

5<sup>th</sup>

iMAT 2016



پنجمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسیین متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته گری

INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS ENGINEERING AND METALLURGY

8, 9 Nov. 2016 Shiraz University

۱۸ و ۱۹ آبان ماه ۱۳۹۵ - دانشگاه شیراز



انجمن مهندسیین متالورژی ایران



انجمن علمی ریخته گری ایران

iMAT  
Conference 2016

پنجمین کنفرانس  
بین المللی

مهندسی مواد و متالورژی

و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسیین متالورژی و انجمن علمی ریخته گری ایران

۱۸ و ۱۹ آبان ماه ۱۳۹۵

دانشگاه شیراز

کواهی ارائه مقاله

نماینده و قدردانی از ارائه مقاله با عنوان

بررسی تاثیر مقدار نوع و نسبت بینه مواد اولیه بر خواص نانوذرات مولایت تهیه شده به روش سل-ژل در

سیستم ژل دو فاز  $Al_2O_3-SiO_2$

در پنجمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسیین متالورژی و انجمن علمی ریخته گری ایران این کواهی به

سید مرتضی حسینی، سحر ملازاده میدختی، علیرضا کیانی رشید

اعطای گردید. موفقیت روز افزون شما را در پیشرفت علم و فناوری از خداوند متعال خواستاریم.

دکتر امین ابراهیمی  
دبیر علمی کنفرانس

دکتر سید محمد تقی صالحی  
رئیس کمیته پایش مشترک انجمن با

دکتر سید محمد مجتبی زاهد  
رئیس کنفرانس

5<sup>th</sup>

iMAT 2016

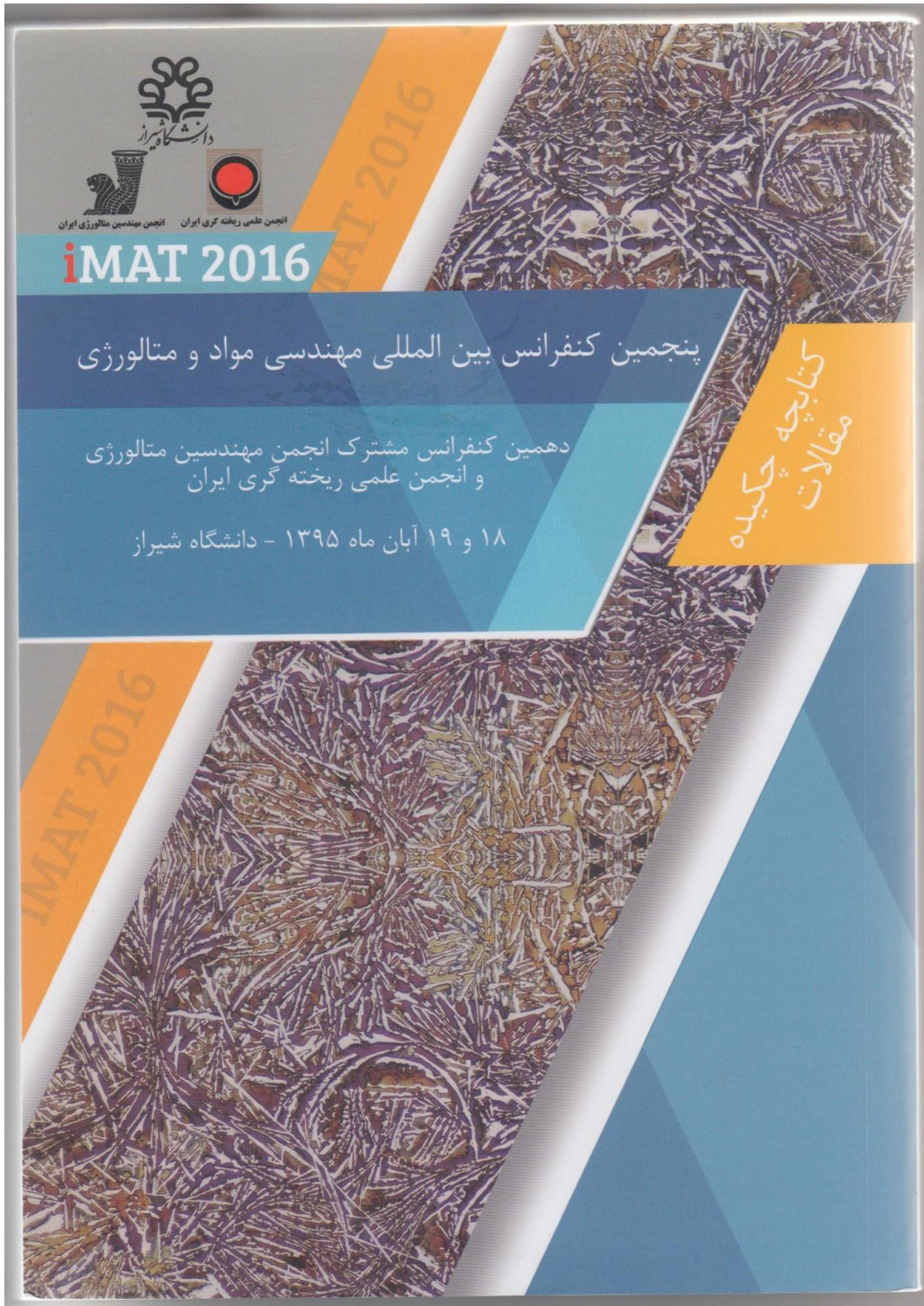


پنجمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسیین متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته‌گری

INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS ENGINEERING AND METALLURGY

8, 9 Nov. 2016 Shiraz University

۱۸ و ۱۹ آبان ماه ۱۳۹۵ - دانشگاه شیراز





## iMAT 2016

پنجمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسی متالورژی و انجمن علمی ریخته‌گری ایران  
۱۸ و ۱۹ آبان ماه ۱۳۹۵ - دانشگاه شیراز

نتایج به دست آمده از آنالیز SEM نشان می‌دهد نمونه‌های تهیه شده در pH اسیدی مورفولوژی صفحه‌ای دارند در حالیکه سنتز در محیط بازی منجر به تشکیل ذراتی با مورفولوژی کروی می‌گردد. علاوه بر این، نتایج به دست آمده از تاثیر دمای عملیات حرارتی بر روند تبلور نانو ذرات مولایت نشان دهنده تبلور این ذرات در دماهای پایین تر از حالت معمول این فاز بود.

واژه‌های کلیدی: سل-ژل، مولایت، کاتالیست

مشخصه‌یابی نانوذرات اکسید منیزیم سنتز شده با روش رسوب‌دهی شیمیایی بدون عامل پراکنده‌ساز

صادق یوسفی<sup>۱</sup>، بهروز قاسمی<sup>۱</sup>، محمد تجلی<sup>۱</sup>، علیرضا اصغری<sup>۲</sup>  
۱- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان  
۲- دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان

در این مقاله، سنتز نانوذرات MgO با استفاده از روش رسوب‌دهی شیمیایی و بدون استفاده از عامل پراکنده‌ساز (سورفکتانت) بررسی شده است. نانوذرات سنتز شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) مشخصه‌یابی شدند. خواص نوری نانوپودر نیز توسط طیف‌سنجی UV-Vis ارزیابی شد. نتایج XRD و EDX کاملاً با یکدیگر در توافق بودند و خلوص بالای محصول را ثابت کردند. حضور نانوذرات با اندازه‌ی کمتر از ۴۰nm با استفاده از تصاویر FESEM مشاهده شد. انرژی گاف نواری ۴/۶ eV نشان دهنده‌ی این است که نانوذرات MgO کاربرد بالقوه‌ی در وسایل نوری دارند.

درصد مولی ناخالصی منیزیم، دمای کوری به حدود ۶۵ درجه سانتیگراد می‌رسد.

واژه‌های کلیدی: نانوپودر  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ ، دوپت منیزیم، دمای کوری، مشخصه‌یابی

بررسی تاثیر مقدار، نوع و نسبت بهینه مواد اولیه بر خواص نانو ذرات مولایت تهیه شده به روش سل-ژل در سیستم  $Al_2O_3-SiO_2$  فاز دو فاز

سید مرتضی حسینی، سحر ملازاده بیدختی، علیرضا کیانی رشید  
گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

در این پژوهش، با استفاده از روش سل-ژل، تاثیر مقدار و نرمالیه‌ت اسید و باز و نسبت های بهینه آب به TEOS به منظور دستیابی به مقدار بهینه مولایت استوکیومتری  $(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$  مورد بررسی قرار گرفت. سل ابتدایی با استفاده از آلومینیوم نیترات نانوهدراته (ANN)، تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، آب و اتانول تهیه گردید. ژل حاصل از این سل در اتمسفر خنثی خشک گردید و با برنامه عملیات حرارتی خاص مورد گرمایش قرار گرفت. آزمون XRD برای تعیین آنالیز فازی و نشان دادن آمورف بودن پودرها و SEM برای بررسی مورفولوژی مولایت مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD نشان دهنده تبلور مولایت در تمامی نمونه های حاوی اسید و یا باز به عنوان کاتالیست بود. نتایج نشان داد که مولایت تک فاز فقط در حضور مقادیر بهینه ای از کاتالیزور اسیدی یا بازی متبلور می شود. استفاده از کاتالیزور اسیدی می تواند منجر به تبلور نانو ذرات مولایت پس از عملیات حرارتی و کاتالیزور بازی باعث کاهش اندازه ذرات سنتز شده گردد.



## بررسی تاثیر مقدار، نوع و نسبت بهینه مواد اولیه بر خواص نانو ذرات مولایت

### تهیه شده به روش سل - ژل در سیستم ژل دو فازي $Al_2O_3-SiO_2$

سید مرتضی حسینی<sup>۱</sup>، سحر ملازاده بیدختی<sup>۲</sup>، علیرضا کیانی رشید<sup>۳</sup>

#### چکیده

در این پژوهش، با استفاده از روش سل-ژل، تاثیر مقدار و نرمالیته اسید و باز و نسبت های بهینه آب به TEOS به منظور دستیابی به مقدار بهینه مولایت استوکیومتری ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) مورد بررسی قرار گرفت. سل ابتدایی با استفاده از آلومینیوم نیترات نانو هیدراته (ANN)، تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، آب و اتانول تهیه گردید. ژل حاصل از این سل در اتمسفر خنثی خشک گردید و با برنامه عملیات حرارتی خاص مورد گرمایش قرار گرفت. آزمون XRD برای تعیین آنالیز فازی و نشان دادن آمورف بودن پودرها و SEM برای بررسی مورفولوژی مولایت مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD نشان دهنده تبلور مولایت در تمامی نمونه های حاوی اسید و یا باز به عنوان کاتالیست بود. نتایج نشان داد که مولایت تک فاز فقط در حضور مقادیر بهینه ای از کاتالیزور اسیدی یا بازی متبلور می شود. استفاده از کاتالیزور اسیدی می تواند منجر به تبلور نانو ذرات مولایت پس از عملیات حرارتی و کاتالیزور بازی باعث کاهش اندازه ذرات سنتز شده گردد. نتایج به دست آمده از آنالیز SEM نشان می دهد نمونه های تهیه شده در pH اسیدی مورفولوژی صفحه ای دارند در حالیکه سنتز در محیط بازی منجر به تشکیل ذراتی با مورفولوژی کروی می گردد. علاوه بر این، نتایج به دست آمده از تاثیر دمای عملیات حرارتی بر روند تبلور نانو ذرات مولایت نشان دهنده تبلور این ذرات در دماهای پایین تر از حالت معمول این فاز بود.

کلمات کلیدی: سل-ژل، مولایت، کاتالیست

#### مقدمه

مولایت با خلوص بالا به دلیل ویژگی های فیزیکی و شیمیایی مطلوب از قبیل استحکام، مقاومت خزشی، مقاومت به شوک حرارتی، ضریب انبساط حرارتی کم، پایداری شیمیایی خوب، رسانایی حرارتی اندک و ثابت دی الکتریک و مقاومت به خوردگی مناسب در مقابل اسیدها، محلول های قلیایی و گازهای خورنده، یکی از شاخص ترین مواد برای مصرف در دمای بالاست [۴-۱]. به همین دلیل دسترسی به مولایت خالص یکی از اهداف مهم در علم سرامیک به شمار می رود و می بایست روشی برای سنتز این ماده اتخاذ گردد که بازدهی مناسب همراه با ترکیب فازی یکنواخت را به همراه داشته باشد [۵، ۶]. سل ژل یکی از روش های شیمیایی تهیه این ماده است. این فرآیند به عنوان روشی برای سنتز مولایت با خلوص بالا مزایایی از قبیل کنترل راحت تر و دقیق تر ساختار مواد با امکان تنظیم متغیرهای مرحله اولیه تشکیل سل و شبکه، انجام سنتز در دمای پایین، راندمان تولید بسیار بالا، امکان به دست آوردن ترکیب همگن، تولید مواد متخلخل و سرمایه گذاری اولیه کم و در

۱- دانشجو، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد

۲- استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

5<sup>th</sup>

iMAT 2016



پنجمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسیین متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته‌گری

INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS ENGINEERING AND METALLURGY

8, 9 Nov. 2016 Shiraz University

۸ و ۹ آبان ماه ۱۳۹۵ - دانشگاه شیراز



۳- استاد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد  
smhosseini73@yahoo.com ، Mollazadeh.b@um.ac.ir



عین حال کیفیت بالای محصول را دارا می‌باشد [۷]. در این فرآیند مواد اولیه در مقیاس نانو به طور کاملاً یکنواخت با هم مخلوط می‌گردد. این موضوع باعث همگنی بسیار خوب در توزیع اجزاء سازنده در مقیاس اتمی برای تولید ژل تک فاز می‌شود. به دلیل درجه بالای همگنی پیش ماده، دمای لازم برای تشکیل مولایت در این روش بین ۱۱۰۰ تا ۱۲۵۰ می‌باشد [۸، ۹]. فرآیند سنتز مولایت با روش سل ژل علاوه بر نوع مواد اولیه به کار رفته، به عوامل مختلفی از جمله مقدار، هموزنیتته و pH مواد اولیه، نوع و مقدار کاتالیست به کار رفته، سرعت هیدرولیز و تراکم، مدت زمان پیرسازی و خشک شدن، برنامه عملیات حرارتی اعمال شده، دمای تشکیل مولایت و غیره بستگی دارد. بر این اساس و با توجه به مطالعات صورت گرفته، هدف از تحقیق حاضر مطالعه تاثیر نوع و مقدار کاتالیست‌های اسیدی و بازی و استفاده از سورفکتانت پلیمری بر مورفولوژی و نوع فازهای متبلور شده و درصد خلوص فاز مولایت می‌باشد.

### مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از (Merk) TEOS به عنوان منبع سیلیس، آلومینیوم نیترات نانوهیدراته (Merk) به عنوان منبع آلومینا، اتانول و آب مقطر به عنوان مواد اولیه و از اسید نیتریک (Merk) و آمونیوم هیدروکسید (Merk) به عنوان کاتالیست استفاده گردید. مواد اولیه و مقادیر مورد نیاز برای هر آزمایش در جدول ۱ نشان داده شده است [۱۰]. در این آزمایش سنتز نانوذرات مولایت به روش سل ژل طی ۴ آزمایش انجام پذیرفت. برای تهیه سل سیلیس، ابتدا آب مقطر و اتانول به مدت ۲۰ دقیقه به وسیله هم زن مغناطیسی مخلوط شدند. در آزمایش‌های اول و دوم مقادیر ۰/۱۵، ۱، ۳ و ۹ سی سی اسید و باز ۰/۱ و ۱ نرمال استفاده گردید و در پایان نیز TEOS به صورت قطره قطره به مخلوط اضافه گردیده و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸۰ دقیقه هم زده شد، اما در آزمایش‌های سری سوم و چهارم پس از اختلاط و هم خوردن آب و اتانول، پلی اتیلن گلیکول نیز اضافه گردید. سپس کاتالیست‌ها را وارد کرده و با ثابت نگه داشتن pH صفر و پنج برای نمونه‌های اسیدی و pH ده و سیزده برای نمونه‌های بازی در کل فرآیند و پس از آن افزودن TEOS به صورت قطره قطره در زمان و دمای مذکور آزمایش انجام پذیرفت. گفتنی است که در کل فرآیند هیدرولیز TEOS، هم زدن درون یک بشر شیشه‌ای با درب بسته و به دور از تماس مخلوط با هوا صورت گرفت. پس از افزودن محلول به سل اولیه، هم زدن تمامی سل تحت شرایط یکسان و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد صورت پذیرفت تا در نهایت پس از گذشت تقریباً ۴ ساعت، سل تبدیل به ژل گردید. بر روی ژل به دست آمده به مدت ۱۰ روز عملیات پیرسازی انجام گرفت. خشک کردن ژل‌ها به مدت ۲۲ ساعت انجام پذیرفت تا مایعات اضافی آن خارج شده و ژل خشک (xerogel) به دست آید. جهت تبلور فاز مولایت در نمونه‌های سری اول و دوم ژل خشک شده با نرخ دمایی  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ابتدا به دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد رسیده و در این دما به مدت ۳ ساعت می‌ماند. سپس با همان نرخ دمایی به دماهای ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰ و ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد رسیده و به مدت ۳ ساعت دیگر نیز در این دما مورد عملیات حرارتی قرار می‌گیرد. آزمون XRD جهت تعیین آنالیز فازی و نشان دادن آمورف بودن پودرها، توسط دستگاه پرتو



پراش ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ) (X-ray (PHILIPS PW1730) Tube:Cu LFF) و برای بررسی مورفولوژی مولایت پس از عملیات حرارتی از میکروسکوپ روبشی (Oxford) استفاده گردید.

### جدول ۱- مقادیر مواد اولیه مورد استفاده در هر آزمایش

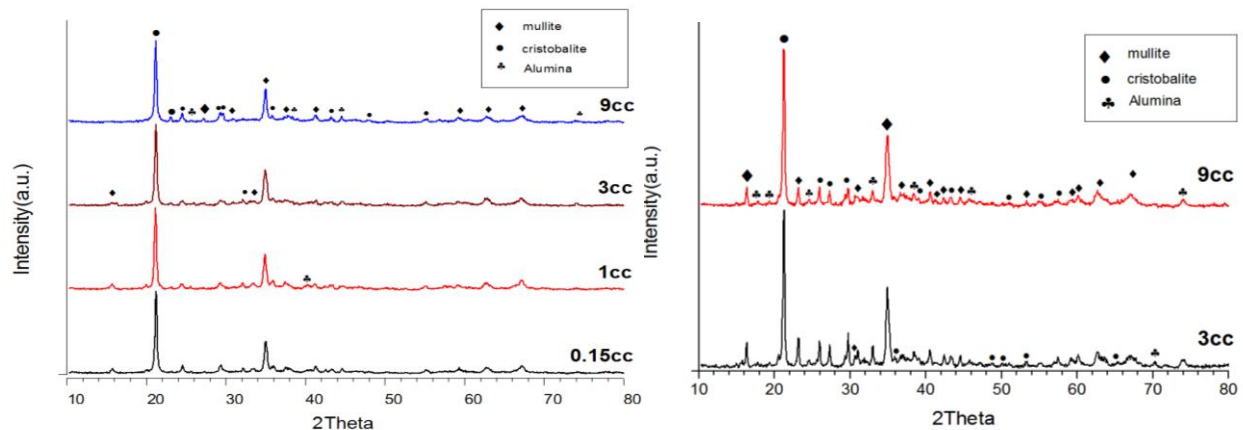
TEOS(milt)	ANN(g)	Water(milt)	Ethanol(milt)
۲	۱۰,۱۴	۱۳,۵۴	۱۹,۷۳

نمونه چهارم	نمونه سوم	نمونه دوم	نمونه اول	نوع کاتالیست
۹cc	۳ cc	۱cc	۰,۱۵ cc	اسید (مورد استفاده در آزمایش های سری ۱)
۹cc	۳cc	۱cc	۰,۱۵ cc	باز (مورد استفاده در آزمایش های سری ۲)

نمونه دوم	نمونه اول	نوع کاتالیست
pH=۵	pH=۰	اسید ( مورد استفاده در آزمایش های سری ۳)
pH=۱۳	pH=۱۰	باز ( مورد استفاده در آزمایش های سری ۴)

### نتایج و بحث

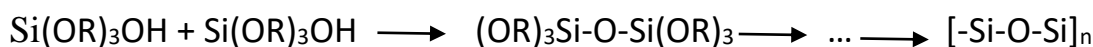
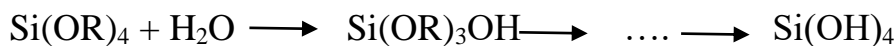
ابتدا تاثیر مقدار اسید و باز با نرمالیده های ۰,۱ و ۱ مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است که جهت تسریع در تشکیل مولایت و تماس نزدیک اجزای آلومینا و سیلیس، نمونه های پودری قبل از انجام عملیات حرارتی به صورت قرص درآمدند و سپس عملیات حرارتی بر روی آن ها صورت پذیرفت. اشکال ۱ الی ۴ الگوی پراش اشعه ایکس پودر مولایت حاصل از ژل دوفازی برای مقادیر مختلف اسید نیتریک و آمونیوم هیدروکسید ۰,۱ و ۱ نرمال را که در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است را نشان می دهند. با توجه به دو شکل (۱) و (۲) پیک قوی کریستوبالیت و مولایت را در کنار سایر پیک های ضعیف تر و جوانه های اولیه شاهد هستیم. همچنین پیک های مقادیر مختلف حاصل از پراش اشعه ایکس در یک نرمالیده اسیدی خاص غالباً بر یکدیگر منطبق بوده و تاثیر خاصی بر روند سنتز نداشت. به این معنا که تنها افزودن مقادیر اسید با نرمالیده ثابت در ابتدای واکنش کافی نبوده و می بایست این عمل تا انتهای فرآیند ژل شدن نیز ادامه پیدا می کرد تا اسید به عنوان کاتالیست به صورت کامل بتواند نقش خود را ایفا کند. اما با توجه به شکل های (۳) و (۴) در یک نرمالیده خاص مقادیر متفاوت باز، اثر متفاوتی بر تشکیل فازهای مختلف گذاشته است. به این ترتیب که در شکل ۳ و در نمونه های ۰,۱ نرمال بازی، با افزایش مقدار باز تمایل آلومینا و سیلیس جهت تشکیل فاز مولایت بیشتر شده است. نتایج



شکل ۲) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۱ نرمال اسید با مقادیر مختلف، عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد

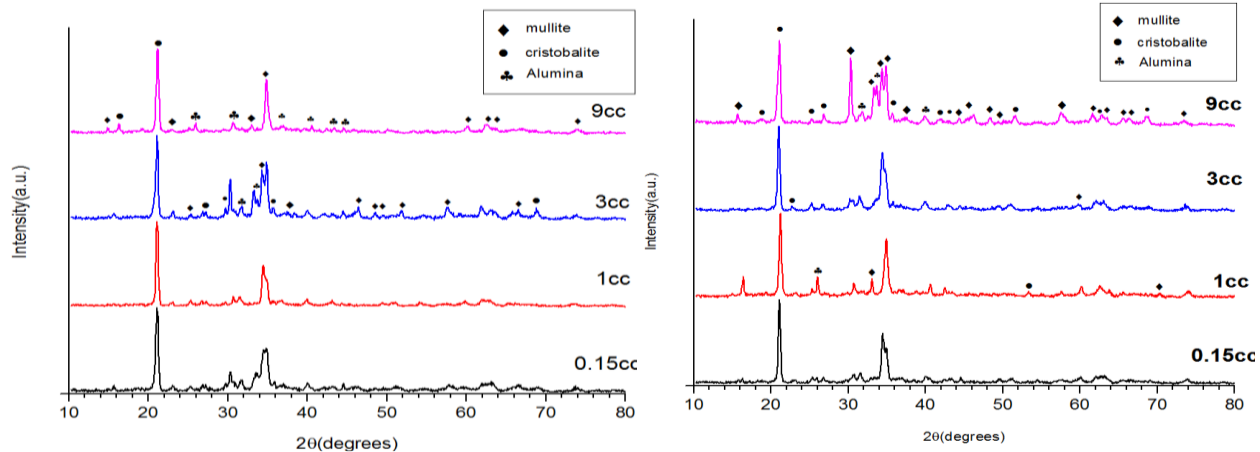
شکل ۱) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰,۱ نرمال اسید با مقادیر مختلف، عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد

به دست آمده از پیک های این الگو، دو احتمال را بیان می کند. یک احتمال اینکه پیک های چند فاز از جمله پیک های آلومینا و مولایت با یکدیگر در برخی زوایا اختلاف بسیار کمی دارند و لذا پیک های این دو روی هم افتاده و همپوشانی انجام می گیرد که به صورت دنداندار مشاهده می شود. احتمال دیگر اینکه در این زاویه خاص احتمال وجود مولایت با ساختار شبکه نیمه پایدار تتراگونال می باشد. در ادامه پنداشته شد که عدم تشکیل مناسب نانوذرات مولایت به دلیل عدم تنظیم pH سیستم است. برای دستیابی به نانوذرات مولایت با خلوص بالاتر می بایست pH در ترکیب ثابت بماند که به این منظور سیستمی با pH اسیدی صفر و پنج و pH قلیایی ده و سیزده تهیه گردید که pH در کل فرآیند از لحظه هیدرولیز تا اتمام لحظه تراکم ثابت ماند [۱۱]. جهت افزایش همگنی سیستم و پایین آمدن دمای مولایتی شدن به مقدار برابر با تترااتیل اورتوسیلیکات، به مجموعه پلی اتیل گلیکول اضافه گردید. نمونه های سنتز شده در pH ثابت صفر، پنج، ده و سیزده در دماهای ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰ و ۱۳۵۰ عملیات حرارتی گردیدند. نتایج تحقیقاتی که پیش از این صورت پذیرفته است نشان می دهد در صورتی که محلول سیلیکا در شرایط بازی تهیه گردد، واکنش هسته دوست اتم سیلیسیم با رادیکال OH انتظار می رود. این واکنش مستعد است تا به جای  $\text{Si}(\text{OR})_4$  توسط  $\text{Si}(\text{OR})_3\text{OH}$  مورد حمله قرار گیرد [۱۲]. (R نماینده گروه قلیایی است). بنابراین براساس واکنش های هیدراتاسیون و پلیمریزاسیون زیر، واکنش دوم بر کل واکنش پلیمریزاسیون اول مقدم است و محصول یک ساختار شبکه ای سه بعدی است.



اما در صورتیکه محلول اسیدی باشد، انتظار می رود یک واکنش هسته دوست براساس پروتون اتفاق بیفتد. از آنجا که  $\text{Si}(\text{OR})_4$  نسبت به  $\text{Si}(\text{OR})_3\text{OH}$  دانسیته الکترونی بیشتری در اطراف اتم سیلیسیم دارد،  $\text{Si}(\text{OR})_4$  آمادگی بیشتری برای مورد حمله واقع شدن به وسیله OH را داراست. بنابراین واکنش اول بر واکنش دوم مقدم

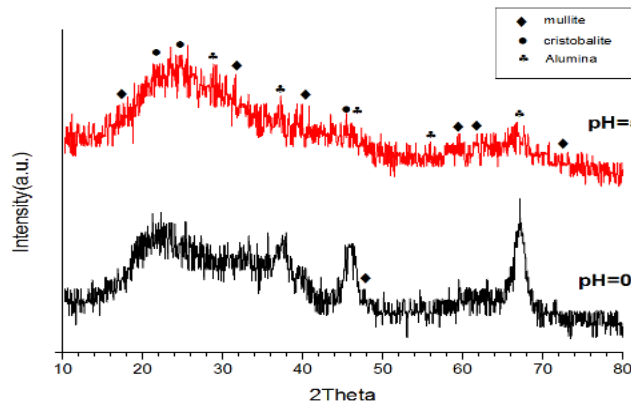




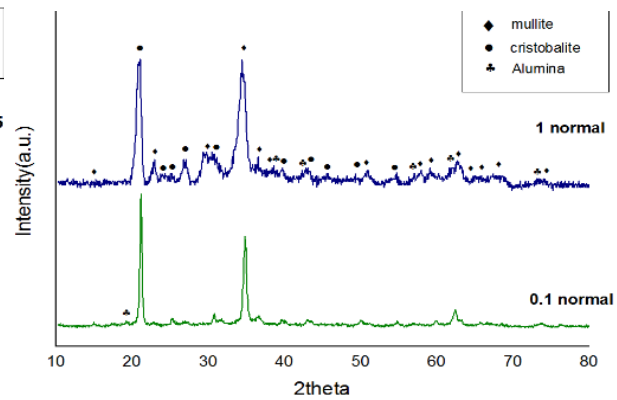
شکل ۴) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۱ نرمال باز با مقادیر مختلف، عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی

شکل ۳) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰٫۱ نرمال باز با مقادیر مختلف، عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد

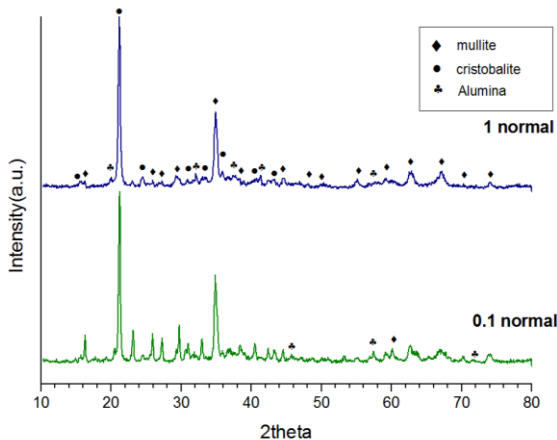
بوده و یک واکنش هیدرولیتیک انجام می‌شود [۱۵-۱۳]. اشکال ۵ الی ۱۶ مربوط به الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های اسیدی و بازی در دمای ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰ و ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد می‌باشد. در شکل ۵ نمونه‌های حاوی کاتالیست اسیدی با نرمالیت‌های ۰/۱ و ۱ پس از انجام عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد، جوانه‌های مولایت شکل گرفته و بایستی زمان و دما در اختیار سیستم قرار گیرد تا پیک‌های ضعیف مولایت شروع به رشد کنند. از طرفی با توجه به اشکال ۶ و ۷ همانطور که انتظار می‌رفت با نمونه‌های آمورف مواجه شدیم به گونه‌ای که تنها چند پیک آمورف آلومینا و سیلیس و پیک‌های ضعیف مولایت را نشان می‌دهند. در واقع سیلیکا به دلیل ساختار آمورف خود از کریستاله شدن اکسید آلومینیوم جلوگیری می‌کند که در اینصورت اکسید آلومینیوم با پیک پهن در الگوی پراش ظاهر می‌شود. در محدوده دمایی مذکور نمونه‌ها با pH ثابت عملکرد ضعیف تری در مقایسه با نمونه‌های با نرمالیت‌ها ثابت داشتند. عدم تشکیل مولایت در نمونه‌های با pH ثابت در این دما را می‌توان ناشی از عدم فرصت کافی یا دمای کم برای نفوذ دانست. با افزایش دمای عملیات حرارتی ملاحظه می‌گردد که عملکرد نمونه‌های با pH ثابت بهتر از نمونه‌های با نرمالیت‌ها ۰٫۱ و ۱ می‌باشد و فرآیند جوانه زنی و رشد در این دما برای ذرات مولایت تسهیل گشته است. با توجه به شکل ۸، با افزایش دمای عملیات حرارتی پیک‌های کوچک و ناپایدار مولایت که در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد مشاهده گردید، در حال از بین رفتن هستند. در واقع با افزایش دما از رشد جوانه‌های اولیه مولایت جلوگیری شده است و به جای مولایت فازهای آلومینا و سیلیس شکل گرفته و باعث شده است که جدایش مختصری در سیستم رخ دهد. اما با توجه به اشکال ۹ و ۱۰ درمیابیم که در نمونه‌های اسیدی و بازی با pH ثابت پیک‌های مولایت توسط نفوذ آلومینا و سیلیس در یکدیگر در حال شکل‌گیری هستند که نمونه بارز آن تشکیل پیک قوی مولایت در زوایای نزدیک ۵۰ و ۷۰ درجه است. با تغییر pH اسید یا باز، قدرت یونی محیط واکنش و در نتیجه سرعت هیدرولیز و تراکم تغییر پیدا کرده و پایداری سل نیز دگرگون می‌شود. به طور مثال با توجه به تحقیقات صورت گرفته در حدود pH=۲ پایداری سل



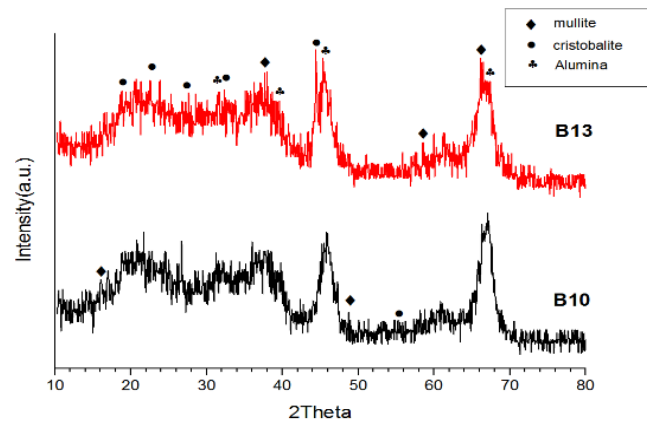
شکل ۶) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه PH برابر صفر و پنج عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد



شکل ۵) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰,۱ و ۱ نرمال اسید عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد

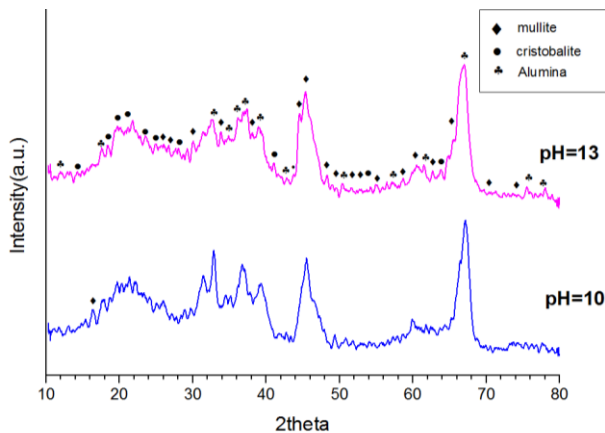


شکل ۸) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰,۱ و ۱ نرمال عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد

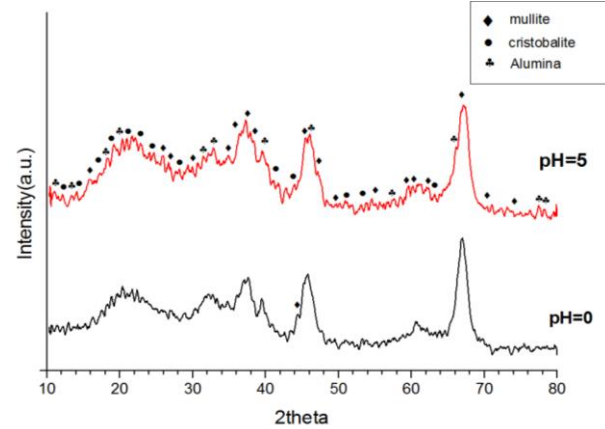


شکل ۷) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه PH برابر ده و سیزده عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد

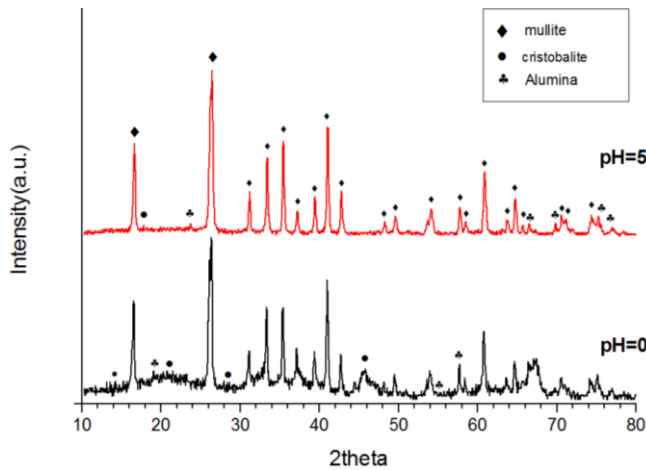
یک بیشینه داشته و با افزایش pH کاهش پیدا کرده و در pH حدود ۵-۶ به کمترین مقدار خود می‌رسد اما پایداری سل سیلیس در pH بالاتر از ۷ دوباره افزایش پیدا می‌کند که این شرایط برای نمونه های ۰,۱ و ۱ نرمال همواره در حال تغییر و تحول است و هرچه واکنش پیش می‌رود نقش کمتری را در فرآیند ایفا می‌کند [۲]. با توجه به اشکال ۱۱، ۱۲ و ۱۳ که مربوط به الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ها در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد است، این مسئله به وضوح روشن می‌گردد که در نمونه های با نرمالیه ۰,۱ و ۱ نرمال که ابتدا در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد بهتر به نظر می‌رسیدند با افزایش دمای عملیات حرارتی کاتالیست عملیاتی در پیشبرد واکنش نداشته و همچنان فازهای سیلیس و آلومینا و تعدادی پیک ضعیف مولایت در نمونه مشاهده می‌گردد. آلومینا انرژی آزاد تشکیل زیادی داشته و بنابراین انرژی زیادی برای شکست اتصالات آن لازم است. مایعات آلومینوسیلیکاتی همگن اتصالات کووالانت قوی دارند و ورود مولکول های آلومینا به داخل ساختمان این مایعات باعث افزایش انرژی آزاد منفی (انرژی تشکیل) می‌گردد. بنابراین وقتی آلومینا و مایع سیلیکاتی به عنوان ماده اولیه مورد استفاده قرار می‌گیرند با افزایش دما واکنش نفوذ به داخل لایه تعادلی آلومینوسیلیکات در سطح مشترک



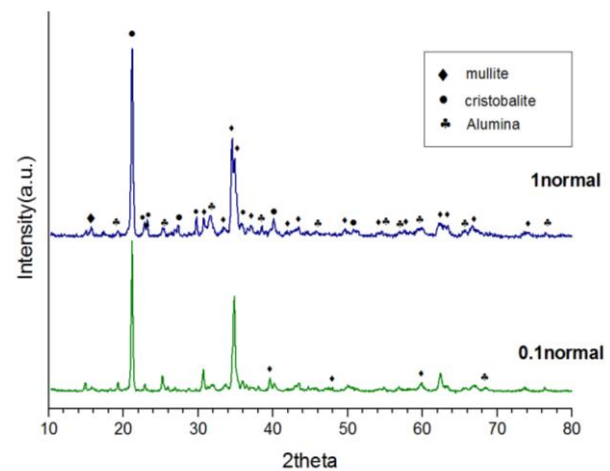
شکل ۱۰) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه PH برابر ده و سیزده عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد



شکل ۹) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه PH برابر صفر و پنج عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد



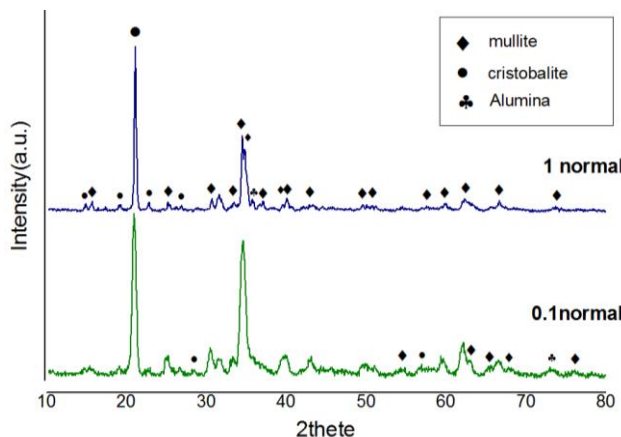
شکل ۱۲) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه PH برابر صفر و پنج عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد



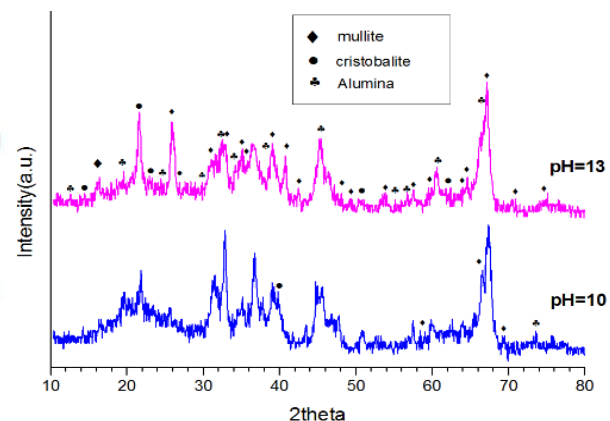
شکل ۱۱) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰,۱ و ۱ نرمال عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد

پیش می‌رود تا اینکه انرژی‌های اتصال سیستم به تعادل برسند. در این مقطع مایع آلومینوسیلیکاتی به علت استحکام بالای آلومینا از مولکول‌های آن اشباع نخواهد شد و واکنش صورت گرفته وابسته به نفوذ برد بلند خواهد بود [۱۶]. با توجه به اشکال ۱۲ و ۱۳ پیک‌های بلورینه مولایت را در کنار چندین پیک از فازهای کریستوبالیت و آلومینا مشاهده می‌کنیم. با مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های با pH ثابت اسیدی و بازی در دماهای ۱۱۰۰ و ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد، عملکرد نمونه‌های اسیدی بهتر از نمونه‌های بازی بوده و پیک‌های قوی‌تر مولایت و نیز عدم وجود پیک قوی کریستوبالیت در زاویه حدود ۲۰ درجه را در نمونه‌های اسیدی شاهد هستیم. با کاهش pH اسید و افزایش اسیدیته سیستم، سرعت واکنش هیدرولیز و تراکم افزایش یافته و در نتیجه در ابتدای واکنش، هسته‌زایی با سرعت بالایی شروع به پیشرفت می‌کند که محصول آن به وجود آمدن هسته‌های

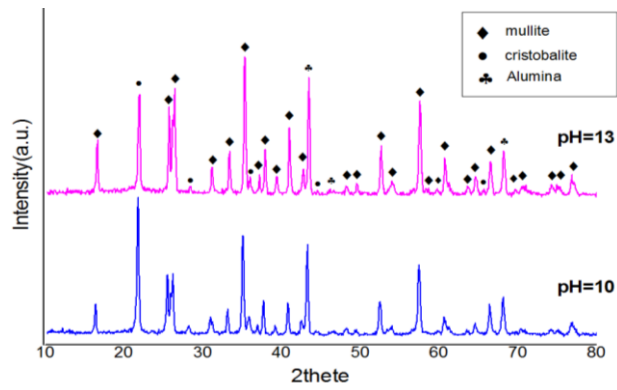
بسیار ریز و تقریباً پایدار اولیه است. مسئله ای که در مورد نمونه های با نرمالیتته ۰,۱ و ۱ دیده نشد [۱۷] در واقع در این نمونه ها در ابتدا هسته های اولیه به خوبی تشکیل گردید اما به دلیل عدم تنظیم pH، جوانه های مذکور از بین رفتند و سیلیس و آلومینا به صورت مجزا در سیستم باقی ماندند. اشکال ۱۴، ۱۵ و ۱۶ الگوی پراش اشعه ایکس پودر مولایت حاصل از ژل دوفازی را در دمای ۱۳۵۰ نشان می‌دهد که مشکل جدایش فازی و عدم تشکیل پیک های مولایت قوی در نمونه های با نرمالیتته ۰,۱ و ۱ همچنان به چشم می‌خورد و تشکیل پیک های ضعیف مولایت نیز حاکی از نفوذ آلومینا و سیلیس به دلیل دمای بالای عملیات حرارتی می‌باشد، که در واقع در این مرحله از نمونه مذکور نقش نفوذ بسیار پررنگ تر از کاتالیست می‌باشد. اما در اشکال ۱۵ و ۱۶ پیک های قوی مولایت به وضوح رویت می‌گردد هرچند در شکل ۱۶ در نمونه های بازی همچنان پیک قوی کریستوبالیت و آلومینا به چشم می‌خورد که ناشی از جدایش مختصر در این سری از نمونه ها می‌باشد چون هر دو فاز سیلیس و آلومینا در ترکیب حضور دارند. می‌توان گفت هنگام حرارت دادن در دماهای بالا، سیلیس و آلومینا به خوبی در هم نفوذ نکرده اند و مولکول های اضافی آلومینا و سیلیس که در دماهای پایین تر به صورت جوانه در آمدند، در این دما به صورت بلوری رشد می‌کنند. در شکل ۱۵ و در نمونه های اسیدی اثری از فازهای سیلیس و آلومینا در الگوی پراش اشعه ایکس به چشم نمی‌خورد و یک الگوی کاملاً یکنواخت و منظم همراه با پیک های قوی از مولایت را در اختیار داریم که این موضوع ناشی از نفوذ بین ذره ای فازها در جهت تشکیل مولایت نهایی صورت گرفته است. در این دما خیلی فرق خاصی بین پیک های با pH صفر و پنج دیده نشد هرچند با کمی اغماض می‌توان این نکته را بیان نمود که در نمونه های با pH صفر پیک های تیزتر و قوی تری نسبت به pH پنج داریم. در واقع تغییرات مشاهده شده در



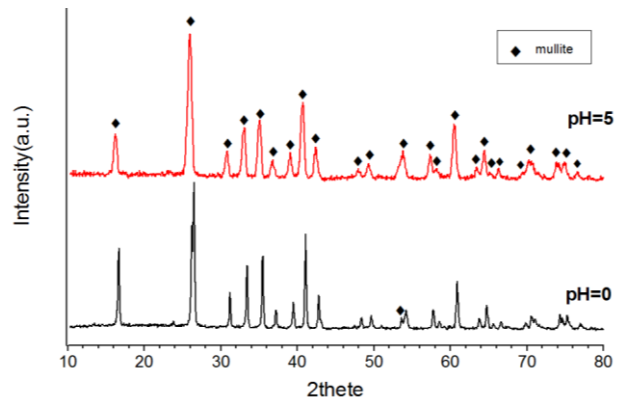
شکل ۱۴) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰,۱ و ۱ نرمال  
 عملیات حرارتی شده در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد



شکل ۱۳) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه PH برابر ده و سیزده،  
 عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد



شکل ۱۶) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه PH برابر ده و سیزده، عملیات حرارتی شده در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد



شکل ۱۵) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه PH برابر صفر و پنج عملیات حرارتی شده در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد

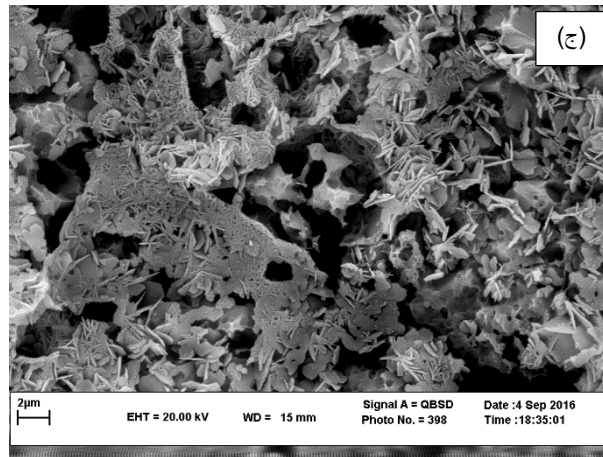
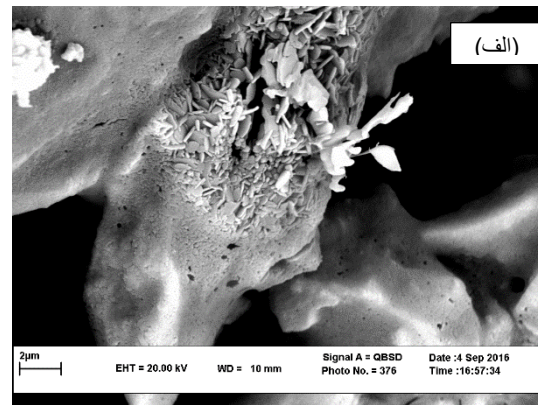
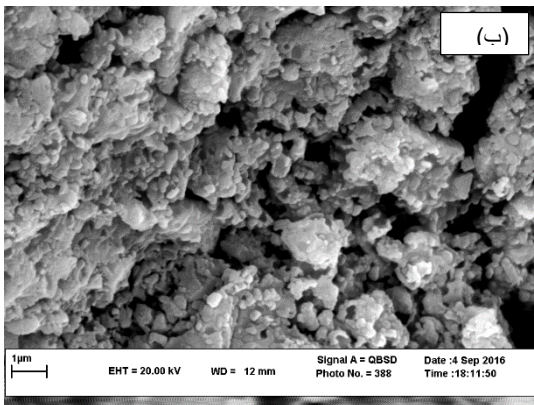
ارتباط با تشکیل مولایت با تغییر pH را می‌توان به رفتارهای هیدرولیز و ژل شدن متفاوت آنها نسبت داد نکته‌ی قابل تامل در مورد نمونه‌های اسیدی و بازی با pH ثابت بر اساس الگوی پراش اشعه ایکس مطالعه شده در دماهای متفاوت این است که با افزایش دمای عملیات حرارتی از ۹۰۰ تا ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد نمونه‌ها از حالت آمورف به حالت کریستالی تبدیل شدند که این اتفاق برای نمونه‌های اسیدی در دماهای پایین‌تری رخ داد. همچنین هرچه دمای عملیات حرارتی افزایش یافت، پهنای پیک‌ها علی‌الخصوص پیک‌های نمونه بازی تغییر محسوسی پیدا کرده و پهنای پیک‌ها کاهش یافته و شدت پیک‌های مولایت با افزایش دمای رشد و افزایش فاز بلورین افزایش یافته و واکنش کامل می‌گردد. تصویر شماره (۱۷) بخشی از نتایج و مطالعات آنالیز SEM ذرات سنتز شده را که در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده‌اند را نشان می‌دهد. شکل (الف) نمونه سنتز شده در شرایط pH=1 ثابت، (ب) pH=13 ثابت و (ج) مربوط به نمونه سنتز شده در غلظت ۰٫۱ نرمال می‌باشد. همانگونه که این تصاویر نشان می‌دهد نمونه‌های تهیه شده در pH اسیدی مورفولوژی صفحه‌ای دارند در حالیکه سنتز در محیط بازی منجر به تشکیل ذراتی با مورفولوژی کروی می‌گردد. علاوه بر این مقایسه قسمتهای (الف) و (ج) نشان می‌دهد در حالیکه فقط بخشی از ذرات سنتز شده در pH اسیدی مورفولوژی صفحه‌ای را دارا هستند تقریباً ذرات با این نوع مورفولوژی به راحتی در نمونه‌ای که دارای pH ثابت نبود یافت می‌شوند.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات مولایت با استفاده از منابع آلومینا و سیلیس به روش سل ژل سنتز گردید. نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نشان داد که مقدار اسید در نرمالیتته ۰/۱ و ۱ تأثیری بر روی الگوی به دست آمده از پراش اشعه ایکس ندارد. در مورد نمونه‌های بازی تفاوت‌هایی دیده می‌شود اما نتیجه نهایی مطلوب نبود. این امر ناشی از عدم تنظیم pH در سیستم بود که هرچه دما افزایش پیدا می‌کرد در این نمونه‌ها اثر کاتالیزت کم‌رنگ‌تر می‌شود و صرفاً نفوذ نقش اصلی را ایفا می‌کرد. با ثابت نگه داشتن pH در مقادیر صفر و پنج و ده و سیزده اوضاع تغییر پیدا کرد و با افزایش دمای عملیات حرارتی نمونه‌ها از حالت آمورف به کریستاله تبدیل شده و جوانه‌هایی



که در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ تشکیل شده بود رشد کرده و در دمای ۱۲۵۰ و ۱۳۵۰ الگوی تقریباً خالصی از مولایت در اختیار داریم. از بین نمونه های اسیدی و بازی با pH ثابت نیز نمونه های اسیدی عملکرد بهتری را از خود نشان دادند.



شکل ۱۷: (الف) نمونه سنتز شده در شرایط  $pH=1$  ثابت، (ب)  $pH=13$  ثابت و (ج) مربوط به نمونه سنتز شده در  $pH=0.1N$  در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد



## مراجع

- [۱] H. Schneider, K. Okada, Mullite and mullite ceramics, John Wiley & Sons, (1994).
- [۲] ت. عبادزاده، مولایت و سرامیک های مولایتی، (۱۳۸۷).
- [۳] P. Dokko, J.A. Pask, K. Mazdiyasi, High-Temperature Mechanical Properties of Mullite Under Compression, Journal of the American Ceramic Society, 60 (1977) 150-155.
- [۴] C.B. Carter, M.G. Norton, Ceramic materials: science and engineering, Springer Science & Business Media, 2007.
- [۵] I.A. Aksay, D.M. Dabbs, M. Sarikaya, Mullite for structural, electronic, and optical applications, Journal of the American Ceramic Society, 74 (1991) 2343-2358.
- [۶] J. Anggono, Mullite ceramics: its properties structure and synthesis, Jurnal Teknik Mesin, 7 (2005) pp. 1-10.
- [۷] M. Schmücker, Synthetic Mullite Precursors: Preparation, Structure, and Transformation Behaviour, in, 2003.
- [۸] I. Low, R. McPherson, The origins of mullite formation, Journal of materials science, 24 (1989) 926-936.
- [۹] D.W. Hoffman, R. ROY, S. KOMARNENI, Diphasic Xerogels, A New Class of Materials: Phases in the System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Journal of the American Ceramic Society, 67 (1984) 468-471.
- [۱۰] T.C. de Oliveira, C.A. Ribeiro, D.D. Brunelli, L.A. Rodrigues, G.P. Thim, The kinetic of mullite crystallization: Effect of water content, Journal of Non-Crystalline Solids, 356 (2010) 2980-2985.
- [۱۱] ح. یعقوبی، بررسی تاثیر pH و مقدار آمونیاک بر سنتز ذرات کروی سیلیس به روش سل-ژل، مجله ی مواد نوین، جلد ۱ / (۱۳۹۰).
- [۱۲] J. Cihlář, Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS), Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 70 (1993) 239-251.
- [۱۳] ا.ح. مقدم، سنتز، بررسی خواص و کاربرد رزین تترا الکیل ارتو سیلیکات (TEOS 40) در پوششهای ضد خوردگی نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۴ / (۱۳۹۳) ۶۵-۵۷.
- [۱۴] J. Cihlář, Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 3. Hydrolysis and polycondensation of ETS40 (ethyl silicate 40) in the presence of water colloidal silica sols, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 70 (1993) 269-276.
- [۱۵] ت.عبادزاده، مولایت و سرامیک های مولایتی، کاوش پرداز، چاپ اول (۱۳۸۷) ۷۵.
- [۱۶] ت.عبادزاده، مولایت و سرامیک های مولایتی، کاوش پرداز، چاپ اول (۱۳۸۷) ۱۱.
- [۱۷] ا.الصاق، بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات سیلیس سنتز شده با اسیدهای مختلف و بهینه سازی شرایط سنتز در محیط با pH کمتر از ۲، مجله نانو مواد، (۱۳۹۰).

5<sup>th</sup>

iMAT 2016



پنجمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسیین متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته‌گری  
INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS ENGINEERING AND METALLURGY  
8, 9 Nov. 2016 Shiraz University

۱۸ و ۱۹ آبان ماه ۱۳۹۵ - دانشگاه شیراز



## Impact of type, amount and the optimal ratio of raw materials on the properties of mullite nanoparticles

Sayed Morteza Hosseini\*, Sahar Mollazadeh Beidokhti, Ali Reza Kiani-Rashid.

*Department of Metallurgy and Materials Science, ferdowsi*

*University of mashhad, mashhad, Iran.*

*Mollazadeh.b@um.ac.ir*

### Abstract

The aim of the current research is to study the effect of acid and base normality and the optimal ratio of water to TEOS on the microstructural properties of mullite particles ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) prepared by sol-gel method. Nona-hydrated aluminum nitrate (ANN), Tetraethyl orthosilicate (TEOS), ethanol and water were used as starting materials. After precies preparation method, obtained gels were dried in an inert atmosphere and heated with specific heat treatment. XRD analysis showed that in all samples which contained acid or base as the catalyst, mullite is crystallized. The results showed that single phase mullite crystallized only in the presence of optimal amount of acidic or basic catalyst. Use of acidic catalysts can lead to the crystallization of nanoparticles mullite after heat treatment while basic catalysts only can reduce the size of synthesized particles. The results of SEM analysis showed that samples taken at acidic pH morphology are plate like, while basic samples are spherical morphology. Increasing concentrations and change type of catalyst, had no effect on particles morphology but changed their size.

Keywords: Sol-gel, Mullite, Catalyst