

## تاثیر عوامل فرآیندی بر ریزساختار بدنه تهیه شده به روش رسوب‌نشانی الکتروفور تیک از ذرات نانوالومینا

مصطفی میلانی<sup>۱</sup>، سید محمد میر کاظمی<sup>۲</sup> و سید محمد زهرایی<sup>۱\*</sup>

۱- پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۹/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۰/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۲/۱۱

### چکیده

کنترل اندازه تخلخل و همگن بودن ریزساختار قطعه خام اولیه در ساخت بدنه‌های سرامیکی از مهمترین چالش‌های تکنیکی در تولید این قطعات می‌باشد. در این تحقیق برای ساخت یک بدنه همگن سرامیکی از جنس آلومینا از روش رسوب‌نشانی الکتروفور تیک نانوذرات آلومینا بهره گرفته شد. سوسپانسیون اولیه در محیط اتانول تهیه شد و با استفاده از اولتراسونیک پراب کلوخه‌زدایی شد و در زمان‌های طولانی (تا ۹۰ min) همزده شد تا یک فرآیند پیرسازی انجام گیرد. قطعه خام اولیه در پتانسیل الکتریکی ۵۰ V تا ۸۰ V و فاصله الکترود ۱ و ۲ cm تهیه شد. بدنه آلومینایی بدست آمده به وسیله تخلخل‌سنجی فشار جیوه، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف‌سنجی مرئی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تاثیر فرآیند کلوخه‌زدایی بر بررسی خواص رئولوژی سوسپانسیون‌های تهیه شده، مورد ارزیابی قرار گرفت. در بهترین شرایط، اندازه متوسط تخلخل نمونه خام ( $d_{50}$ ) برابر با ۵۳ nm بدست آمد. همچنین مشخص گردید اندازه تخلخل در این نمونه‌ها طی فرآیند کلوخه‌زدایی سوسپانسیون (۱۲۰ s) اولتراسونیک و ۹۰ min پیرسازی و اختلاف پتانسیل الکتریکی و فاصله الکترود مناسب (۱ cm، ۵۰ V) قابل کنترل می‌باشد. همچنین با توجه به نتایج آنالیز UV-Vis ملاحظه گردید مهمترین عامل پراکنده‌سازی آلومینا وجود پیوندهای OH سطحی در حضور ید است که با افزایش زمان پیرسازی افزایش می‌یابد.

**واژه‌های کلیدی:** بدنه آلومینای نانوساختار، EPD، رئولوژی، شدت میدان الکتریکی، اولتراسونیک.

### ۱- مقدمه

نانوپودر آلومینا با توزیع باریک اندازه ذرات و آگلومره‌های غیر سخت مشکل است (با اندازه ذره کمتر از ۲۰ nm) [۱-۳] و دوم تف‌جوشی مرحله نهایی همواره با رشد سریع دانه روبرو است [۴-۶]. از آنجائیکه پودرهای نانو با اندازه

دو فاکتور به عنوان مشکلات پیش روی تهیه بدنه‌های آلومینایی نانوساختار مطرح است: اول اینکه دستیابی به

\* **عهده‌دار مکاتبات:** سید محمد زهرایی

نشانی: تهران، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو

تلفن: ۰۲۱-۵۶۲۷۶۶۳۵، دورنگار: ۰۲۱-۵۶۲۷۶۶۳۵، پست الکترونیکی: smzahraee@irost.org

شکل دهی می تواند در کاهش مقدار کلوخه های موجود در بدنه خام موثر باشد.

اهمیت کنترل اندازه و توزیع اندازه تخلخل ها در مرحله تف جوشی نهایی مشخص می شود. برای حذف تخلخل ها در مرحله تف جوشی لازم است تخلخل های قطعه خام در حدی باشند که از نظر ترمودینامیکی با رشد دانه ها حذف گردند [۱۳، ۱۲]. در روش های شکل دهی که از فشار پرس استفاده می کنند، مانند پرس ایزواستاتیک سرد و یا پرس هم محور گرم، عموماً توزیع تخلخل ها غیر یکنواخت است. برخلاف این روش ها در روش های شکل دهی تر نظیر رسوب نشانی الکتروفوریتیک، ذرات در قطعه خام چینش همگن تری خواهند داشت [۸]. در این روش های شکل دهی با تنظیم دقیق فرآیند می توان به قطعات خام با چگالی های خیلی بالا دست یافت تا رشد دانه در مرحله تف جوشی هم تضمین گردد. عدم رشد دانه سبب افزایش استحکام مکانیکی بدنه بعد از تف جوشی خواهد شد. بر اساس تحقیقات صورت گرفته حتی در نمونه های با چگالی خام بالا، در روش های شکل دهی با پرس تخلخل های بزرگ علی رغم چگالش کامل، بعد از تف جوشی حذف نمی شوند [۸].

یکی از روش های شکل دهی تر که در بدنه خام نهایی توزیع مناسبی از تخلخل ها را ایجاد می کند، روش رسوب نشانی الکتروفوریتیک است که در سال های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است و تولید قطعات صنعتی با استفاده از این روش توسعه یافته است [۱۴، ۱۵]. پارامترهای زیادی در این روش شکل دهی موثر هستند که منجر به تغییر چگالی و توزیع اندازه تخلخل نمونه های بدست آمده می گردد [۱۶، ۱۷]. ریزساختار بدنه های خام که از روش رسوب نشانی الکتروفوریتیک بدست می آید با قطعه ای که از سایر روش های شکل دهی بدست می آید، از این منظر دارای تفاوت اساسی است. قابلیت تف جوشی قطعاتی که به روش الکتروفوریتیک شکل داده شده اند با رعایت برخی از جزئیات بسیار عالی است زیرا اندازه تخلخل های موجود در قطعه تولیدی با این روش بسیار کوچک است [۱۸].

ذرات کمتر از ۱۰۰ nm تمایل به آگلومره شدن دارند، شرایط مناسب برای یکنواخت تر شدن قطعه نهایی، توزیع تخلخل مناسب، در قطعه شکل دهی شده است. از این رو قطعات خام باید همگنی مناسبی داشته باشند و این از طریق دوغاب های با محتوای جامد بالا و پراکنده سازی مناسب حاصل می گردد. چنین بدنه هایی در دماهای تف جوشی کمتر، منجر به اندازه دانه های کوچکتر نیز شده اند (در چگالی ۹۹/۹۷٪) [۷].

مطالعات کرل و همکارانش [۸] نشان می دهد که با بهینه کردن شرایط تکنیکی (که برای پودرهای مختلف متفاوت است) پودرهای نانومتری دارای نسبت نزدیک تری در «اندازه ذرات پودر مواد اولیه به اندازه نهایی دانه در ریزساختار بدنه» است. برای رسیدن به چگالی مشابه با استفاده از ذرات نانومتری اندازه دانه کوچکتری نسبت به ذرات میکرومتری بدست می آید.

نکته دیگر قابل ذکر در مورد پودرهای با اندازه ذرات زیر میکرونی است که قطعات تهیه شده از این پودرها در حین تف جوشی انقباض های بسیار بیشتری دارند. بنابراین فرآیندهای شکل دهی، به نحوی که بتواند، میزان آسیب های بعد از تف جوشی را به حداقل برساند، یک امر اساسی در شکل دهی یک بدنه سرامیکی با چگالی بالا است. از این رو این چالش همچنان یکی از مواردی است که در زمینه بهبود بخشیدن به خواص بدنه آلومینایی مورد مطالعه قرار می گیرد. اگر چه همچنان که گزارش گردیده است، تخلخلی در حدود ۰/۳ تا ۰/۵ درصد می تواند بالاترین سختی را در یک قطعه کوراندمومی تف جوشی شده با اندازه دانه های زیر میکرونی ایجاد کند [۹].

در هر روش شکل دهی، تخلخل بین آگلومره ها در حد و اندازه، آگلومره ها است [۱۰، ۱۱]. این موضوع بیانگر این است که در شکل دهی اولیه علاوه بر انتظارات معمول از روش شکل دهی باید این انتظار را هم داشت که روش شکل دهی نه تنها سبب افزایش میزان آگلومره های بین پودری نشده بلکه بتواند آنها را کاهش نیز دهد. روش

از ابتدا تا انتهای فرآیند از  $1^{\circ}\text{C}$  بالاتر نرفت. در اینجا کل زمان روشن بودن به عنوان زمان اولتراسونیک گزارش شد و زمان‌های استراحت در نظر گرفته نشده است. سوسپانسیون‌های کلوخه‌زدایی شده با فرآیند اولتراسونیک با علامت U در انتهای کد نمونه مشخص شدند.

فرآیند رسوب‌نشانی در اختلاف پتانسیل الکتریکی مورد نظر (۵۰، ۶۰، ۷۰ و  $80\text{ V}$ ) و فاصله بین الکترودهای مشخص (۱ و  $2\text{ cm}$ ) در مدت زمان  $1800\text{ s}$  انجام گرفت. در هر آزمون سوسپانسیون قبل از انجام فرآیند تهیه شد. شرایط ساخت سوسپانسیون‌ها و رسوب‌نشانی در جدول ۱ آمده است. الکترودهای مورد استفاده از جنس فولاد زنگ نزن و تیتانیوم به ترتیب به عنوان آنود و کاتد بود که قبل از هر مرحله رسوب‌نشانی با دقت به وسیله اسید نیتریک، آب یون‌زدایی شده و استون شسته شدند. الکترود محل رسوب (الکترودی که ذرات معلق در سوسپانسیون بر آن رسوب می‌نماید) قبل و بعد از فرآیند رسوب‌نشانی با دقت توزین شد تا وزن رسوب بدست آمده مشخص گردد.

تخلخل نمونه‌های خام با روش فشار جیوه (Pascal 440, Thermo Scientific, USA) اندازه‌گیری شد. بعد از فرآیند رسوب‌نشانی، الکترودها به دقت از سوسپانسیون خارج شدند و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. ویسکوزیته سوسپانسیون‌ها با استفاده از ویسکومتر چرخشی DV2T-LV ساخت شرکت Brookfield که مجهز به آداپتور Sample Small و قادر به اندازه‌گیری دقیق‌تر مقادیر ویسکوزیته می‌باشد، اندازه‌گیری شدند. برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM, Tescan, Mira) استفاده شد. آزمون طیف‌سنجی مرئی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج SHIMADZU UV-Vis-NIR از دستگاه طیف‌سنج Spectrophotometer مدل 3100UV انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ توزیع تخلخل در نمونه‌های رسوب داده شده در

همانطور که در مطالعه ژانگ و همکارانش [۱۹] روی آلومینا گزارش شده ساختار سل الکتروفوریتیک بر چگالی خام تأثیر داشته و این تأثیر بعد از تف‌جوشی منجر به اختلاف اساسی در چگالی نسبی شده است و بالاترین چگالی بدنه خام و بعد از تف‌جوشی مربوط به حالتی است که در آن الکترودها افقی قرار بگیرند و رسوب در الکترود بالایی تشکیل شود و همچنین محلول همزده نشود و چگالی نهایی قطعه تف‌جوشی شده به بیش از  $99.7\%$  چگالی تئوری رسیده است. در صورتی که چگالی بقیه نمونه‌ها کمتر از  $98\%$  چگالی تئوری است.

در این تحقیق تأثیر زمان و روش کلوخه‌زدایی و زمان پیرسازی در ساخت سوسپانسیون و تأثیر آنها بر ریزساختار بدنه خام شکل داده شده به روش رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک بررسی شده است.

### ۲- فعالیت‌های تجربی

به منظور تهیه سوسپانسیون از نانوپودر کوراندوم با اندازه متوسط ذرات  $80\text{ nm}$  و خلوص بالای  $99.95\%$  (US Nano Research, US 3008) استفاده شد. سوسپانسیون‌ها با اضافه کردن ید (Merck Millipore,  $99.9\%$ )، نمک‌های کلریدی آبدار منیزیم، ایتیم و لانتانیم بطور همزمان ( $\text{MCl}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich,  $99.99\%$ )،  $(\text{M: Mg, Y, La; } y: 2 \text{ and } 3, n: 4 \text{ and } 6)$  و سپس نانوپودر آلومینا به حجم  $67\text{ mL}$  اتانول (ساخت شرکت Merck Millipore,  $99.5\%$ ) در مدت زمان  $10\text{ min}$  تهیه گردید. مقادیر نمک‌ها در تمام سوسپانسیون‌ها ثابت و به ترتیب  $300$ ،  $450$  و  $200$  واحد به ازای میلیون واحد آلومینا (ppm) در نظر گرفته شد. بعد از ساخت سوسپانسیون یک مرحله کلوخه‌زدایی و همگن‌سازی به ترتیب با استفاده از اولتراسونیک پرابی و همزن مغناطیسی انجام گرفت. برای استفاده از اولتراسونیک پرابی از سیکل‌های ۲ به ۱۰ استفاده شد به این ترتیب که  $2\text{ s}$  زمان روشن بودن و  $10\text{ s}$  زمان استراحت بود. با استفاده از این روش تغییرات دمای محلول

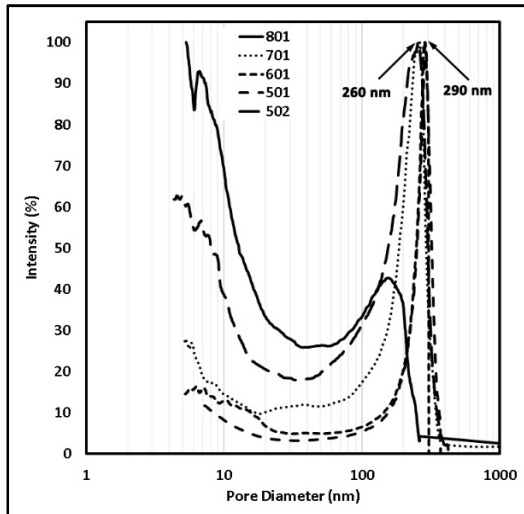
جدول ۱: شرایط نمونه‌های مختلف در هنگام ساخت سوسپانسیون و فرآیند رسوب‌نشانی.

| مقدار بار جامد (g/lit) | عملیات ساخت سوسپانسیون                                    | فاصله الکترودها (cm) | پتانسیل اعمالی (V) | کد نمونه |
|------------------------|---|----------------------|--------------------|----------|
| ۱۵                     | بدون کلوخه‌زدایی، ۹۰ min همزن مغناطیسی، ۴۰۰ ppm ید        | ۱                    | ۸۰                 | ۸۰۱      |
|                        |   | ۱                    | ۷۰                 | ۷۰۱      |
|                        |   | ۱                    | ۶۰                 | ۶۰۱      |
|                        |   | ۱                    | ۵۰                 | ۵۰۱      |
|                        |   | ۲                    | ۵۰                 | ۵۰۲      |
| ۱۵                     | ۱۲ s کلوخه‌زدایی با اولتراسونیک و ۹۰ min پیرسازی، ۴۰۰ ppm | ۱                    | ۷۰                 | ۷۰۱U     |
|                        |   | ۱                    | ۶۰                 | ۶۰۱U     |
|                        |   | ۱                    | ۵۰                 | ۵۰۱U     |
|                        |   | ۱                    | ۵۰                 | SL۱۰     |
|                        |   | ۱                    | ۵۰                 | SL۱۲     |
|                        |   | ۱                    | ۵۰                 | SL۱۵     |
|                        |   | ۱                    | ۵۰                 | SL۱۸     |
| ۱۰                     |   |                      |                    |          |
| ۱۲                     |   |                      |                    |          |
| ۱۵                     |   |                      |                    |          |
| ۱۸                     |   |                      |                    |          |

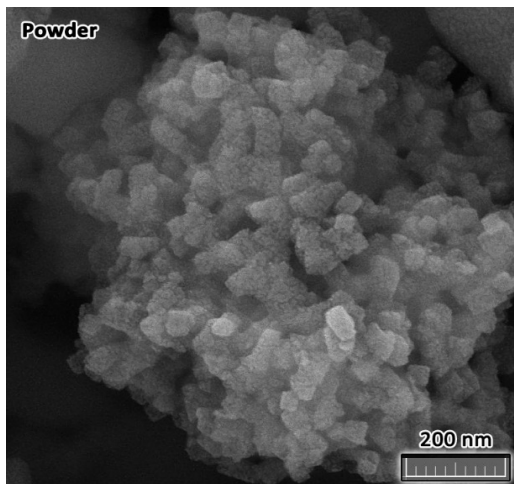
با سرعت بالا به الکترودها می‌رسند فرصت کافی برای انتخاب بهترین مکان از نظر ترمودینامیکی را ندارند [۲۳-۲۰]. لذا در اثر سرعت بالایی که دارند با فشار بسیار زیاد به رسوب‌های قبلی اضافه شده و حفرات کوچکتری نسبت به حالت تعادلی ایجاد می‌کنند.

در میدان الکتریکی ۷۰ V/cm هر چند میزان تخلخل‌های نانومتری کم شده است اما تخلخل‌های بزرگتر از ۲۵۰ nm هنوز به مقدار زیاد وجود دارند و همچنین بازه تخلخل در اطراف  $d_{50}$  هنوز محدوده وسیعی را در برمی‌گیرد. اگرچه این بازه باید باریک‌تر باشد اما قسمت مهمتر اندازه تخلخل‌های بزرگ موجود می‌باشد که باید حذف گردد. در میدان الکتریکی ۵۰ و ۶۰ V/cm مهمترین اتفاق حذف تخلخل‌های بزرگ است. با حذف شدن این تخلخل‌ها مشخص می‌شود که در میدان‌های الکتریکی کمتر از ۶۰ V/cm میزان اغتشاش سوسپانسیون و سرعت ذرات بهینه شده و ترک‌های ایجاد شده در اثر سرعت بالای ذرات بوجود نمی‌آیند. همچنین در این دو نمونه اندازه متوسط تخلخل برابر با ۲۹۰ nm و در محدوده باریکی قرار گرفته است. یعنی نظم در رسیدن ذرات بیشتر شده و ذرات از نظر ترمودینامیکی بهترین محل برای رسوب را انتخاب می‌کنند.

میدان‌های الکتریکی مختلف را نشان می‌دهد. در میدان الکتریکی ۸۰ V/cm ( $E = 80 \text{ V}$  و  $d = 1 \text{ cm}$ ) توزیع تخلخل نمونه به گونه‌ای است که تخلخل‌های بسیار ریز در حجم بالایی مشاهده می‌شود و همچنین میزان تخلخل در اندازه‌های بالاتر از ۲۵۰ nm و بیشتر هم بسیار بالاست. همانطور که در مقدمه توضیح داده شد این قسمت از نمودار توزیع تخلخل در مورد نمونه‌هایی که به منظور ساخت نمونه‌های با چگالی بالا (۹۹/۹۹٪) مورد استفاده قرار می‌گیرند، بسیار مهم می‌باشد [۷]. وجود حجم بالایی از تخلخل‌های بزرگ نشان می‌دهد که شدت میدان زیاد ایجاد شده سبب اغتشاش بالا و سرعت بالای ذرات در هنگام رسیدن به سطح قطعه شده که با تکانه‌ای که ایجاد می‌کنند سبب تخریب رسوب شده و می‌توانند در آن ترک ایجاد کنند. با توجه به گزارش‌های محققان تخلخل‌های زیر ۱۰ nm هم به دو دلیل ایجاد می‌شود. اولین دلیل وجود این تخلخل‌ها در آگلومره‌های موجود در پودر است. اگر پودر اولیه در مراحل کلوخه‌زدایی به خوبی پراکنده نشده و آگلومره‌های موجود در پودر به سوسپانسیون منتقل شوند این تخلخل‌ها در قطعه نهایی نیز باقی خواهند ماند [۷]. دلیل دوم سرعت بالای ذرات در هنگام رسوب است. وقتی ذرات



شکل ۱: توزیع تخلخل در نمونه‌های ۸۰۱، ۷۰۱، ۶۰۱، ۵۰۱ و ۵۰۲.



شکل ۲: تصویر آگلومره‌ها در نمونه نانوپودر آلومینا US3008.

مدت زمان ۱۸۰۰ s نیز بسیار کم است (۲/۷۶ g) و این وزن رسوب کم سبب شده تخلخل‌های بسیار ریز هنوز وجود داشته باشند و حجم زیادی از تخلخل کل را به خود اختصاص دهند. در صورتی که در نمونه ۷۰۱ این مقدار ۴/۱۲ g است. لذا بدلیل میزان کم وزن رسوب در آزمایش‌های بعدی از فاصله ۲ cm صرف نظر شد.

نکته‌ای که در این نمونه‌ها وجود دارد اندازه متوسط تخلخل است که در همه نمونه‌ها (به غیر از ۸۰۱) بالاتر از ۲۶۰ nm است. در صورتی که اندازه پودر استفاده شده ۸۰ nm بوده و

این محل بهینه، در فرآیند الکتروفوریتیک، محلی است که مقاومت الکتریکی کمتری دارد [۲۴]. همین سرعت مطلوب ذرات در هنگام رسیدن به سطح الکتروود سبب شده است که تخلخل‌های بسیار ریز نیز حجم کمتری داشته باشند. تخلخل‌های ریز باقیمانده در نمونه بدلیل عدم تخریب آگلومره‌های پودر مورد استفاده در فرآیند کلوخه‌زدایی است. اندازه متوسط تخلخل در نمونه ۳۰۲، ۶۰۱ نانومتر و در نمونه ۲۹۰، ۵۰۱ نانومتر است. مساحت سطح ویژه در این دو نمونه نیز به ترتیب ۱۸/۸ و ۳۲/۴  $m^2/g$  است. بنابراین می‌توان ادعا نمود که شرایط تهیه نمونه ۵۰۱ کمی بهتر از نمونه ۶۰۱ بوده است.

شکل ۲ آگلومره‌ها در پودر آلومینای مورد استفاده را نشان می‌دهد. هر چند آگلومره‌های درشتی در نمونه دیده می‌شود اما به نظر می‌رسد این آگلومره‌ها تحت فرآیندهای کلوخه‌زدایی قابل حذف باشد.

برای بررسی بیشتر، نمونه ۵۰۲ نیز تحت آزمون تخلخل‌سنجی قرار گرفت. همانطور که مشخص است شرایط تخلخل‌های ریز این نمونه به شرایط تخلخل‌های نمونه ۸۰۱ نزدیک شده است. اما تخلخل‌های درشت که در اثر سرعت بالا ایجاد می‌شوند وجود ندارند. لذا کاهش میدان الکتریکی کمتر از ۵۰ V/cm و یا به عبارتی تغییر فاصله الکتروودها از ۱ به ۲ cm، بیشتر در ناحیه تخلخل‌های ریز این نمونه به شرایط تخلخل‌های نمونه ۸۰۱ نزدیک شده است. اما تخلخل‌های درشت که در اثر سرعت بالا ایجاد می‌شوند وجود ندارند. لذا کاهش میدان الکتریکی کمتر از ۵۰ V/cm و یا به عبارتی تغییر فاصله الکتروودها از ۱ به ۲ cm، بیشتر در ناحیه تخلخل‌های ریز تأثیرگذار است. این موضوع تاییدی بر این ادعا است که تخلخل‌های بزرگ ایجاد شده در نمونه ۸۰۱ و ۷۰۱ (بخش انتهایی نمودار توزیع تخلخل) مربوط به سرعت بالای ذرات در این میدان الکتریکی قوی است. اما تخلخل‌های ریز بوجود آمده در نمونه ۵۰۲ می‌تواند مربوط به سینتیک کند فرآیند رسوب در این نمونه باشد. وزن رسوب نهایی در این نمونه حتی بعد از

عدد بالاتر از این مقدار بود. در ادامه هرچند تغییرات عدد ویسکوزیته شدید نیست اما روندی کاهشی را نشان می‌دهد و تا حدود ۳ cP رسیده است. در زمان‌های بیشتر از ۹۰ min تغییرات زیاد نبود و لذا مدت زمان پیرسازی بیشتر از ۹۰ min ۱۰۵ min ادامه داده نشد و بهینه زمان پیرسازی ۹۰ min در نظر گرفته شد.

در نرخ برش‌های کم، رئولوژی سوسپانسیون به شدت تحت تاثیر اندازه ذرات و درصد وزنی آنها در سوسپانسیون است. به عبارت دیگر فاصله بین ذرات تعیین کننده است. در تمام نمودارها می‌توان برای سوسپانسیون یک تنش تسلیم ( $\tau_0$ ) در نظر گرفت (این تنش برشی در یک نرخ برش خاص معادل عدد ویسکوزیته ضربدر یک عدد ثابت است) که دلیل آن برهمکنش‌های شدید بین ذرات در اثر ریز بودن آنهاست. ایجاد تنش تسلیم مختص سوسپانسیون‌هایی با رفتار شبه پلاستیک است و در دو حالت دیده می‌شود.

الف: در سوسپانسیون‌هایی با ضخامت لایه دو گانه خیلی زیاد و نیروی دافعه بزرگ

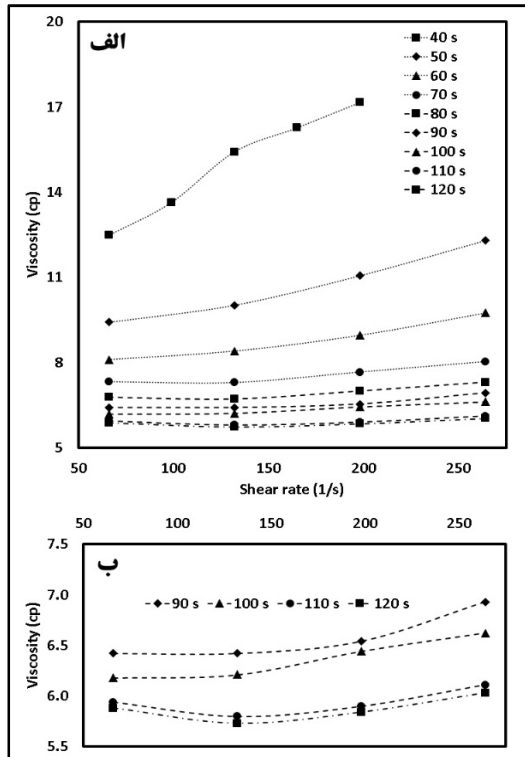
ب: در سوسپانسیون‌های حاوی ذرات آگلومره شده البته در سوسپانسیون‌های حاوی ذرات آگلومره شده، این تنش تسلیم در سوسپانسیون‌هایی به مراتب رقیق‌تر از سوسپانسیون‌های با لایه دو گانه ضخیم دیده می‌شود. عدد تنش تسلیم با افزایش پایدارسازی سوسپانسیون، در سوسپانسیون‌های حاوی ذرات پراکنده شده به وسیله نیروهای الکترواستاتیک (افزایش پتانسیل زتا) کاهش می‌یابد. ذرات ریزتر و بار جامد بالاتر باعث افزایش تنش تسلیم می‌شود که دلیل آن افزایش برهمکنش‌های بین ذرات است. همچنین کاهش میزان آگلومره شدن سبب می‌شود مقدار این تنش برشی کمتر شود [۲۶].

برای بررسی مکانیزم عمل کننده در زمان پیرسازی از نمونه‌های مختلف آزمون UV-Vis انجام گرفت. شکل ۵ نتایج بدست آمده را نشان می‌دهد. در طیف UV دو باند جذبی در ۲۳/۵ eV (۲۳۷ nm) و ۶ eV (۲۰۶ nm) دیده می‌شود. برخی محققین پیک ضعیف به وجود آمده در

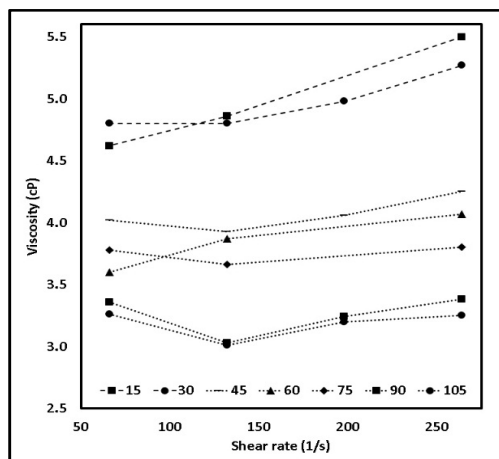
در بدترین حالت باید اندازه تخلخل نمونه نهایی در محدوده اندازه ذرات پودر باشد که البته هدف مطلوب رسیدن به عددی در محدوده ۴۰ nm یعنی نصف اندازه ذرات است [۷]. لذا با همین هدف فرآیند کلوخه‌زدایی پودرها بهینه‌سازی شد.

برای کلوخه‌زدایی از فرآیند اولتراسونیک پرابی کمک گرفته شد. از نظر تئوری یک کلوخه‌زدایی خوب زمانی اتفاق می‌افتد که اولاً ویسکوزیته دوغاب حاصل پایین باشد و ثانیاً دوغاب رفتاری نیوتنی یا شبه‌نیوتنی داشته باشد [۱۶، ۲۵]. لذا رفتار رئولوژی دوغاب جهت بررسی میزان تاثیر فرآیند کلوخه‌زدایی در نظر گرفته شد. شکل ۳ تغییرات ویسکوزیته سوسپانسیون را در زمان‌های مختلف کلوخه‌زدایی نشان می‌دهد. اعداد نشان داده شده در تصویر زمان خالص روشن بودن اولتراسونیک می‌باشد. زمانی که سوسپانسیون ۴۰ s آگلومره‌زدایی می‌شود، هنوز دوغاب ویسکوزیته بالایی دارد ولی رفتاری شبه‌نیوتنی دارد. با افزایش زمان کلوخه‌زدایی به ۵۰ s اندازه ویسکوزیته کمتر شده و شیب نمودار نیز تغییر قابل توجهی می‌کند. البته هنوز رفتار به حالت شبه پلاستیک کامل نرسیده است. با افزایش زمان تا ۱۱۰ s ویسکوزیته دوغاب مرتباً کمتر شده و در نهایت به ۵/۷ cP می‌رسد. با افزایش زمان تا ۱۲۰ s شدت تغییرات بسیار کم شده و عملاً می‌توان گفت بالاتر از این زمان ویسکوزیته تغییر محسوسی نمی‌کند. شکل ۳-ب تغییرات ویسکوزیته بین ۹۰ تا ۱۲۰ s را با وضوح بیشتری نشان می‌دهد.

در ادامه به منظور همگن‌سازی و تاثیر بهتر پراکنده‌ساز و به تعادل رسیدن برخی واکنش‌های شیمیایی در داخل محلول یک زمان جهت فرآیند پیرسازی در نظر گرفته شد. در طول این مدت از یک همزن مغناطیسی استفاده گردید و ویسکوزیته دوغاب هر ۱۵ min اندازه‌گیری شد. شکل تغییرات ویسکوزیته دوغاب را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است با ۱۵ min پیرسازی ویسکوزیته دوغاب به زیر عدد ۵/۵ cP رسیده است که در ۱۲۰ ثانیه اولتراسونیک این



شکل ۳: ویسکوزیته سوسپانسیون حاوی ۱۸۰ g/lit آلومینا در زمان‌های اولتراسونیک مختلف، الف) محدوده زمانی ۴۰ تا ۱۲۰ s (ب) محدوده زمانی ۹۰s تا ۱۲۰s برای مشخص شدن دقیق‌تر میزان تغییرات.



شکل ۴: ویسکوزیته سوسپانسیون حاوی ۱۸۰ g/lit آلومینا در زمان‌های پیرسازی مختلف بعد از ۱۲۰ s اولتراسونیک سوسپانسیون. اعداد نمودار بر اساس دقیقه می‌باشد.

پیوندهای هیدراتی در اثر اضافه کردن ید می‌تواند مکانیزم غالب در پراکنده‌سازی نانوالومینا در محلول اتانول و ید باشد [۲۷،۲۸].

۲۳۷ nm را به ناخالصی‌ها نسبت داده‌اند [۱]. همچنین عیوب ذاتی یک باند جذبی در این ناحیه دارند (مراکز  $F^+$  (اکسیژن ترکیب نشده (non-bridging oxygen hole centers)) یک باند جذب در ۲۳۵ nm دارند [۲،۳]. اگر چه برخی محققان دیگر نیز آن را به انتقال بار از  $O^{2-}$  به  $Al^{3+}$  که برابر با تابش انتقالی الکترون‌ها از باند ظرفیت (O 2p) به باند هدایت (Al 3d) است نسبت داده‌اند [۴]. دو مورد اخیر در فازهای انتقالی آلومینا مانند گاما آلومینا یا کاپا آلومینا مشاهده می‌شوند. اما ترکیبات «سطحی» آلومینای آلفا بدلیل ایجاد پیوندهای OH می‌توانند از چنین ساختارهایی پیروی کنند. لذا هر چقدر مقدار این پیوندها بیشتر شود جذب در این ناحیه کاهش می‌یابد [۳].

شدت و عمق در طول موج ۲۰۶ nm نشان می‌دهد که این جذب به شدت به زمان پیرسازی وابسته است. با افزایش زمان پیرسازی شدت آن کاهش می‌یابد. این اتفاق ممکن است به جهت وجود برخی باندهای همپوشان مانند گروه‌های OH و عیوب آنیونی (مراکز F) باشد [۵]. علاوه بر این یک باند جذبی در ۲۳۶ nm هم مشاهده می‌شود که مربوط به  $Al(OH)_3$  است. در برخی نمونه‌ها باند جذب قرار گرفته در ۲۳۶ nm با جذب در ناحیه ۲۰۶ nm و حتی برخی باندهای جذبی دیگر همپوشانی می‌کند و نهایتاً منجر به مشاهده تنها یک پیک می‌شود.

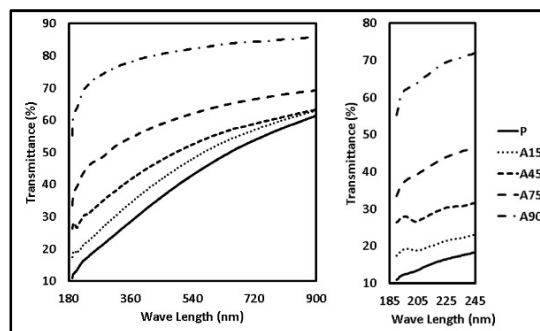
بنابراین مشخصاً زمان پیرسازی را می‌توان به میزان OH شکل گرفته در سطح نسبت داد. از آنجائیکه میزان ید محلول در اتانول مشخص کننده میزان تشکیل OH است، لذا پودر پیرسازی شده در محلول‌های اتانولی با درصد‌های مختلف ید نیز با استفاده از این آزمون بررسی گردید. شکل ۶ نتایج بدست آمده را نشان می‌دهد. همچنین با افزایش مقدار ید شرایط مشابهی در میزان عبور در ناحیه ۲۰۶-۲۳۷ nm مشاهده می‌شود. در یک زمان پیرسازی یکسان (۱۵ min) افزایش مقدار ید سبب شده است مقدار OH بیشتری در داخل اتانول تشکیل شده و در نهایت جذب در ناحیه ۲۰۶-۲۳۷ nm شدت یابد. لذا مکانیزم ایجاد

آگلومره‌های درشت دیده نشد و ذرات نیز تغییر مورفولوژی نداده و به خوبی توزیع شده‌اند. این خصوصیات نمایانگر بهینه شدن فرآیند کلوخه‌زدایی بوده و تغییرات ویسکوزیته را تایید می‌کند.

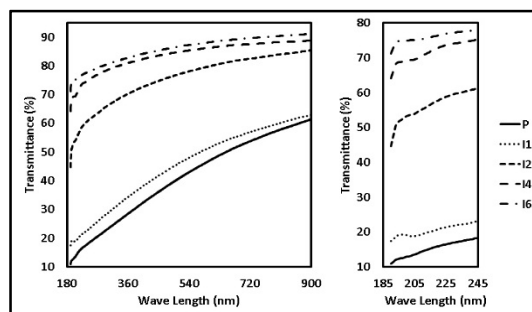
با استفاده از سوسپانسیون بهینه شده، در ۱۲۰ s عملیات اولتراسونیک و ۹۰ min هم زدن با همزن مغناطیسی بار دیگر فرآیند رسوب‌نشانی در سه میدان الکتریکی ۵۰، ۶۰ و ۷۰ ولت بر سانتی‌متر و فاصله الکترودهای ۱ cm تکرار شد. پتانسیل ۸۰ V به علت حجم بالای تخلخل‌های ریزی که ایجاد می‌کند و همچنین مقادیر زیاد تخلخل‌های درشت در این سری از آزمون‌ها استفاده نشد. همچنین با توجه به اینکه فاصله ۲ cm بین الکترودها سبب کاهش وزن رسوب شده، لذا این فاصله و بنابراین این فاصله نیز استفاده نگردید.

نتایج تخلخل‌سنجی نمونه‌های بدست آمده در شکل ۸ نشان داده شده است. با بهینه کردن عملیات کلوخه‌زدایی، توزیع تخلخل در این سه میدان باعث دو تغییر قابل توجه شده است. اولاً اندازه متوسط تخلخل‌ها کمتر از اندازه تخلخل‌ها در حالت سوسپانسیون کلوخه‌زدایی نشده است و به اندازه کمتر از ۱۰۱ nm رسیده است. ثانیاً در این سه اندازه میدان اندازه متوسط تخلخل‌ها برخلاف حالت قبلی با یکدیگر متفاوت است و تاثیر اندازه میدان در اندازه متوسط تخلخل‌ها کاملاً مشخص است. با کاهش اندازه میدان الکتریکی از ۵۰ به ۷۰ V اندازه تخلخل‌ها از ۱۰۱ به ۵۳ nm رسیده که با توجه به اندازه متوسط ذرات پودر مورد استفاده (۸۰ nm) عدد مطلوبی می‌باشد.

در نمونه ۵۰۱U تخلخل‌های بزرگتر از ۱۰۰ nm نیز به شدت کاهش یافته است در حالی که در دو نمونه دیگر (برخلاف نمونه‌های کلوخه‌زدایی نشده) اندازه تخلخل‌ها بسیار بزرگ است. لذا به نظر می‌رسد فرآیند کلوخه‌زدایی سبب شده است که تحرک ذرات (بدلیل کاهش یافتن اندازه آگلومره‌ها در داخل سوسپانسیون) افزایش یافته و ذرات در همان میدان الکتریکی سرعت بالاتری نسبت به حالت قبل پیدا کنند و همین امر سبب شده است که در هنگام رسیدن

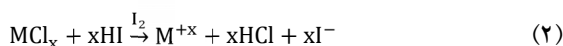
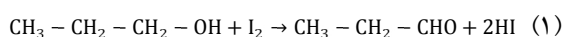


شکل ۵: میزان عبور UV-Vis نمونه‌های پودر اولیه و پیرسازی شده در زمان‌های ۱۵، ۴۵، ۷۵ و ۹۰ min و غلظت ید ۱۰۰ ppm، برای تشخیص بهتر محدوده ۱۸۵ تا ۲۴۵ nm با وضوح بالاتری نشان داده شده است.



شکل ۶: میزان عبور UV-Vis نمونه‌های پودر اولیه و پیرسازی شده در زمان ۱۵ min با مقادیر ید محلول در اتانول به میزان ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ ppm (به ترتیب با کد I1، I2، I4 و I6).

واکنش ید در داخل اتانول را به شکل زیر می‌توان نوشت [۲۹]:



چنانچه ملاحظه می‌شود این واکنش یک واکنش تعادلی است و با افزایش میزان ید مقدار OH بیشتری تولید می‌شود. اما با توجه به نتایج وزن رسوب مقدار بهینه ید ۴۰۰ ppm انتخاب گردید.

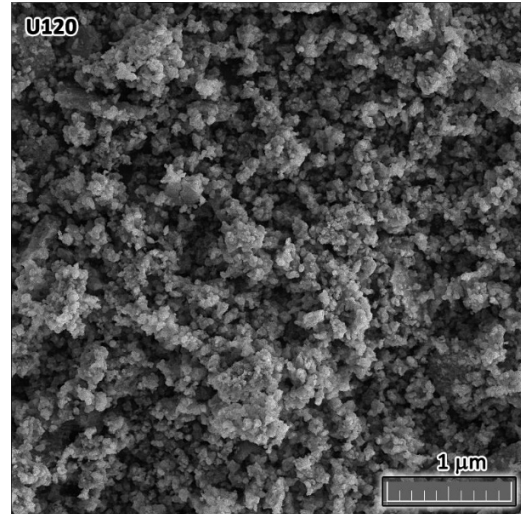
همچنین تاثیر اولتراسونیک با استفاده از بررسی ریزساختار نمونه پودری نیز انجام گرفت (شکل ۷). در نمونه مورد نظر



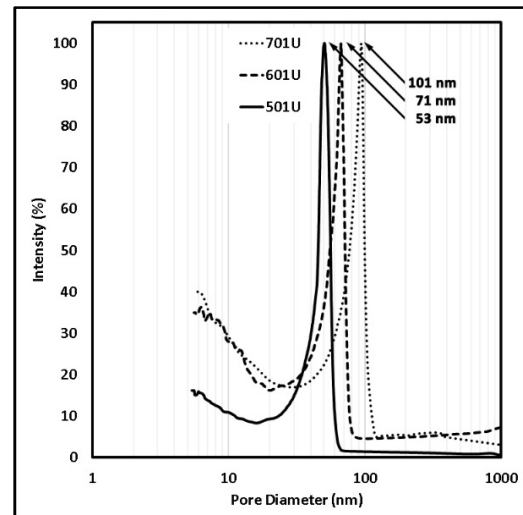
در نهایت توزیع تخلخل بدنه‌ها اندازه‌گیری شد، نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است. در تمام نمونه‌ها دنباله تخلخل‌های بزرگتر از ۱۰۰ nm که ویژگی نمونه‌های رسوب داده شده در میدان‌های بالاتر از ۵۰ V/cm است دیده نمی‌شود. در بار جامد ۱۰۰ g/lit (SL۱۰) اندازه تخلخل‌ها بزرگتر شده و اندازه متوسط تخلخل ۱۴۵ nm است. با افزایش بار جامد تا ۱۲۰ و ۱۵۰ g/lit اندازه متوسط تخلخل کاهش یافته و به ترتیب به ۱۰۰ و ۵۴ nm رسیده است. اما با افزایش بیشتر بار جامد سوسپانسیون یعنی ۱۸۰ g/lit مجدداً اندازه متوسط تخلخل افزایش یافته و به ۱۰۱ nm رسیده است.

ویسکوزیته سوسپانسیون با بار جامد ۱۵۰ g/lit کمتر از ویسکوزیته سوسپانسیون ۱۸۰ g/lit است. ویسکوزیته کمتر و مقدار مطلوب جامد در دسترس سبب شده است تا ذرات در محدوده‌ای قرار گیرند که در هنگام رسوب در حالت تعادلی قرار داشته باشد. مقدار رسوب ذرات در حالت ۱۵۰ g/lit بیشتر از ۱۲۰ g/lit است و این بدین معنا است که در اثر نیروی موجود وزن بیشتری رسوب کرده است و لذا چینش ذرات هنوز در حالت تعادلی است و کمتر از مقداری نیست که تخلخل‌های کوچک ایجاد کند.

نکته مهم دیگر، اندازه تخلخل‌های کوچکتر از ۳۰ nm است. در دو نمونه SL۱۲ و SL۱۸ این نوع تخلخل‌ها زیاد شده است و دلیل این امر را در اندازه متوسط تخلخل این دو نمونه می‌توان جستجو کرد. تقریباً در تمام نمونه‌هایی که اندازه تخلخلی حدود ۱۰۰ nm دارند (شکل ۸ نمونه ۷۰۱ و شکل ۹ دو نمونه SL۱۲ و SL۱۸) تخلخل‌های کوچکتر از ۳۰ nm دیده می‌شود. شرایط رسوب در این سه حالت به گونه‌ای است که سبب می‌شود حجم بالایی از تخلخل‌های ریز باقی بماند. در نمونه ۷۰۱ و با بار جامد ۱۵۰ g/lit، تحرک بالاست، در نمونه ۵۰۱ و با بار جامد ۱۲۰ g/lit بار جامد مقدار ذرات جامد در دسترس کم و در نتیجه ویسکوزیته کم است لیکن پایین بودن ویسکوزیته سبب افزایش تحرک ذرات می‌گردد. در نمونه ۵۰۱ و با بار جامد



شکل ۷: تصویر پودر کلوخه‌زدایی شده بعد از ۱۲۰ ثانیه اولتراسونیک.



شکل ۸: توزیع تخلخل در نمونه‌های ۷۰۱، ۶۰۱ و ۵۰۱ بعد از بهینه‌سازی زمان اولتراسونیک و پیرسازی در بار جامد ۱۵ گرم آلومینا در ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول.

به سطح رسوب قبلی آسیب‌هایی را در آن ایجاد کرده و تخلخل‌های بزرگتری ایجاد کنند. در نتیجه بهترین اندازه میدان در حالت کلوخه‌زدایی سوسپانسیون، ۵۰ V/cm در نظر گرفته شد.

جهت بررسی تأثیر غلظت سوسپانسیون نیز چهار سوسپانسیون با غلظت‌های مختلف تهیه شد و بر اساس فرآیند بهینه‌شده کلوخه‌زدایی تحت عملیات قرار گرفت و سپس هر یک در میدان الکتریکی ۵۰ V رسوب داده شدند.

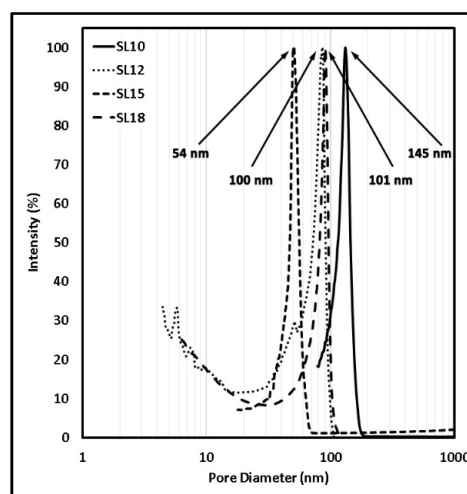
سوپانسیون به مدت ۹۰ min سوپانسیونی با ویسکوزیته ۳ cP بدست آمد که با استفاده از رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک در پتانسیل الکتریکی ۵۰ V و فاصله بین الکترودهای ۱ cm اندازه تخلخل نمونه بدست آمده به ۵۳ nm رسید.

## مراجع

- [1] H.L. Wen, Y.Y. Chen, F.S. Yen, C.Y. Huang, *Nanostructured Materials*, **11**, 1999, 89.
- [2] W. Zeng, L. Gao, L. Gui, J. Guo, *Ceramics International*, **25**, 1999, 723.
- [3] S.J. Smith, B. Huang, C.H. Bartholomew, B.J. Campbell, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 2015, 25053.
- [4] J.G. Li, X. Sun, *Acta Materialia*, **48**, 2000, 3103.
- [5] Z.P. Xie, J.W. Lu, Y. Huang, Y.B. Cheng, *Materials Letters*, **57**, 2003, 2501.
- [6] M. Mahmoudi, H. Maleki-Ghaleh, M. Kavanlouei, *Bulletin of Materials Science*, **38**, 2015, 351.
- [7] A. Krell, J. Klimke, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 2006, 1985.
- [8] A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler, M. Nebelung, *Journal of the American Ceramic Society*, **86**, 2003, 546.
- [9] A. Krell, S. Schadlich, *Materials Science and Engineering: A*, **307**, 2001, 172.
- [10] R. Powers, S. Mitoff, R. King, J. Bielawski, *Solid State Ionics*, **5**, 1981, 287.
- [11] P. Amrollahi, J. Krasinski, R. Vaidyanathan, L. Tayebi, D. Vashae, "Handbook of Nanoelectrochemistry", Springer International Publishing, 2016.
- [12] N.J. Shaw, R.J. Brook, *Journal of the American Ceramic Society*, **69**, 1986, 107.
- [13] A. Krell, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **12**, 2015, 174.
- [14] J.H. Kennedy, A. Foissy, *Journal of The Electrochemical Society*, **122**, 1975, 482.
- [15] T. Uchikoshi, K. Ozawa, B.D. Hatton, Y. Sakka, *Journal Of Materials Research*, **16**, 2001, 321.
- [16] M. Shan, X. Mao, J. Zhang, S. Wang, *Ceramics International*, **35**, 2009, 1855.
- [17] M. Milani, S.M. Zahraee, S.M. Mirkazemi, *Ceramics-Silikaty*, **60**, 2016, 299.
- [18] A. Braun, G. Falk, R. Clasen, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **37**, 2006, 293.
- [19] L. Zhang, J. Vleugels, O. Van der Biest, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 2010, 1195.
- [20] P. Sarkar, P.S. Nicholson, *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 1996, 1987.
- [21] D.R. Brown, F.W. Salt, *Journal of Applied Chemistry*, **15**, 1965, 40.
- [22] A.R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li, I. Zhitomirsky, *Journal of the Royal Society, Interface/the Royal Society*, **7**, 2010, 5.
- [23] O. Vande-Biest, L.J. Vandeperre, *Annual Review of Materials Science*, **29**, 1999, 327.
- [24] L. Besra, M. Liu, *Progress in Materials Science*, **52**, 2007, 1.
- [25] H. Hu, *Food Hydrocolloids*, **30**, 2013, 647.
- [26] F. Stenger, W. Peukert, *Chemical Engineering and Technology*, **26**, 2003, 177.
- [27] L. Amaral, P.M. Vilarinho, A.M.R. Senos, *Materials*

۱۸۰ g/lit نیز ویسکوزیته و ذرات جامد در دسترس بالاست و لذا ذرات بیشتری در واحد زمان به سطح رسوب می‌رسند. پس آنچه که سبب تشکیل تخلخل‌های ریز می‌شود، سرعت بالا و یا حجم بالای ذراتی است که به رسوب اضافه می‌شوند. در نمونه ۸۰۱ (شکل ۱) نیز همین شرایط به طور همزمان اتفاق افتاده و لذا حجم تخلخل‌های زیر ۱۰ nm به شدت بالاست. در نمونه ۵۰۲ (شکل ۱) هم که سرعت ذرات کمتر از حد مناسب شده است حجم بالایی از تخلخل‌های ریز وجود دارد.

بنابراین بهترین شرایط رسوب از نظر توزیع تخلخل نمونه‌ها در بار جامد ۱۵۰ g/lit و در میدان الکتریکی ۵۰ V/cm محقق می‌شود مشروط بر آنکه در مرحله ساخت سوپانسیون از ۱۲۰ s اولتراسونیک و ۹۰ min پیرسازی محلول با استفاده از همزن استفاده شود.



شکل ۹: توزیع تخلخل در نمونه‌های با بار جامد مختلف (۱۰، ۱۲، ۱۵ و ۱۸ g آلومینا در ۱۰۰ ml اتانول) بعد از بهینه‌سازی زمان اولتراسونیک و پیرسازی و در میدان الکتریکی ۵۰ V/cm.

## ۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از پراکنده‌ساز مناسب (ید، ۴۰۰ ppm) و ساخت سوپانسیون آلومینایی در اتانول و کلوخه‌زدایی با استفاده از فرآیند اولتراسونیک برآبی به مدت ۱۲۰ s و پیرسازی

[29] A.A. Sadeghi, T. Ebadzadeh, B. Raissi, S. Ghashghaie, S.M.A. Fatemina, *The Journal of Physical Chemistry B*, **117**, 2013, 1731.

*Chemistry and Physics*, **149**, 2015, 445.

[28] G. Gunkaya, M. Gurbuz, A. Dolan, *Journal of Sensors*, **2015**, 2015, 971473.