

## تولید نانوکریستالیت‌های اکسید روی به روش تجزیه حرارتی پودر برنج پیش آلیاژی

مینا حیاتی\*، مازیار آزادبه، بهزاد عبدی و احد محمدزاده

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۱۱/۲۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۲/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۱/۱۸

### چکیده

یکی از پدیده‌هایی که در تولید قطعات متالورژی پودر حین تفجوشی پودر پیش آلیاژی برنج رخ می‌دهد، تبخیر و از دست رفتن عنصر روی می‌باشد. در این پژوهش روشی نو، ساده و سریع به منظور تبخیر کنترل شده گاز از آلیاژ بر اساس روش تجزیه حرارتی، برای تولید میکرو و نانوذرات اکسید روی ارائه شده است. نتیجه شد که حضور عنصر مس تاثیر مؤثری در مورفولوژی رشد نانوکریستالیت‌های اکسید روی سنتز شده دارد که با کنترل فشار جزئی عنصر روی انجام می‌گیرد. با توجه به سادگی این روش و مزایای اقتصادی، روش ارائه شده می‌تواند توجهات زیادی را برای کاربرد در مقیاس صنعتی داشته باشد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوکریستالیت، اکسید روی، پودر برنجی، تجزیه حرارتی.

### ۱- مقدمه

گازی و کاربردهای اپتوالکتریک و پیزوالکتریک در سطح جهان افزایش یافته است. این ماده دارای باند گپ ۳/۳۷ الکترون ولت است که سبب انتشار پرتوهای با طول موج کوتاه مانند اشعه ماوراء بنفش می‌شود و خواص نوری این ماده را تحت شعاع خود قرار می‌دهد و سبب زیست‌سازگاری آن شده است [۳]. محققین روش‌های متعددی را جهت سنتز و تهیه نانوذرات ZnO مورفولوژی‌های مختلف بکار برده‌اند، که شامل روش‌هایی نظیر رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار [۴]، روش‌های رسوب‌دهی فیزیکی همچون رسوب‌دهی به روش پاششی [۵]، رسوب‌دهی با استفاده از لیزر پالسی [۶]، روش سل-ژل [۷]، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی [۸] و روش‌های متعدد دیگر می‌باشد. نانوذرات قلم‌مویی شکل [۹]، ذرات

اکسید روی (ZnO) ترکیب نیمه رسانایی است که از عناصر روی از گروه II فرعی و اکسیژن از گروه VI اصلی جدول تناوبی تشکیل شده است [۱]. اکسید روی یک ماده آنیزوتروپ است و بنابراین انرژی سطحی در صفحات مختلف آن باهم فرق دارد. این آنیزوتروپی فاکتور مهمی در رشد نانو ساختارهای ZnO است که منجر به رشد متمایز ZnO در جهت c نسبت به دو جهت غیرقطبی دیگر می‌شود [۲]. در دهه‌های گذشته توجهات به اکسید روی، بدلیل خواص منحصر بفرد آن و استفاده از این ماده در کاربردهایی مانند تولید مواد رسانای شفاف، سل‌های خورشیدی، دیوهای لیزر، لیزرهای ماوراء، سنسورهای

\*عده‌دار مکاتبات: مینا حیاتی

نشانی: تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی مواد

تلفن: ۰۴۱-۸۸۲۵۵۱۲۷، دورنگار: ۰۴۱-۳۳۴۴۴۳۳۳، پست الکترونیکی: [m\\_hayati@sut.ac.ir](mailto:m_hayati@sut.ac.ir)

تمرکز اصلی بر مورد دوم بوده تا روند تشکیل نانوکریستال‌های اکسید روی با استفاده از روش جدیدی که مبتنی بر تجزیه حرارتی پودر پیش‌آلیاژی است با جزئیات بیشتر بررسی شود. به همین منظور پودر آلیاژی Cu-20Zn برای انجام آزمایش‌ها به کار گرفته شد. از آنالیز حرارتی نیز برای یافتن دماهای ترسیب ذرات اکسید روی استفاده شد. در نهایت ذرات بدست آمده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) تحلیل و توزیع اندازه کریستالیت‌ها نیز با استفاده از روش ویلیامسون-هال و شرر بررسی شد. بعلاوه برای مطالعه مورفولوژی و اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM) و خواص نوری از روش UV-Visible استفاده شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

پودر برنج پیش‌آلیاژی Cu-20Zn در کارخانه متالورژی پودر تبریز به روش افشانش آبی تولید و ترکیب شیمیایی آن با روش فلورسانس اشعه ایکس (XRF) بررسی و توزیع اندازه ذرات با استفاده از روش لیزر (LPSA) تعیین شد. همچنین جهت بررسی سینتیک تبخیر روی آنالیز حرارتی همزمان DTA-TGA از پودر برنجی در اتمسفر هوا در محدوده دمایی محیط تا  $1200^{\circ}\text{C}$  با نرخ گرمایش  $10\text{ K/min}$  با استفاده از دستگاه مدل STA 1640 گرفته شد.

پودر موجود جهت سنتز ذرات اکسید روی درون قایقک آلومینایی، با توجه به ظرفیت قایقک به میزان  $5\text{ g}$  ریخته شده و سپس درون کوره تیوبی، در اتمسفر هوا و در محدوده دمایی  $1050-870^{\circ}\text{C}$  به مدت  $30$  دقیقه قرار گرفت. در نهایت نمونه‌ها بعد از حرارت دادن، از درون کوره خارج شده و در معرض هوا قرار گرفتند. بعد از سرد شدن قایقک حاوی پودر برنج محصولات سفید رنگی بر روی سطح پودر اولیه راسب شدند. با وزن کردن کمی اکسید روی ایجاد شده در دماهای مختلف، دمایی که بیشینه تبخیر در آن رخ داده است، مشخص می‌شود. برای محاسبه درصد تغییرات وزنی پودر پس از فرآیند و محاسبه درصد استحصال اکسید روی نسبت به وزن روی در پودر اولیه، به ترتیب از روابط ۱ و ۲ استفاده شد.

شبکه‌ای شکل [۱۰]، ذرات چهار شاخه‌ای شکل [۱۱] و نانومیله‌های اکسید روی [۱۲] وابسته به روش تولید، دمای سنتز و شرایط محیطی فرآیند سنتز ایجاد می‌شوند. در سال‌های اخیر نیز پژوهشگرانی با استفاده از روش تجزیه حرارتی اقدام به فرآوری ذرات اکسید روی کرده‌اند که در یکی از این تحقیقات میر و همکارانش با تجزیه حرارتی محلول کمپلکس (Zn(naphth)<sub>2</sub>-oleylamine) نانوذرات نیم کره‌ای اکسید روی را سنتز نموده‌اند [۱۳] که در پژوهش حاضر به جای استفاده از محلول کمپلکس از محلول جامد Cu-Zn (آلیاژ برنجی) استفاده شده که علاوه بر سهولت فرآیند سبب دستیابی به مورفولوژی‌های متنوعی با کنترل دما شده است. همچنین در رشد ذرات ستونی اکسید روی از پودرهای عنصری مس، طلا و قلع به عنوان کاتالیست استفاده شده است [۱۴].

در سال‌های اخیر مطالعات زیادی توسط تیم تحقیقاتی متالورژی پودر آزاده و همکارانش بر روی تفجوشی قطعات متالورژی پودر تولید شده از پودر برنج پیش‌آلیاژی انجام شده است [۲۳-۱۵]. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش درصد عنصر روی بعد از تفجوشی فاز مایع سوپر سالییدوس حفرات ثانویه با اندازه بزرگتر در اثر جدایش عنصر روی و خارج شدن روی از نمونه‌ها بوجود می‌آید. پدید آمدن حفرات گردتر و بزرگتر در آلیاژهای حاوی روی بیشتر به دلیل حبس شدن گاز و تبخیر روی می‌باشد [۱۶]. در منبع [۱۷] تبخیر روی حین تفجوشی فاز مایع پودر پیش‌آلیاژی برنجی Cu-28Zn بطور ماکروسکوپی با ترسیب ذرات اکسید روی بر روی نمونه در حال تفجوشی گزارش شده است ولی تاکنون پدیده تبخیر روی از پودر پیش‌آلیاژی برنجی و امکان تشکیل اکسید روی حین تفجوشی به صورت سیستماتیک بررسی نشده است. تشکیل اکسید روی حین تفجوشی آلیاژ برنجی را می‌توان از دو دیدگاه مورد بحث قرار داد. مورد اول از نقطه نظر محیط زیست است که با رها شدن ذرات ریز با اندازه نانو و میکرو در فضای اطراف و محیط کوره تفجوشی آلودگی‌های زیست محیطی به دنبال خواهد داشت، و مورد دوم نیز جنبه اقتصادی و علمی می‌باشد که امکان تولید ذرات اکسید روی از ماده اولیه جدید را می‌توان در نظر گرفت. بنابراین در این بررسی

ماوراء بنفش بوده و این میزان جذب با تغییر مورفولوژی رابطه دارد [۱۱]. به همین منظور با استفاده از دستگاه طیف‌سنج اشعه ماوراء بنفش مدل JENWAY میزان جذب اشعه ماوراء بنفش اندازه‌گیری شد. جهت بدست آوردن میزان جذب می‌بایست ابتدا محلولی از ذرات اکسید روی تهیه نمود ولی از آنجائیکه این ماده در آب حل نمی‌شود، به همین دلیل ابتدا مقدار ۱۵/۰ گرم از ذرات اکسید روی سنتز شده در داخل ۴ ml اسید کلریدریک (HCl) حل و سپس با ۴ ml آب مقطر رقیق شد. به منظور انحلال بهتر مواد از دستگاه همزن مغناطیسی با دور ۱۵۰ rpm و در دمای ۷۵ °C استفاده شده است. همچنین از محلول حاوی ۴ ml اسید کلریدریک و ۴ ml آب مقطر به عنوان نمونه شاهد استفاده شده و میزان جذب به صورت تابعی از طول موج رسم شد.

### ۳- نتایج و بحث

در جدول ۱ ترکیب شیمیایی پودر برنجی ارائه شده است که مشاهده می‌شود میزان روی در پودر اولیه ۱۹/۸۷ درصد وزنی می‌باشد.

جدول ۱: آنالیز شیمیایی (XRF) پودر استفاده شده.

عنصر	درصد وزنی
Cu	۷۸/۰۸
Zn	۱۹/۸۷
Sn	۰/۶
Pb	۰/۵۲
Fe	۰/۴۲
Al	۰/۲۵
Ni	۰/۲۶

شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب توزیع اندازه ذرات و مورفولوژی پودر برنجی را نشان می‌دهند که بیش از ۹۰٪ ذرات پودر پیش آلیاژی دارای اندازه کمتر از ۲۰ میکرون بوده و دارای مورفولوژی نامنظم می‌باشند که از ویژگی‌های پودر تولید شده به روش افشانش آبی است. به منظور تعیین محدوده دمایی انجام آزمایش‌ها از آنالیز حرارتی همزمان DTA-TGA در اتمسفر هوا بهره گرفته شد که نتایج در شکل ۳ ارائه شده است.

$$(۱) \quad 100 \times \frac{\text{وزن پس از فرآیند} - \text{وزن اولیه}}{\text{وزن اولیه}} = \text{درصد تغییرات وزنی}$$

$$(۲) \quad 100 \times \frac{\text{وزن روی اکسید شده}}{\text{وزن کل روی موجود در پودر برنجی}} = \text{درصد استحصال اکسید روی}$$

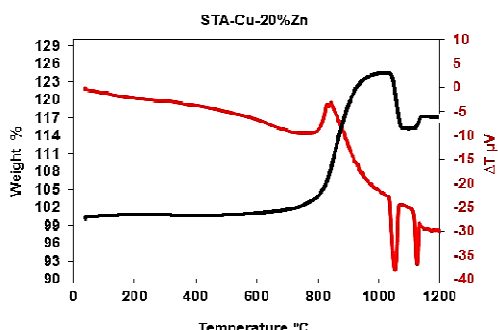
که در رابطه ۱ وزن اولیه مربوط به وزن پودر برنجی قبل از اکسید شدن و وزن پس از فرآیند مربوط به وزن پودر برنجی باقیمانده درون قایقک بعد از جمع کردن ذرات اکسید روی است. در رابطه ۲ وزن روی اکسید شده با استفاده از تفاضل پودر برنجی قبل و بعد از فرآیند محاسبه شده است و وزن کل روی موجود در پودر برنجی نیز با استفاده از نتایج آنالیز شیمیایی بدست آمده است. جهت بدست آوردن ترکیب شیمیایی کمی و بررسی‌های کریستالوگرافی از پودر برنج و ذرات اکسید روی سنتز شده از آنالیز پراش اشعه ایکس با تابش  $\text{CuK}\alpha$  و گام زاویه‌ای  $0.3^\circ$  زاویه بر ثانیه استفاده شد. اندازه کریستالیت‌های ذرات اکسید روی با استفاده از روش شرر (رابطه ۳) و ویلیامسون-هال (رابطه ۴) بدست آمده است.

$$(۳) \quad \tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

$$(۴) \quad \beta \cos \theta = \frac{0.9 \times \lambda}{d} + 2A\varepsilon \sin \theta$$

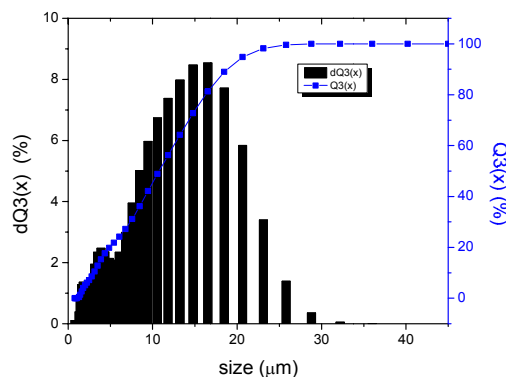
که در رابطه ۳،  $\tau$  اندازه متوسط کریستال بر حسب نانومتر،  $K$  ضریب شکل بلور (معمولا ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود)،  $\lambda$  طول موج تیوب تولید کننده اشعه ایکس بر حسب نانومتر و  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) و  $\theta$  زاویه پراش بر حسب درجه می‌باشد. همچنین در رابطه ۴،  $\beta$  پهنای بیشینه شدت،  $\theta$  زاویه براگ،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس و  $\varepsilon$  کرنش داخلی ذرات است. مورفولوژی و ترکیب شیمیایی اکسید روی سنتز شده نیز بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مجهز به سیستم آنالیز طیف‌نگار تفرق انرژی مدل Mira 3-XMU بررسی شد و اندازه قطر میانگین مشاهده شده در تصاویر میکروسکوپی از ذرات با توجه به دمای سنتز آنها مقایسه شدند. نانوذرات اکسید روی دارای خاصیت جذب اشعه

DTA ایجاد شده و با خروج بخار روی کاهش شیب در نمودار TGA مشاهده می‌شود.

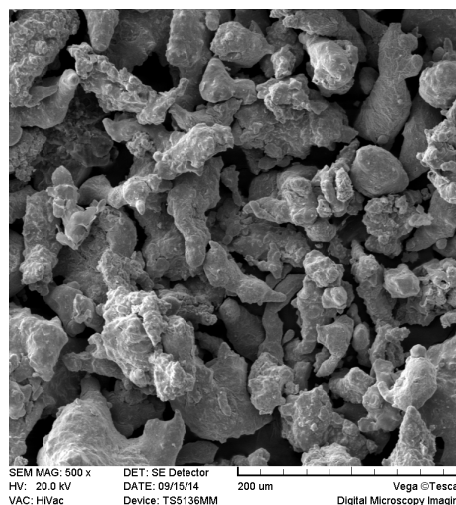


شکل ۳: نمودار STA از پودر Cu-20Zn در اتمسفر هوا.

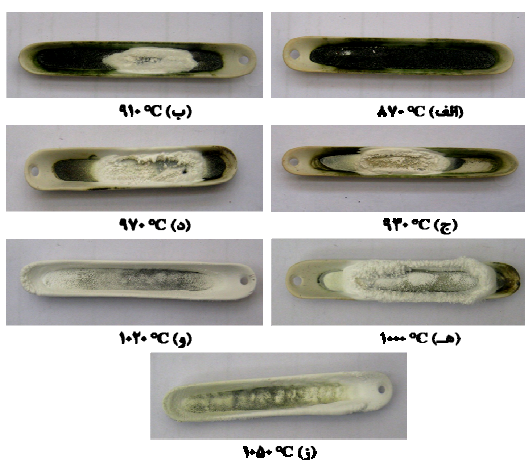
تبخیر روی در دمای بالاتر از نقطه جوش عنصر روی بدلیل آلیاژی بودن پودر موجود و بیشتر بودن ضریب نفوذ عنصر روی نسبت به مس می‌باشد. در ادامه در بازه دمایی ۱۱۰۴ تا ۱۱۲۸ °C پیک گرماگیر دیگری مشاهده می‌شود که احتمالاً مربوط به ذوب شدن پودر باقیمانده بوده و بدلیل آنکه عنصر روی از آلیاژ خارج شده است، پیک حاصله تیزتر می‌باشد. مقداری افزایش وزن که پس از ذوب شدن در نمودار TGA دیده می‌شود احتمالاً بدلیل انحلال گازهای اتمسفری در مذاب می‌باشد.



شکل ۱: نمودار توزیع اندازه ذرات پودر برنج.



شکل ۲: مورفولوژی ذرات پودر پیش آلیاژی Cu20Zn.



شکل ۴: تصاویر تشکیل ذرات اکسید روی در قایقک آلومینایی از پودر برنج Cu-20Zn در مدت زمان ۳۰ دقیقه و دماهای مختلف.

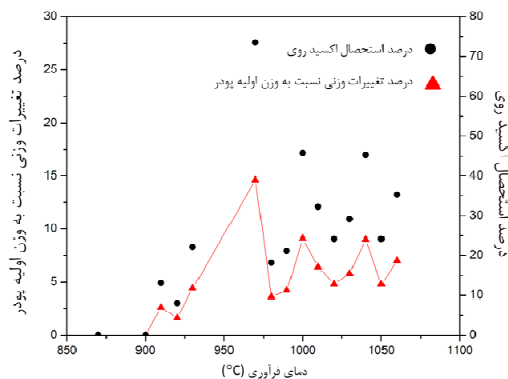
با بهره‌گیری از نتایج آنالیز STA از محدوده دمایی ۸۷۰-۱۰۵۰ °C برای تجزیه حرارتی پودر برنجی و تشکیل

با استفاده از آنالیز STA بطور همزمان تغییرات دمایی (آنالیز DTA) و تغییرات وزنی (آنالیز TGA) از نمونه پودر در حین گرم شدن بدست می‌آید. همانطور که مشاهده می‌شود از دمای محیط تا دمای ۸۰۰ °C تغییرات وزنی خاصی در نمونه رخ نداده و منطبق با آن شیب تغییرات دمایی تا این دما ثابت است. از دمای ۸۰۰-۹۰۰ °C یک پیک گرمازا در نمودار DTA مشاهده می‌شود که در همین محدوده دمایی افزایش چشمگیری در وزن نمونه بوجود آمده که می‌تواند بدلیل اکسیداسیون عنصر روی باشد چون جریان هوا حین آنالیز حرارتی وجود نداشته، در دمای ۹۰۰ °C اکسیژن اطراف نمونه کم شده و تغییرات وزنی ثابت می‌شود که شیب نمودار DTA نیز به مقدار اولیه کاهش یافته است. با افزایش دما و رسیدن به ۱۰۱۰ °C بدلیل تبخیر روی پیک گرماگیر در نمودار

ملایمی می‌شود. با این حال راندمان این روش در بهترین شرایط (دمای °C ۹۸۰) کمتر از روش ترسیب از پودر روی عنصری با راندمان ۹۳٪ در مدت زمان و دمای مشابه می‌باشد ولی مزیت اصلی روش اکسیداسیون از پودر پیش آلیاژی تبخیر کنترل شده و تشکیل ذرات با مورفولوژی و خواص بهتر نسبت به روش استفاده از پودرهای عنصری می‌باشد. در شکل ۶ تصویربرداری به روش درجا از تبخیر و تشکیل اکسید روی از پودر برنج پیش آلیاژی نشان داده شده است.

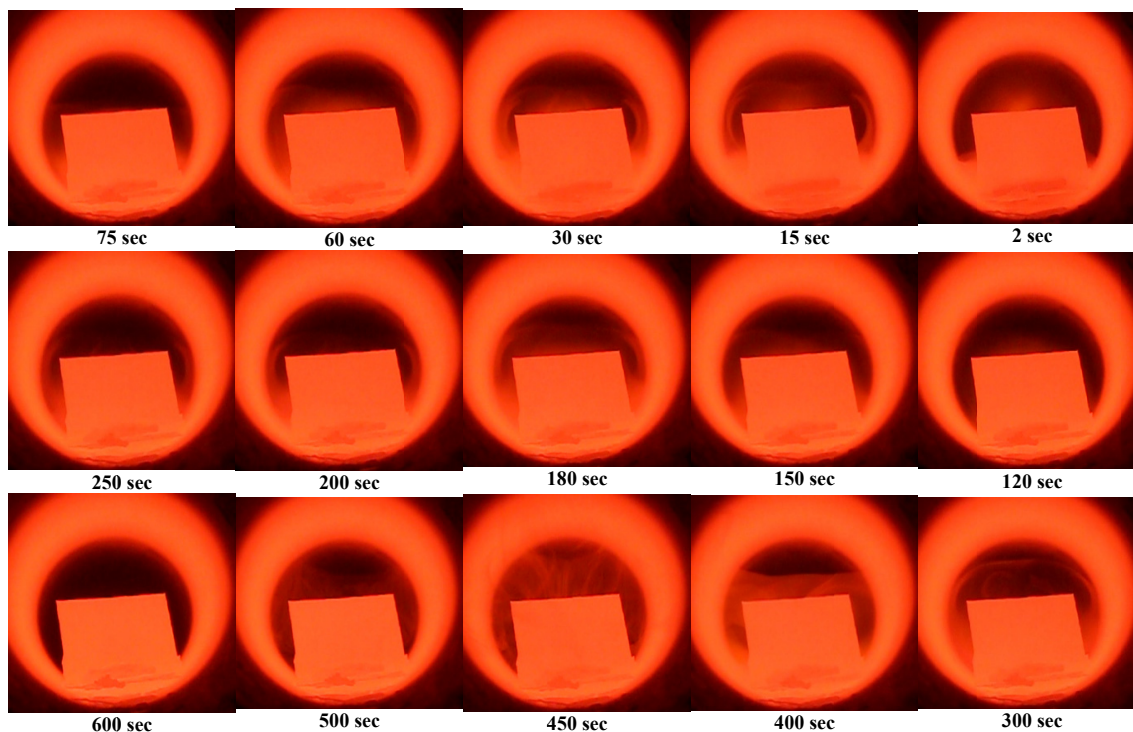
همانطور که مشاهده می‌شود در همان ابتدای قرارگیری پودر در کوره، تبخیر روی از پودر پیش آلیاژی آغاز شده است. پس از گذشت ۷۵ ثانیه روی تبخیر شده مصرف می‌شود و در زمان ۱۲۰ ثانیه مشاهده می‌شود که چون فرآیند نفوذ روی به کندی صورت می‌گیرد، سرعت تبخیر روی کمتر از تشکیل ذرات اکسید روی می‌باشد و بخارات روی اکسید شده است اما در ادامه مجدداً عنصر روی تبخیر شده و فرآیند تشکیل اکسید روی ادامه می‌یابد. در زمان ۲۵۰ ثانیه نیز مجدداً این اتفاق افتاده است و این روند ادامه می‌یابد. جهت مطالعه اندازه کریستالیت‌ها و خلوص ذرات بدست آمده از آنالیزهای XRD و EDS استفاده شده که در شکل ۷ الگوهای حاصل از XRD نشان داده شده است. با افزایش دما پهنای پیک‌ها بدلیل رشد کریستالیت‌ها و درشت شدن ذرات اکسید روی سنتز شده افزایش می‌یابد. همچنین جهت گیری رشد عمدتاً در راستای صفحه (۱۰۱) می‌باشد و با افزایش دما شدت پیک مربوط به صفحه (۱۰۱) بیشتر می‌شود. چنین روندی برای صفحه (۰۰۱) نیز با افزایش دما قابل مشاهده است. همچنین پیک‌های حاصله مؤید عدم حضور ناخالصی نظیر نیتروژن موجود در هوا می‌باشد که نشان دهنده خلوص بالای ذرات سنتز شده می‌باشد. در شکل ۸ نتایج EDS از ذرات اکسید روی سنتز شده ارائه شده است که مشاهده می‌شود ذرات تشکیل شده از خلوص بالایی برخوردار می‌باشند. لازم به ذکر است که پیک‌های طلا در نمودار بدلیل لایه‌نشانی طلا بر روی ذرات نیمه رسانای اکسید روی جهت انجام آزمایش می‌باشد. در این بررسی اندازه کریستالیت‌ها با استفاده از دو روش شرر و ویلیامسون-هال محاسبه شدند (شکل ۹). همانطور که مشاهده می‌شود در

نانوکریستال‌های اکسید روی استفاده شد. شکل ۴ موقعیت تشکیل اکسید روی بر پودر برنجی را در دماهای مختلف نشان می‌دهد.



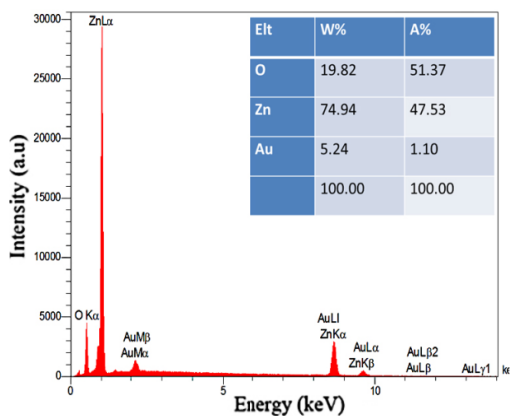
شکل ۵: درصد تغییرات وزنی پس از فرآیند سنتز و راندمان استحصال روی نسبت به مقدار اولیه موجود در آلیاژ به صورت تابعی از دما.

مطابق شکل ۴ در دمای °C ۸۷۰ بدلیل اینکه هنوز دما کمتر از دمای شروع تبخیر روی (°C ۹۰۷) است، تنها یک لایه اکسیدی از پودر پیش آلیاژی بر روی سطح بوجود آمده است. در دمای °C ۹۱۰ ذرات اکسید روی به مقدار کمی بر روی سطح تشکیل شده است. برای آنکه اکسیداسیون بیشتر و تشکیل ذرات بیشتری در این دما رخ دهد به زمان بیشتری نیاز است. در مدت زمان ۳۰ دقیقه میزان تغییرات وزنی نمونه ۲/۶ درصد وزنی است. با افزایش دما به تدریج مقدار ZnO تشکیل شده نیز افزایش یافته است بطوریکه مطابق شکل ۵ درصد تغییرات وزنی نمونه و درصد استحصال ذرات اکسید روی تا دمای °C ۱۰۰۰ با افزایش دما میزان تشکیل اکسید روی نیز افزایش می‌یابد اما از این دما به بعد میزان کاهش وزن کمتر شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در دمای °C ۹۸۰ بدلیل آنکه کسر فاز ذوب شده کمتر بوده و همچنین دما برای نفوذ عنصر روی به سطح پودر و اکسیداسیون آن مناسب است، درصد اکسید روی استحصال یافته حداکثر میزان ممکن بوده و ۷۳٪ از روی موجود در نمونه اکسید شده است، اما در دماهای بالاتر بدلیل افزایش کسر فاز مذاب، این میزان کاسته شده و به حدود ۲۰٪ کاهش می‌یابد و در ادامه افزایش دما سبب افزایش این مقدار با شیب



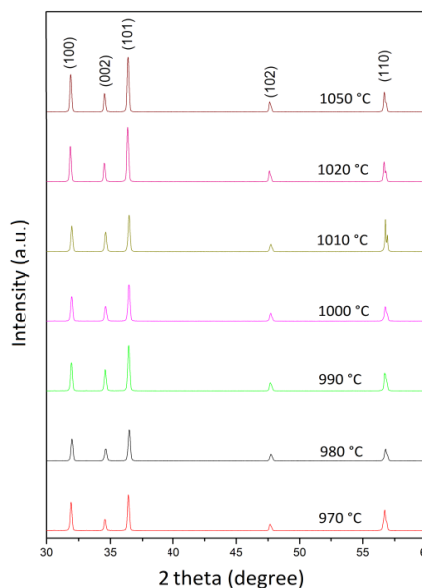
شکل ۶: روند تبخیر روی از پودر برنج پیش آلیازی و تشکیل ذرات اکسید روی در دمای ۹۸۰ °C.

این افزایش اندازه بدلیل افزایش سرعت نفوذ روی و امکان رشد بیشتر در دماهای بالاتر است. از آنجائیکه انرژی صفحات مختلف در شبکه کریستالی هگزاگونال اکسید روی متفاوت است، بنابراین بدلیل این آنیزوتروپی تمایل به رشد در جهت C بیشتر بوده و با حضور عنصر مس و تاثیر کنترل کننده آن امکان رشد ذرات ستونی به شکل شش ضلعی فراهم آمده است [۲].



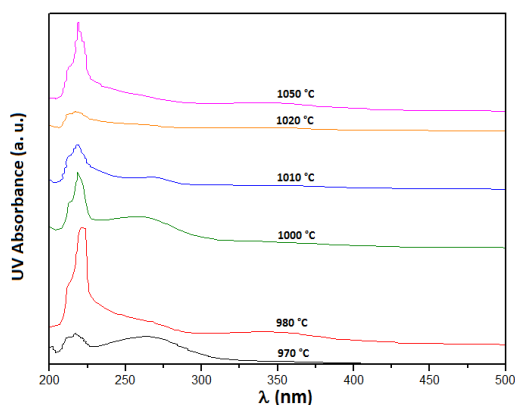
شکل ۸: آنالیز شیمیایی کمی نقطه‌ای از ذرات اکسید روی.

هر دو روش اکثر ذرات دارای اندازه کریستالیت‌های زیر ۱۰۰ نانومتر بوده و با افزایش دما مقدار آن افزایش یافته است.



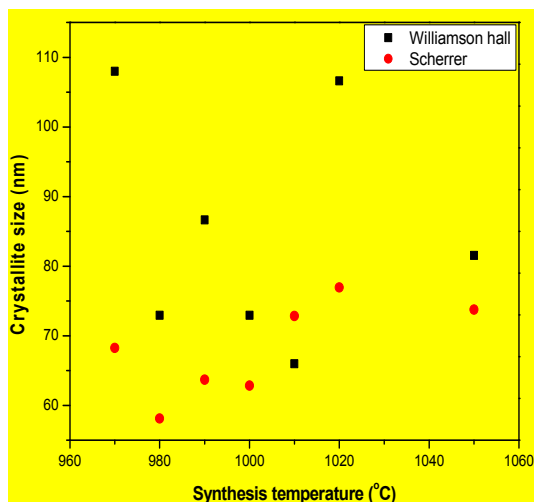
شکل ۷: الگوهای XRD از ذرات ZnO سنتز شده در دماهای مختلف.

یکی از خواص اکسید روی قابلیت جذب اشعه ماوراء بنفش می‌باشد. همانطور که در شکل ۱۱ دیده می‌شود در دمای  $970^{\circ}\text{C}$  ذرات اکسید روی که مورفولوژی ستونی شکل دارند جذب ماوراء بنفش کمی از خود نشان داده‌اند اما ذرات سنتز شده در دمای  $980^{\circ}\text{C}$  با مورفولوژی چهار شاخه‌ای کله قندی شکل بیشترین میزان جذب اشعه UV را دارا است. ذرات سنتز شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  میزان جذب متوسطی داشته و ذرات سنتز شده در دماهای  $1010^{\circ}\text{C}$  و  $1020^{\circ}\text{C}$  که مورفولوژی منظم و یکنواختی نداشته‌اند، خاصیت جذب اشعه ماوراء بنفش ضعیفی از خود نشان داده‌اند. سنتز ذرات در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  که مجدداً ذرات چهار شاخه‌ای را تشکیل داده‌اند منجر به افزایش جذب اشعه UV شده است.



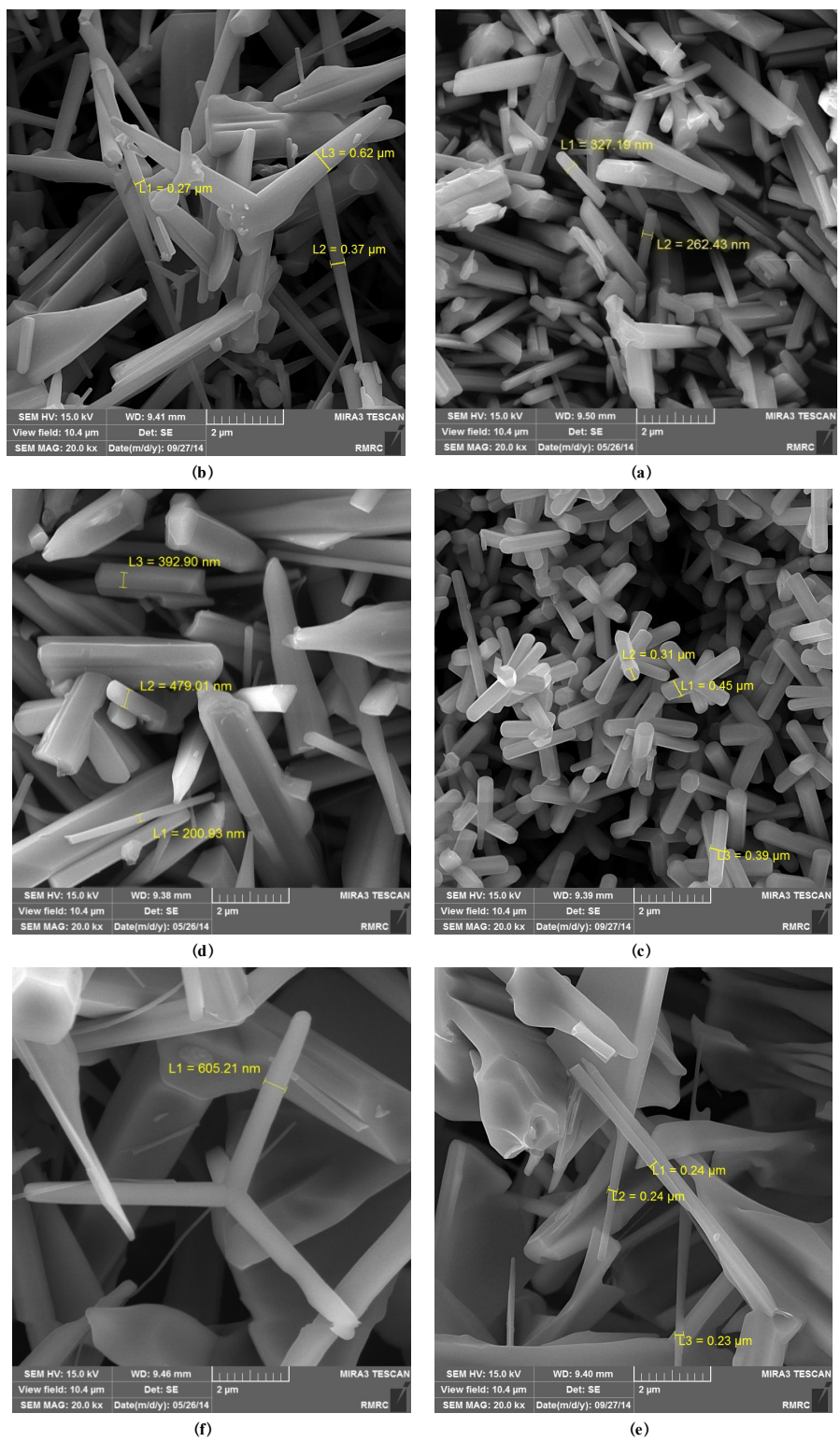
شکل ۱۱: نمودار UV-Visible میزان جذب نور از ذرات نانوکریستالی اکسید روی سنتز شده.

با توجه به شکل ۱۱ تمامی ذرات اکسید روی سنتز شده در محدوده فرابنفش دارای خاصیت جذب بوده و مقدار جذب در محدوده طول موج بالاتر از  $400$  نانومتر به صفر می‌رسد که حاکی از عدم جذب نور مرئی است که این موضوع در کاربردهای این ماده از اهمیت به سزایی برخوردار است. همانطور که در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ مشاهده می‌شود در هر دو دمای  $980^{\circ}\text{C}$  و  $1050^{\circ}\text{C}$  ذرات چهار شاخه‌ای تشکیل شده‌اند که این نوع مورفولوژی بهترین جذب اشعه ماوراء بنفش را در آزمایش UV-Visible نشان داده‌اند و میانگین قطر ستون‌های آنها نزدیک بهم بوده اما اندازه کریستالیت‌ها در دمای  $980^{\circ}\text{C}$  نسبت به ذرات فرآوری شده در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  کوچکتر می‌باشد.



شکل ۹: نمودار اندازه کریستالیت‌های اکسید روی نسبت به دمای تشکیل، محاسبه شده به روش شرر و ویلیامسون هال.

نتایج FESEM از ذرات سنتز شده در دماهای مختلف در شکل ۱۰ نمایش داده شده است. همانطور که در شکل ۱۰a مشاهده می‌شود ذرات اکسید روی در دمای  $970^{\circ}\text{C}$  بطور یکنواختی به شکل ستونی رشد کرده‌اند. با افزایش دما قطر ستون‌ها افزایش یافته و ذرات چهار شاخه‌ای کله قندی (شکل ۱۰b) می‌شوند. با تغییر دما در اثر تغییر سرعت انجام واکنش ذرات توانسته‌اند به صورت ستون‌های شش ضلعی (شکل ۱۰c) رشد یابند. در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  بدلیل حجم بالای بخارات روی تشکیل شده شرایط ایده‌آل برای رشد ذرات ستونی شش ضلعی فراهم شده است. در دماهای  $1010^{\circ}\text{C}$  و  $1020^{\circ}\text{C}$  مورفولوژی نانوذرات در حال تبدیل شدن به ذرات سوزنی است، که علت این امر تشکیل مذاب خمیری در پودر پیش آلیاژی بوده که سبب کاهش نرخ نفوذ و تبخیر روی می‌شود. با افزایش سیالیت در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  ذرات علاوه بر درشت شدن، تغییر مورفولوژی نیز داده‌اند و مجدداً ذرات چهار شاخه‌ای شکل تولید می‌شود. در تحقیق هیونگ لی [۱۱] با افزایش دما تا  $1050^{\circ}\text{C}$  ذرات اکسید روی از مورفولوژی چهار شاخه‌ای به صورت نامنظم تبدیل می‌شدند، اما همانگونه که دیده می‌شود حضور عنصر مس در پودر آلیاژی سبب شده تا نرخ تبخیر روی و شکل‌گیری ذرات اکسید روی کنترل شود و در نتیجه از نامنظم شدن مورفولوژی جلوگیری شده است.



شکل ۱۰: مورفولوژی ذرات اکسید روی سنتز شده در دماهای مختلف از پودر پیش آلیاژی Cu-20Zn (a, ۹۷°C), (b, ۹۸°C), (c, ۹۹°C), (d, ۱۰۰°C), (e, ۱۰۱°C), (f و ۱۰۲°C) و ۱۰۵°C.



- [3] I.G. Morozov, O.V. Belousova, D. Ortega, M.K. Mafina, M.V. Kuznetsov, *Journal of Alloys and Compounds*, **633**, 2015, 237.
- [4] X. Cai, F. Wang, D. Yan, Z. Zhu, X. Gu, *Ceramics International*, **40**, 2014, 12293.
- [5] N. Islavath, E. Ramasamy, D. Das, S.V. Joshi, *Ceramics International*, **41**, 2015, 4118.
- [6] A. Marcu, C. Viespe, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **208**, 2015, 1.
- [7] K.L. Chen, F.Y. Hung, S.J. Chang, S.J. Young, Z.S. Hu, *Current Applied Physics*, **11**, 2011, 1243.
- [8] M. Zi, M. Zhu, L. Chen, H. Wei, X. Yang, B. Cao, *Ceramics International*, **40**, 2014, 4965.
- [9] J. Wang, H. Zhuang, J. Li, P. Xu, *Applied Surface Science*, **257**, 2011, 2097.
- [10] W. Lu-De, L.S. Gang, L.X. Lin, L.Z. Jiao, M. Zhao, *Chinise Science Bulletin*, **58**, 2013, 3380.
- [11] G.H. Lee, *Ceramics International*, **37**, 2011, 189.
- [12] Y. Liu, C. Li, J. Wang, X. Fan, G. Yuan, S. Xu, M. Xu, J. Zhang, Y. Zhao, *Applied Surface Science*, **331**, 2015, 497.
- [13] N. Mir, M. Rakhshanipour, A. Heidari, A. Mir, M.S. Niasari, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21**, 2015, 884.
- [14] K. Govatsi, A. Chrissanthopoulos, S.N. Yannopoulos. "ZnO Nanowires: Growth, Properties and Advantages", Springer, Netherlands, 2015.
- [15] M. Azadbeh, A. Sabahi-Namin, A. Mohammadzadeh, H. Shafiei, *Journal of New Materials*, **3**, 2013, 37.
- [16] A. Mohammadzadeh, M. Azadbeh, *Journal of New Materials*, **3**, 2013, 1.
- [17] M. Azadbeh, H. Danninger, C. Gierl, "Macroscopic illustration of Zn evaporation during liquid phase sintering of Cu-28Zn prepared from prealloyed powder", Euro PM 2013 Congress and Exhibition, Gothenburg, Sweden, 2013.
- [18] A. Mohammadzadeh, A. Sabahi Namini, M. Azadbeh, *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, **11**, 2014, 67.
- [19] A. Mohammadzadeh, M. Azadbeh, A. Sabahi Namini, *Science of Sintering*, **46**, 2014, 23.
- [20] A. Mohammadzadeh, M. Azadbeh, H. Danninger, *Powder Metallurgy*, **2**, 2014, 81.
- [21] A. Mohammadzadeh, M. Azadbeh, A.A. Azadbeh, A. Sabahi Namin, *Journal of Mechanical Engineering*, **43**, 2013, 33.
- [22] A. Sabahi-Namini, M. Azadbeh, A. Mohammadzadeh, *Science of Sintering*, **45**, 2013, 351.
- [23] A. Sabahi-Namin, M. Azadbeh, A. Mohammadzadeh, H. Shafiei, *Journal of Advanced New Materials*, **3**, 2013, 37.

#### ۴- نتیجه‌گیری

ذرات اکسید روی از پودر پیش آلیاژی برنجی به روش تجزیه حرارتی با موفقیت تولید شدند. ذرات حاصله دارای خلوص بالایی بوده و هیچگونه پیک‌های اضافی (عنصر ناخالصی) در الگوی پراش اشعه ایکس آنها مشاهده نشد. عنصر مس و استفاده از پودر پیش آلیاژی سبب کنترل تبخیر روی شده تا ذرات نانوکریستالی اکسید روی به صورت کنترل شده‌ای تشکیل شوند. بدلیل آنیزوتروپی اکسید روی تمایل به رشد در جهت c در کریستال هگزاگونال آن بیشتر بوده و بدلیل حضور عنصر مس و تاثیر کنترل کننده آن امکان رشد ذرات ستونی به شکل شش ضلعی فراهم آمده است. بعلاوه با افزایش دمای سنتز اندازه کریستالیت‌ها نیز افزایش می‌یابد. تمامی ذرات اکسید روی سنتز شده دارای جذب اشعه ماوراء بنفش بوده‌اند که با توجه به مورفولوژی آنها میزان جذب متفاوت بوده است، اما هیچ یک جذب در ناحیه مرئی را نشان نداده‌اند. ذرات اکسید روی سنتز شده در دمای  $980^{\circ}\text{C}$ ، با توجه به مورفولوژی چهار شاخه‌ای کله قندی شکل بهترین میزان جذب را نشان داده است.

#### مراجع

- [1] C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts, "Zinc Oxide from Fundamental Properties Towards Novel Applications", Springer Series in Materials Science, New York, 2010.
- [2] R.B. Saunders, Ph.D. Thesis, Dublin City University, Dublin, 2012.