم‌سایی شد. مرحله کلسیناسیون به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد در داخل کوره مافلی انجام شد. تاثیر جایگزینی لانتانم بر روی تشکیل هگزافریت کلسیم، مورفولوژی و خواص مغناطیسی آن توسط روش‌های پراش اشعه ایکس ( $\text{CoK}_\alpha$ -XRD) (طول موج ۱/۷۸۹ آنگستروم) مدل Philips-Xperto میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA//TESCAN و مغناطیس‌سنج با نمونه ارتعاشی (VSM) مدل MDK مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

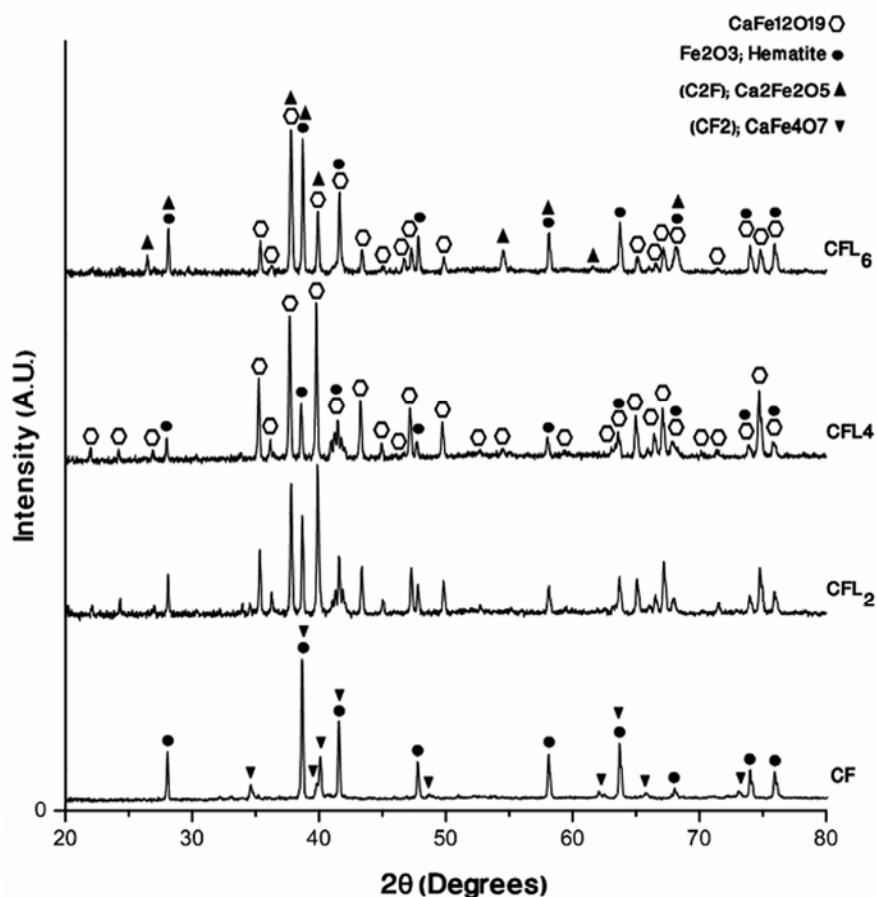
بر اساس نتایج کارهای قبلی [۵]، [۱۰] مشخص گردید که جهت تشکیل هگزافریت کلسیم، عملیات کلسیناسیون باید در دمای

<sup>1</sup> Yamamoto

<sup>2</sup> Lotgering

<sup>3</sup> Fang

بالتر از ۱۱۸۰ درجه سانتیگراد انجام گیرد. بدین ترتیب نتایج حاصل از الگوی پراش اشعه ایکس نمونه بدون افزودنی و همچنین نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوتی از لانتانم، کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت، در شکل ۱ آورده شده است. کد گذاری نمونه‌ها بر اساس فرمول  $Ca_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  بدین صورت انجام گرفت که برای نمونه بدون افزودنی کد CF و برای نمونه‌های حاوی افزودنی، به ازای مقادیر X ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶ به ترتیب کدهای  $CFL_2$ ،  $CFL_4$  و  $CFL_6$  اختصاص داده شد.



شکل ۱- آنالیز فازی نمونه بدون افزودنی و نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوتی از افزودنی لانتانم، کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

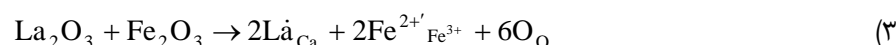
مقایسه الگوهای به دست آمده با کارت‌های استاندارد، نشان داد که در نمونه بدون افزودنی لانتانم (CF) پیک‌های اصلی مربوط به هماتیت  $\alpha-Fe_2O_3$  می‌باشد که در کنار آن فاز  $CaFe_4O_7$  تشکیل شده است. مطابق با دیاگرام فاز،  $CaFe_4O_7$  در محدوده دمایی باریک، مابین ۱۱۵۵-۱۲۲۶ سانتیگراد، وجود دارد اما تایید شده است که این فاز می‌تواند به صورت فراپایدار در دمای اتاق باقی بماند [۱۱].

تشکیل فریت، مبتنی بر واکنش شیمیایی در مرز بین فازها و نفوذ اکسید در فاز جدید است. نشان داده شده است که ضریب نفوذ، برای  $Ca^{+2}$  و  $Fe^{+3}$  در سیستم  $CaO-Fe_2O_3$ ، به ترتیب  $3/2 \text{ cm}^2/\text{s}$  و  $30 \text{ cm}^2/\text{s}$  که این امر، دلیل نفوذ بیشتر یون‌های کلسیم در مقایسه با یون‌های آهن و تشکیل فریت است [۴].

مطابق با بررسی‌های قبلی که بر روی سیستم  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  انجام شده است، فاز M در نمونه بدون افزودنی تشکیل نشد. همان طور که در مقدمه اشاره شد، علت این موضوع شعاع یونی کوچک  $\text{Ca}^{+2}$  می‌باشد [۳].

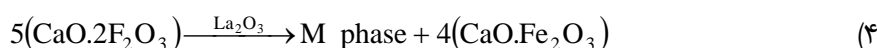
مطابق با شکل ۱ و با در نظر گرفتن کارت‌های استاندارد و مقایسه آنها با الگوهای به دست آمده، مشاهده شد که برای نمونه‌های حاوی افزودنی اکسید لاتانم، پیک‌های اصلی مربوط به فاز هگزافریت کلسیم پایدار شده با لاتانم بوده که در کنار هماتیت تشکیل شده است.

با مقایسه شعاع یونی  $\text{Ca}^{+2}$ ،  $\text{Fe}^{+3}$  و  $\text{La}^{+3}$ ، به نظر می‌رسد که لاتانم جایگزین کلسیم خواهد شد. جایگزینی کلسیم دو ظرفیتی توسط لاتانم سه ظرفیتی موجب تغییر ظرفیت  $\text{Fe}^{+3}$  به  $\text{Fe}^{+2}$  می‌شود که با توجه به این مطلب، معادله عیوب را می‌توان به صورت زیر بیان نمود [۷، ۱۰]:



با توجه به آن که جایگزینی  $\text{Ca}^{+2}$  توسط  $\text{La}^{+3}$  باعث افزایش عیوب می‌گردد، نفوذ سریعتر شده و موجب تشکیل ترکیب هگزافریت کلسیم می‌گردد [۳].

مکانیزم تشکیل فاز M در سیستم  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  دوپ شده با  $\text{La}^{+3}$  در ۱۱۸۰ درجه سانتیگراد به صورت واکنش‌های (۴) و (۵) است [۵]:



این چرخه تا زمانی که  $\text{La}_2\text{O}_3$  به طور کامل در فاز M حل شود ادامه می‌یابد.

در مورد  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  دوپ شده با لاتانم،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  برای تشکیل  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  به علت عدم حضور  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، با یکدیگر واکنش نمی‌کنند. بنابراین تمام واکنش‌ها از حالت (۴) پیروی می‌کنند و مقدار فاز M و  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  با افزایش مقدار  $\text{La}_2\text{O}_3$  افزایش می‌یابد. اثر  $\text{La}_2\text{O}_3$  بر  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، تجزیه آن به فاز M و  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  و نیز پایدار کردن فاز M است. مطابق واکنش (۵) حضور فازهای  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به منظور تشکیل  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  لازم بوده و از آنجایی که برای  $\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  دوپ شده با لاتانم هر دو فاز مذکور حضور دارند بدین ترتیب واکنش‌ها از مکانیزم‌های (۴) و (۵) پیروی می‌کنند [۵].

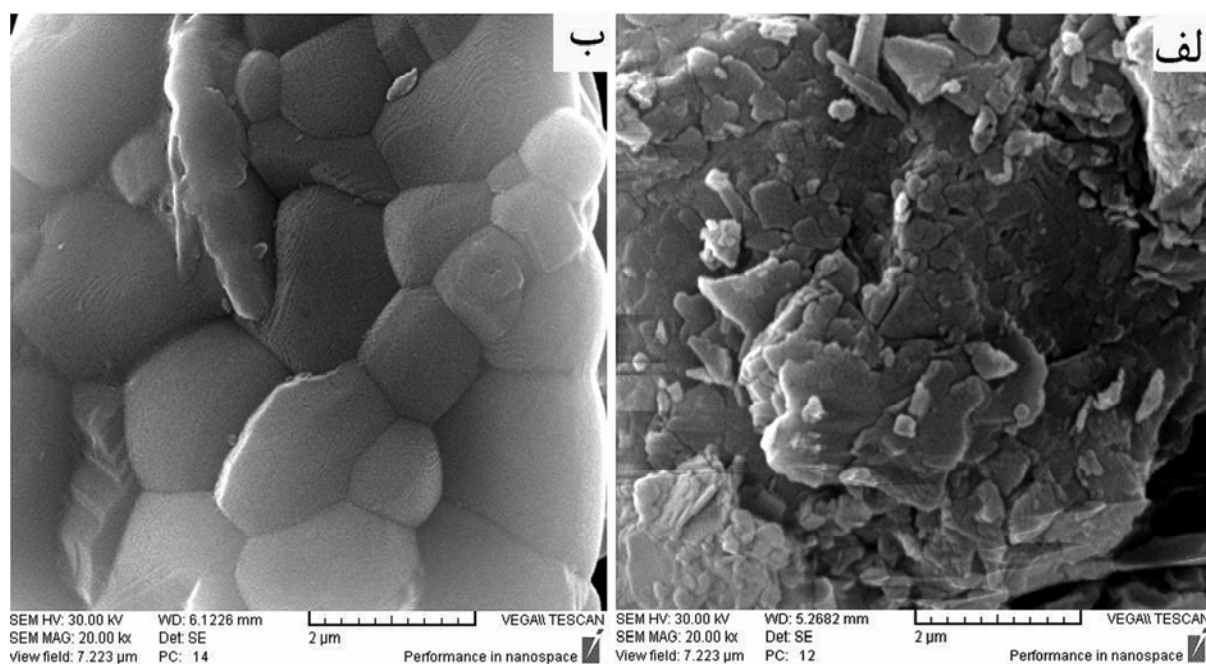
جهت تشکیل فاز هگزافریت کلسیم، حضور  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  ضروری است و از آنجایی که فاز  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  در بالای دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تشکیل می‌شود، بنابراین فاز M در سیستم  $\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  همراه با افزودنی لاتانم در مقایسه با سیستم‌های فریتی باریم و استرانسیم در دمای کلسیناسیون بالاتر تشکیل می‌شود.



به علت حضور برخی ناخالصی‌ها ( $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) در نمونه‌های کلسینه شده، به نظر می‌رسد مدت زمان کلسیناسیون در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد پایین بوده و جهت انجام کامل مکانیزم‌های پشی‌بینی شده باید آن را افزایش داد. با افزایش زمان کلسیناسیون واکنش ۵ و به دنبال آن واکنش ۴ به طور کامل انجام شده بدین ترتیب میزان فاز M افزایش و ناخالصی‌ها کاهش خواهند یافت [۵].

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، برای  $X=0/4$  (نمونه  $\text{CFL}_4$ ) در مقایسه با  $X=0/2$  (نمونه  $\text{CFL}_2$ ) میزان فاز M افزایش می‌یابد و از شدت پیک مربوط به هماتیت کاسته می‌شود. حال برای  $X=0/6$  (نمونه  $\text{CFL}_6$ ) مشاهده می‌شود که ضمن کاهش شدت نسبی پیک‌های فاز M در مقایسه با  $X=0/4$ ، فاز  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ، در اثر افزایش میزان افزودنی تشکیل شده است. لذا برای نمونه حاوی مقادیر زیادی از افزودنی، تحت شرایط سنتز هم‌رسوبی، به علت واکنش ناقص مابین  $\text{Ca}^{+2}$  و  $\text{Fe}^{+3}$ ، افزودنی  $\text{La}^{+3}$  به طور کامل در ساختار فاز M جایگزین نمی‌شود، بدین ترتیب شاهد فازهای دیگری در کنار فاز M خواهیم بود [۱۲].

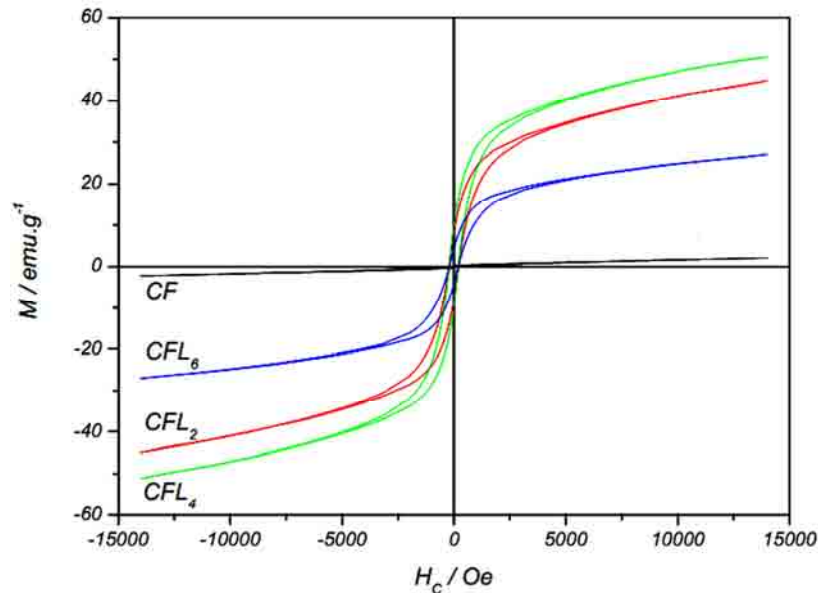
شکل ۲ (الف) و (ب) به ترتیب مورفولوژی نمونه بدون افزودنی و حاوی افزودنی و کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد.



شکل ۲- مورفولوژی نمونه (الف) بدون افزودنی (CF) و (ب) حاوی افزودنی ( $\text{CFL}_4$ ) و کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

با کلسیناسیون نمونه بدون افزودنی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، شکل ۲- (الف)، پودرهای کلسینه شده به صورت متراکم درآمده‌اند. وقوع این امر می‌تواند به دلیل ذوب جزئی در محدوده دمایی ۱۲۰۰-۱۵۵۰ درجه سانتیگراد باشد که در نتیجه این امر پودرها به علت سینتر در حضور فاز مایع کاملاً متراکم شده‌اند. مطابق با شکل ۲- (ب) مورفولوژی برای نمونه حاوی افزودنی، کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد متفاوت است. با توجه به این تصویر، دانه‌های هگزاگونالی شکل قابل مشاهده

هستند و لذا احتمال وجود فاز هگزا فریت کلسیم، در تطابق با نتایج XRD را افزایش می دهد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، اندازه دانه هگزا فریت کلسیم پایدار شده با لانتانم، ۲-۱ میکرومتر می باشد. شکل ۳ و جدول ۱ مربوط به اندازه گیری خواص مغناطیسی، با استفاده از مغناطیس سنج با نمونه ارتعاشی، نمونه بدون افزودنی و نمونه های دارای مقادیر متفاوتی از لانتانم، کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد می باشد.



شکل ۳- منحنی پسماند نمونه های دارای مقادیر متفاوتی از لانتانم، کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

جدول ۱- خواص مغناطیسی نمونه های کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

	$M_r / \text{emu.g}^{-1}$	$M_{\max} / \text{emu.g}^{-1}$	$H_c / \text{Oe}$
CF	۰/۲۱	۲/۱۵	۱۹۵/۰۹
$\text{CFL}_2$	۸/۲۹	۴۴/۸۷	۲۱۵/۱۵
$\text{CFL}_4$	۱۰/۱۷	۵۰/۶۵	۲۱۰/۹۱
$\text{CFL}_6$	۴/۳۷	۲۷/۱۸	۱۹۸/۴۶

اندازه میدان پسماندزدا، بیانگر شدت میدان مغناطیسی است که بعد از اینکه نمونه تحت میدان به آهنربایش اشباع رسیده، بایستی در جهت عکس به نمونه اعمال کرد تا آهنربایش آن صفر گردد [۱۳]. مقدار  $H_c$  به دست آمده در این آزمایش (Oe) ۲۱۵/۱۵ کمتر از میزان گزارش شده برای هگزا فریت کلسیم پایدار شده با لانتانم (۲۰۵۰ Oe) است [۸]. سائیز بحرانی یک ذره تک سامان از رابطه ۶ محاسبه می شود [۱۳]:

$$D_m = \frac{9\sigma_w}{2\pi M_s^2} \quad (6)$$

$$\sigma_w = (2k_B T_C |K_1| / a)^{1/2} \quad (7)$$

در روابط فوق،  $\sigma_w$  دانسیته انرژی دیوار،  $|K_1|$  ثابت ناهمسانگردی مغناطو کریستالی،  $M_S$  آهنربایش اشباع،  $k_B$  ثابت بولتزمن و  $a$  ثابت شبکه است. برای  $D > D_m$  ذرات دارای ساختار چندسامانه و برای  $D < D_m$  ذرات دارای ساختار تک سامان هستند. با توجه به اندازه ذرات به دست آمده تصاویر SEM و با در نظر گرفتن این که سایز بحرانی برای هگزا فیریت‌ها کمتر از ۱ میکرومتر است [۱۴] لذا دانه‌های به دست آمده چندسامانه خواهند بود. تشکیل رفتار چندسامانه و حرکت آسان دیوارهای سامان در نتیجه کاهش میدان پسماندزدا است. از طرفی در هگزا فیریت نوع M، جهت آسان مغناطیسی در صفحه پایه قرار گرفته است. فاکتور آهنربازدایی در ذرات صفحه‌ای شکل  $CaFe_{12}O_{19}$  پایدار شده با لاتانم، با افزایش نسبت عرض به ضخامت افزایش می‌یابد که منجر به کاهش میدان پسماندزدا می‌شود. در نتیجه، مورفولوژی صفحه‌ای شکل هگزاگونالی که در شکل ۲-ب نشان داده شده است منجر به میدان پسماندزدا پایین می‌شود [۱۳].

به طور کلی غلظت‌های مختلفی از یون  $La^{+3}$ ، تاثیر متفاوتی روی برهم کنش تبدالی بین یون‌های مغناطیسی و به دنبال آن بر روی آهنربایش اشباع دارد [۱۵]. از آنجایی که میزان میدان اعمالی دستگاه مغناطیس سنج مورد استفاده، کمتر از میزان میدان لازم جهت رسیدن نمونه‌ها به آهنربایش اشباع بود، لذا آهنربایش بیشینه نمونه‌ها با هم مقایسه شده‌اند. آهنربایش بیشینه و میدان پسماندزدا برای نمونه  $X=0/4$ ، بیشترین مقدار در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌باشد. مطابق با نتایج حاصل از XRD شکل ۱، میزان فاز M در نمونه  $X=0/4$  از سایر نمونه‌ها بیشتر بوده، در نتیجه افزایش در آهنربایش را می‌توان به این امر نسبت داد. برای نمونه  $X=0/6$ ، به دلیل تشکیل فازهایی با خواص مغناطیسی ضعیف، آهنربایش نمونه کاهش می‌یابد [۱، ۱۲].

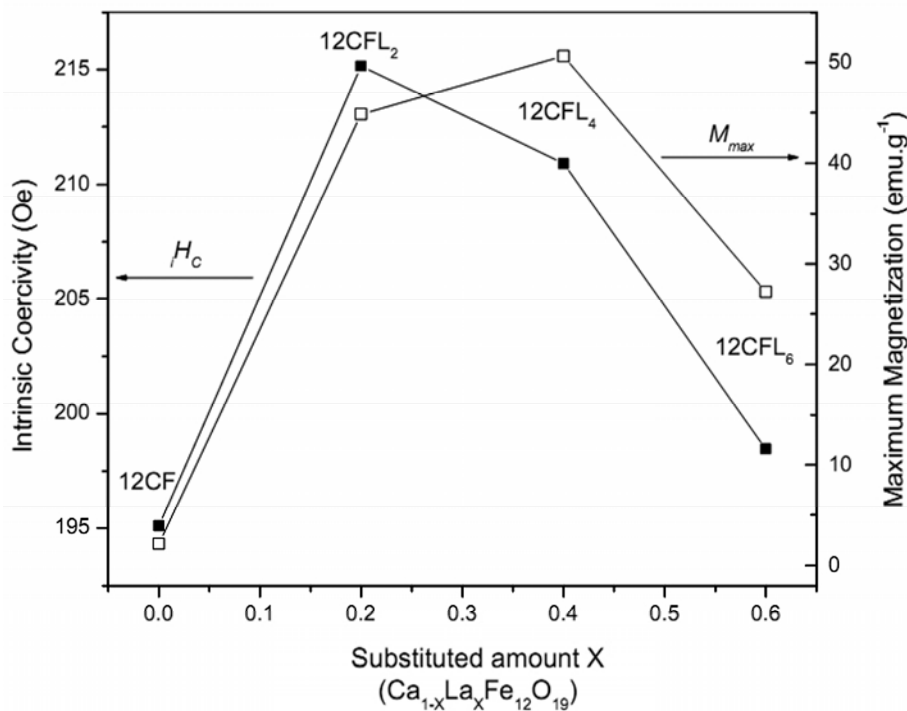
حضور فازهای ثانویه در ترکیب هرچند به میزان کم، خواص مغناطیسی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. فریت‌ها به لحاظ پروسه تهیه شان دارای تخلخل یا احیانا فازهای غیر مغناطیسی هستند و لذا آهنربایش ممکن است در سرتاسر آنها یکنواخت نباشد. وجود میدان‌های آهنربازدا محلی در نزدیکی تخلخل‌ها باعث کاهش ضریب نفوذ مغناطیسی و کم شدن کارایی قطعه می‌شود [۱۴]. با در نظر گرفتن نتایج به دست آمده از XRD و اندازه‌گیری خواص مغناطیسی، حضور فاز آنتی‌فری مغناطیس  $2CaO-Fe_2O_3$  در نمونه  $CFL_6$  موجب کاهش آهنربایش و میدان پسماندزدا نمونه می‌شود.

از طرف دیگر در تمامی نمونه‌ها شاهد حضور فاز آنتی‌فری مغناطیس  $\alpha-Fe_2O_3$  در کنار سایر فازها هستیم. میزان این فاز در تمامی نمونه‌ها متفاوت است، علاوه بر این با تغییر میزان افزودنی در نمونه، به علت تاثیر بر روی فاز مغناطیسی تشکیل شده، موجب تغییر خواص مغناطیسی می‌گردد.

در نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوتی از لاتانم، فاز هگزا فیریت نسبت به سایر فازهای تشکیل شده بیشتر بوده لذا رفتار فری مغناطیس، علیرغم وجود فاز آنتی‌فری مغناطیس، رفتار غالب در نمونه خواهد بود.

وابستگی میدان پسماندزدا و آهنربایش به میزان لاتانم در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که برای  $X=0/2$  و  $X=0/4$  آهنربایش بیشینه به ترتیب به  $44/87$  و  $50/65 \text{emu.g}^{-1}$  می‌رسد در حالی که برای  $X=0/6$  آهنربایش بیشینه به  $27/18 \text{emu.g}^{-1}$  به دلیل به حضور فازهای غیرمغناطیسی در ترکیب شیمیایی کاهش می‌یابد [۱۶].

<sup>1</sup> Basal plane



شکل ۴- وابستگی میدان پسماندزدا و آهنربایش به میزان لانتانم، نمونه کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

#### ۴- نتیجه گیری

- فاز هگزافریت کلسیم تنها در نمونه‌های حاوی افزودنی لانتانم و کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تشکیل شد.
- میزان شدت نسبی پیک‌های (وضعیت تبلور) فاز هگزافریت کلسیم در نمونه‌ها، با افزایش میزان لانتانم از ۰/۲ تا ۰/۴، افزایش و برای مقادیر بالاتر لانتانم کاهش می‌یابد.
- جایگزینی  $Ca^{+2}$  توسط  $La^{+3}$  باعث افزایش عیوب می‌گردد، در نتیجه نفوذ سریعتر شده و موجبات تشکیل و پایداری ترکیب هگزافریت کلسیم فراهم می‌گردد.
- با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، اندازه دانه هگزافریت کلسیم پایدار شده با لانتانم، ۱-۲ میکرومتر می‌باشد.
- جایگزینی  $Ca^{+2}$  توسط  $La^{+3}$  از لحاظ تشکیل فاز سخت مغناطیس هگزافریت کلسیم، دارای محدوده خاصی می‌باشد که تجاوز از آن مقدار باعث تشکیل فاز ثانویه می‌گردد.
- تشکیل فازهای ثانویه خواص مغناطیسی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. آهنربایش بیشینه و نیروی پسماندزدا بهینه در نمونه  $CFL_4$ ، به ترتیب  $50/65 \text{ emu.g}^{-1}$  و  $210/91 \text{ Oe}$  به دست آمد.

#### مراجع

- [1] J. F. Wang, C. B. Ponton, and I. R. Harris, *A Study of the Magnetic Properties of Hydrothermally Synthesised Sr Hexaferrite with Sm Substitution*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001. 234: p. 233-240.
- [2] B. Phillips and A. Muan, *Phase Equilibria in the System CaO-Iron Oxide in Air and at 1 Atm*.

- O<sub>2</sub> Pressure*. Journal of the American Ceramic Society, 1958. 41(11): p. 445-454.
- [3] T. T. Fang and K. T. Lee, *The Role of Dopants on the Formation and Defect Structures of the M-Type of Calcium Ferrite*. Journal of Materials Science, 1990. 25: p. 4828-4835.
- [4] B. S. Boyanov, *Solid State Interactions in the Systems CaO(CaCO<sub>3</sub>)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CaO*. Journal of Mining and Metallurgy, 2005. 41 B: p. 67-77.
- [5] T. T. Fang, H. B. Lin, and K. T. Lee, *Formation Mechanisms of La<sup>3+</sup>-Doped CaO.6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with the Magnetoplumbite Structure*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. 71(8): p. C-368-C-370.
- [6] N. Ichinose and K. Kurihara, *A New Ferrimagnetic Compound*. Journal of the Physical Society of Japan, 1963. 18: p. 1700-1701.
- [7] H. Yamamoto, T. Kawaguchi, and M. Nagakura, *A New Permanent Magnet Material: Modified Ca Ferrite*. IEEE Transactions on Magnetics, 1979. 15: p. 1141-1146.
- [8] F. K. Lotgering and M. A. H. Huyberts, *Composition and Magnetic Properties of Hexagonal Ca, La Ferrite with Magnetoplumbite Structure*. Solid State Communications, 1980. 34(1): p. 49-50.
- [9] M. H. Makled, T. Matsui, H. Tsuda, H. Mabuchi, M. K. El-Mansy and K. Morii, *Effect of Particle Size and Its Distribution on the Fabrication and Magnetic Properties of Barium Ferrite Powders Prepared from Coprecipitation Precursors*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2004. 112(4): p. 200-203.
- [10] T. T. Fang and J. B. Hwang, *Structural Instability and Microstructural Change of La<sup>3+</sup>-Doped M-Type Calcium Ferrite*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. 75(4): p. 915-919.
- [11] H. Chessin and E. T. Turkdogan, *A Crystallographic Investigation of Calcium Diferrite*. Journal of the American Ceramic Society, 1962. 45(12): p. 597-599.
- [12] J. F. Wang, C. B. Ponton, R. Grössinger and I. R. Harris, *A Study of La-Substituted Strontium Hexaferrite by Hydrothermal Synthesis*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. 369: p. 170-177.
- [13] Z. F. Zi, Y. P. Sun, X. B. Zhu, Z. R. Yang, J. M. dai and W. H. Song, *Structural and Magnetic Properties of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Hexaferrite Synthesized by a Modified Chemical Co-Precipitation Method*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008. 320: p. 2746-2751.
- [14] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 1990: Chapman & Hall.
- [15] N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu and P. D. Popa, *The Influence of Heat-Treatment on Microstructure and Magnetic Properties of Rare-Earth Substituted SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. 451: p. 492-496.
- [16] F. Haberg and F. Kools. *The Effect of Silica Addition in M-Type Ferrite*. in *Proceedings of International Conference on Ferrites*. 1980. Japan.



## بررسی سنتز دما پایین کاربید بور نانوساختار به روش منیزوترمال با استفاده از CMK-3 و کربن متخلخل بدست آمده از زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت

پروانه عسگریان<sup>۱</sup>، امیرعباس نوربخش<sup>۲</sup>، رضا ابراهیمی کهریز سنگی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، <sup>۲</sup> دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

Parvaneh\_asgarian@yahoo.com

**چکیده:** در این پژوهش، سنتز کاربیدبور نانو ساختار با استفاده از کربن‌های متخلخل بدست آمده از زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت (Cclinoptilolite) و SBA-15 (CMK-3) توسط فرآیند احیاء منیزوترمال مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در نسبت‌های جرمی مختلف اکسید بور، کربن و منیزیم در اتمسفر آرگون در محدوده دمایی  $700^{\circ}\text{C}$  انجام شد. در فرآیند سنتز به روش منیزوترمال، خواص پیش‌سازهای SBA-15، زئولیت کیلینوپتیلولیت و کربن‌های بدست آمده از این دو پیش‌ساز، توسط BET، XRD، TGA و SEM مشخصه‌یابی شد. همچنین پس از تهیه و شناسایی کربن متخلخل، تاثیر میزان کربن در سنتز کاربیدبور مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه آنالیز فازی XRD از نمونه‌ها با منابع کربنی متفاوت در راستای سنتز کاربیدبور نشان داد پیش‌ساز مورد استفاده و نوع کربن فاکتورهای مهمی در سنتز کاربیدبور می‌باشند.

**کلید واژه:** کاربیدبور، منیزوترمال، CMK-3، کربن متخلخل، زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت.

### ۱- مقدمه

کاربیدبور متعلق به گروه مواد سخت غیرفلزی و معروف به الماس سیاه است. این ترکیب دارای رنگ تیره مایل به سیاه با ساختار رمبوهدرال می‌باشد [۱ و ۲]. این ماده بعد از الماس و نیتريدبور مکعبی سخت‌ترین ماده شناخته شده است. کاربیدبور از جمله مواد دیرگداز با دمای ذوب حدود  $2450^{\circ}\text{C}$  و دمای جوش  $3500^{\circ}\text{C}$  می‌باشد همچنین دارای چگالی  $2/52\text{gr/cm}^3$  است [۳]. این ماده دارای تافنس در محدوده  $3/7-2/9\text{ MPa/m}^{1/2}$ ، مدول یانگ  $450-470\text{ GPa}$ ، استحکام  $300-360\text{ MPa}$  و مقاومت به ترک  $3/7-3/0\text{ MPa/m}^{1/2}$  می‌باشد [۴ و ۵]. به دلیل سختی بالا و چگالی پایین، صفحات زره‌ای سبک وزن را به منظور حفاظت هلی کوپتر، هواپیماها و جلیقه‌های ضدگلوله را می‌توان از جنس کاربیدبور ساخت. پایداری شیمیایی، سختی و مقاومت پوششی بالای کاربیدبور باعث شده است که از این ماده برای ساخت محفظه‌های شیمیایی مختلف در معرض اسیدها و بازها استفاده شود. دانسیته پایین به همراه گرمای احتراق بالا، این ماده را به عنوان سوخت مفید برای موشک‌ها مطرح ساخته است [۱ و ۶]. کاربیدبور به دلیل جذب نوترون، خنثی بودن شیمیایی، پایداری تشعشعی و دیرگدازی بالا، امروزه به طور وسیعی در حفاظت و کنترل راکتورهای هسته‌ای به کار می‌رود [۷].

اگرچه روش‌های متعددی برای سنتز کاربیدبور مورد استفاده قرار گرفته است (جدول ۱) اما مانع بسیاری برای سنتز این ماده وجود

دارد. به عنوان مثال واکنش کربوترمیک که یک روش صنعتی تولید این ماده است نیازمند زمان و درجه حرارت بالا است، سنتز از عناصر و روش سل-ژل صرفه اقتصادی ندارد، واکنش‌های فاز بخار مناسب برای ایجاد لایه‌های نازک می‌باشد، رشد VLS نیازمند کاتالیزور مایع است و... [۸]. برای غلبه بر کاستی‌های مذکور، در پژوهش حاضر روش احیاء منیزوترمال برای سنتز کاربیدبور مورد استفاده قرار گرفت. در این روش دمای واکنش تحت تاثیر ابعاد ذرات عامل احیاکننده می‌باشد. در کار تحقیقاتی حاضر از کربن‌های متخلخل با سطح ویژه بالا (کربن ناشی از قالب زئولیتی کیلینوپتیلولیت<sup>۱</sup> و کربن ناشی از قالب سیلیکاتی SBA-15<sup>۲</sup>) به عنوان منبع کربنی جهت سنتز کاربیدبور به روش منیزوترمال استفاده شد و نتایج نشان داد پیش‌ساز مورد استفاده و نوع کربن فاکتورهای مهمی در سنتز کاربیدبور می‌باشند.

جدول ۱- برخی از روش‌های سنتز کاربیدبور

روش سنتز	فرمول واکنش
احیاء کربوترمیک اسیدبوریک	$6CO + 6H_2O + B_4C \rightarrow 4H_3BO_3 + 7C$
سنتز از عناصر بور و کربن	$B_4C \rightarrow 4B + C$
	$B_4C + 16HCl \rightarrow 4BCl_4 + CCl_4 + 8H_2O$
سنتز از طریق فاز گازی	$B_4C + 12HCl \rightarrow 4BCl_3 + C + 6H_2$
	$B_4C + 12HCl \rightarrow 4BCl_3 + CH_4 + 4H_2$
سنتز در فاز مایع	$B_4C + 4NaCl + 12NaBr \rightarrow 4BBr_3 + CCl_4 + 16Na$
	$B_4C + 4LiCl \rightarrow 4B + CCl_4 + 4Li$
احیاء منیزوترمیک اکسید بور	$B_4C + 6MgO \rightarrow 2B_2O_3 + 6Mg + C$

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در فعالیت تحقیقاتی حاضر، سنتز کاربیدبور با استفاده از کربن متخلخل بدست آمده از زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولایت و مزوحفره کربنی CMK-3 و اکسید بور در حضور منیزیم، تحت اتمسفر آرگون، در دماهای مختلف و نسبت‌های مختلف استوکیومتری مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور مراحل زیر انجام شد:

### الف) سنتز کربن متخلخل از قالب زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت

در سنتز کربن متخلخل، زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت (افرنند توسکا) به عنوان قالب به کار برده شد. برای تهیه‌ی کربن متخلخل به روش تلقیح ابتدا زئولیت مورد نظر به مدت ۴ ساعت در دمای  $200^\circ C$  تحت اتمسفر خلاء دهیدراته شد آن‌گاه فورفوریل الکل (Merck-804015) به نسبت  $4 \text{ cm}^3$  به  $1 \text{ gr}$  با زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت مخلوط گردید. بعد از اختلاط در دمای اتاق به مدت ۷۲ ساعت که شفافیت ماده جامد از بین رفت به منظور حذف فورفوریل الکل از روی سطح زئولیت، نمونه با مقدار جزئی

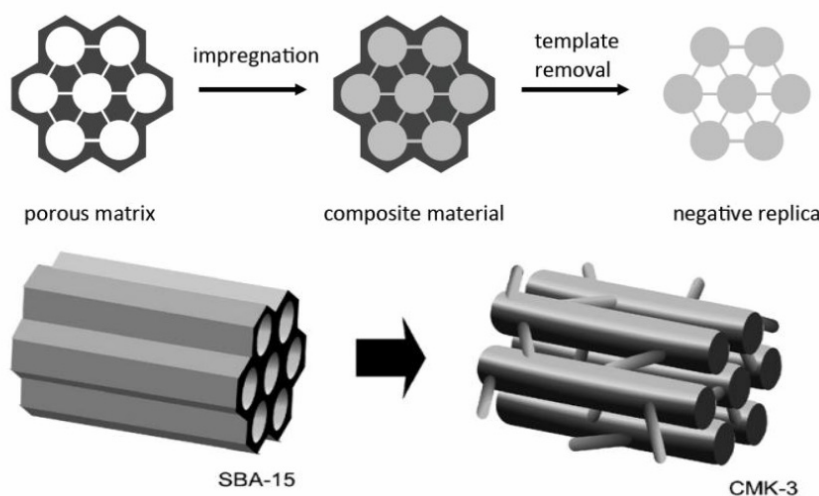
<sup>1</sup> Clinoptilolite  
<sup>2</sup> CMK-3



تولون (Merck-108326) شسته شد و سپس در دمای اتاق خشک گردید. جامد بدست آمده در قایق کوارتزی در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  به مدت ۸ ساعت و سپس در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  با سرعت حرارت دهی  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به مدت ۴ ساعت در جریان گاز آرگون به ترتیب پلیمریزه و کربونیزه گردید. در این مرحله کامپوزیت کربن/ زئولیت حاصل شد. کامپوزیت بدست آمده در اسید فلئوئوریک ۴۶٪ (Merck-100329) در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت برای از بین بردن قالب زئولیت قرار گرفت و در نهایت پس از شستن و خشک کردن، کربن متخلخل حاصل شد [۹]. در این مرحله کامپوزیت زئولیت کیلینوپتیلولیت/کربن و کربن متخلخل بدست آمده از این کامپوزیت به ترتیب  $Z_{\text{Cilino}}/C$  و  $C_{\text{Cilino}}$  نامیده شد که  $Z_{\text{Cilino}}$  بیانگر زئولیت کیلینوپتیلولیت می باشد.

### ب) سنتز CMK-3 با استفاده از قالب دهنده غیرآلی SBA-15

در مرحله اول محلول اسیدی ساکاروز و اسید سولفوریک (Merck-109981) با مزوحفره سیلیکا SBA-15 سنتز شده [۱۰] تلقیح شد. سپس مواد کربنی داخل منافذ SBA-15 در اثر حرارت دهی در  $100$  و  $160$  درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت نفوذ کرده و پلیمریزه گردید. به منظور پلیمریزه شدن بهتر ساکاروز در قالب SBA-15 تلقیح و عملیات حرارتی در دو مرحله انجام گرفت. در این مرحله کامپوزیت کربن- سیلیکا در اثر حرارت دادن در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  تحت اتمسفر نیتروژن به مدت ۶ ساعت کربونیزه شد. سپس در مرحله آخر برای انحلال قالب غیرآلی یا همان SBA-15، جامد سیاه رنگ حاصل به مدت ۵ ساعت با محلول سود یک مولار در شرایط رفلاکس قرار گرفت در نهایت مخلوط توسط قیف بوختر صاف گردید و جامد باقی مانده با مقدار زیادی اتانول شستشو داده شد (شکل ۱) [۱۱].



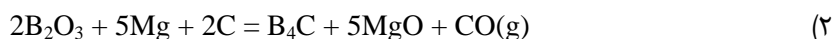
شکل ۱- روش قالب گیری مزوحفره CMK-3 از قالب دهنده SBA-15 [۱۲]

### ج) احیاء منیزیتو ترمیک اکسیدبور

در این مرحله، اکسید بور (Merck-100169) به عنوان منبع بور، کربن حاصل از زئولیت کیلینوپتیلولیت و SBA-15 در نسبت های مختلف استوکیومتری و منیزیم بر اساس واکنش استوکیومتری (معادله ۱) به صورت دستی مخلوط شدند و تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.



در واکنش بین اکسیدبور، کربن و منیزیم که منجر به تولید کاربیدبور می‌شوند، احتمال ایجاد گاز منواکسیدکربن و فاز اکسید منیزیم به همراه کاربیدبور مطابق واکنش زیر بسیار زیاد است.



بنابراین نمونه‌های پودری در اتمسفر آرگون با نرخ گرمایش  $5^\circ C/min$  و زمان نگهداری در درجه حرارت ماکزیمم ۶ ساعت به منظور سنتز کاربیدبور قرار گرفتند. ترکیب نمونه‌ها به همراه درجه حرارت سنتز در جدول ۲ آمده است، این نسبت‌ها بر اساس واکنش استوکیومتری (معادله ۱) انتخاب شدند. پودر حاصل به منظور زدایش فاز MgO و فازهای ناخالص دیگر در اسید کلریدریک ۱۸٪ (Merck-101514) به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $40^\circ C$  تحت عملیات اسیدشویی قرار گرفت و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شد.

جدول ۲- ترکیب نمونه‌های مورد استفاده برای سنتز کاربیدبور

شماره نمونه	نوع کربن مورد استفاده	ترکیب شیمیایی	نسبت وزنی	درجه حرارت سنتز
۱	${}^1C_{Clino}$	$B_2O_3:C_{Clino}:Mg$	۱۱ : ۱ : ۱۰	۷۳۰
۲	$C_{Clino}$	$B_2O_3:C_{Clino}:Mg$	۱۱ : ۲ : ۱۰	۷۳۰
۳	$C_{Clino}$	$B_2O_3:C_{Clino}:Mg$	۱۱ : ۶ : ۱۰	۷۳۰
۴	CMK-3	$B_2O_3:CMK-3:Mg$	۱۱ : ۱ : ۱۰	۶۸۰
۵	CMK-3	$B_2O_3:CMK-3:Mg$	۱۱ : ۱/۵ : ۱۰	۶۸۰

جهت آنالیز فازی پیش‌سازها و محصولات تولید شده از دستگاه پراش اشعه ایکس (low angle XRD)، BRUKER D8 ADVANCE، با تیوپ آندی مس در طول موج  $1/5406$  آنگستروم و دستگاه پراش اشعه ایکس، مدل (Philips-PW 3040) تحت ولتاژ ۴۰ KV و جریان ۳۰ mA استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام  $0.2^\circ$  درجه و بسته به نوع ماده مورد آنالیز محدوده روبش انتخاب گردید. فازهای موجود با مقایسه زاویه تفرق پیک های XRD و میزان شدت مربوطه با مقادیر ارائه شده در کارت‌های ASTM شناسایی شدند و اندازه متوسط دانه‌ها با استفاده از معادله شرر تعیین گردید [۱۳].

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{d} \quad (1)$$

که در آن  $\theta$  زاویه پراش،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\beta$  پهناي پیک در نصف ارتفاع خود (بر حسب رادیان)،  $d$  اندازه دانه ها و  $K$  ثابت شرر می‌باشد.

جذب نیتروژن، تکنیک بسیار ارزشمندی برای تعیین خواص فیزیکی مواد متخلخل است. در این پژوهش از دستگاه (Gemini modele 2365) ساخت شرکت Micromeritic جهت تعیین مساحت سطح، حجم و قطر حفره پیش‌سازها استفاده شد. سطح موثر بالا و توزیع اندازه حفره‌های کوچک از ویژگی‌های مهم نانو مواد متخلخل است. این ویژگی‌ها توسط مطالعه جذب و

<sup>1</sup> Carbon obtained from natural Clinoptilolite Zeolite

واجذب یک گاز خنثی مثل نیتروژن بر سطح مواد در دمای نیتروژن مایع و فشار وابسته ( $P/P_0$ ,  $P_0=1 \text{ atm}$ ) در ناحیه ۰/۰۵ تا ۱ محاسبه می‌شود. فرآیندهای همدمای جذبی بر اساس توانایی کنش بین سطح نمونه و ماده جذب شده و حضور و یا عدم حضور حفره‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. نمودارهای همدمای جذب/واجذب رابطه بین مقدار گاز جذب شده/دفع شده (محور  $y$ ) و فشار جذبی (محور  $x$ ) را در فشار ثابت نشان می‌دهد [۱۴و۱۵]

$$P / P_0 \rightarrow x(i) = P(i) / P_0(i) \quad (2)$$

که در این رابطه  $P_0(i)$  بر حسب کیلوپاسکال فشار اشباع گاز جذب شده در دمای اندازه‌گیری شده است. از روی ایزوترم جذب/واجذب یک نمونه متخلخل خواص فیزیکی از قبیل مساحت سطح ویژه و حجم حفره قابل اندازه‌گیری است. در روش BET از معادله‌ی ۳ برای محاسبه پوشش تک لایه گاز نیتروژن بر روی دیواره داخلی حفرات استفاده می‌شود.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CP}{(P_0 - P) \left[ 1 + (C - 1) \left\{ \frac{P}{P_0} \right\} \right]} \quad (3)$$

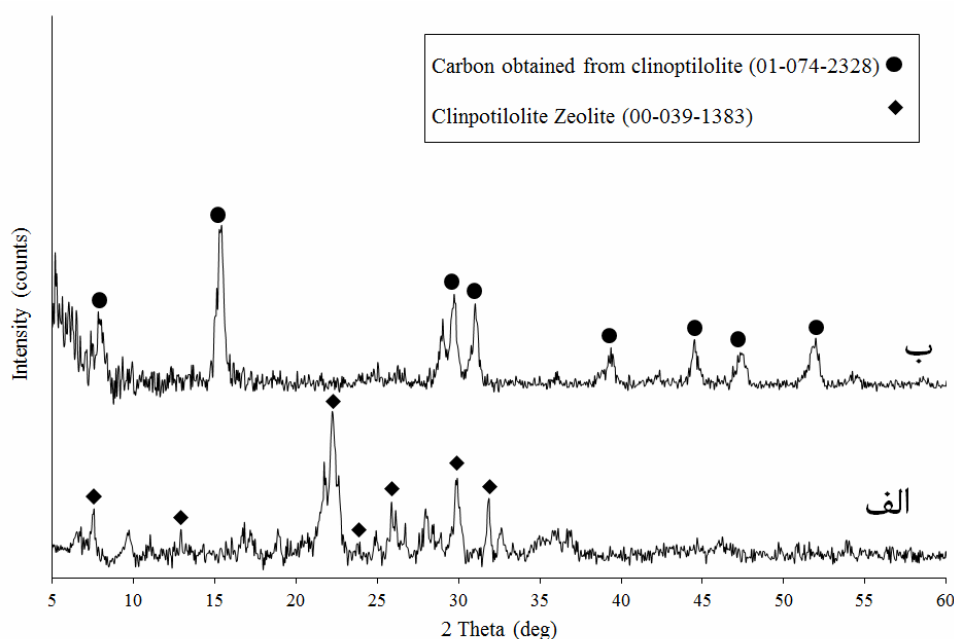
در این فرمول  $V$  حجم  $N_2$  جذب شده،  $V_m$  پوشش تک لایه،  $C$  ضریب ثابت،  $P/P_0 =$  فشار نسبی نیتروژن می‌باشد. با داشتن مساحت اشغال شده توسط یک مولکول نیتروژن، مساحت سطح پوشیده شده محاسبه می‌شود. حجم کل حفرات نیز از روی حجم کل نیتروژن جذب شده در  $P/P_0 = 0/95$  محاسبه می‌شود زیرا در این فشار نسبی پدیده اشباع شروع می‌شود. همچنین آنالیز حرارتی TGA توسط دستگاه Sanatara401 با نرخ گرمایش  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، تحت اتمسفر اکسیژن انجام شد و جهت بررسی ریز ساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (Jeol model jem 6500) استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

جهت سنتز کاربیدبور نانوساختار با استفاده از کربن‌های ناشی از قالب‌های SBA-15 و زئولیت کیلینوپتیلولیت ابتدا به مشخصه‌یابی قالب‌ها و کربن‌های ناشی از آن‌ها و سپس به مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده پرداخته می‌شود، نهایتاً نتایج نمونه‌های سنتز شده با یکدیگر مقایسه خواهد شد.

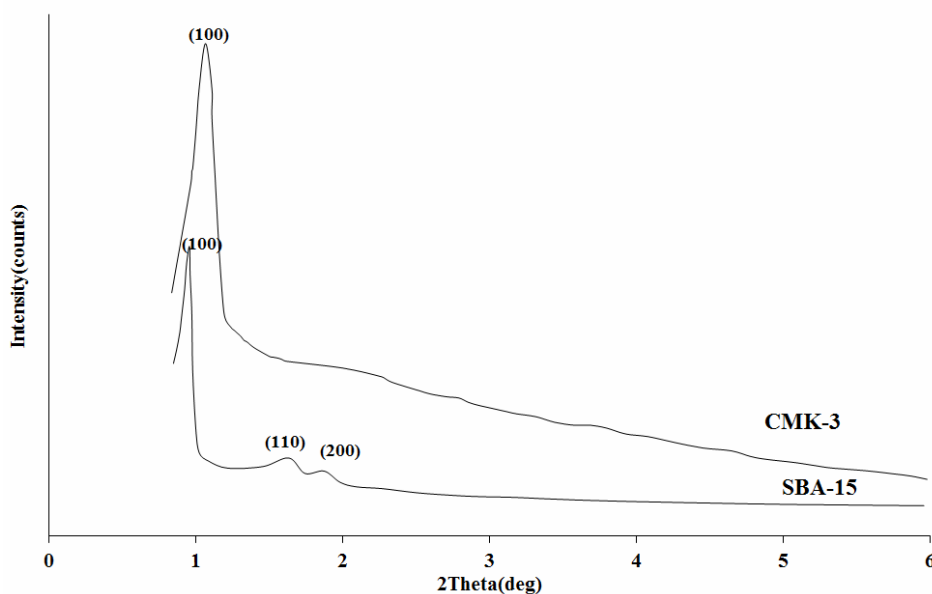
شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت و کربن متخلخل ناشی از این زئولیت ( $C_{\text{clino}}$ ) را نشان می‌دهد، در الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت (شکل ۲- الف) تغییراتی در شدت پیک‌ها و زوایای آن‌ها با توجه به کارتهای ASTM مشاهده می‌شود، از آنجایی که ساختار زئولیت قابلیت تبادل کاتیونی بالایی داشته، لذا با وارد شدن کاتیون‌های مختلف، احتمالاً انحراف زوایا تا مقادیر کم طبق رابطه براگ رخ داده است.

در الگوی پراش پرتو ایکس کربن ناشی از زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت (شکل ۲- ب)، پیک‌های موجود در  $2\theta$  برابر  $5,7$  و  $30$  نشان می‌دهد که، ساختار زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت پس از گذراندن عملیات حرارتی کربونیزاسیون در دمای بالا ( $900^\circ\text{C}$  درجه‌سانتی‌گراد) حفظ شده است. وجود پیک در  $2\theta$  برابر  $40$  پس از حذف قالب نشان می‌دهد نظم ساختاری در کربن بدست آمده حفظ گردیده است [۱۶].



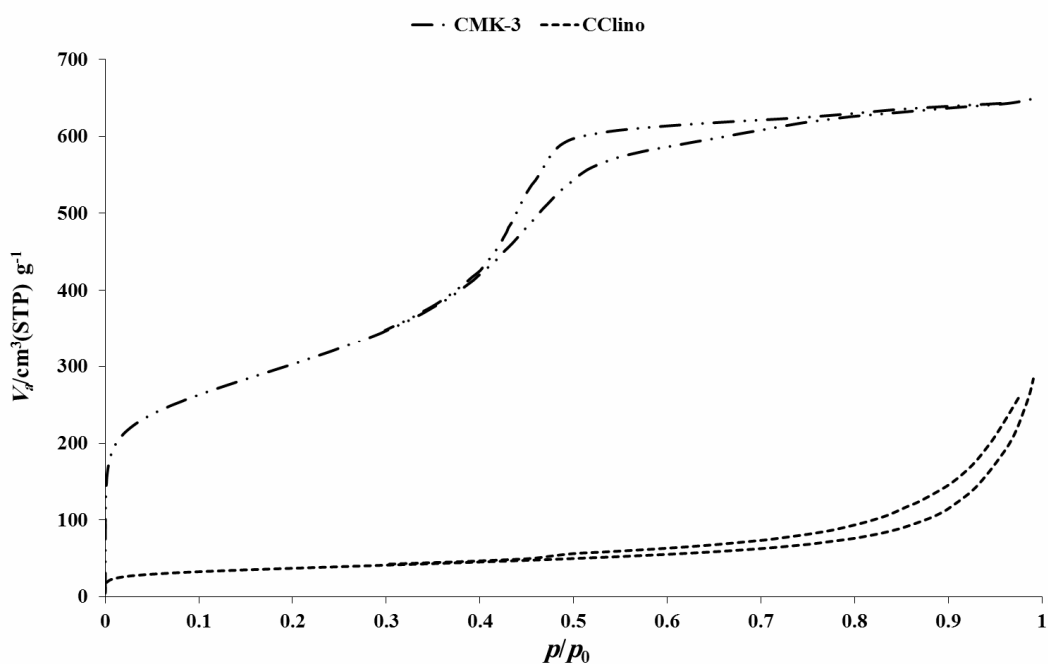
شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس قالب زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت به همراه کربن ناشی از این قالب

شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس قالب SBA-15 به همراه کربن ناشی از آن را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس مزوحفره SBA-15 یک پیک قوی در محدوده  $2\theta = 1^\circ$  مشاهده می‌شود که مربوط به صفحه (۱۰۰) است و بیانگر تطابق ساختار با الگوی هگزاگونال می‌باشد [۱۷]. در الگوی پراش پرتو ایکس CMK-3 وجود پیک، مربوط به صفحه (۱۰۰) در  $2\theta = 1^\circ$  نشان دهنده این است که با پلیمریزه شدن ساکاروز در حضور SAB-15، ساختار مزوحفره تا حد زیادی حفظ گردیده است [۱۸].



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس قالب سیلیکاتی SBA-15 به همراه کربن ناشی از این قالب (CMK-3)

شکل ۴ ایزوترم جذب / واجذب نیتروژن از کربن‌های سنتز شده از قالب ژئولیت کیلینوپتیلولیت و SBA-15 را نشان می‌دهد. ایزوترم‌های جذب / واجذب نیتروژن کربن‌های سنتز شده (C<sub>Clino</sub>, CMK-3) بیانگر مزوحفره بودن نمونه‌های کربنی در مقایسه با منحنی‌های استاندارد می‌باشد [۱۵]. مساحت سطح مخصوص و اندازه حفره مزوحفره‌های کربنی، با استفاده از روش برونر-امیت-تلر (BET) (فرمول شماره ۳) در جدول ۳ آورده شده است که نشان می‌دهد C<sub>Clino</sub> و CMK-3 به ترتیب دارای سطح ویژه ۱۱۴ m<sup>2</sup>/gr، ۱۱۷۸ m<sup>2</sup>/gr و قطر متوسط حفره ۱۵ nm، ۱ nm می‌باشند.



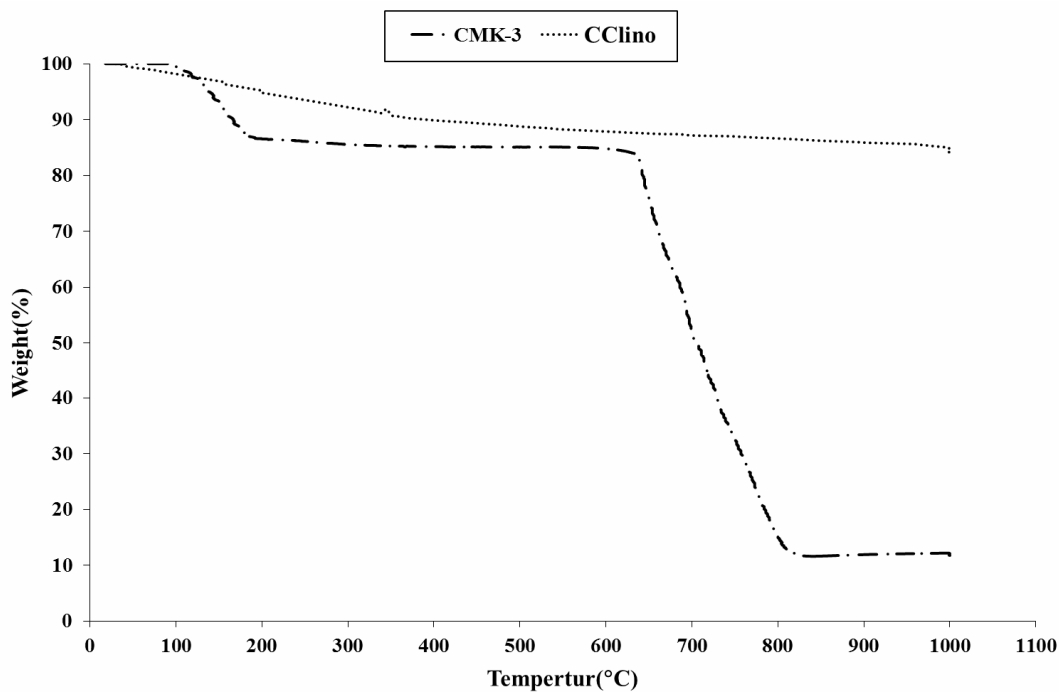
شکل ۴- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن از مزوحفره کربنی سنتز شده از قالب کیلینوپتیلولیت

جدول ۳- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن از CMK-3 و C<sub>Clino</sub>

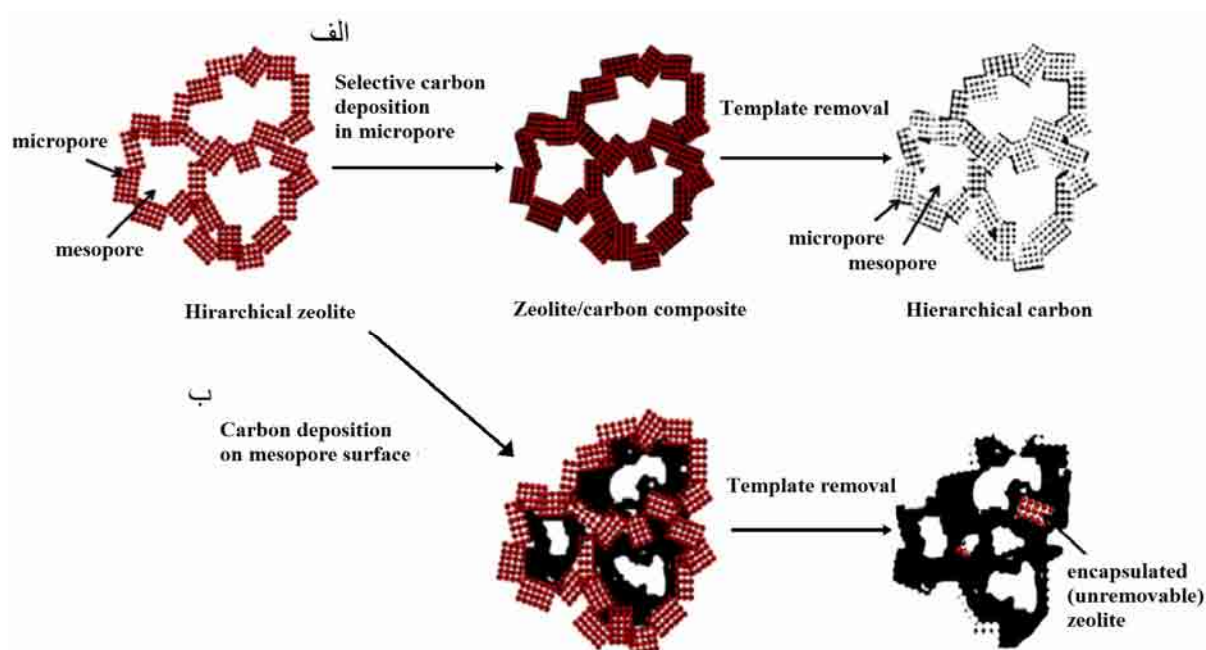
ترکیب	مساحت سطح ویژه BET (m <sup>2</sup> /g)	حجم کلی حفره (cm <sup>3</sup> /g)	قطر متوسط حفره (nm)
C <sub>Clino</sub>	۱۱۴	۰/۴	۱۵
CMK-3	۱۱۷۸	۱	۱

در منحنی TGA مربوط به کربن ناشی از ژئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت (شکل ۵)، کاهش وزن حدود ۹ درصد در محدوده دمایی زیر ۱۵۰°C، به دلیل خروج رطوبت از نمونه می‌باشد. کاهش وزن ۳۸ درصدی در محدوده دمایی زیر ۱۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، ناشی از سوختن مواد آلی، تجزیه برخی از ناخالصی‌های موجود در ژئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت و سوختن کربن است. با توجه به منحنی TGA مزوحفره کربنی بدست آمده از ژئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت، می‌توان نتیجه گرفت، خلوص ژئولیت مورد استفاده به عنوان قالب و منبع تامین کننده کربن نقش موثری در سنتز کربن متخلخل دارد [۱۹]. با توجه به شکل ۶ می‌توان گفت، حفرات ژئولیت در حین تلقیح با عامل کربنی فورفوریل‌الکل به صورت انتخابی پر نشده‌اند و ذرات ژئولیت کیلینوپتیلولیت در بین حفرات کربنی به دام افتاده و در حین اچ کردن کامپوزیت کیلینوپتیلولیت/کربن، ذرات به دام افتاده خارج نشده‌اند.

در منحنی TGA کربن ناشی از قالب SBA-15 (شکل ۵)، کاهش وزن حدود ۹۵٪ در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به سوختن کربن می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که قالب مزوحفره سیلیکاتی مورد استفاده تقریباً به طور کامل از بین رفته و مزوحفره کربنی فقط شامل ۵ درصد سیلیکای حذف نشده است.



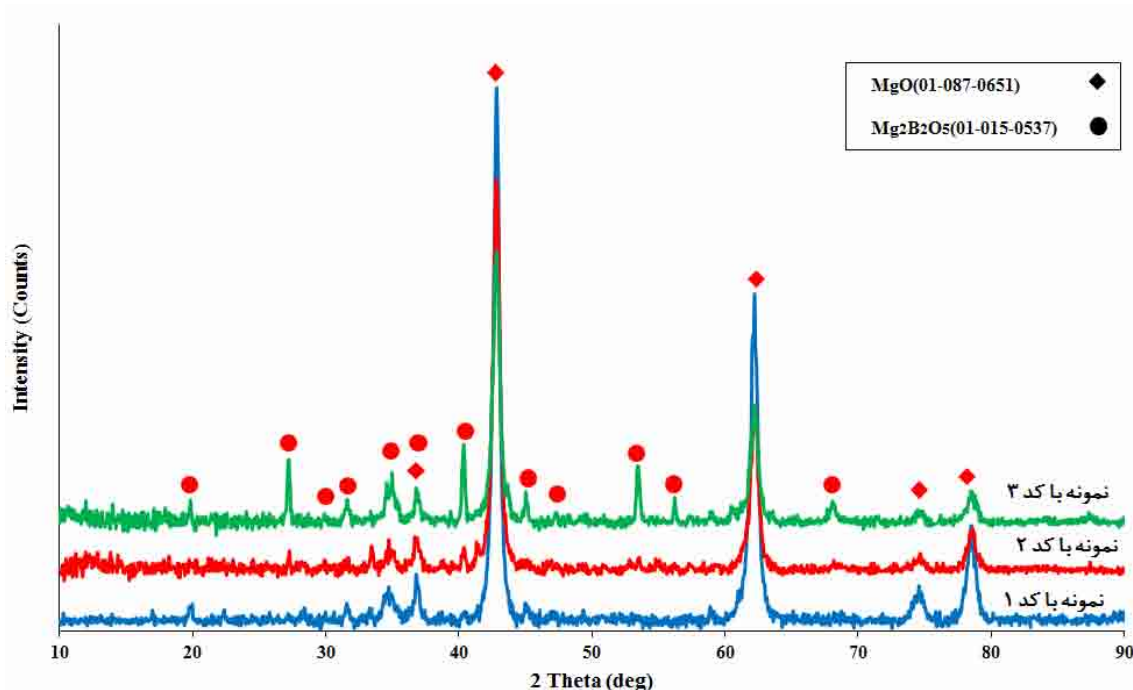
شکل ۵- منحنی توزین حرارتی مزوحفره کربنی بدست آمده از ژئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت و CMK-3



شکل ۶- الف) شماتیک سنتز کربن از طریق رسوب انتخابی کربن در داخل حفرات ژئولیت

ب) سنتز کربن از طریق رسوب غیر انتخابی کربن در داخل حفرات ژئولیت [۲۰]

نمونه‌ها با کد های ۱، ۲ و ۳ موجود در جدول ۲، بعد از عملیات حرارتی توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آنالیز فازی این نمونه‌ها به ترتیب در شکل ۷ نشان داده شده است. مقایسه اطلاعات حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها قبل از فرآیند تخلیص با کارت‌های ASTM موجود در نرم افزار Expert نشان می‌دهد پیک‌های اصلی موجود در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به فازهای اکسید منیزیم و بورات منیزیم می‌باشد.

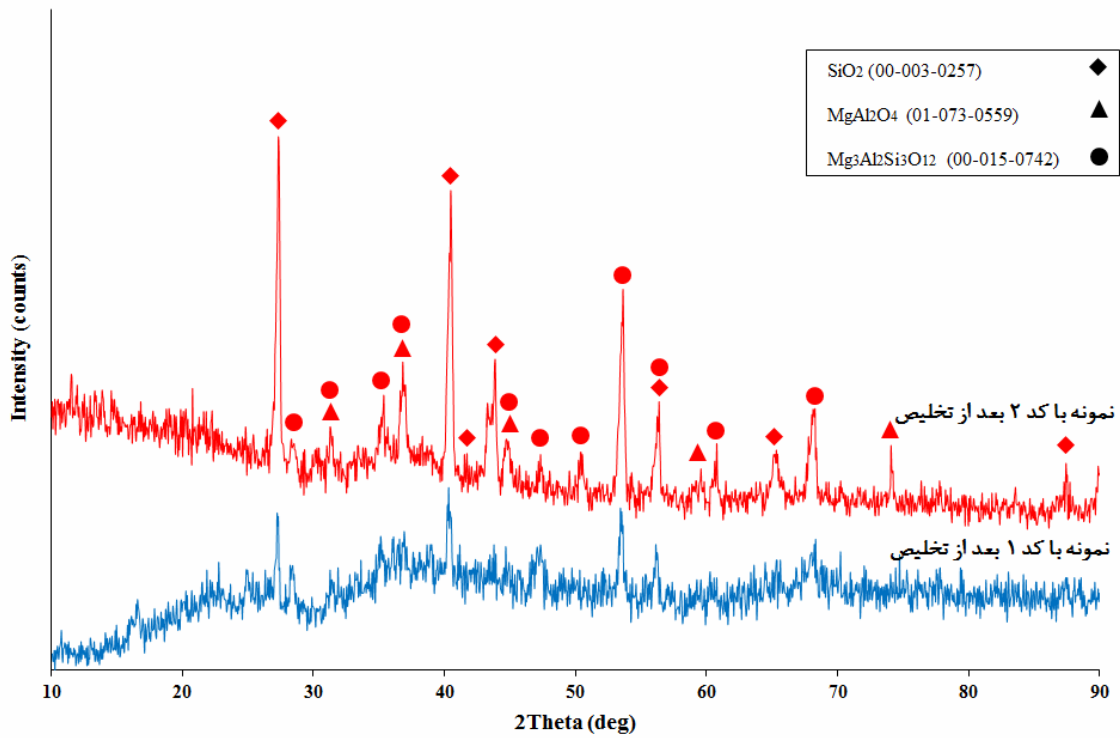


شکل ۷- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با کد ۱، ۲، ۳ بعد از عملیات حرارتی در محدوده دمای ۷۳۰°C

با توجه به شکل ۷، با افزایش میزان مزوحفره کربنی بدست آمده از زئولیت کیلینوپتیلولیت اثر فاز اکسید منیزیم ضعیف شده است. در مورد توجیه این موضوع می‌توان گفت با افزایش میزان مزوحفره کربنی، میزان ناخالصی‌های ناشی از حضور زئولیت کیلینوپتیلولیت حذف نشده‌ی موجود در مزوحفره کربنی افزایش یافته که باعث افزایش فاصله دیفوزیونی بین منیزیم و اکسید بور شده و در نتیجه به کمبود توانایی منیزیم برای نفوذ و احیاء اکسید بور می‌توان اشاره کرد. با توجه به اینکه در الگوی پراش پرتو ایکس هیچ یک از نمونه‌ها فاز کاربیدبور مشاهده نشد، نمونه‌ها با کد ۱ و ۲ جهت تخلیص انتخاب شد.

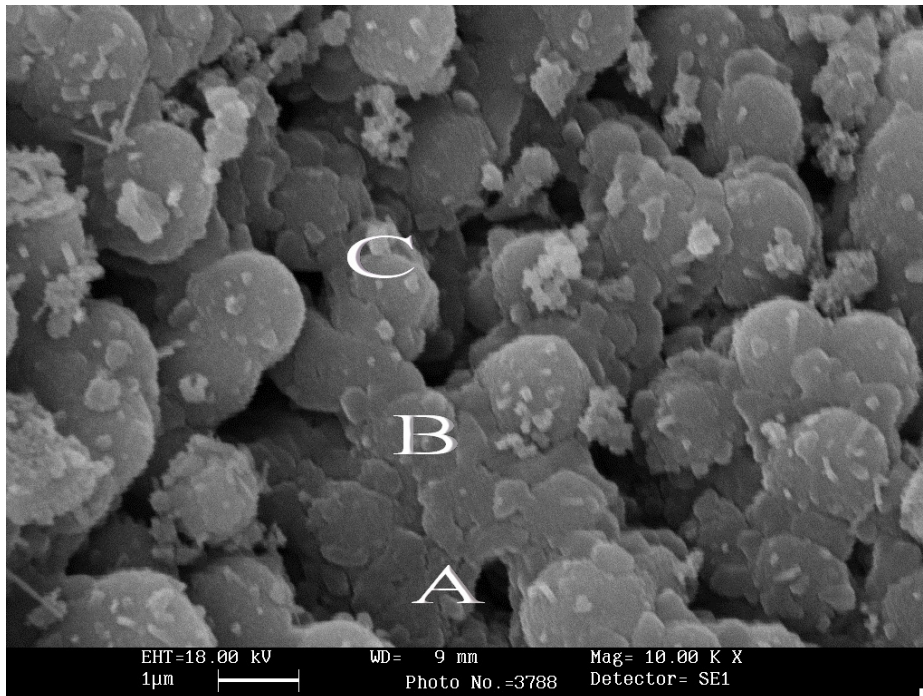
شکل ۸ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های ۱ و ۲ را بعد از فرآیند اسیدشویی با اسید کلریدریک ۲ مولار نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با افزایش میزان مزوحفره کربنی بدست آمده از زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت فازهای نامطلوب از جمله اسپینل ( $MgAl_2O_4$ ) و پایروپ<sup>۱</sup> ( $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ) تشکیل می‌گردد. با توجه به نتایج آنالیز توزین حرارتی مزوحفره کربنی بدست آمده از زئولیت کیلینوپتیلولیت (شکل ۵)، این ماده علاوه بر کربن دارای ناخالصی می‌باشد، همچنین قالب زئولیتی کامپوزیت کیلینوپتیلولیت/کربن به طور کامل حذف نشده [۱۴] و این دلیل ایجاد فازهای نامطلوب می‌باشد.

<sup>1</sup> Pyrope



شکل ۸- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده با کد ۱ و ۲ بعد از فرآیند تخلیص در محدوده دمایی  $730^{\circ}\text{C}$

در شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه با کد ۱ قبل از فرآیند تخلیص آورده شده است.

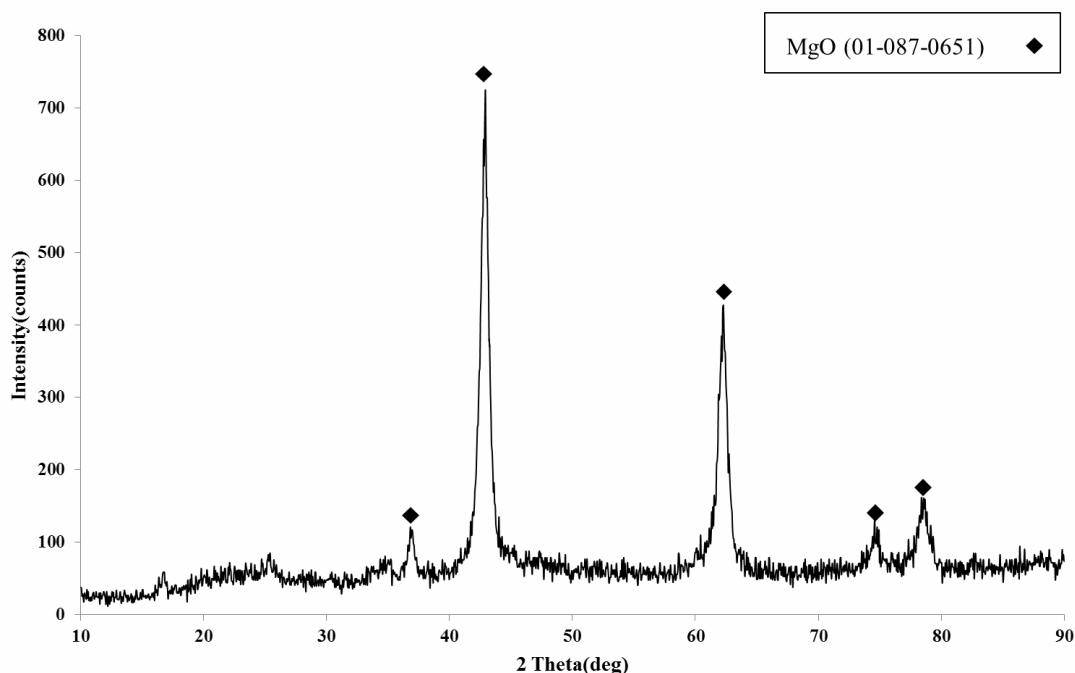


شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه با کد ۱ بعد از عملیات حرارتی (نقطه B در تصویر جا به جا شد)



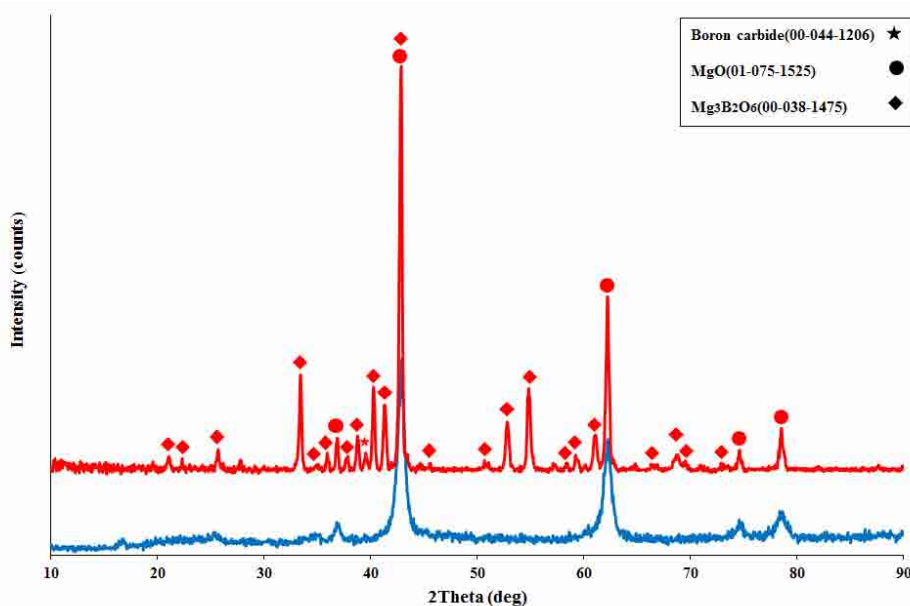
از آنجایی که هر تراهدرال در شبکه زئولیت دارای بار منفی است که این بار بوسیله ی کاتیون های وارد شده به شبکه (فلزات قلیایی و قلیایی خاکی) خنثی می شود، بنابراین ساختار زئولیت دارای عناصر گدازآوری مانند سدیم، کلسیم و ... می باشد. با توجه به استفاده از اکسید بور (Submicron(Merck-1001690250)، انجام عملیات منیزیتورمال در دمای ۷۳۰ درجه سانتی گراد و تصویر SEM می توان چنین استنباط نمود که در نقاط B,A و C، زینترینگ خود احتراقی اتفاق افتاده که احتمالاً به تشکیل فاز مذاب برمی گردد. بنابراین طبق استدلال های فوق و نتایج حاصل از تصویر ۸، احتمالاً فازهای مذاب ایجاد شده مانع از واکنش کربن ناشی از کیلینوپتیلولیت با اکسید بور احیاء شده توسط منیزیم می شود.

مقایسه اطلاعات حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه با کد ۴ موجود در جدول ۲ (شکل ۱۰) و کارت های ASTM نرم افزار Expert مشخص کننده فاز اکسید منیزیم (MgO) می باشد همچنین اثرات ضعیفی از بورات منیزیم قابل مشاهده است. طبق دیگرام الینگهام این نتیجه دلالت بر این دارد که منیزیم بطور کامل در واکنش احیای اکسید بور شرکت نکرده و مقداری از کربن سیستم در احیای اکسید بور شرکت کرده است، بنابراین عدم وجود کاربیدبور به کاهش مقدار کربن از مقدار استوکیومتری آن در اثر شرکت در فرآیند احیا نسبت داده شد. این نتیجه با نتایج عملی نیز مطابقت دارد زیرا بعد از پخت کاهش وزن در نمونه مشاهده شد.



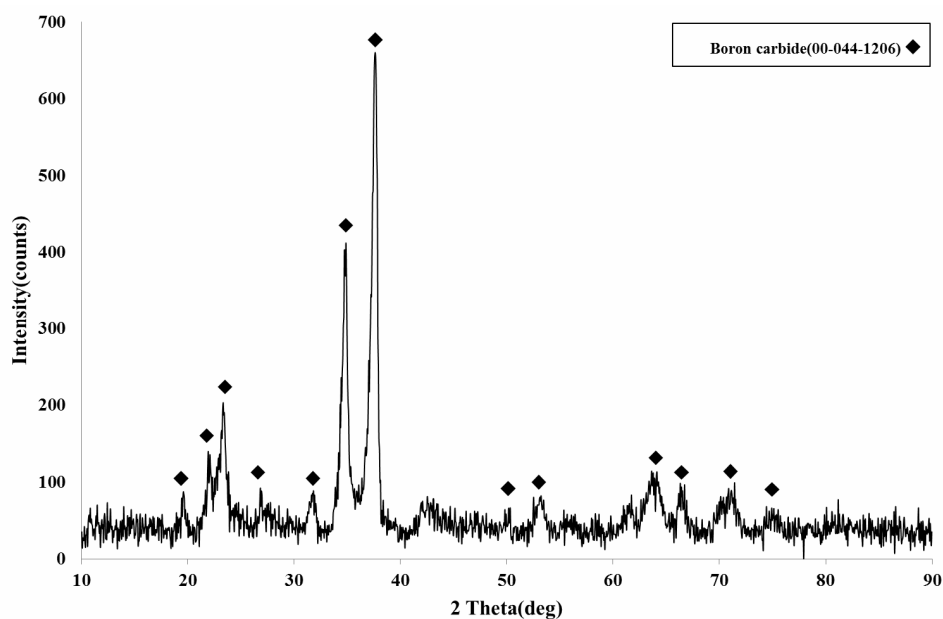
شکل ۱۰ - الگوی پراش اشعه ایکس نمونه با کد ۴ در محدوده دمایی ۶۸۰°C قبل از اسید شویی

با مقایسه شکل ۱۱ و ۱۰ که به ترتیب مربوط به نمونه ها با کد ۴ و ۵ می باشد، می توان دریافت که افزایش در مقدار کربن (۱/۵ برابر استوکیومتری) تاثیر مثبتی بر روند تولید کاربیدبور داشته است. در نمونه ۵ همانطور که انتظار می رفت فاز کاربیدبور تشکیل شده است، از طرفی شرکت کربن در واکنش احیای اکسید بور باعث باقی ماندن منیزیم در نمونه شده و در نتیجه تشکیل فاز بورات منیزیم ( $Mg_3B_2O_6$ ) را در پی داشته است.



شکل ۱۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با کد ۴ و ۵ در محدوده دمایی  $680^{\circ}\text{C}$  قبل از اسید شویی

با توجه به عدم حضور پیک شاهد کاربیدبور در نمونه با کد ۴ قبل از فرآیند تخلیص تصمیم گرفته شد نمونه با کد ۵ مورد عملیات تخلیص قرار گیرد. شکل ۱۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی ۵ بعد از فرآیند اسیدشویی را نشان می‌دهد. مقایسه اطلاعات حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی ۵ بعد از اسید شویی و کارت‌های ASTM نشان می‌دهد که پیک‌های اصلی در  $2\theta$ ‌هایی حدود  $19/59$ ،  $22/02$ ،  $23/38$ ،  $34/31$ ،  $33/90$ ،  $37/73$ ،  $50/24$ ،  $53/20$ ،  $61/64$ ،  $66/24$  و  $71/21$  بر هم منطبق هستند و از شدت نسبی مشابهی برخوردارند که مشخص کننده فاز کاربیدبور می‌باشد. اندازه بلورک‌های کاربیدبور سنتز شده نیز با استفاده از رابطه شرر (فرمول شماره (۱)) در حدود  $24$  نانومتر محاسبه شد.



شکل ۱۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه با کد ۵ در محدوده دمایی  $680^{\circ}\text{C}$  بعد از اسید شویی

## ۴ - نتیجه گیری

- نوع قالب مورد استفاده نقش به سزایی جهت سنتز کربن متخلخل با سطح ویژه بالا دارد. مزوحفره‌های سیلیکاتی با سطح ویژه بالا، اندازه منافذ حجیم و بزرگتر نسبت به میکروحفره‌های آلومینوسیلیکاتی (زئولیت‌ها) کمتر دچار گرفتگی حفره می‌گردند.
- نوع پیش ماده مورد استفاده به عنوان قالب کربن، در سنتز کربن متخلخل و سنتز کاربیدبور از اهمیت بالایی برخوردار است. جهت سنتز کربن متخلخل با استفاده از پیش ماده زئولیتی لازم است زئولیت مورد استفاده دارای خلوص بالا باشد.
- در تهیه کاربیدبور به روش منیزیوترمال، بازده واکنش در نسبت وزنی اکسید بور، کربن و منیزیم معادل ۱۰، ۱/۵ و ۱۱ بیشترین میزان را دار می‌باشد.

## مراجع

- [1] F. Thevenot, "Boron carbide – a comprehensive review", Euro. Ceram. Soc, 6,1990.
- [2] L. Shi et al, "A low temperature synthesis of crystalline B<sub>4</sub>C ultrafine powders", Solid state communications, 128, 2003.
- [3] J. E. Zorzi et al, "Hardness and wear resistance of B<sub>4</sub>C ceramics prepared with several additives" Materials jettors, 59,2005.
- [4] V.R. Maslennikova et al, "Compaction, structure formation, and properties of materials based on boron carbide", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 36, 1997.
- [5] Y. G. Tkachenko et al. "Structure and certain properties of hot-pressed boron carbide-based ceramic with calcium-silicon additive", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2, 2004.
- [6] Alizadeh et al, "Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method" European Ceramic Society, 24, 2004.
- [7] A. S. Ramos et al, "High-energy ball milling of powder B-C mixtures", Sci.Eng, A422, 2006.
- [8] K. Suri et al, "Synthesis and consolidation of boron carbide: review", International Materials Reviews, 5, 2010.
- [9] Z. Ma et al, "Synthesis methods for preparing micro porous carbons with a structural regularity of zeolite Y" Carbon, 2367, 2002.
- [10] R. Ryoo et al, "Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes", Chem. Commun, 17, 2003.
- [11] R. Ryoo et al, "Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure" J. Am. Chem. Soc., 103, 2000.
- [12] T. Wagner et al, "Meso porous materials as gas sensors" Chem. Soc. Rev., 51, 2013.
- [13] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray diffraction (application)", first edition, 1965.
- [14] M. Jaroniec et al, "surface heterogeneity analysis of mcm-41 metallosilicates by using nitrogen adsorption data ", Langmuir, 15, 1999.
- [15] S. Gregg et al, "Adsorption, surface area and porosity ", Academic Press, London, 4, 1982.
- [16] B. Sakintuna, "Preparation and characterization of mesoporous carbons using a Turkish natural zeolitic template/furfuryl alcohol system", Microporous and Mesoporous Materials, 177, 2006.
- [17] Katiyar et al, "Synthesis of ordered large pore sba-15 spherical particles for adsorption of biomolecules", Hromatography, 1122, 2006.
- [18] G. Zolfaghari et al, "Surface modification of ordered nanoporous carbons cmk-3 via a chemical

<sup>1</sup> Microporous

- oxidation approach and its application in removal of lead pollution from water", 2nd International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE, 2011.
- [19] R. Ryoo et al, "Ethanol-Based synthesis of hierarchically porous carbon using nanocrystalline beta zeolite template for high-rate electrical double layer capacitor", carbon, 60, 2013.

## سنتز پودرهای مزومتخلخل منظم فریت مس جایگزین شده با روی به روش نانو ریخته‌گری

نجمه نجم الدین، حمیدرضا رضایی، علی بیت‌اللهی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

najmoddin@iust.ac.ir

**چکیده:** در این پژوهش فریت‌های مزومتخلخل منظم  $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  به ازای مقادیر  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  به روش نانوریخته‌گری سنتز شدند. طیف XRD زاویه بالا (WXR) نشان می‌دهد که تمام نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی و تک فاز هستند. استفاده از سیلیکای عامل دار شده با گروه وینیل به عنوان قالب سخت نقش موثری در انتقال پیش‌ماده‌ها به داخل حفرات بازی می‌کند. مشخصات فیزیکی نمونه‌ها با استفاده از آنالیزهای جذب - واجذب نیتروژن، طیف XRD زاویه پایین (LXRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از آنالیز BET نشان می‌دهد که سطح ویژه نمونه‌ها بالای  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  است و توزیع اندازه حفرات در محدوده ۱-۶ nm قرار دارد. تصاویر TEM نمونه‌ها به ازای  $x$  برابر ۰ و ۰/۵، حفظ ساختار مزومتخلخل منظم پس از حذف سیلیکا را تأیید می‌کنند.

**کلید واژه:** مواد مزومتخلخل، فریت‌های مس-روی، نانوریخته‌گری.

### ۱- مقدمه

امروزه نانوذرات مغناطیسی در حوزه‌های پزشکی و بیولوژیکی مانند جدایش سلولی [۱]، دارورسانی هدفمند [۲]، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی و درمان سلول‌های سرطانی به روش‌های پرتیرمیا [۳] مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این بین، فریت‌های مزومتخلخل مغناطیسی علاوه بر دارا بودن خواص مغناطیسی به دلیل سطح ویژه داخلی بالای حفرات، کاندیدای مناسبی برای انتقال جرم محسوب می‌شوند [۴-۸]. در بین آن‌ها، فریت‌های بر پایه مس هنگامی که به طور جزئی با عنصر روی جایگزین شوند، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند؛ زیرا عنصر روی برخلاف عنصر مس تمایل به قرارگیری در مکان تتراهدرال در شبکه بلوری را دارد و خواص مغناطیسی فریت مس را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد [۹-۱۰].

در دهه گذشته، دو روش کلی برای سنتز مواد مزومتخلخل اکسیدی توسعه یافته است: روش قالب نرم [۱۱] و روش قالب سخت [۱۲-۱۳]. روش قالب نرم بر پایه خود چینی عوامل فعال‌کننده سطحی<sup>۱</sup> است. از جمله مشکلات روش قالب نرم در سنتز اکسید فلزات انتقالی مزومتخلخل می‌توان به درجه تراکم پایین، انتقال فازی، دشواری کنترل استوکیومتری همراه با تخریب ساختار حین حرارت دهی اشاره نمود [۱۴-۱۵]؛ بنابراین روش دوم که به روش نانوریخته‌گری نیز معروف است، در این زمینه بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش یک سیال (مایع و یا حتی گازی) حاوی پیش‌ماده‌ها به داخل کانال‌های حفرات

<sup>1</sup> Surfactants

یک قالب سخت (سیلیکا و یا کربن) نفوذ داده می‌شود تا پیش ماده‌ها در فضای محدود نانو ساختار قالب سخت به محصول نهایی تبدیل شوند. در طی این فرایند، محصول نهایی مورفولوژی و ساختار قالب سخت را کپی برداری می‌کند و در نهایت قالب سخت از سیستم حذف می‌شود [۱۶-۱۸]. با این حال، سنتز ترکیبات اکسیدی چندعنصری به این روش نیز به دلیل مسائل مرتبط با کنترل رشد فازی، ترکیب و ساختار با دشواری‌هایی روبرو است. در پژوهش حاضر تلاش شده است که با استفاده از یک روش نوین نانوریخته‌گری پودرهای مزومتخلخل فریت مس جایگزین شده با روی به کمک سیلیکای عامل دار شده با گروه‌های وینیل به عنوان قالب سخت سنتز گردد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه مصرفی و روش سنتز

نیتрат مس سه آبه با خلوص ۹۸٪  $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات آهن نه آبه با خلوص ۹۸٪  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات روی شش آبه با خلوص ۹۸٪  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، هیدروکسید سدیم (NaOH)، اتانول  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  و هگزان از شرکت Sigma-Aldrich خریداری گردید. تمام ترکیبات به همان صورت دریافتی مورد استفاده قرار گرفت و عملیات خالص‌سازی بعدی صورت نگرفته است.

به منظور سنتز مزومتخلخل سیلیکا عامل دار شده با گروه وینیل به عنوان قالب سخت از روش پیشنهادی توسط Wang et al. [۱۹] استفاده گردید. در ادامه نمک‌های نیترات با نسبت استوکیومتری معین با یکدیگر مخلوط شده و سپس در داخل یک حلال غیر قطبی مثل هگزان در درجه حرارت  $60^\circ\text{C}$  ذوب شدند. در واقع در این درجه حرارت نیترات آهن و نیترات روی ذوب شده و نیترات مس در مذاب حاصل حل می‌شود و یک مخلوط همگن تولید می‌شود. سپس ۱ گرم از قالب سیلیکای عامل دار شده با وینیل به این مخلوط اضافه شده و کل سیستم برای مدت ۱۵ h در دمای  $65^\circ\text{C}$  روی همزن مغناطیسی تحت ریفلاکس قرار می‌گیرد. عملیات کلسیناسیون نهایی در  $600^\circ\text{C}$  برای مدت ۶ h انجام گرفت. برای حذف قالب سیلیکا از محلول آبی ۲ مولار NaOH در دمای اتاق استفاده گردید. محصول نهایی با عملیات سانتریفیوژ بازیابی گردید و چندین مرتبه با آب شستشو داده شد و در نهایت در  $80^\circ\text{C}$  خشک گردید.

### ۲-۲- روش‌های شناسایی مواد

طرح پراش XRD زاویه بالا (WXR) <sup>۱</sup> از پودرها توسط پراش‌سنج پودری (PANalytical, Almelo, Netherlands)  $(\text{CuK}\alpha \text{ radiation}, \lambda = 1.5418 \text{ \AA})$  که در ولتاژ ۴۵ kV و جریان ۴۰ mA تنظیم شده بود، تهیه شد. اندازه‌گیری‌های مربوط به XRD زاویه پایین (LXR) <sup>۲</sup> نیز در همین دستگاه در شرایط مشابه صورت گرفت. میکروسکوپ الکترونی عبوری JEOL, JEM 2100F مجهز به تفنگ نشر میدانی <sup>۳</sup> که در ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۰۰ kV عمل

<sup>1</sup> Wide angle X-ray diffraction

<sup>2</sup> Low angle X-ray diffraction

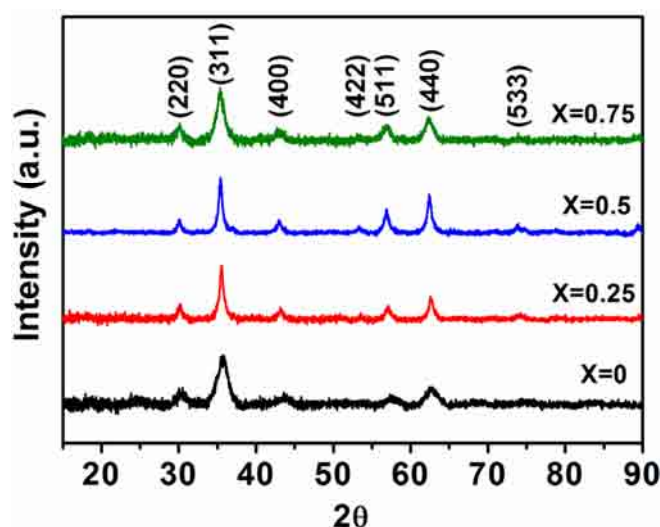
<sup>3</sup> Field emission gun

می‌کند، برای تصویربرداری از نمونه‌ها در بزرگنمایی معمولی استفاده گردید. در مرحله آماده سازی، پودرهای سنتز شده در اتانول پخش شدند و پس از انجام عمل التراسونیک برای مدت ۵ دقیقه، یک قطره از آن روی گرید مسی که توسط فیلم کربنی با ضخامت ۵nm پوشش داده شده بود قرار داده شد.

به منظور بررسی خواص فیزیکی نمونه‌ها از آنالیز جذب - واجذب نیتروژن استفاده گردید. جذب  $N_2$  در نقطه جوش نیتروژن مایع در دمای ۷۷ k با استفاده از یک تحلیل گر جذبی ASAP2020 صورت گرفت. قبل از انجام آزمایش، نمونه‌ها در دمای  $150^\circ C$  به مدت ۱۰ h تحت خلأ قرار گرفتند. مساحت سطحی ویژه با استفاده از روش BET<sup>۱</sup> چند نقطه‌ای مابین فشارهای نسبی  $(P/P_0)$  ۰/۰۵ و ۰/۲۱ تخمین زده شده است. حجم کلی حفرات نیز در  $P/P_0 = 0.98$  و توزیع اندازه حفرات به طور کیفی با استفاده از روش BJH<sup>۲</sup> محاسبه گردید.

### ۳- نتایج و بحث

طیف WXR D (شکل ۱) تأییدکننده تشکیل یک ساختار اسپینل مکعبی در نمونه‌ها است و اثری از فاز دوم در هیچ‌کدام از آن‌ها مشاهده نمی‌شود.



شکل ۱- طیف WXR D پودرهای  $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  مزومتخلخل.

مقدار اندازه بلورک‌ها که با استفاده از فرمول شرر برای نمونه‌ها محاسبه گردید، در محدوده  $\delta = 6/5 - 8/3$  nm قرار دارند. بنابراین این احتمال وجود دارد که پهن‌شدگی پیک‌های XRD در تمام نمونه‌ها به دلیل اندازه کوچک بلورک‌ها باشد. شایان‌ذکر است که با کنترل اندازه حفرات مزومتخلخل سیلیکا می‌توان اندازه ذرات محصول نهایی را به دلخواه تنظیم نمود. ثابت شبکه  $a$ ، چگالی پرتو ایکس  $d_x$  و اندازه بلورک‌ها  $\delta$ ، برای پودرهای  $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  مزومتخلخل‌های در جدول ۱ نمایش داده شده است.

<sup>1</sup> Brunauer-Emmett-Teller

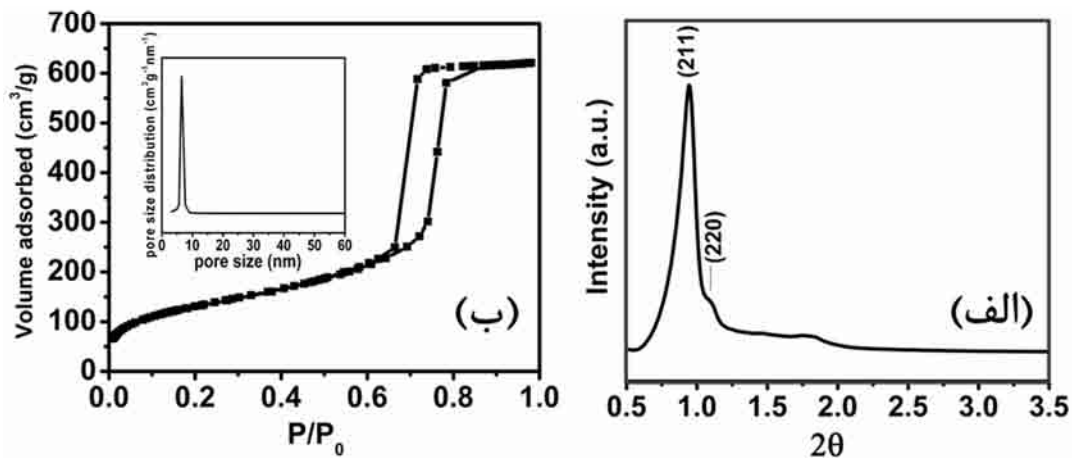
<sup>2</sup> Barret-Joyner-Halenda

جدول ۱- اندازه بلورک  $\delta$ ، پارامتر شبکه  $a$ ، چگالی پرتو ایکس  $\rho$  و خواص فیزیکی پودرهای  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  مزومتخلخل.

پارامترها	$x=0$	$x=0/25$	$x=0/5$	$x=0/75$
$\delta$ (nm)	۶/۶	۸/۲	۸/۳	۶/۹
$a$ (Å)	۸/۳۴	۸/۳۹	۸/۴۰	۸/۴۲
$\rho$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	۵/۴۸	۵/۴۰	۵/۴۰	۵/۳۸
مساحت سطح ویژه ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	۱۳۶	۱۲۷	۱۵۳	۱۷۱
حجم کلی حفرات ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	۰/۳۴	۰/۲۱	۰/۲۵	۰/۳۳
اندازه حفرات (nm)	۱۰	۶/۳	۵/۸	۶/۷

روش‌های LXR، طیف جذب- و اجذب نیتروژن و آنالیز TEM جهت بررسی خصوصیات فیزیکی پودرهای سیلیکای مزومتخلخل مورد بهره‌برداری قرار گرفت.

طیف LXR مربوط به سیلیکای مزومتخلخل عامل دار شده با گروه‌های وینیل بیانگر تشکیل ساختار مزومتخلخل منظم با تقارن مکعبی Ia3d است (شکل ۲ الف). دو پیک اول در طیف حاصل مربوط به پراش‌های (۲۱۱) و (۲۲۰) است. به دنبال این دو پیک، یک منطقه پهن مشاهده می‌شود که ناشی از انطباق پراش‌های (۳۲۱)، (۴۰۰)، (۴۲۰) و (۳۳۲) بوده و نشان‌دهنده یک ساختار مزومتخلخل مکعبی سه بعدی با درجه نظم بالا است. مقدار ثابت شبکه برابر ۲۲/۹ نانومتر محاسبه گردید که در توافق با نتایج به دست آمده توسط سایر محققین [۱۹] است.



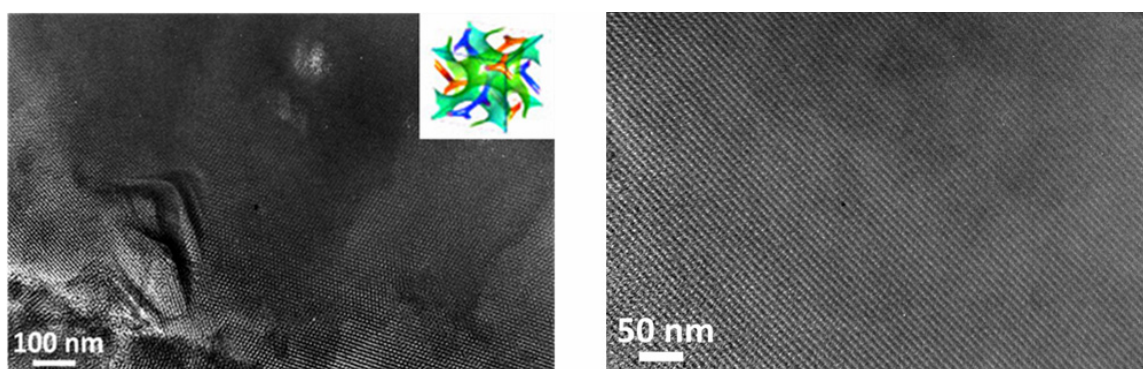
شکل ۲- (الف) طرح LXR، (ب) ایزوترم جذب- و اجذب نیتروژن در ۷۷K مربوط به سیلیکای مزومتخلخل عامل دار شده با وینیل. نمودار داخل: توزیع اندازه حفرات که از روی شاخه و اجذب ایزوترم به روش BJH تعیین شده است.

آنالیز جذب- و اجذب نیتروژن، ایزوترم جذب نوع IV را نمایش می‌دهند (شکل ۲ ب) حضور یک تراکم موینگی تند یا مرحله تبخیر در فشارهای نسبی بالا و حلقه هیستریزس H<sub>1</sub> بیانگر آن است که سیلیکای مزومتخلخل دارای ساختار حفرات یکنواخت با کانال‌های بزرگ است. منحنی BJH نیز توزیع اندازه تخلخل باریک و یکنواختی را در حدود ۶/۵ نانومتر به صورت یک منحنی گوسی شکل نشان می‌دهد. مساحت سطح ویژه و حجم حفرات مزومتخلخل سیلیکای عامل دار شده با گروه‌های وینیل



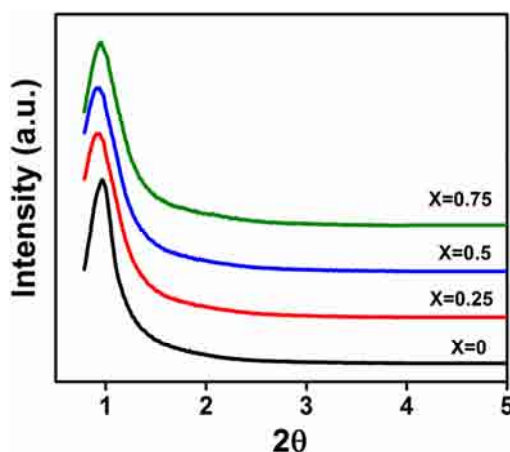
به ترتیب برابر  $481\text{m}^2\text{g}^{-1}$  و  $0.97\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  محاسبه گردید.

تصاویر TEM مربوط به مزومتخلخل سیلیکا عامل دار شده با وینیل در شکل ۳ نشان داده شده است. سیلیکای مزومتخلخل یک ساختار منظم بلند دامنه با میانگین اندازه حفرات  $6/5\text{nm}$  را نشان می‌دهد. استفاده از گروه‌های وینیل نقش موثری در سنتز قالب سیلیکا و محصول نهایی ایفا می‌کنند. در حین سنتز سیلیکای مزومتخلخل، TEVS ترجیحاً جذب بخش PPO<sup>۱</sup> آب گریز میسل‌ها می‌شود و باعث کاهش انحنا فصل مشترک میسل‌ها می‌گردد و تشکیل فاز مکعبی Ia3d را نسبت به فاز تتراگونال ۲D ترجیح می‌کند؛ بنابراین، به عمل بخش آب گریز عوامل فعال کننده سطحی کمک می‌کند [۱۹]. همچنین، در مرحله نفوذدهی یون‌های فلزی به داخل حفرات قالب سیلیکا، وجود پیوند  $\pi$  در این گروه که غنی از بار منفی الکترونی است، نقش بسزایی در انتقال یون‌های با بار مخالف ایفا می‌کند و باعث به تله افتادن نیترات‌های آهن، مس و روی در داخل کانال‌های حفرات می‌گردد [۱۴ و ۲۲].



شکل ۳- تصاویر TEM مربوط به مزومتخلخل سیلیکای عامل دار شده با وینیل در دو بزرگنمایی مختلف. تصویر داخل: نماینده ساختار Ia3d به صورت دو شبکه درهم تنیده شده از کانال‌های سیلندری شکل.

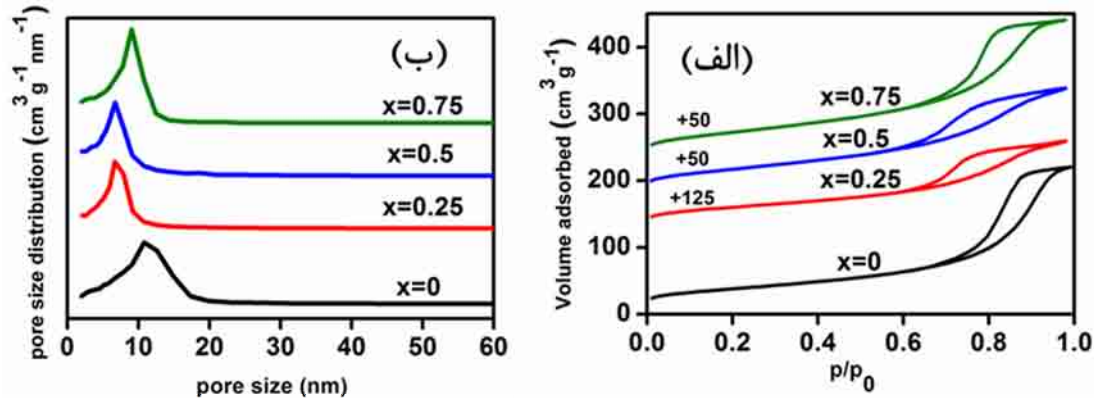
در مجموع، نظم ساختاری بالا، مساحت سطح ویژه و حجم حفرات بالا، توزیع باریک اندازه حفرات و عامل دار کردن سطح، این قالب را به یک کاندیدای مناسب جهت سنتز اکسیدهای فلزات انتقالی مزومتخلخل تبدیل کرده است.



شکل ۴- طیف LXRD پودرهای  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  مزومتخلخل

<sup>1</sup> Poly propylene oxide

طيف LXR D برای فریت‌های مس- روی در شکل ۴ نشان داده شده است. یک پیک در نزدیکی زاویه  $2\theta = 0/961^\circ$  دیده می‌شود که مربوط به پراش (۲۱۱) است و بیانگر آن است که مزوساختار منظم پس از حذف قالب سیلیکا تاحدودی حفظ شده است. شدت این پیک نسبت به مزومتخلخل سیلیکا به عنوان قالب سخت کاهش یافته است که به عنوان معیاری از میزان کیفیت مزوساختار در نظر گرفته می‌شود. پهن‌شدگی پیک‌های پراش می‌تواند نشانه‌ای از تغییرات در قطر حفرات و یا فواصل بین صفحات است. طیف جذب- واجذب N<sub>2</sub> برای فریت‌های مزومتخلخل مس- روی در ۷۷ K انجام گردید و ایزوترم‌های مربوط به هر نمونه در شکل ۵ نمایش داده شده است.



شکل ۵- (الف) ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن در ۷۷K، (ب) توزیع اندازه حفرات برای پودرهای  $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  مزومتخلخل که از روی شاخه واجذب ایزوترم به روش BJH تعیین شده است.

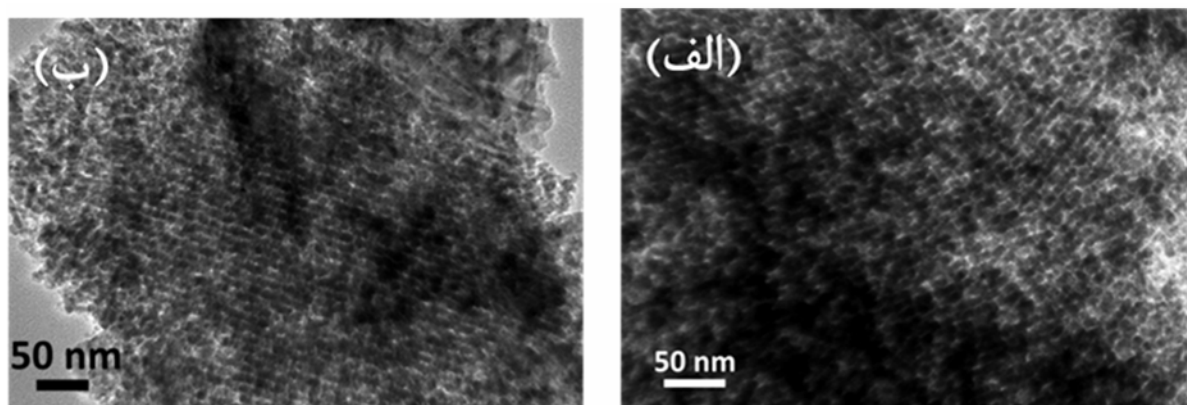
ایزوترم نوع IV با حلقه هیستریزس H<sub>1</sub> در تمام نمونه‌ها مشاهده گردید که نشان‌دهنده وجود ساختار مزومتخلخل در تمام نمونه‌ها است. از طرفی مقایسه این ایزوترم‌ها با ایزوترم مزومتخلخل سیلیکا که در شکل ۲ نمایش داده شده است، بیانگر آن است که کیفیت مزوساختارهای فریت مس- روی تاحدودی نسبت به ماتریس سیلیکا افت پیدا کرده است. حلقه هیستریزس در شکل ۳-۵ الف در فشارهای نسبی ۰/۶۷-۱ قرار گرفته است که ویژگی اکسیدهای فلزی مزومتخلخل سنتز شده به روش نانوریخته‌گری است [۴ و ۱۴].

مساحت سطح ویژه که از روش BET محاسبه گردیده است (جدول ۱) برای تمام فریت‌ها بالاتر از  $100\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  است که برای مزومتخلخل‌های فریتی چندعنصری رقم نسبتاً بالایی است [۱۴ و ۲۳]. خواص فیزیکی فریت‌های مزومتخلخل Cu-Zn در جدول ۱ خلاصه شده است. توزیع اندازه حفرات نیز که از روی شاخه واجذب ایزوترم به روش BJH تعیین شده است، در شکل ۵ ب نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در اندازه حفرات فریت‌های Cu-Zn مزومتخلخل یک پراکندگی مشاهده می‌شود. در توضیح علت این امر باید به این نکته اشاره کرد که هنگامی که سیلیکای مزومتخلخل با تقارن مکعبی Ia3d به عنوان قالب سخت استفاده می‌شود، فرایند کپی‌برداری ساختار در روش نانو ریخته‌گری، به سادگی استفاده از سیلیکای مزومتخلخل با حفرات هگزاگونالی ۲D نیست [۲۴]؛ زیرا این نوع قالب سخت از دو سری مزوکانال‌های مارپیچی به هم پیوسته ۳D تشکیل شده است. به همین دلیل در این سیستم‌ها امکان رخداد سه حالت وجود دارد: (۱) تشکیل نابه‌جایی<sup>۱</sup>، (۲)

<sup>1</sup> Dislocation

اشغال تنها یک سری از مزوکانال‌های ماریچی توسط پیش‌ماده‌ها و در نتیجه کپی‌برداری تنها یک سری از مزوکانال‌های ماریچی، (۳) پر شدن هر دو سری از مزوکانال‌های ماریچی توسط پیش‌ماده‌ها که منجر به کپی‌برداری دقیق ساختار سیلیکای مزومتخلخل توسط محصول نهایی می‌گردد [۲۴]. در حین فرایند سنتز این امکان وجود دارد که هر سه حالت فوق، همزمان در بخش‌های مختلف نمونه رخ دهد که نتایج به دست آمده توسط آنالیز جذب - واجذب  $N_2$  را تحت تأثیر قرار می‌دهد. شایان‌ذکر است که تفاوت در مقادیر عددی مساحت سطح ویژه و حجم حفرات فریت‌های Cu-Zn مزومتخلخل نیز احتمالاً ناشی از همین امر باشد [۲۴].

شکل ۶ نشان‌دهنده تصاویر TEM فریت‌های مزومتخلخل Cu-Zn را به از  $x$  برابر ۰ و ۰/۵، پس از حذف قالب سیلیکا است. همان طور که مشاهده می‌شود، نمونه‌ها به شکل یک شبکه مزوساختار به هم پیوسته می‌باشند که بیانگر موفقیت‌آمیز بودن فرایند نانوریخته‌گری است.



شکل ۶- تصاویر TEM نمونه‌های فریتی مزومتخلخل (الف)  $CuFe_2O_3$ ، (ب)  $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_3$ .

#### ۴- نتیجه‌گیری

یک سری از پودرهای مزومتخلخل فریت مس جایگزین شده با روی توسط ذوب پیش‌ماده‌ها در یک حلال غیرقطبی به کمک سیلیکای مزومتخلخل عامل دار شده با وینیل به عنوان قالب سخت سنتز گردیدند. تمام نمونه‌ها به صورت تک فاز بوده و اندازه بلورک‌ها که از روی نتایج WXRD محاسبه گردیده است در محدوده زیر ۱۰nm است. ساختار مزومتخلخل در تمام نمونه‌ها پس از حذف قالب سخت حفظ شده است که با استفاده از آنالیزهای BET و TEM تأیید می‌گردد.

#### مراجع

- [1] D. Wang, J. He, N. Rosenzweig, Z. Rosenzweig, Superparamagnetic  $Fe_2O_3$  Beads-CdSe/ ZnS Quantum Dots Core-Shell Nanocomposite Particles for Cell Separation. *Nano Lett.* 4 (2004) 409-413.
- [2] Z. Li, J. C. Barnes, A. Bosoy, J. F. Stoddart, J. I. Zink, Mesoporous Silica Nanoparticles in Biomedical Applications. *chem. Sov. Rev.* 41(7) (2012) 2590-2605.
- [3] Q. A. Pankhurst, N. K. T. Thanh, S. K. Jones, J. Dobson, Progress in Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 224001.

- [4] Q. Li, L. Zeng, J. Wang, D. Tang, B. Liu, G. Chen, M. Wei, Magnetic Mesoporous Organic–Inorganic NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Hybrid Nanomaterials for Electrochemical Immunosensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 1366-1373.
- [5] M. Cabo, E. Pellicer, E. Rossinyol, O. Castell, S. Suñach, M. D. Baró, Mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel: Influence of Calcination Temperature over Phase Purity and Thermal Stability. *Cryst. Growth Des.* 9 (11) (2009) 4814-4821.
- [6] X. Yan, J. Chen, Q. Xue, P. Miele, Synthesis and Magnetic Properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Confined within Mesoporous Silica. *MicroporMesopor Mat.* 135 (2010) 137-142.
- [7] S. M. El-Sheikh, F. A. Harraz, M. M. Hessian, Magnetic Behavior of Cobalt Ferrite Nanowires Prepared by Template-assisted Technique. *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 254-259.
- [8] M. Gu, B. Yue, R. Bao, H. He, Template Synthesis of Magnetic One-dimensional Nanostructured Spinel MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1422-1427.
- [9] P. P. Hankare, M. R. Kadam, R. P. Patil, K. M. Garadkar, R. Sasikala, A. K. Tripathi, Effect of Zinc Substitution on Structural and Magnetic Properties of Copper Ferrite. *J. Alloys Compd.* 501(2010) 37-41.
- [10] M. Ajmal, A. Maqsood, Structural, Electrical and Magnetic Properties of Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites (0 ≤ x ≤ 1). *J. Alloys Compd.* 460(2008) 54-59.
- [11] C. Reitz, C. Suchomski, J. Haetge, T. Leichtweiss, Z. Jagličić, I. Djerdj, T. Brezesinski, Soft-templating Synthesis of Mesoporous Magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films with Ordered 3D Honeycomb Structure and Partially Inverted Nanocrystalline Spinel Domains. *Chem. Commun.* 48 (2012) 4471-4473.
- [12] Y. Shi, B. Guo, S. A. Corr, Q. Shi, Y. Hu, K. R. Heier, L. Chen, R. Seshadri, G. D. Stucky, Ordered Mesoporous Metallic MoO<sub>2</sub> Materials with Highly Reversible Lithium Storage Capacity. *Nano Lett.* 9(12) (2009) 4215-4220.
- [13] E. L. Salabaş, A. Ruplecker, F. Kleitz, F. Radu, F. Schüth, Exchange Anisotropy in Nanocasted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanowires. *Nano Lett.* 6 (12) (2006) 2977-2981.
- [14] Y. Wang, J. Ren, Y. Wang, F. Zhang, X. Liu, Y. Guo, G. Lu, Nanocasted Synthesis of Mesoporous LaCoO<sub>3</sub> Perovskite with Extremely High Surface Area and Excellent Activity in Methane Combustion. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 15293-15298.
- [15] M. Zheng, J. Cao, S. Liao, J. Liu, H. Chen, Y. Zhao, W. Dai, G. Ji, J. Cao, J. Tao, Preparation of Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles via Solid–Liquid Route and Effects of Calcination Temperature and Textural Parameters on Their Electrochemical Capacitive Behaviors. *J. Phys. Chem. C* 113(9) (2009) 3887-3894.
- [16] X. Lai, X. Li, W. Geng, J. Tu, J. Li, S. Angew. Qiu, Ordered Mesoporous Copper Oxide with Crystalline Walls. *Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 738-741.
- [17] F. Jiao, J. Jumas, M. Womes, A. V. Chadwick, A. Harrison, P. G. Bruce, Synthesis of Ordered Mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Crystalline Walls Using Post-Template Reduction/Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12905-12909.
- [18] F. Jiao, A. Harrison, J. Jumas, A. V. Chadwick, W. Kockelmann, P. G. Bruce, Ordered Mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Crystalline Walls. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 5468-5474.
- [19] Y. Q. Wang, C. M. Yang, B. Zibrowius, B. Spliethoff, M. Lindén, F. Schüth, Directing the Formation of Vinyl-Functionalized Silica to the Hexagonal SBA-15 or Large-Pore Ia3d Structure. *Chem. Mater.* 15 (2003) 5029-5035.
- [20] Y. Wang, C. Yang, W. Schmidt, B. Spliethoff, E. Bill, and F. Schüth, Weakly Ferromagnetic Ordered Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Synthesized by Nanocasting from Vinyl-Functionalized Cubic Ia3d Mesoporous Silica, *Adv. Mater.* 17 [1] (2005) 53-6.
- [21] Y. Sun, G. Ji, M. Zheng, X. Chang, S. Li, Y. Zhang, Synthesis and Magnetic Properties of Crystalline Mesoporous CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with Large Specific Surface Area, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 945–952.
- [22] A. Lu, D. Zhao, Y. Wan, Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials, RSC publishing (2010).

## بکارگیری طراحی تاگوچی جهت تعیین شرایط بهینه سنتز نانوذرات $YAlO_3$ به روش سل-ژل احتراقی

یاسمن غفاری<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، سنتز نانوذرات آلومینا-ایتريا ( $YAlO_3$ ) به روش احتراقی انجام گرفت. مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل نیترات آلومینیم آبدار  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  به عنوان منبع یون‌های  $Al^{3+}$ ، اکسید ایتريا ( $Y_2O_3$ ) برای تولید نیترات ایتريم ( $Y(NO_3)_3$ ) به عنوان منبع یون‌های  $Y^{3+}$ ، نیتريك اسید ۶۵٪ ( $HNO_3$ ) به منظور انحلال پودر ایتريا و تهیه‌ی نیترات ایتريم و گلايسين ( $C_2H_5NO_2$ ) به عنوان سوخت بود. به منظور بررسی و بهینه‌سازی پارامترها از طراحی تاگوچی با ماتریس ترکیبی و استفاده و پاسخ مورد اندازه‌گیری، متوسط اندازه‌ی ذرات تولید شده تعیین شد. سه پارامتر تاثیرگذار در واکنش به صورت غلظت یون‌های فلزی، نسبت سوخت به اکسید کننده و مقدار pH واکنش تعیین گردیدند که در سه سطح در نظر گرفته شدند. از آنالیز واریانس نیز برای دست‌یابی به کمترین متوسط اندازه ذرات استفاده شد. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) و آزمایش تعیین سطح ویژه (BET) به منظور فازشناسی، ریخت شناسی و تعیین سطح ویژه پودر حاصل انجام شد. شرایط بهینه برای واکنش به صورت غلظت  $0.2 \text{ mol/L}$  برای یون‌های فلزی، نسبت سوخت به اکسید کننده  $1/25$  برابر استوکیومتری و pH برابر ۴ معرفی شد. در این شرایط متوسط اندازه ذرات حدود ۴۵ نانومتر اندازه‌گیری شد.

**کلید واژه:** نانوذرات، آلومینا-ایتريا، سل-ژل احتراقی، طراحی تاگوچی.

### ۱- مقدمه

اهمیت نمودار فاز آلومینا-ایتريا از کاربرد آلومینا و ایتريا به عنوان افزودنی در فرایند سینتر فاز مایع سرامیک‌های دارای بانده کوالانت سررشته می‌گیرد. با توجه به نمودار فاز آلومینا-ایتريا، در نسبت‌های مختلف این دو ماده، سه ترکیب اصلی  $(Y_4Al_2O_9Al)_2O_3 \cdot 2Y_2O_3$ ،  $(YAlO_3)Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$  و  $(Y_3Al_5O_{12})_5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$  تشکیل می‌شوند [۱]. در بسیاری از موارد از ایتريا، یا مخلوطی از آلومینا و ایتريا به عنوان کمک سینتر استفاده شده است [۲]. افزودن آلومینا به مخلوط نیتريد سیلیسیم-ایتريا، با افزایش سیالیت و کاهش دمای ذوب فاز شیشه، موجب افزایش چگالی می‌شود. در بیشتر موارد این دو ماده به صورت مجزا به سیستم افزوده می‌شوند، که در این صورت مشکل ناهمگنی توزیع آلومینا و ایتريا بر روی سطح نیتريد سیلیسیم به وجود می‌آید یعنی ممکن است در یک نقطه از قطعه از مذاب غنی از آلومینا و در نقطه‌ی دیگر مذاب غنی از ایتريا ایجاد شود [۳].

علاوه بر کاربرد به عنوان کمک‌سینتر، از کاربردهای مهم این ترکیبات استفاده‌ی آنها به عنوان مواد نورتاب است که اخیراً

توجهات زیادی را به ایتیریم آلومینات‌های بر پایه‌ی سیستم  $Al_2O_3.Y_2O_3$ ، مانند  $(YAP)Y_3Al_5O_{12}$ ،  $(YAP)YAlO_3$  و  $(YAM)Y_4Al_2O_9$  نموده است [۴]. همچنین کریستال‌های ایتیریم آلومینیوم با ساختار پروسکایت  $(YAlO_3-YAP)$  فعال شده با عناصر خاکی نادر، یکی از مهمترین مواد مورد استفاده در صنعت لیزر هستند. از نکات جالب این ماده این است که در ساختار  $YAlO_3$  می‌توان با جایگزینی عناصر خاکی نادر به مواد لیزری جدیدی دست یافت [۵]. از دیگر کاربردهای این ترکیبات می‌توان به استفاده‌ی آنها در صنعت رنگدانه اشاره کرد. امروزه استفاده از مواد سرامیکی جدید در ساخت رنگدانه‌هایی با دمای  $1200^\circ C$  و مقاومت شیمیایی مناسب گسترش زیادی یافته است. رنگدانه قرمز با ساختار پروسکایت  $YAlO_3$  که به وسیله‌ی مقدار کمی  $Cr^{3+}$  دوپ شده است به عنوان عامل رنگ کننده دارای پایداری دمایی و شیمیایی مناسب می‌باشد و مسأله آلودگی محیط زیست را نیز ندارد [۶].

روش‌های زیادی برای سنتز این نوع ترکیبات نانویی در سیستم آلومینا-ایتیریا از جمله روش حالت جامد [۷]، سل ژل [۸]، هم‌رسوبی [۹] و غیره وجود دارد. در فرایند تولید سرامیک‌های پیشرفته، احتیاج بسیاری به توسعه‌ی روش‌های سنتزی است که توانایی تولید پودرهای زیرمیکرونی با خلوص شیمیایی و توزیع اندازه دانه‌ی وسیع داشته باشند [۱۰]. از آنجا که روش‌های سنتز جدید در مقایسه با روش‌های مرسوم گران‌تر هستند، قیمت نیز می‌تواند عامل تعیین کننده باشد. از این روروش سنتز سل-ژل احتراقی به علت کاهش نیاز به منابع انرژی خارجی، بازده بالا، سهولت روش و ارزان بودن تجهیزات و کیفیت بالای محصول در مقایسه با دیگر روش‌های سنتز، بسیار مورد توجه است. فرایند سنتز سل-ژل احتراقی یک روش مناسب برای تولید نانوذرات در هزینه‌ی نسبتاً کم و با همگنی ترکیب شیمیایی زیاد است که می‌توان ذرات ریزی با توزیع یکنواخت را تولید نمود [۱۱]. از پارامترهای تاثیر گذار در این روش می‌توان به نوع سوخت، نسبت سوخت به اکسید کننده، دمای کلسیناسیون، pH محلول، نوع و درصد سوخت کمکی و ... اشاره نمود. در این پژوهش سنتز نانوذرات  $Al_2O_3.Y_2O_3$  یا  $(YAlO_3)$  به روش سل-ژل احتراقی و به منظور کمک به فرایند سینتر نیتريد سیلیسیم انتخاب شده است. این انتخاب می‌تواند شرایط اصلی همگن بودن ترکیب آلومینا-ایتیریا را در فرایند سینتر نیتريد سیلیسیم به میزان کافی بوجود آورد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، سنتز نانوذرات آلومینا-ایتیریا  $(YAlO_3)$  به روش احتراقی انجام گرفت. مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل نیترات آلومینیم آبدار  $(Al(NO_3)_3.9H_2O)$  (Merck-%۹۵) به عنوان منبع یون های  $Al^{3+}$ ، اکسید ایتیریا  $(Y_2O_3)$  (Merck-%۹۵) برای تولید نیترات ایتیریم،  $(Y(NO_3)_3)$  به عنوان منبع یون های  $Y^{3+}$ ، نیتريك اسید  $(HNO_3)$  (Merck-%۶۵) به منظور انحلال پودر ایتیریا و تهیه‌ی نیترات ایتیریم و گلايسين  $(C_2H_5NO_2)$  (Merck-%۹۹) به عنوان سوخت بود. در این پژوهش، پارامترهای گوناگونی که در تحقیقات گذشته بررسی نشده و یا به صورت جداگانه بررسی شده است، در کنار هم مورد مطالعه قرار گرفت. مسلماً نقش متقابل پارامترهای واکنش در کنار یکدیگر متفاوت از نقش جداگانه هر یک از پارامترها می‌باشد. سه پارامتر نسبت سوخت به اکسید کننده، اسیدپته‌ی محلول اولیه و غلظت واکنش دهنده‌ها، به عنوان پارامترهای اصلی تاثیرگذار در انجام واکنش تعیین شدند. پارامترهای مورد بررسی و سطوح آنها که در طراحی با روش تاگوچی به کار گرفته شد در جدول

۱ نشان داده شده است. در این واکنش به منظور محاسبه‌ی مقدار استوکیومتری سوخت مورد نیاز، از مجموع ظرفیت اکسنده-کاهنده و مفهوم شیمی محرکه<sup>۱</sup> استفاده شد [۱۲ و ۱۳]. کربن، هیدروژن و آلومینیوم به عنوان عناصر کاهنده با ظرفیت‌های به ترتیب +۴، +۱ و +۳ می‌باشند. اکسیژن نیز به عنوان عنصر اکسنده با ظرفیت ۲- و نیتروژن با ظرفیت صفر در نظر گرفته شده‌اند. با جمع ظرفیت هر ماده‌ی واکنش دهنده، مجموع ظرفیت  $Al(NO_3)_3$ ،  $Y(NO_3)_3$  و  $C_2H_5NO_2$  (گلايسين) به ترتیب ۱۵- و ۱۵- و ۹+ محاسبه شد.

جدول ۱- پارامترهای انتخابی برای این پژوهش به همراه سطوح آنها.

پارامترها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
A: غلظت واکنش دهنده‌ها	۰/۰۵	۰/۱	۰/۲
B: نسبت سوخت به اکسید کننده	۰/۷ St	St	۱/۲۵ St
C: اسیدیته	۲	۳	۴

\*st=stoichiometric

در این طراحی، از آنجا که سه پارامتر سه سطحی وجود دارد، پس یک ماتریس متعامد  $L_9$  مناسب خواهد بود، که بر اساس روش‌های استاندارد ماتریس متعامد استاندارد  $L_9$  در جدول ۲ ارائه گردید. در این پژوهش برای بررسی کامل تمامی پارامترها و سطوح آن‌ها به  $3^3$  (سطوح به توان پارامتر) یعنی ۲۷ آزمایش نیاز است در حالی که روش تاگوچی این تعداد را به ۹ آزمایش کاهش می‌دهد.

جدول ۲- ماتریس متعامد  $L_9$  مورد استفاده در آزمایش.

آزمایش	غلظت واکنش دهنده‌ها Mol/L	نسبت سوخت به اکسید کننده	pH واکنش
۱	۰/۰۵	۰/۷ St	۲
۲	۰/۰۵	St	۳
۳	۰/۰۵	۱/۲۵ St	۴
۴	۰/۱	۰/۷ St	۳
۵	۰/۱	St	۴
۶	۰/۱	۱/۲۵ St	۲
۷	۰/۲	۰/۷ St	۴
۸	۰/۲	St	۲
۹	۰/۲	۱/۲۵ St	۳

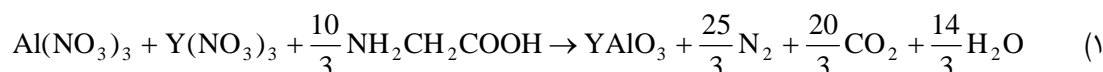
\*st=stoichiometric

<sup>1</sup> Propellant Chemistry

جهت سنتز نانوپودر  $YAlO_3$  به روش سل-ژل احتراقی، ابتدا مطابق با جدول ۲، مقدار مورد نظر پودر ایتریا در مقدار مناسب آب دیونیزه و نیتریک اسید ریخته و حرارت داده شد تا محلول نیترات ایتریم حاصل شود. همچنین در یک بشر جداگانه مقدار مورد نظر  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  در مقداری آب دیونیزه حل گردید. این دو محلول نیترات حاصل به هم اضافه شده و به مقدار نسبت استوکیومتری سوخت به اکسید کننده‌ی مورد نظر از سوخت گلايسين به آن افزوده شد. سپس به منظور خروج ناخالصی‌های احتمالی موجود در محلول، عملیات سانتریفوژ انجام شد. در نهایت اسیدیتته‌ی محلول با افزودن مقدار مناسب آمونیاک و نیتریک اسید به طور تدریجی به محلول داخل بشر، به مقدار مورد نظر رسانده شد. محلول حاصل درون بشر، روی هیتر مغناطیسی قرار گرفته و همزمان با هم خوردن توسط همزن مغناطیسی تحت حرارت قرار گرفت. در ادامه‌ی پروسه، سل موجود به یک ساختار ژلی تبدیل شد. با ادامه‌ی حرارت دهی ژل حاصل محترق شد و یک ساختار حجیم متخلخل ایجاد گشت.

### ۳- نتایج و بحث

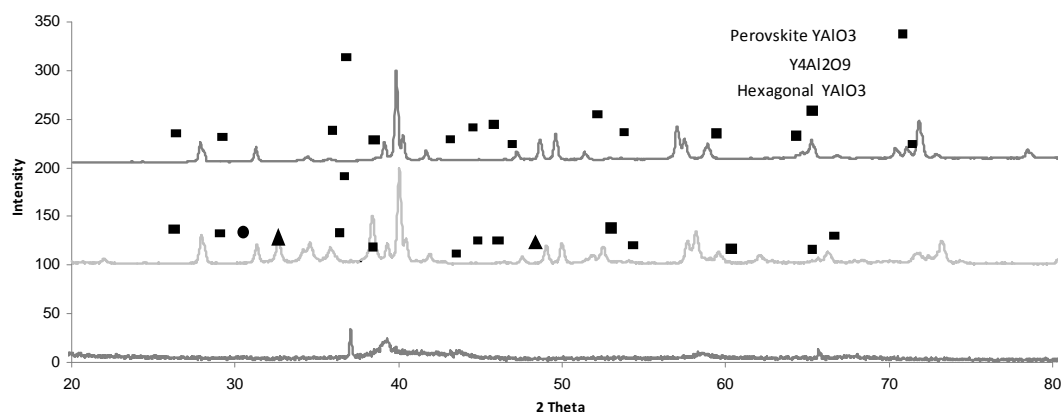
واکنش احتراق در حالتی که از سوخت گلايسين و در نسبت استوکیومتری استفاده شود، به ازای هر مول اکسید به صورت زیر خواهد بود:



این واکنش یک واکنش گرمازا است که گرمای حاصل از آن باعث پیش‌رونده بودن احتراق می‌شود. در این معادله  $H_2O$ ،  $CO_2$  و  $N_2$  محصولات گازی واکنش هستند. مکانیزم واکنش احتراق به این صورت است که یون‌های نیترات به عنوان عوامل اکسند و سوخت به عنوان عامل کاهنده عمل می‌کند و در یک واکنش اکسایش-کاهش احتراق رخ می‌دهد. هنگامی که ماده به نقطه‌ی احتراق می‌رسد، دچار واکنش سوختن می‌شود. پس از اینکه کلیه‌ی مواد قابل احتراق سوخته و به صورت گاز از سیستم خارج شدند، یک جرم متخلخل و ترد باقی مانده و احتراق پایان می‌یابد [۱۴]. با توجه به واکنش مشاهده می‌شود که حجم زیادی گاز در فرایند احتراق به وجود آمده است. خروج گازها از سیستم، موجب سست شدن اتصال ذرات و جلوگیری از کلوخه‌ای شدن آنها می‌شود. البته باید ذکر نمود که حرارت حاصل از احتراق در بسیاری از موارد برای تشکیل اکسیدهای فلزی پایدار کافی نبوده و انجام عملیات کلسیناسیون در دما و زمان مناسب به منظور حصول پودر کاملاً بلوری شده لازم می‌باشد [۱۴، ۱۵]. به منظور تعیین دمای کلسیناسیون، از آزمایش XRD استفاده شد. پس از انجام عملیات کلسیناسیون در دو دمای مختلف، دمای  $1100^\circ C$  و مدت زمان ۲ ساعت به عنوان دما و زمان نهایی تعیین شد و کلیه‌ی نمونه‌ها در این دما و زمان کلسینه شدند.

پس از انجام عملیات خردایش نمونه‌های کلسینه شده، به منظور تعیین متوسط اندازه ذرات حاصل از هر آزمایش، از آنالیز FESEM استفاده شد. بدین منظور برای بدست آوردن اندازه متوسط ذرات از نرم افزار "Image J" استفاده شد و برای دقت در اندازه‌گیری برای هر نمونه بیش از ۵۰ تصویر مورد مطالعه قرار گرفت. اگر چه ظاهراً دقت این روش نسبت به روش‌های دیگر کمتر است، اما بررسی تعداد زیاد تصویر در هر نمونه به مقدار قابل توجهی دقت اندازه‌گیری را افزایش می‌دهد. مقادیر به دست آمده برای نمونه‌ها در جدول ۳ آمده است. همچنین تصاویر FESEM حاصل از نمونه‌های ۲ و ۵ و ۹ به عنوان مثال در شکل ۲ آمده است.

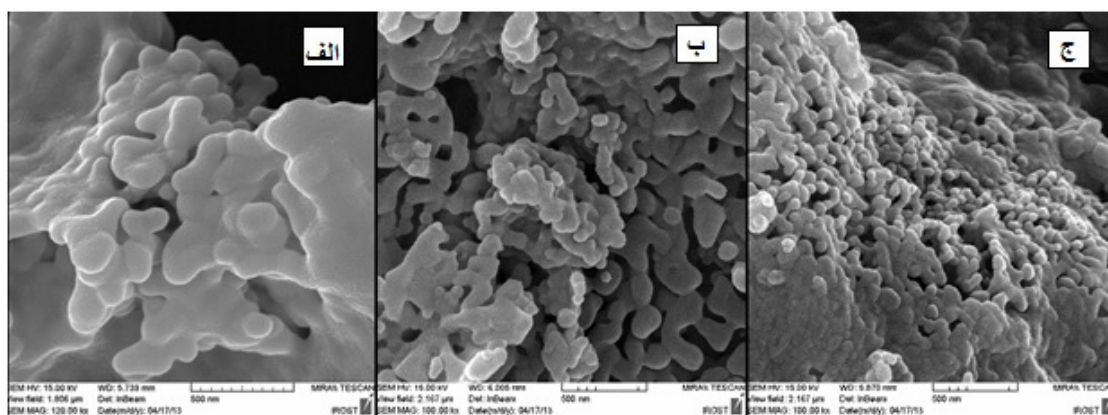




شکل ۱- تصویر اثر دما در الگوی پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ی حاصل از آزمایش تاگوچی، الف. پس از احتراق، ب. کلسینه در ۸۰۰ °C، ج. کلسینه در ۱۱۰۰ °C

جدول ۳- متوسط اندازه‌ی ذرات محاسبه شده با آنالیز FESEM در نمونه‌های تاگوچی

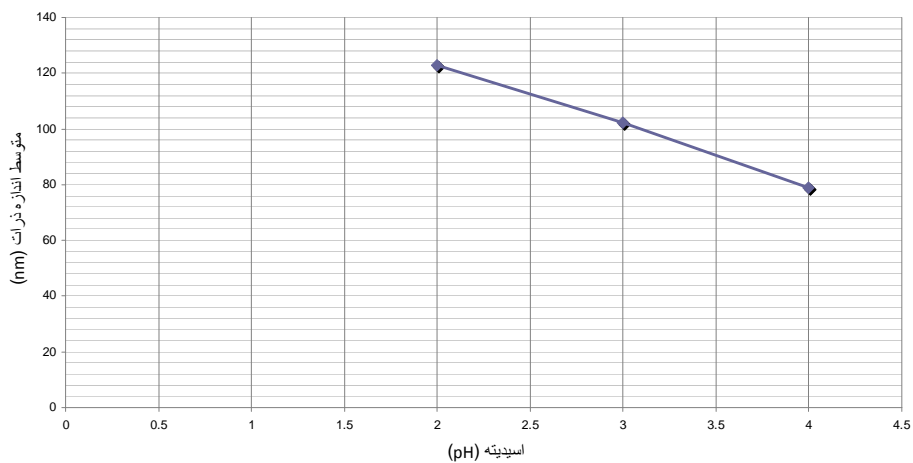
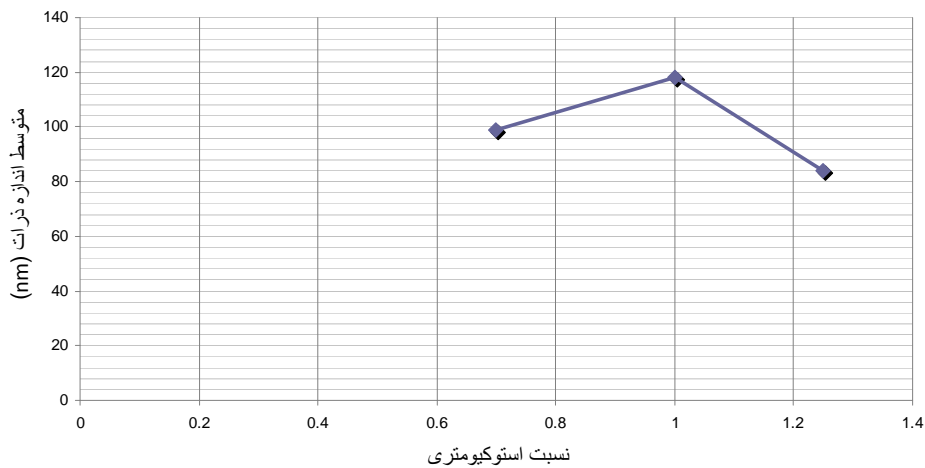
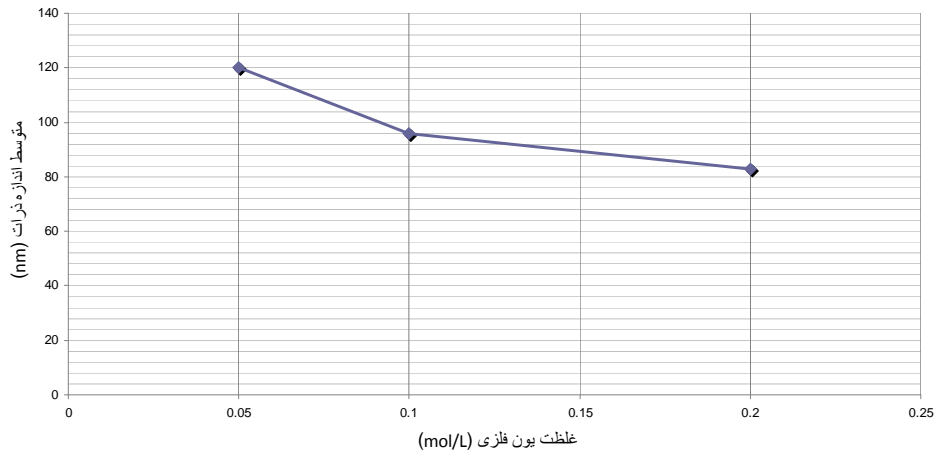
شماره‌ی آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
متوسط اندازه ذرات (nm)	۱۲۲	۱۵۴	۵۶	۶۴	۷۷	۱۱۹	۷۸	۹۸	۶۱



شکل ۲- تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی گسیل میدان برای نمونه‌های کلسینه شده الف. ۲، ب. ۵ و ج. ۹.

در ادامه به منظور تعیین شرایط بهینه‌ی پارامترها از محاسبات تاگوچی استفاده و برای هر پارامتر یک مقدار بهینه تعیین شد [۱۶]. با توجه به نمودارهای موجود در شکل ۳، مشخص است که کمترین اندازه ذرات در غلظت ۰/۲ مول بر لیتر، نسبت سوخت به اکسید کننده‌ی ۱/۲۵ برابر استوکیومتری و pH برابر ۴ به دست آمده است. با توجه به نمودارهای شکل ۳ می‌توان گفت که افزایش غلظت واکنش دهنده‌ها موجب کاهش متوسط اندازه ذرات شده است. این رفتار می‌تواند به مقدار و شدت گازهای خروجی مربوط باشد. همان‌طور که از شکل ۴ مشخص است، در حالتی که غلظت یون‌های فلزی کمتر بوده است، تخلخل ساختار ایجاد شده پس از فرایند احتراق نیز کمتر بوده است. این امر به معنای حبس گاز و خروج سختتر گازها در این ساختار می‌باشد. در حالیکه در غلظت‌های بالاتر، پس از فرایند احتراق ساختاری با درصد تخلخل بالاتر تولید می‌شود و این نشان دهنده‌ی خروج بیشتر گازهای تولیدی است. خروج گاز یکی از عوامل اصلی در جلوگیری از

کلوخه‌ای شدن ذرات است. همچنین از آنجا که گازها به همراه خود گرما را از سیستم خارج می‌کنند، مانع رشد اندازه‌ی ذرات می‌شوند. حضور تخلخل بالاتر به معنی سطح بیشتر و انتقال حرارت بیشتر است و در نتیجه حرارت کمتری در سیستم باقی می‌ماند. از این رو ذرات در زمان کمتری در دمای بالا قرار گرفته‌اند و بنابراین اندازه‌ی ذرات ریزتر خواهد شد.



شکل ۳- نمودار تغییرات متوسط اندازه ذرات نمونه‌های کلسینه شده با  
الف) غلظت کاتیونی، ب) نسبت سوخت به اکسید کننده، و ج) اسیدیته



شکل ۴- تصویر پودر حاصل پس از فرایند احتراق برای نمونه الف) غلظت پایین و ب) غلظت بالا

همان طور که از نمودار شکل ۳ مشخص است، مقدار مناسب برای داشتن ذراتی با کمترین میانگین اندازه، در نسبت سوخت به اکسید کننده‌ی ۱/۲۵ و در واقع سطح ۳ از سطوح پارامتر قابل رویت می‌باشد. این امر می‌تواند به دلیل حضور مقدار زیاد ترکیبات آلی ناشی از سوخت باقیمانده در سیستم باشد. این ترکیبات به علت ظرفیت حرارتی بالایشان مقداری از گرمای سیستم را جذب می‌کنند. همچنین در طی فرایند کلسیناسیون مقداری از حرارت اعمال شده به ماده، صرف خروج این ترکیبات آلی از سیستم می‌شود که ریزتر بودن اندازه ذرات در این حالت می‌تواند مربوط به این مسئله باشد. در نسبت سوخت به اکسید کننده‌ی ۰/۷ برابر استوکیومتری، به علت حضور سوخت کمتر و در نتیجه تولید گرمای کمتر در سیستم به نسبت حالت استوکیومتری، اندازه‌ی متوسط ذرات کمتر می‌باشد. در واقع در این حالت، مقدار سوخت مورد استفاده، کمتر از سوخت مورد نیاز برای سوختن کل واکنش دهنده‌ها می‌باشد. اما به دلیل خودپیش‌رونده بودن واکنش، کلیه‌ی واکنش دهنده‌ها مصرف می‌شوند. در نتیجه مقداری از گرمای ناشی از سوختن گلاسیسین، صرف سوختن مقدار اضافی واکنش دهنده‌های نیتراتی اضافی شده است و این می‌تواند دلیلی برای کمتر بودن متوسط اندازه‌ی ذرات نسبت به حالت استوکیومتری باشد.

از نمودار موجود در شکل ۳ مشخص است که مقدار مناسب برای داشتن ذراتی با کمترین میانگین اندازه، در pH بالاتر و در واقع سطح ۳ از سطوح پارامتر قابل رویت می‌باشد. گلاسیسین علاوه بر نقش سوخت، نقش کمپلکس دهنده‌گی را نیز دارا می‌باشد که با حل شدن در آب، با در بر گرفتن یون‌های فلزی و تشکیل کمپلکس پایدار، موجب قرار گرفتن این یون‌ها در کنار یکدیگر شده و مانع رسوب آنها می‌شود. به این ترتیب محلولی با ترکیب همگن به دست می‌آید. این اسید به دلیل دارا بودن گروه کربوکسیل (COOH)، با حل شدن در آب یونیزه شده و  $H^+$  مربوط به OH که عامل اسیدی گروه کربوکسیل است از آن جدا شده و یک جفت الکترون غیر پیوندی بر روی اکسیژن باقی می‌ماند. حال کاتیون‌های فلزی با این جفت الکترون پیوند داتیو تشکیل داده و نهایتاً کمپلکس تشکیل می‌دهند [۱۷]. افزایش pH، نرخ هیدرولیز شدن گلاسیسین را بیشتر می‌کند و یون‌های فلزی کمپلکس موثرتری با سوخت تشکیل می‌دهند. این امر همچنین نرخ تشکیل ژل را نیز افزایش می‌دهد [۱۸].

در ادامه به منظور تعیین مقدار پاسخ در شرایط بهینه از معادله‌ی پاسخ بهینه در طراحی تاگوچی استفاده شد [۱۶]. بر اساس این



## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش سنتز نانوذرات  $YAlO_3$  به روش سل-ژل احتراقی از مواد اولیه نیترات آلومینیوم و پودر ایتریا انجام شد. با استفاده از طراحی تاگوچی که ترکیبی از شیوه های ریاضی و آماری برای استفاده در تحقیقات تجربی است، امکان بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر واکنش در تعداد آزمایش و هزینه ی کمتر فراهم گردید. با در نظر گرفتن مشخصه ی کیفی "هرچه کوچکتر، بهتر" سطوح بهینه ی پارامترها به صورت غلظت  $0.2 \text{ mol/L}$ ، نسبت سوخت به اکسید کننده ی  $1/25$  و pH برابر ۴ تعیین شد. در حالت بهینه، نتیجه ی مورد انتظار محاسبه شده از روش تاگوچی برابر متوسط اندازه ذرات برابر  $41/6$  نانومتر حکایت داشت که مقدار محاسبه شده توسط آزمایش عملی برابر  $45$  نانومتر بوده است و این امر نشان دهنده ی کارایی پیش بینی با روش تاگوچی می باشد.

## مراجع

- [1] M. Medraj, "High temperature neutron diffraction study of the  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  system". Journal of the European Ceramic Society, 2006. 26(16): p. 3515-3524.
  - [2] T. Nishimura, "Fabrication of silicon nitride nanoceramics—Powder preparation and sintering: A review". Science and Technology of Advanced Materials, 2007. 8(7-8): p. 635-643.
  - [3] A. Kuzjukēvičs, and K. Ishizaki, "Sintering of Silicon Nitride with  $YAlO_3$  Additive". Journal of the American Ceramic Society, 1993. 76(9): p. 2373-2375.
  - [4] H. Gao, and Y. Wang, "Photoluminescence of  $Eu^{3+}$  activated  $YAlO_3$  under UV-VUV excitation". Materials Research Bulletin, 2007. 42(5): p. 921-927.
  - [5] H. P. Weber, and W. Lüthy, "The  $YAlO_3:Er$  Laser, in Tunable Solid-State Lasers II". Springer Berlin Heidelberg. 1986, p. 308-316.
  - [6] Y. Marinova, "Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments". Journal of the European Ceramic Society, 2003. 23(2): p. 213-220.
  - [7] Y. Pan, M. Wu, and Q. Su, "Tailored photoluminescence of  $YAG:Ce$  phosphor through various methods". Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. 65(5): p. 845-850.
  - [8] E. Talik, " $YAlO_3:Mn$  nanocrystals obtained in sol-gel and their properties". Crystal Research and Technology, 2010. 45(12): p. 1258-1264.
  - [9] H. Wang, L. Gao, and K. Niihara, "Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method". Materials Science and Engineering: A, 2000. 288(1): p. 1-4.
- [۱۰] م. زبرجد، مقدمه ای بر مواد پیشرفته، یوکابد، مشهد، ۱۳۸۸، ۳۱۷-۳۵۳.
- [۱۱] ع. سیمچی، "آشنایی با نانوذرات (خواص، روش های تولید، کاربرد)"، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۷، ۳۷-۱۴۰.
- [12] R. Norouzbeigi, and M. Edrissi, "Preparation of Nano Alumina Powder via Combustion Synthesis: Porous Structure Optimization via Taguchi L16 Design". Journal of the American Ceramic Society, 2011. 94(11): p. 4052-4058.
  - [13] J. C. Toniolo, "Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process". Materials Research Bulletin, 2005. 40(3): p. 561-571.
  - [14] A. Sutka, and G. Mezinskis, "Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials". Frontiers of Materials Science, 2019. 5(9): p. 198-141.
  - [15] S. Roy, "Synthesis of YAG phase by a citrate-nitrate combustion technique". Materials Letters, 1999. 39(3): p. 138-141.
  - [16] Ross, P., "Taguchi techniques for quality engineering", McGraw-Hill, 1998, pp. 10-150
  - [17] Mondelaers D., Vanhoyland G., Van Den Rul H., D'Haen J. Van Bael M. K., Mullens J.; Van

- Poucke L. C., "Synthesis of ZnO Nanopowder Via an Aqueous Acetate– Citrate Gelation Method", Materials Research Bulletin, 37: 901-914 (2002).
- [18] L. Zhou, "A novel green emitting phosphor Ca<sub>1</sub>. 5Y<sub>1</sub>. 5Al<sub>3</sub>. 5Si<sub>1</sub>. 5O<sub>12</sub>: Tb<sup>3+</sup>". Materials chemistry and physics, 2006. 100(2): p. 372-374.

## 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.

## **Taguchi Experimental Design for optimizing sol-gel combustion synthesis conditions of $YAlO_3$ nano powder**

Yasaman Ghaffari<sup>1</sup>, Rasoul Sarraf Mamoozy<sup>1</sup>, Nastaran Riahi Noori<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tarbiat Modares University, Ceramic Group

<sup>2</sup>Niroo Research Institute, Nonmetallic Group, Tehran, Iran

rsarrafm@modares.ac.ir

**Abstract:** In this study, nano sized  $Al_2O_3.Y_2O_3$  ( $YAlO_3$ ) powder was synthesized by sol-gel combustion method. The starting materials were  $Al(NO_3)_3.9H_2O$  as a source of  $Al^{3+}$  ions,  $Y_2O_3$  and  $HNO_3$  for production of  $Y(NO_3)_3$  as a source of  $Y^{3+}$  ions, and glycine as a fuel. Taguchi experimental design was used to obtain the optimum condition of gaining nano sized  $Al_2O_3.Y_2O_3$  powder. The studied parameters were concentration, pH, and the ratio of fuel to oxidant. ANOVA variance analysis was used to obtain the least average particle size. The prepared nano powder was characterized by XRD, FESEM, and BET analysis. The optimum conditions were found to be concentration 0.2 mol/L, fuel to oxidizer ratio 1.25, and pH of 4. In these conditions, the average particle size was calculated around 45 nanometers.

**Keywords:** Nano powder, Alumina-Yttria, Sol-gel combustion, Taguchi.



## **synthesis of Zn-substituted copper ferrite via nanocasting method**

**Najmeh Najmoddin, Ali Beitollahi, Hamidreza Rezaie**

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

najmoddin@iust.ac.ir

**Abstract:** A series of ordered mesoporous single phase  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrites, with  $x$  ranging from 0.00 to 0.75 with a step increment of 0.25, are prepared by a novel nanocasting route. Wide angle XRD (WXR) results show that all the samples have a cubic structure without any impurities. Using vinyl-functionalized mesoporous silica as a hard template plays a crucial role for transformation of precursors to the pore channels of the silica template. The physical properties of the samples are characterized by  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, Low angle XRD (LXRD) and TEM analysis.  $\text{N}_2$  adsorption-desorption results show that all the samples have a specific surface area higher than  $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and pore size distribution is in the range of 6-10 nm. TEM images for  $x=0$  and  $x=0.5$  confirm the preservation of mesoporous structure after removal of the template.

**Keywords:** Mesoporous Materials, Nanocasting, Copper Zinc Ferrites.

## **Investigation of Low-Temperature Synthesis of Boron Carbide Nanostructure by Using CMK-3 and Porous Carbon Obtained by Natural Clinoptilolite Zeolite in Magnesiothermic Reduction Process**

Parvaneh Asgarian<sup>1</sup>, Amirabbas Nourbakhsh<sup>2</sup>, Reza Ebrahimi Kahrizangi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Islamic Azad university Najafabad branch, <sup>2</sup> Islamic Azad university Shahreza branch

Parvaneh\_asgarian@yahoo.com

**Abstract:** In this research, the synthesis of nano structure boron carbide by magnesiothermic process were investigated by different sources of carbon such as, porous carbon obtained from natural Clinoptilolite zeolite (CClinoptilolite) and carbon obtained from SBA-15(CMK-3). To investigate the effect of chemical composition, samples with different C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio were prepared and sintered in controlled atmosphere furnace at 750°C. Templates which obtained from SBA-15and Cilinptilolite as well as their porous carbon product were characterized by BET, XRD,TGA and SEM. The role of amount and type of carbon and also the reaction temperatures on the synthesis of boron carbide were studied. by comparison between X-Ray diffraction of samples with different carbon sources, it can be concluded that, factors such as using template as well as type and surface area of carbon are important factors in synthesis process of boron carbide.

**Keywords:** Boron carbide, Magnesiothermic reduction, CMK-3, Porous carbon, Natural Clinoptilolite zeolite.

## **Investigation of Formation Mechanism, Magnetic Properties and Micro Structure of Calcium Hexaferrite**

**Behzad Abasht, Ali Beitollahi, Seyed Mohamad Mirkazemi**

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

abasht@gmail.com

**Abstract:** In this research, calcium hexaferrite with nominal composition ( $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ), ( $X=0.0, 0.2, 0.4$  and  $0.6$ ) and  $\text{Fe}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$  mole ratio=11 have been synthesized through the co-precipitation route. The ferrite precursors were obtained from aqueous mixtures of calcium nitrate, ferric nitrate and lanthanum nitrate by precipitating calcium, iron and lanthanum ions using 2M sodium hydroxide solution at pH=14 and room temperature. These precursors were calcined at 1200 °C for constant calcination time 1 h in a static air atmosphere. Several methods such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM) have been used to obtain detailed information on the crystallography, formation mechanism, morphology and magnetic properties of the powders with different amounts of La. The X-ray diffraction pattern of the powders with La indicates the formation of calcium hexaferrite and also  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was detected beside the M-phase. However in powders without any amount of dopant,  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  phases were formed. The results of SEM showed that the CaM grains were hexagonal platelets with sizes from 1 to 2  $\mu\text{m}$ . VSM measurement also indicated that maximum magnetization ( $M_{\text{Max}}$ ) and coercivity ( $H_c$ ) of the calcined powders increased by using of La. Low values of coercive field (200 Oe) and of the maximum magnetization ( $50 \text{ emu.g}^{-1}$ ) were obtained on powders.

**Keywords:** Calcium hexaferrite, Formation mechanism, Co-precipitation, Magnetic properties.

## **WC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Synthesis via Microwave Heating of Mechanical Activated WO<sub>3</sub>-Al-C Mixture**

**Ahmadreza Amini ,Alireza Zakeri ,Mohamad.SH. Bafghi ,Mohamadkarim Zavvar**

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

Ahmadreza\_Amini@mihanmail.ir

**Abstract:** High cost of tungsten carbide synthesis by high temperature solid-state reaction between elemental tungsten and carbon in controlled atmosphere, persuaded researchers to use of cheaper raw materials such as tungsten oxide and alternative synthesis methods which are lower costly than conventional method. In previous researches, capabilities of mechanochemical and microwave synthesis methods for tungsten carbide formation by reduction-carburization of tungsten oxide have been proved. One of the limitations of these methods is W<sub>2</sub>C formation, as an undesirable phase, in addition to WC. In the present study, a combined process including mechanochemical processing of WO<sub>3</sub>-Al-C mixtures followed by microwave heating was employed to accelerate WC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite synthesis, and effect of milling time and microwave heating on the ratio of WC:W<sub>2</sub>C in the products have been investigated. The powder mixture with a molar composition of WO<sub>3</sub>-2Al-C were first treated for 2, 3 and 4 hours in a planetary ball mill, and the pellets which formed by cold pressing of the milled products were then heated in a domestic microwave oven. X-ray diffraction (XRD) analysis on the milled samples showed that, at initial stages of milling, undesirable tungsten semi-carbide (W<sub>2</sub>C) was formed, while increasing the milling time, improved tungsten carbide (WC) formation and increased the ratio of WC:W<sub>2</sub>C. Also, microwave heating of the mixture containing 50% excess graphite (WO<sub>3</sub>-2Al-1.5C), after milling for 4 hours, has a significant impact on the progress of tungsten carbide formation reaction so that, the ratio of WC:W<sub>2</sub>C increased from 4.7, for the milled sample, to 17.8, for the milled sample followed by microwave heating.

**Keywords:** Tungsten carbide, Mechanical activation, Microwave heating, Aluminothermic reaction.

## **Optical property of glass and nano-structure glass-ceramic $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-CaF}_2$ doped with $\text{Cr}_2\text{O}_3$**

**Elham Samadbin, Parvin Alizadeh, Reza poursalehi**

**School of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran**

e.samadbin77@yahoo.com

**Abstract:** In this work, the effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dopant on optical, thermal and structural properties of glass with composition 53% $\text{SiO}_2$ -17% $\text{Na}_2\text{O}$ -17% $\text{CaO}$ -13% $\text{CaF}_2$  was investigated. Heat treatment at two steps of nucleation and growth created nano-crystal into glasses without dopant and doped with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . The presence of nano-crystal at the glasses produced new optical properties such as decreased optical band gap and Urbach energy. The kind and size of crystal calculated by XRD pattern about lower than 60 nm. Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dopant and crystal phase on optical and structural investigated by UV-Visible absorption and FT-IR spectroscopy, simultaneously.

**Keywords:** Glass-ceramic, Nano-crystal, Dopant ion, Optical property.

## **The effect of surfactant removal method on the pore characteristics in the synthesis of nanosized mesoporous hydroxyapatite particles**

Negar Abbasi Aval<sup>1</sup>, Jafar Javadpour<sup>1</sup>, Alireza Badiei<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Tehran University, Faculty of Chemistry

javadpourj@iust.ac.ir

**Abstract:** Mesoporous hydroxyapatite nanoparticles have been synthesized using surfactant-block co-polymer soft templating technique. Two different surfactant removal processes were used in order to control the pore size in the synthesized nanoparticles. Calcination at the temperature of 550 °C led to mesostructured powder with an average pore diameter of 56-nm. The surface area after calcination was around 48 m<sup>2</sup>/g. In the other group of samples, the removal of surfactant was accomplished by washing using ethanol. Pore size and the surface area in the washed powder samples were about 23 nm and 96 m<sup>2</sup>/g respectively.

**Keywords:** Hydroxyapatite nanoparticles, Mesoporous, Surfactant, Drug delivery, Controlling the size of pores.

**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. 4, 2014

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