

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه شاهرود

دانشکده: فیزیک

گرایش: حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی تاثیر سایز در کاربردهای صنعتی نانوذرات

صادق سلطانی

استاد راهنما:

دکتر حمید هراتی زاده

شهریور ۱۳۹۴

تقدیم بہ پدر و مادر

کہ از نگاهشان صلابت

از رفتارشان محبت

و از صبرشان ایستادگی آموختم

تقدیر و تشکر

سپاس مخصوص خداوند مهربان که به انسان توانایی و دانایی بخشید تا به بندگانش شفقت ورزد، مهربانی کند و در حل مشکلاتشان یاریشان نماید. سپاسگذار کسانی هستم که سرآغاز تولد من هستند؛ از یکی زاده می شوم و از دیگری جاودانه. استادی که سیدی را بر تخته سیاه زندگیم نگاشت و پدر و مادری که تار مویی از ایشان پای من سیاه نماند.

باتقدیر و تشکر شایسته از استاد فریخته جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده که، همواره دلسوزانه، و با ارائه نظرات سازنده و رهنمودهای بی دریغشان در پیشبرد این پایان نامه مرا یاری نمودند.

همچنین از جناب آقای دکتر مجتبی قطعی از دانشکده مکانیک، دکتر حجت ا... بداتی از دانشکده کشاورزی، آقایان و خانم ها شبنم امیری، حسین ابراهیمی، زهرا اصغری، زهرا سلطانی، فاطمه باقری، جواد محمدیان و شاق قزولو که در انجام این پایان نامه مرا یاری نمودند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

تعهد نامه

اینجانب صادق سلطانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه: بررسی تاثیر سائز در کاربردهای صنعتی نانوذرات تحت راهنمایی آقای دکتر حمید هراتی زاده متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

امضای دانشجو

تاریخ

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

نظر به اهمیت کاربرد فناوری نانو در صنایع مختلف، این پایان‌نامه در دو بخش اصلی به انجام رسیده است. یکی در حوزه کاربردهای کشاورزی و دیگری در حوزه نانوکامپوزیت‌ها. در بخش اول که با همکاری دانشکده کشاورزی دانشگاه شاهرود انجام شد، کود نیترات کلسیم مورد آسیاکاری مکانیکی قرار گرفت که فرآیند آن به طور کامل در متن پایان‌نامه توضیح داده شده است. سپس تاثیر آماده‌سازی اولیه کود نیترات کلسیم بر جذب کلسیم روی دو محصول گوجه فرنگی و هلو بررسی شد. نتایج حاصل از این کار بسیار امیدوار کننده بود و عملکرد بسیار مثبتی را در جذب کلسیم در میوه‌های هلو و گوجه فرنگی و زمان ماندگاری آن‌ها نشان داد.

در بخش دوم پایان‌نامه سعی بر آن بوده است تا با سنتز نانوکامپوزیت‌های Al-SiC و Al-Al₂O₃، کامپوزیتی تهیه شود که دارای استحکام مکانیکی بالایی بوده و از لحاظ سبکی به آلومینیوم نزدیک باشد. بدین منظور توسط یک دستگاه آسیای سیاره‌ای پرانرژی، پودرهای صنعتی Al₂O₃ و SiC در مدت زمان‌های مختلف آسیاکاری شدند تا توزیع‌های متفاوتی از اندازه نانوذرات بدست آید. سپس نمونه‌های آسیاکاری شده با درصد حجمی یکسان به ماتریس آلومینیوم اضافه شدند و در مدت زمان‌های برابر تحت آسیاکاری مکانیکی قرار گرفتند. در نهایت با استفاده از آنالیز سختی‌سنجی ویکرز، تاثیر زمان آسیاکاری فاز تقویت‌کننده بر سختی نانوکامپوزیت پایه آلومینیوم بررسی شد. این بررسی‌ها نشان دادند که آسیاکاری فاز تقویت‌کننده بخصوص در ساعات اولیه، تاثیر محسوسی در سختی نانوکامپوزیت‌های پایه آلومینیوم می‌گذارد.

کلمات کلیدی: نانوذرات، سایز، صنعت، آسیاکاری مکانیکی، نیترات کلسیم، نانوکامپوزیت،

آلومینیوم، آلومینا، سیلیکون کارباید

مقالات مستخرج از این پایان نامه

- (۱) صادق سلطانی، حمید هراتی زاده، (۱۳۹۳)، " بررسی تاثیر زمان آسیاکاری بر روی سایز نانوذرات Al_2O_3 و SiC " کنفرانس ملی ماده چگال، ۸ و ۹ بهمن ماه، (دانشگاه صنعتی اصفهان).
- (۲) صادق سلطانی، حسین ابراهیمی، حمید هراتی زاده، حجت الله بدافی، بهرام عابدی، (۱۳۹۳)، " بررسی تاثیر کاهش اندازه ذرات نیترات کلسیم در بهبود جذب کلسیم توسط گوجه فرنگی " کنفرانس ملی ماده چگال، ۸ و ۹ بهمن ماه، (دانشگاه صنعتی اصفهان).

فهرست مطالب

فصل اول: معرفی نانوذرات و روش های سنتز آن ها

۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ نانومواد و انواع آن	۲
۳-۱ نانوذرات	۴
۴-۱ اثر اندازه بر خواص نانوذرات	۶
۵-۱ روش های سنتز نانوذرات	۱۰
۱-۵-۱ روش رسوب فیزیکی بخار (PVD)	۱۴
۲-۵-۱ روش رسوب شیمیایی بخار (CVD)	۱۵
۳-۵-۱ روش هیدروترمال	۱۷
۴-۵-۱ روش سل ژل	۲۱
۶-۱ مروری بر مقالات	۲۵

فصل دوم: کاربردهای تحقیقاتی و صنعتی نانوذرات

۱-۲ مقدمه	۳۶
۲-۲ سطوح آنتی باکتریال	۳۷
۳-۲ سطوح خودتمیزشونده	۳۹
۴-۲ سطوح پاک کننده هوا	۴۲
۵-۲ سلول های خورشیدی	۴۵

۴۷ ۶-۲ روانکارها
۴۹ ۷-۲ نانوسیال‌ها و سیستم‌های انتقال حرارت
۵۰ ۸-۲ نانوذرات در رنگ
۵۱ ۹-۲ کاربرد نانوذرات در لاستیک خودرو
۵۳ ۱۰-۲ صنایع غذایی و بسته‌بندی
۵۵ ۱۱-۲ کاربردهای دارویی و پزشکی
۵۷ ۱۲-۲ کرم‌های ضد آفتاب و لوازم آرایشی بهداشتی
۵۸ ۱۳-۲ کاربرد در صنایع هوافضا
۶۰ ۱۴-۲ کاربرد در سیمان و بتن‌های هوشمند

فصل سوم: آسیاکاری، آلیاژسازی مکانیکی و فرآیندهای مکانوشیمیایی

۶۴ ۱-۳ مقدمه
۶۵ ۲-۳ مواد اولیه
۶۶ ۳-۳ انواع آسیا
۶۶ ۱-۳-۳ آسیای لرزشی SPEX
۶۷ ۲-۳-۳ آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای پرانرژی
۶۸ ۳-۳-۳ آسیاهای اصطکاکی
۷۰ ۴-۳-۳ آسیاهای تجاری
۷۰ ۴-۳ متغیرهای فرآیند
۷۵ ۵-۳ آلیاژسازی مکانیکی
۷۷ ۶-۳ فرآیندهای مکانوشیمیایی

۳-۶-۱ تشکیل فاز ۸۲

فصل چهارم: نتایج تجربی حاصل از کاربرد ذرات نیترات کلیم ستر شده، در جذب کلیم

۴-۱ مقدمه ۸۴

۴-۲ آسیاکاری مکانیکی نیترات کلسیم ۸۷

۴-۳ جذب کلسیم در گوجه فرنگی ۹۰

۴-۴ جذب کلسیم در هلو ۹۳

۴-۵ بحث و نتیجه گیری ۹۶

فصل پنجم: نتایج تجربی ستر نانوذرات Al_2O_3 و SiC و نانوکامپوزیت های پایه آلومینیوم

۵-۱ مقدمه ۱۰۲

۵-۲ سنتز نانوذرات آلومینا ۱۰۳

۵-۳ سنتز نانوذرات سیلیکون کارباید ۱۰۷

۵-۴ آلیاژسازی مکانیکی ۱۱۲

۵-۵ پرس سرد ۱۱۳

۵-۶ سختی سنجی قرص های کامپوزیتی ۱۱۳

۵-۷ بحث و نتیجه گیری ۱۱۶

منابع ۱۱۹

پیوست ۱۲۵

فهرست شکل‌ها:

- شکل (۱-۱) عکسی از جام مشهور لایکورگس که بنا بر نور تابیده شده به آن رنگ‌های متفاوتی تولید می‌کند. الف) نور از خارج تابیده شده (ب) نور از داخل تابیده شده ۵
- شکل (۲-۱) الف) CdSe بلورین به شکل بالک (ب) نانوذرات CdSe با قطر ۲ نانومتر (پودر زرد) تا ۵ نانومتر (پودر قرمز) ج) نانوذرات کلوئیدی CdSe معلق با قطرهای مختلف از ۲ نانومتر (سمت چپ) تا ۵ نانومتر (سمت راست) تحت نور محیط (د) همان نانوذرات معلق مورد ج اما تحریک شده با نور فرابنفش ۷
- شکل (۳-۱) وابستگی نسبت سطح به حجم نانوذرات کروی طلا به اندازه آن‌ها. برای وضوح بیشتر نسبت سطح به حجم برای قطر بزرگتر از ۵۰ nm نشان داده نشده است. این مقدار برای نانوذرات با قطر ۱۰۰ nm، ۲ درصد و برای نانوذرات با قطر ۲۰۰ nm، ۰/۸ درصد است. محاسبات بر اساس این فرض هستند که نانوذرات صرف نظر از اندازه آن‌ها کروی باشد ۹
- شکل (۴-۱) رابطه نقطه ذوب نانوذرات طلا با اندازه آن‌ها ۱۰
- شکل (۵-۱) روش‌های سنتز نانوذرات ۱۱
- شکل (۶-۱) طرح شماتیک از مراحل سنتز رسوب شیمیایی بخار ۱۶
- شکل (۷-۱) نمودار فازی آب که محدوده مهم برای فرآیند هیدروترمال (یعنی بین P_t و P_b تا ϑ_t و ϑ_b را که به ترتیب نشان‌دهنده نقطه سه گانه و نقطه جوش هستند) می‌باشند، نشان داده شده است. P_c و ϑ_c فشار و دمای نقطه بحرانی ($374^\circ C$ و 221 at) هستند. سنتز هیدروترمال فشار بالا (HPHS) در تمام محدوده دماهایی که بالای خط P_c وجود دارد، اتفاق می‌افتد ۱۹
- شکل (۸-۱) مراحل مختلف فرآیند سل ژل برای کنترل مورفولوژی محصولات نهایی ۲۲
- شکل (۹-۱) تغییر اندازه بلورک و کرنش شبکه به عنوان تابعی از زمان آسیاکاری ۲۵
- شکل (۱۰-۱) الف) تغییر در قله (۱۱۱) SiC و ب) تغییر در درصد تبلور، با افزایش زمان

- آسیاکاری ۲۶
- شکل (۱-۱۱) تغییر متوسط اندازه ذرات SiC به عنوان تابعی از زمان ۲۸
- شکل (۱-۱۲) تصویر XRD نمونه‌های نانوکامپوزیتی آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف ۲۸
- شکل (۱-۱۳) تغییر اندازه متوسط پودر کامپوزیتی با تغییر زمان آسیاکاری و تغییر درصد نانوذرات SiC ۲۹
- شکل (۱-۱۴) تصاویر XRD نمونه‌های کامپوزیتی پایه آلومینوم با درصدهای مختلف فاز تقویت کننده SiC، (ب) اندازه بلورک‌های نمونه‌های الف ۲۹
- شکل (۱-۱۵) تغییر میکروسختی نانوکامپوزیت‌های Al/SiC با تغییر درصد وزنی SiC و زمان آسیاکاری ۳۰
- شکل (۱-۱۶) رابطه الف) میکروسختی و ب) استحکام کششی نانوکامپوزیت Al/Al₂O₃ با درصد نانوذرات آلومینا ۳۱
- شکل (۱-۱۷) تصویر SEM ذرات Al₂O₃ درون کامپوزیت Al/Al₂O₃ پس از پرس داغ، با اندازه‌های الف) ۴nm، ب) ۸۰nm، ج) ۴۰۰nm ۳۲
- شکل (۱-۱۸) میکروسختی نمونه‌های آسیا شده بر حسب مقادیر و اندازه ذرات Al₂O₃؛ نقاط منفرد در بالای سمت راست شکل نشان‌دهنده سختی نمونه‌های با ۱۰ درصد حجمی آلومینا پس از پرس داغ هستند ۳۳
- شکل (۲-۱) اصلی‌ترین مکانیزم‌های ضد میکروبی نانوذرات ۳۸
- شکل (۲-۲) سطوح آبگریز و فوق‌آبگریز ۴۰
- شکل (۲-۳) نانوذرات SiO₂ بر روی زیرلایه الف) پوشش پراکنده ب) پوشش تراکم بالا ۴۱
- شکل (۲-۴) سطوح آبدوست و فوق‌آبدوست ۴۲
- شکل (۲-۵) مکانیزم فوق‌آبدوستی TiO₂ با تشکیل گروه هیدروکسید سطحی ۴۲
- شکل (۲-۶) فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO₂ برای تشکیل رادیکال‌های آزاد OH⁻ و آنیون

- سویراکسید ۴۳
- شکل (۷-۲) طرح شماتیک حذف آلاینده‌های NO_x از هوا بوسیله بتن حاوی نانوذرات
- فوتوکاتالیستی ۴۴
- شکل (۸-۲) عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ۴۶
- شکل (۹-۲) مکانیزم‌های ممکن در روانکارهای شامل نانوذرات ۴۸
- شکل (۱۰-۲) تعلیق کلوییدی نانوذرات طلا با اندازه‌های مختلف در آب ۵۰
- شکل (۱۱-۲) الف) طرح شماتیک از nanoFET ب) آرایه‌های nanoFET ۵۹
- شکل (۱-۳) الف) آسیای لرزشی SPEX ب) قندانی با جنس کاربید تنگستن، در قندانی، واشر و گلوله ۶۷
- شکل (۲-۳) طرح شماتیک از حرکت گلوله‌ها درون قندانی در آسیای سیاره‌ای پرانرژی ۶۸
- شکل (۳-۳) تصویری از آسیای سایشی ۷۰
- شکل (۴-۳) فشرده شدن ترکیب پودری در طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی ۷۶
- شکل (۵-۳) نمودار سرعت واکنش به عنوان تابعی از انرژی گرفته شده از آسیا ۷۹
- شکل (۶-۳) تغییرات دمای قندانی در طول آلیاژسازی مکانیکی در صورتی که واکنش احتراق اتفاق بیافتد ۸۱
- شکل (۱-۴) تصویر SEM نمونه نیترات کلسیم خرد شده بدون عمل آسیاکاری ۸۸
- شکل (۲-۴) تصاویر SEM نمونه نیترات کلسیم آسیاکاری شده به مدت ۲ دقیقه در مقیاس ۵ میکرومتر ۸۸
- شکل (۳-۴) تصاویر SEM نمونه نیترات کلسیم آسیاکاری شده به مدت ۴ دقیقه در مقیاس الف) ۵ میکرومتر و ب) ۲ میکرومتر ۸۹
- شکل (۴-۴) تصاویر SEM نمونه نیترات کلسیم آسیاکاری شده به مدت ۷ دقیقه در مقیاس
- الف) ۵ میکرومتر و ب) ۲ میکرومتر ۸۹

- شکل (۴-۵) تصاویر XRD نمونه‌های نیترات کلسیم الف) بدون آسیاکاری، آسیاکاری شده به مدت (ب) ۲ دقیقه، ج) ۴ دقیقه و د) ۷ دقیقه ۹۱
- شکل (۴-۶) میانگین میزان کلسیم در ۱۰۰ گرم ماده خشک برحسب میلی‌گرم در محصول گوجه فرنگی ۹۳
- شکل (۴-۷) نمودار متوسط میانگین میزان کلسیم در ۱۰۰ گرم ماده خشک برحسب میلی‌گرم در نمونه‌های هلو ۹۴
- شکل (۴-۸) تصاویر میوه هلو نگهداری شده درون سردخانه در دمای ۴°C الف) نمونه شاهد ۳۵ روز پس از برداشت، ب) نمونه محلول‌پاشی شده با کود آسیا نشده با غلظت ۰.۳٪، ۳۵ روز پس از برداشت، ج) نمونه محلول‌پاشی شده با کود آسیا شده با غلظت ۰.۳٪، ۳۵ روز پس از برداشت، د) نمونه محلول‌پاشی شده با کود آسیا نشده با غلظت ۰.۵٪، ۳۵ روز پس از برداشت، ه) نمونه محلول‌پاشی شده با کود آسیا شده با غلظت ۰.۵٪، ۳۵ روز پس از برداشت، و) نمونه محلول‌پاشی شده با کود آسیا شده با غلظت ۰.۵٪، ۱۰۰ روز پس از برداشت. ۹۵
- شکل (۵-۱) نمودار پراش پرتو X نمونه A5 ۱۰۵
- شکل (۵-۲) تصاویر SEM نمونه A1 در مقیاس الف) ۵۰۰ نانومتر، ب) ۲ میکرومتر و نمونه A2 در مقیاس ج) ۵۰۰ نانومتر و د) ۲ میکرومتر ۱۰۶
- شکل (۵-۳) تصاویر SEM نمونه‌های الف) A3 ب) A4 ج) و د) A5 در مقیاس ۵۰۰ نانومتر ۱۰۷
- شکل (۵-۴) تصاویر SEM نمونه S3 الف) قبل و ب) پس از خالص‌سازی نمونه به وسیله اسیدشویی و حرارت ۱۰۹
- شکل (۵-۵) تصاویر XRD نمونه S5 الف) قبل و ب) پس از خالص‌سازی به وسیله اسیدشویی و عملیات حرارتی ۱۱۰
- شکل (۵-۶) تصاویر SEM نمونه‌های S1 تا S4، پس از خالص‌سازی نمونه‌ها به وسیله اسیدشویی و

۱۱۱.....حرارت

شکل (۷-۵) تصویر SEM نمونه S5، پس از خالص سازی نمونه ها به وسیله اسیدشویی و

۱۱۲.....حرارت

شکل (۸-۵) میکروسختی نمونه های نانوکامپوزیتی Al_2O_3 Al-4vol.% پس از دو ساعت آسیاکاری و

۱۱۴.....پرس سرد

شکل (۹-۵) میکروسختی نمونه های نانوکامپوزیتی SiC Al-4vol.% پس از دو ساعت آسیاکاری و

۱۱۵.....پرس سرد

شکل (۱۰-۵) مقایسه میکروسختی نمونه های نانوکامپوزیتی SiC Al-4vol.% و

۱۱۶.....Al-4vol.% Al_2O_3

فهرست جدول‌ها:

- جدول (۱-۲) برنامه‌های کاربردی نانوذرات در مواد غذایی، نوشیدنی، بسته‌بندی؛ ۱- در حال حاضر موجود در بازار ۲- در انتظار برای ورود به بازار ۳- تحت توسعه ۵۴
- جدول (۱-۴) نمونه‌های آسیاکاری شده نیترات کلسیم ۸۷
- جدول (۲-۴) میزان جذب کلسیم در نمونه‌های گوجه فرنگی ۹۲
- جدول (۳-۴) متوسط میزان جذب کلسیم در نمونه‌های هلو ۹۴
- جدول (۱-۵) شرایط بکار رفته در آسیاکاری نمونه‌های آلومینا ۱۰۴
- جدول (۲-۵) شرایط آماده‌سازی نمونه‌های سیلیکون کارباید ۱۰۸

فصل اول:

معرفی نانوذرات و روش های سنتز آن ها

۱-۱ مقدمه

اجزای اساسی سازنده هر ماده از اتم‌ها و مولکول‌ها تشکیل می‌شود و رفتار هر ماده ناشی از خواص و برهم‌کنش بین این اجزا است. فناوری نانو شامل دستکاری و گرد هم آوری اتم‌های منفرد، مولکول‌ها و یا خوشه‌های مولکولی است تا بتوان بوسیله آن مواد یا وسایلی با خواص بسیار متفاوت تولید کرد. فناوری نانو راه‌های جدیدی برای ساخت مواد با ویژگی‌های جدید ارائه می‌دهد [۱]. به طور خلاصه نانوفناوری علمی است که به توصیف مشخصات، ساخت و دستکاری ساختارها برای وسایل و موادی که حداقل در یک بعد کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر باشند، می‌پردازد. این فناوری خود را به عنوان کلیدی قدرتمند برای توانمندسازی فناوری و صنعت مطرح کرده است، به طوری که از آن به عنوان اصلی‌ترین سیاست برای توسعه علم و فناوری نام برده می‌شود. نانوفناوری هم اکنون در صدها محصول صنعتی در حوزه‌های مختلف مانند الکترونیک، سلامت، شیمی، وسایل آرایشی و بهداشتی، کامپوزیت‌ها و انرژی مورد استفاده قرار گرفته است [۲].

در این فصل با معرفی انواع نانومواد، به بررسی اثر اندازه نانوذرات در خواص مختلف آن‌ها می‌پردازیم و سپس روش‌های سنتز نانوذرات را بیان می‌کنیم. در فصل دوم به کاربردهای صنعتی نانوذرات پرداخته می‌شود. در فصل سوم آسیاکاری، آلیاژسازی مکانیکی و فرآیندهای مکانوشیمیایی بررسی می‌شوند. در نهایت در فصول چهارم و پنجم، نتایج تجربی این پایان نامه مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۱-۲ نانومواد و انواع آن

همانطور که گفته شد یکی از اساسی‌ترین بخش‌های فناوری نانو، تهیه نانومواد می‌باشد. برای نانومواد تعاریف متفاوتی وجود دارد. یکی از تعاریف نانومواد که در سال ۲۰۰۴ توسط موسسه ملی فناوری نانو ایالت متحده تدوین شد، بدین صورت است: "نانومواد به موادی با ابعاد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر اطلاق می‌شود که در آن‌ها پدیده‌های منحصر بفردی، این گونه مواد را قادر به استفاده در

برنامه‌های کاربردی جدید می‌سازد" [۳]. اما تعریف بهتر و جامع‌تری از نانومواد در سال ۲۰۱۱ توسط کمیسیون اروپا تنظیم شده است. بر اساس این تعریف "نانومواد به معنای یک ماده طبیعی، ماده فرعی یا ساخته شده، شامل ذرات، در یک حالت آزاد یا متراکم که در آن ۵۰ درصد توزیع ذرات آن، در یک بعد یا بیشتر از آن در محدوده اندازه یک تا ۱۰۰ نانومتر باشد" و / یا "دارای ساختار داخلی یا سطحی باشند که آن ساختارها در یک بعد یا بیشتر در محدوده اندازه یک تا ۱۰۰ نانومتر باشد" و / یا "دارای نسبت سطح به حجم بالاتر از ۶۰ مترمربع بر سانتی‌متر مکعب باشد؛ به استثنای موادی شامل ذرات با اندازه‌های کم‌تر از ۱ نانومتر" [۴].

به طور عمده دو دلیل باعث خواص منحصر به فرد مواد در مقیاس نانو می‌شود: افزایش قابل توجه نسبت تعداد مولکول‌های سطحی به تعداد کل مولکول‌ها نسبت به مواد بزرگ مقیاس، و دیگری شدت یافتن اثرات کوانتومی در مقیاس نانو [۲].

نانومواد را می‌توان به گونه‌های مختلفی تقسیم‌بندی کرد. بر حسب سرمایه‌گذاری مسئول و پایدار^۱ (SRI) که بر زمینه‌های کاربردی نانومواد تاکید دارد، نانومواد بدین صورت دسته‌بندی می‌شوند: نانومواد غیرفلزی و غیر ارگانیک مانند TiO_2 ، SiO_2 ، ZnO و ...؛ فلزها و آلیاژهای فلزی مانند Au ، Pt ، Ag و ...؛ نانومواد بر پایه کربن مانند C_{60} ، CNT و ...؛ نانوپلیمرها و درختسان‌ها مانند نانوسیم‌ها و نانولوله‌های پلیمری؛ نقاط کوانتومی؛ نانورس‌ها؛ و همچنین نانوکامپوزیت‌ها. علاوه بر موارد بالا انواع جدیدی از نانومواد وجود دارند که به عنوان نانومواد نسل دوم (مانند سیستم‌های دارورسانی هدفمند)، نانومواد نسل سوم (مانند شبکه‌های سه بعدی و نانوروبات‌های جدید) و نانومواد نسل چهارم (مانند موادی با طراحی‌های مولکول به مولکول) شناخته می‌شوند [۲].

اما طبقه‌بندی بهتر و پرکاربردتر نانومواد را می‌توان با استفاده از ویژگی‌های ابعادی آن‌ها انجام داد. همانطور که می‌دانیم هر ماده از سه بعد تشکیل شده است. اگر ماده مورد نظر ما حداقل در یک بعد در محدوده اندازه‌های نانومتری (بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) باشد به آن نانوماده گفته می‌شود. به

بعدی که در مقیاس نانو نباشد بعد آزاد می‌گویند. با استفاده از تعریف ابعادی، نانومواد را می‌توان به نانومواد صفر بعدی، یک بعدی و دو بعدی تقسیم کرد. نانومواد صفر بعدی، نانومواد هستند که در هر سه بعد در محدوده اندازه‌های نانومتری (بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) باشند. نانوذرات و نقاط کوانتومی در این دسته قرار می‌گیرند. نانومواد یک بعدی موادی هستند که دو بعد از آنها در مقیاس نانو قرار گرفته و یک بعد آنها آزاد باشد. نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانولوله‌ها و نانوالیاف‌ها از این دست مواد هستند. عوامل مهم تاثیرگذار بر روی نانساختارهای تک بعدی، جنس و نسبت طول به قطر آنها می‌باشد. در نهایت نانومواد دو بعدی، موادی هستند که در یک بعد در مقیاس نانو و دارای دو بعد آزاد هستند. این گونه مواد عمدتاً شامل لایه‌های نازک و پوشش‌های سطحی می‌شوند. از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار بر نانومواد دوبعدی جنس و ضخامت آنها می‌باشد [۳].

۱-۳ نانوذرات

همانطور که گفته شد نانوذرات موادی هستند که در هر سه بعد در اندازه‌های بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر قرار داشته باشند. نانوذرات جزو بنیادی‌ترین اجزا در نانساختارها می‌باشند. این ذرات بسیار کوچکتر از اشیای روزمره‌ای هستند که ما با آنها سروکار داریم و قوانین نیوتن در مورد آنها صادق است؛ در عین حال بزرگتر از یک اتم یا مولکول ساده است که تنها با استفاده از قوانین محض مکانیک کوانتومی قابل بررسی باشند [۵]. نانوذرات می‌توانند بسته به روش سنتز و کاربردهایشان در اشکال مختلف کروی، بیضوی، مکعبی، منشوری، استوانه‌ای و ... ساخته شوند. همچنین نانوذرات می‌توانند از یک جز یا ترکیبی از چند جز تشکیل شده باشند. این مواد به شکل خالص و یا ترکیبی از چند نوع ماده مختلف سنتز می‌شوند.

پیشینه کاربرد نانوذرات (البته به شکلی تصادفی و محدود) به زمان‌های بسیار دور برمی‌گردد. یکی از بهترین این نمونه‌ها جام لایکورگس^۱ مربوط به قرن چهارم میلادی است (شکل ۱-۱). این جام

1- Lycurgus

فوق العاده به عنوان تنها مثال تاریخی کامل از یک نوع بسیار خاص شیشه که از آن به عنوان شیشه‌های دو رنگ نما یاد می‌شود، می‌باشد و رنگ آن هنگامی که در زیر نور نگه داشته شود، تغییر می‌کند. در این جام هنگامی که نور از میان آن تابیده شود رنگ جام از سبز مات به قرمز درخشان و شفاف تبدیل می‌شود. تجزیه و تحلیل‌ها نشان داده‌اند که این جام حاوی مقدار بسیار کمی نانوذرات نقره و طلا (با اندازه حدود ۷۰ نانومتر) در نسبت مولی تقریبی ۱:۱۴ می‌باشد و این موضوع باعث خواص نوری غیرمعمول این جام می‌گردد [۵].



شکل (۱-۱) عکسی از جام مشهور لایکورگس که بنا بر نور تابیده شده به آن رنگ‌های متفاوتی تولید می‌کند. الف) نور از خارج تابیده شده (ب) نور از داخل تابیده شده [۵]

همچنین تا قرون وسطی، طلای محلول به واسطه قدرت افسانه‌ای آن در درمان بیماری‌های مختلف، (به عنوان مثال، بیماری‌های قلبی و مقاربتی، اسهال خونی، صرع و تومور) شهرت داشت. بعلاوه از این محلول که شامل نانوذرات کلوئیدی طلا بود در تشخیص سفلیس استفاده می‌شده است [۶]. نانوذرات می‌توانند خواص کاملاً متفاوتی با مواد بزرگ مقیاس داشته باشند. به عنوان مثال نانوذرات فلزی دارای خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی با مواد کپه‌ای هستند که این خواص (مثلاً نقطه ذوب پایین تر، مساحت سطح ویژه بالاتر، ویژگی‌های خاص نوری، استحکام مکانیکی و مغناطش ویژه) می‌توانند در کاربردهای مختلف صنعتی بسیار جذاب باشند [۵]. به عنوان نمونه اگر فلز طلا را

در نظر بگیریم و خواص آن را به شکل بزرگ مقیاس بررسی کنیم، در می‌یابیم که طلا فلزی است نرم و چکش‌خوار با رنگ زرد روشن درخشان که دمای ذوب آن 1064°C بوده و از لحاظ شیمیایی بی‌اثر است. اما وقتی نانوذرات طلا را بررسی می‌کنیم، می‌بینیم که هنگامی نانوذرات طلا در یک زمینه شفاف پراکنده می‌شوند. بنا بر شکل و اندازه نانوذرات می‌توانند به رنگ‌های مختلفی مانند نارنجی، قرمز، بنفش و آبی مشاهده شوند. همچنین نانوذرات طلا از لحاظ شیمیایی فعال بوده و می‌تواند به عنوان یک کاتالیزور بسیار کارآمد مورد استفاده قرار گیرند [۷]. علاوه بر این دمای ذوب نانوذرات طلا در محدوده‌های پایین‌تر از 20 nm کاهش می‌یابد؛ به طوری که دمای ذوب این نانوذرات با اندازه 3 nm به 500°C می‌رسد [۸].

نانوذرات بنا به کاربردی که دارند ممکن است به صورت مستقل (به شکل کلوئیدی پراکنده شده یا پودر خشک)، به شکل ذرات قرار گرفته شده بر روی یک زیرلایه و یا به صورت ذرات قرار گرفته شده درون یک ماتریس ماکروسکوپیک از مواد مختلف یافت شوند. به عنوان مثال برای کاربردهای اپتیکی اغلب مورد نیاز است که نانوذرات درون یک ماتریس شفاف (مثلا پلیمر و یا شیشه‌ای) تعبیه شوند که تشکیل یک نانوکامپوزیت می‌دهند [۹]. در عوض از نانوذرات کلوئیدی می‌توان به عنوان بلوک‌های اولیه برای ساخت مواد جامد متخلخل و یا تشکیل ابرشبکه‌هایی که در تهیه لایه‌های نازک بکار می‌روند، استفاده کرد [۳].

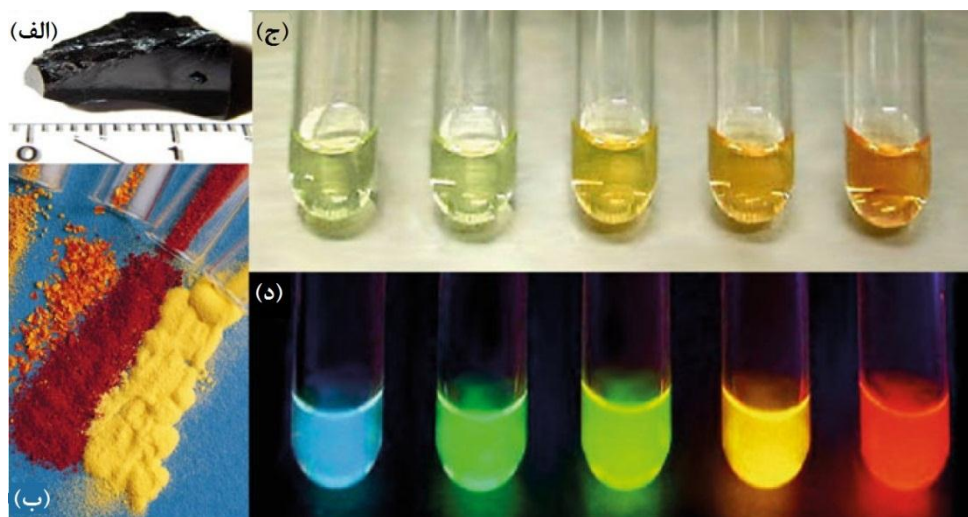
۱-۴ اثر اندازه بر خواص نانوذرات

یکی از ویژگی‌های جالب نانوذرات این است که خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به اندازه‌شان وابسته است و این موضوع ما را قادر می‌سازد تا خواص مواد را نه تنها با تغییر ترکیب شیمیایی آن، بلکه با تغییر در اندازه و شکل نانوذرات و روشی که می‌توان نانوذرات را گرد هم آورد، تغییر داد. منشا وابستگی خواص نانوذرات به اندازه آن‌ها دو دلیل اصلی دارد [۳]: الف) با کاهش اندازه نانوذرات نسبت

اتم‌های سطحی به کل اتم‌ها افزایش می‌یابد. ب) ابعاد محدود نانوذرات منجر به اثر محدودیت فضایی^۱ در آن‌ها می‌شود که می‌تواند بر خواص مختلف آن تاثیر بگذارد. در ادامه به بررسی این اثرات می‌پردازیم.

الف) اثر محدودیت فضایی: اثر محدودیت فضایی یک نتیجه از طبیعت مکانیک کوانتومی

ماده است، که برای اشیاء ماکروسکوپی آشکار نیست. با این حال اثرات کوانتومی در زیر حد بحرانی خاصی به طور فزاینده‌ای با کاهش اندازه ذرات، اهمیت می‌یابند. جالب توجه است که مقدار این اندازه‌ی بحرانی برای خواص فیزیکی مختلف و مواد متفاوت یکسان نیست و به خاصیت مورد بررسی و ماهیت دقیق پیوندهای شیمیایی ماده بستگی دارد. به عنوان مثال اثرات محدودیت بر خواص مغناطیسی نانوذرات، تنها هنگامی اتفاق می‌افتد که قطر نانوذرات قابل مقایسه یا کوچکتر از اندازه حوزه‌های مغناطیسی بحرانی آن ماده (۲۰ - ۱۰۰ نانومتر، بسته به نوع مواد) باشد [۱۰ و ۱۱]. همچنین تاثیر محدودیت فضایی بر خواص اپتیکی نانوذرات در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل (۱-۲) الف) بلورین به شکل کپه‌ای ب) نانوذرات CdSe با قطر ۲ نانومتر (پودر زرد) تا ۵ نانومتر (پودر قرمز) [۱۲] ج) نانوذرات کلئیدی CdSe معلق با قطرهای مختلف از ۲ نانومتر (سمت چپ) تا ۵ نانومتر (سمت راست) تحت نور محیط د) همان نانوذرات معلق مورد ج اما تحریک شده با نور فرابنفش [۱۳].

برای نانوذرات نیمه‌هادی، مانند CdSe، مقیاس طول مناسب با شعاع بور اکسیتون‌ها (a_0)

1- spatial confinement effects

سنجیده می‌شود. بعد توصیف کننده گسترش فضایی اکسیتون‌ها (جفت الکترون-حفره) در جامدات بسته به نوع مواد بین ۲ تا ۵۰ نانومتر است [۱۴]. هنگامی که اندازه نانوذرات نیمه‌هادی به a_0 نزدیک می‌شوند، محدودیت کوانتومی شروع به تحت تاثیر قرار دادن تابع موج اکسیتون می‌کند و این موضوع باعث ایجاد تغییرات در حالت الکترونیکی ماده می‌شود. افزایش انرژی گاف نواری با کاهش اندازه نانوذره یکی از پیامدهای این موضوع است. در نتیجه خواص اپتوالکتریکی نانوذرات نیمه‌رسانا به شدت به اندازه و شکل آن‌ها وابسته است و بدین ترتیب خواص فوتولومینسانس (PL) نانوذرات نیمه‌هادی را از طریق تغییر در اندازه، شکل و ترکیب شیمیایی آن‌ها می‌توان تغییر داد.

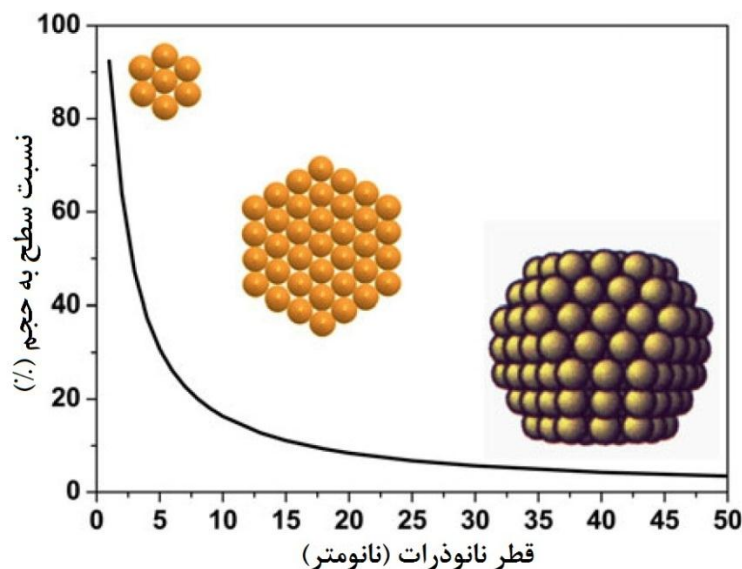
در فلزات برخلاف نیمه‌رساناها در اثر تحریک نوری اکسیتون ایجاد نمی‌شود؛ اما در عوض القاء نوسانات جمعی الکترون‌های آزاد که به رزونانس پلاسمون شناخته می‌شود، اتفاق می‌افتد. بنابراین برای یک فلز، مقیاس طول مناسب برای مشاهده اثرات محدودیت فضایی بر خواص اپتیکی، به اندازه مسیر آزاد میانگین الکترون‌های آزاد آن (مثلاً برای طلا ۵۰ nm) است [۱۵].

ب) اثر افزایش نسبت اتم‌های سطحی به کل اتم‌ها: با کاهش اندازه نانوذرات، نسبت

اتم‌های سطحی به کل اتم‌ها افزایش می‌یابد. به عنوان مثال اگر نانوذرات را کروری فرض کنیم می‌بینیم که مساحت کره با مربع شعاع آن افزایش می‌یابد، در حالیکه حجم کره با مکعب شعاع افزایش می‌یابد. از آنجا که تعداد کل اتم‌ها در نانوذرات به شکل خطی با افزایش حجم زیاد می‌شود، کسری از اتم‌ها که بر روی سطح نانوذره کروری قرار می‌گیرند با شعاع آن نسبت عکس پیدا می‌کند. وابستگی نسبت سطح به حجم نانوذرات کروری طلا به اندازه آن در نمودار شکل (۱-۳) نشان داده شده است.

افزایش نسبت سطح به حجم نانوذرات در برخی از خواص آن‌ها اثرات مهمی دارد. اتم‌های سطحی به طور قابل توجهی با آن‌هایی که درون ذره وجود دارند متفاوت هستند؛ زیرا دارای اتم‌های کم‌تری در همسایگی خود بوده و پیوندهای شیمیایی آن‌ها تکمیل نشده است. بنابراین اتم‌های سطحی دارای انرژی آزاد بالاتر، واکنش‌پذیری و تحرک بیشتری نسبت به اتم‌های داخلی هستند. در

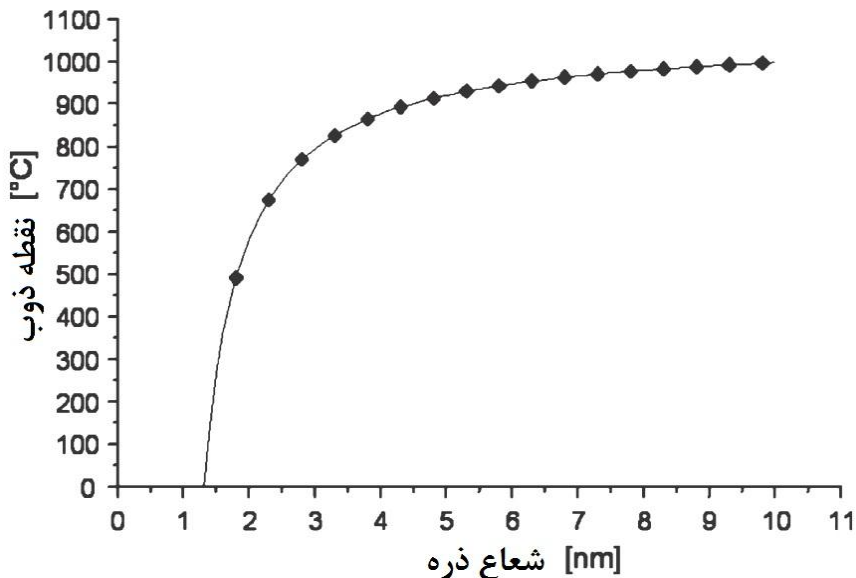
نتیجه هنگامی که اندازه نانوذرات به تدریج کاهش می‌یابد، سهم اتم‌های سطحی از انرژی آزاد کل افزایش می‌یابد و این موضوع باعث تغییر در برخی از خواص نانوذرات مانند کاهش دمای ذوب و تبخیر، افزایش واکنش‌پذیری، کشش و انعطاف‌پذیری آن‌ها می‌شود. بعلاوه این موضوع می‌تواند باعث توانایی نانوذرات در پراکندگی کلوئیدی پایدار شود. این موضوع، اثرات مهمی در پراکندگی نانوذرات و ساخت نانوشاره‌های پایدار دارد. همچنین سهم بالاتر اتم‌های سطحی ممکن است منجر به تغییر در فاصله بین اتمی (کاهش یا افزایش) و زاویه‌های پیوند شود، که در نهایت می‌تواند به تثبیت ساختارهای بلورینی که همتای کپه‌ای آن‌ها کم‌ثبات هستند، منجر شود [۳].



شکل (۱-۳) وابستگی نسبت سطح به حجم نانوذرات کروی طلا به اندازه آن‌ها. برای وضوح بیشتر نسبت سطح به حجم برای قطر بزرگتر از ۵۰ nm نشان داده نشده است. این مقدار برای نانوذرات با قطر ۱۰۰ nm، ۲ درصد و برای نانوذرات با قطر ۲۰۰ nm، ۰/۸ درصد است. محاسبات بر اساس این فرض هستند که نانوذرات صرف نظر از اندازه آن‌ها کروی باشد [۳].

به عنوان مثالی از این مورد، می‌توان به کاهش دمای ذوب نانوذرات طلا با کاهش اندازه آن‌ها اشاره کرد. تغییرات دمای ذوب با اندازه نانوذرات طلا در شکل (۱-۴) نشان داده شده است. این پدیده را می‌توان با این حقیقت که برای ذرات کوچکتر نسبت تعداد اتم‌های سطحی به تعداد کل اتم‌ها افزایش می‌یابد، توضیح داد. در ذرات با قطر ۱/۵ nm حدود ۸۰ درصد اتم‌ها بر سطح ذره قرار می‌گیرند. از طرفی اتم‌های سطحی نسبت به اتم‌های داخلی در سطح انرژی بالاتری قرار دارند.

بنابراین برای شکستن تمامی پیوندهای بین اتمهای ذره، با افزایش تعداد اتمهای سطحی، به متوسط انرژی کمتری به ازای هر اتم در ذره نیازمندیم. این موضوع باعث می‌شود که دمای ذوب نانوذرات طلا با قطر ۳ nm به حدود 500°C برسد [۸].

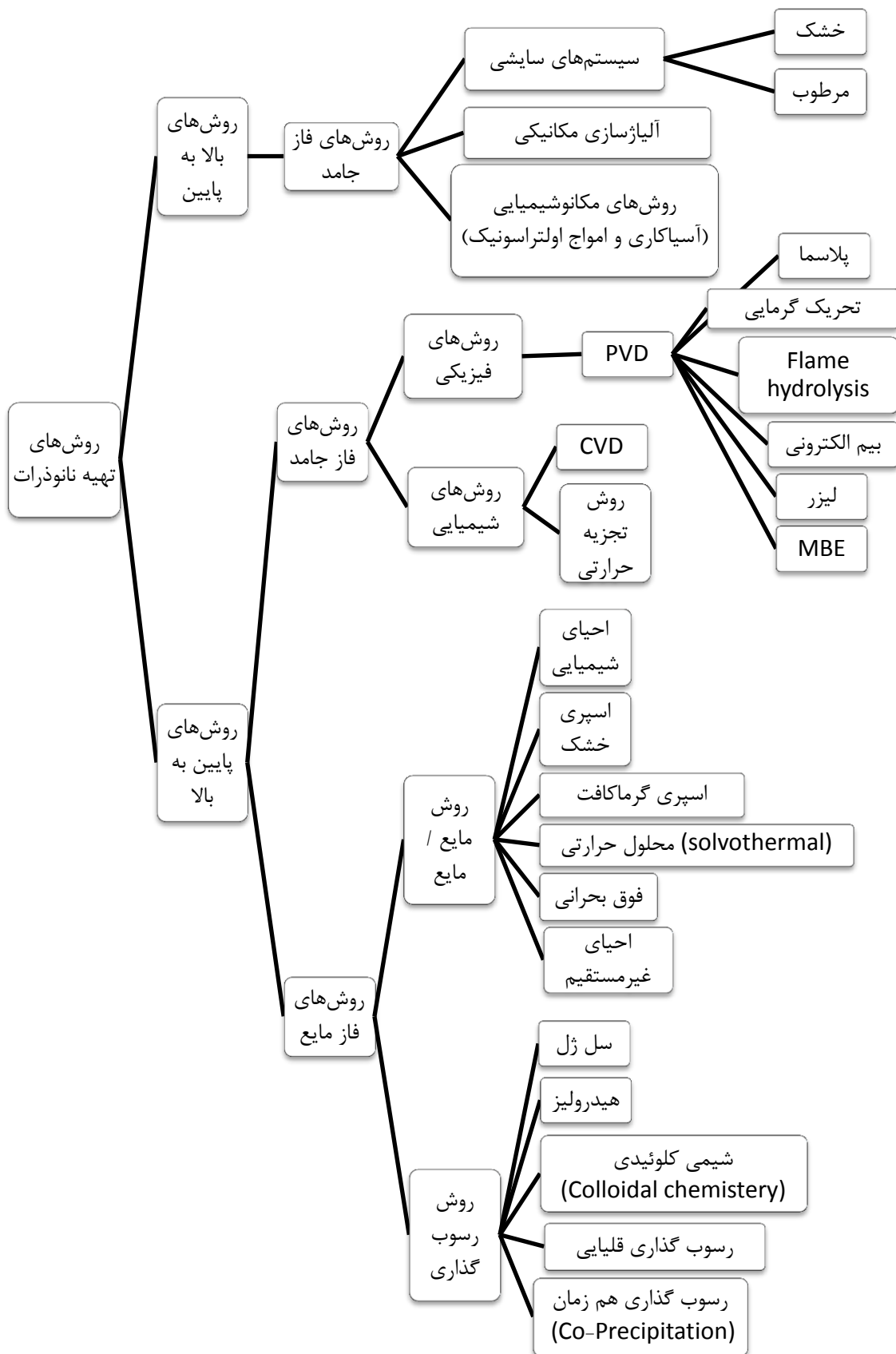


شکل (۴-۱) رابطه دمای نقطه ذوب نانوذرات طلا با اندازه آن‌ها [۸]

۱-۵ روش‌های سنتز نانوذرات

نانوذرات را می‌توان با روش‌های متفاوتی تولید کرد. روش‌های سنتز نانوذرات به دو صورت کلی روش‌های بالا به پایین و روش‌های پایین به بالا طبقه‌بندی می‌شوند [۱۶]. این روش‌ها به طور خلاصه در شکل (۵-۱) نشان داده شده‌اند.

(۱) **روش‌های بالا به پایین:** در این روش به کمک یک نیروی خارجی، ماده جامد بزرگ مقیاس را به ذرات کوچکتری می‌شکنند و این عمل را آنقدر ادامه می‌دهند تا نانوذرات مورد نظر بدست آید. از این روش بخصوص در آسیاکاری مکانیکی مواد (مانند آسیاهای سیاره‌ای پر انرژی) استفاده می‌شود و از آن به طور گسترده‌ای برای تهیه نانومواد پودری شکل و نانوکامپوزیت‌ها بهره



شکل (۱-۵) روش‌های سنتز نانوذرات [۵]

می‌برند. توضیحات کاملی از این روش در فصل ۳ این پایان نامه آورده شده است.

۲) روش‌های پایین به بالا: در این روش برخلاف روش قبلی، نانوذرات با استفاده از بهم

پیوستن واحدهای بنیادی سازنده ماده (مانند اتم‌ها و مولکول‌ها) تشکیل می‌شوند. روش‌های پایین به بالا را می‌توان به روش‌های فاز گازی و روش‌های فاز مایع طبقه‌بندی کرد. روش‌های فاز گازی به دو روش رسوب شیمیایی بخار^۱ (CVD) و رسوب فیزیکی بخار^۲ (PVD) تقسیم می‌شوند. روش رسوب شیمیایی بخار شامل انجام واکنش‌های شیمیایی می‌شود، در حالی که روش رسوب فیزیکی بخار با استفاده از خنک کردن مواد تبخیر شده صورت می‌گیرد. اگرچه روش‌های فاز گازی، حضور ناخالصی‌های آلی در ذرات را نسبت به روش فاز مایع به حداقل می‌رساند، اما این روش‌ها مستلزم استفاده از تجهیزات خلاء پیچیده است که هزینه‌های بالایی را تحمیل می‌کند. همچنین این روش‌ها نرخ بهره‌وری پایینی دارند.

با استفاده از روش CVD می‌توان توسط واکنش شیمیایی که در فاز گازی اتفاق می‌افتد، ذرات بسیار ریزتر از یک میکرومتر تولید کرد. با استفاده از این روش و با کنترل دقیق شرایط واکنش، سنتز نانوذرات از ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر امکان‌پذیر است. انجام واکنش شیمیایی در دمای بالا در روش CVD نیاز به منابع حرارتی مانند شعله، پلاسما، لیزر، یا کوره الکتریکی دارد.

در روش PVD مواد جامد یا مایع تبخیر می‌شوند و سپس بخار حاصل به سرعت خنک می‌شود تا نانوذرات مورد نظر حاصل شوند. برای تبخیر مواد می‌توان از روش‌های متفاوتی مانند تخلیه قوس الکتریکی استفاده کرد. روش تجزیه حرارتی در تولید اکسیدهای فلزی (به طور خاص) یا انواع دیگری از نانوذرات مفید می‌باشد و به طور گسترده به عنوان یک روش مصنوعی ترجیحی در صنایع به کار می‌رود.

علاوه بر روش فاز گازی، روش فاز مایع برای سال‌های زیادی روش عمده در تهیه نانوذرات

1- Chemical vapor deposition
2- Physical vapor deposition

بوده است. روش‌های فاز مایع را می‌توان به روش‌های مایع / مایع و روش‌های رسوب‌گذاری تقسیم کرد. کاهش شیمیایی یونهای فلزی را می‌توان به عنوان نمونه‌ای از روش مایع / مایع برشمرد. مزیت اصلی این روش، ساخت آسان ذرات در اشکال مختلف مانند نانومیله‌ها، نانوسیم‌ها، نانوصفحات، نانومنشورها و نانوذرات توخالی است. در روش کاهش شیمیایی تغییر دقیق در شکل و اندازه نانوذرات با استفاده از عواملی مانند تغییر در عامل کاهنده، عامل پراکنده کننده، زمان واکنش و درجه حرارت امکان پذیر می‌شود. در روش کاهش شیمیایی، کاهش شیمیایی یون‌های فلزی به حالت اکسیدی صورت می‌گیرد. در این روش‌ها با استفاده از تجهیزات و ابزار غیر پیچیده، می‌توان مقادیر زیادی از نانوذرات را با هزینه‌ای کم و در مدت زمان کوتاه بدست آورد. بویژه با استفاده از پرتو میکروویو به عنوان منبع حرارت می‌توان نانوذراتی با کیفیت بالا، در یک دوره زمانی کوتاه تولید کرد.

علاوه بر روش‌های کاهش شیمیایی که در آن‌ها از یک عامل کاهنده استفاده می‌شود (روش احیای مستقیم)، روش‌های کاهشی دیگری مانند کاهش نوری با استفاده از پرتو گاما، امواج مافوق صوت و پلاسمای مایع نیز برای تهیه نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرند. این روش‌ها که از یک ماده شیمیایی برای کاهش مواد استفاده نمی‌کنند، از آنجا که باعث اضافه گشتن ناخالصی‌های اضافی به نانوذرات نمی‌شوند، بسیار جالب توجه هستند. به عنوان روش‌های دیگری از این دست برای تهیه نانوذرات، می‌توان از اسپری خشک^۱، اسپری گرماکافت^۲، سنتز محلول حرارتی^۳ و روش فوق بحرانی نام برد.

فرآیند سل-ژل به عنوان یک روش مهم از سری روش‌های رسوب‌گذاری شناخته می‌شود و از آن به طور گسترده‌ای برای ساخت نانوذرات اکسید فلزی استفاده می‌شود. روش‌های تهیه نانوذرات مرطوب (روش‌های فاز مایع) به نسبت روش‌های خشک، دارای این مزیت هستند که نانوذرات به شکل موثری پراکنده می‌شوند. در هر صورت با خشک کردن نانوذرات پس از این فرآیندها باز هم توده‌ای

-
- 1- spray drying
 - 2- spray pyrolysis
 - 3- solvothermal synthesis

شدن نانوذرات اتفاق می‌افتد. در این صورت پراکندگی دوباره نانوذرات با استفاده از روش‌های فاز جامد امکان‌پذیر است.

با اینکه تکنیک‌های متفاوتی در تهیه نانوذرات وجود دارند، اما در تمام آن‌ها سعی می‌شود تا در محصولات خود ویژگی‌های خاصی را در نظر بگیرند. در روش‌های متفاوت سعی بر این است که سنتز نانوذرات بتواند شرایط زیر را برآورده سازد [۵]:

- بتوان اندازه ذرات، توزیع اندازه، شکل، ساختار بلوری و توزیع ترکیب را کنترل کرد.
- بهبود در خلوص نانوذرات (ناخالصی پایین‌تر)
- کنترل تراکم نانوذرات
- تثبیت خواص فیزیکی، ساختار و واکنش دهنده‌ها
- تکرارپذیری
- نرخ تولید بالاتر، تولید در مقیاس بالا و هزینه پایین‌تر

در ادامه به برخی از روش‌های مهم و پرکاربرد تهیه نانوذرات می‌پردازیم.

۱-۵-۱ روش رسوب فیزیکی بخار (PVD)

روش رسوب فیزیکی بخار شامل یک نوع رسوب گاز در خلا است که در آن از چگالش گاز بر روی زیرلایه مورد نظر استفاده می‌شود. در این فرآیند واکنش‌های شیمیایی رخ نمی‌دهد. به طور کلی این روش شامل یک زیر لایه می‌شود که به منظور کنترل بهتر فرآیند (مانند یکنواختی) تحت حرارت یا تغییر شکل در وضعیت آن قرار می‌گیرد. در این روش ماده اولیه توسط یک منبع انرژی تبدیل به بخار می‌شود. این فرآیند به طور معمول در خلا با درجه بالا انجام می‌شود. بر اساس منابع متفاوت انرژی مورد استفاده، فرآیندهای رسوب فیزیکی بخار را می‌توان به زیرمجموعه‌های مختلفی

تقسیم‌بندی کرد. از جمله این روش‌ها می‌توان از روش تبخیری^۱ که در آن از انرژی گرمایی برای تبخیر ماده اولیه استفاده می‌شود، کندوپاش که در آن از پلاسما و یون‌ها برای اغتشاش در ماده اولیه و رسوب بر روی زیر لایه استفاده می‌شود، و یا روش‌هایی که در آن‌ها از پرتو الکترونی، یونی یا لیزر برای انرژی دادن به ماده هدف استفاده می‌شود، نام برد [۱۷].

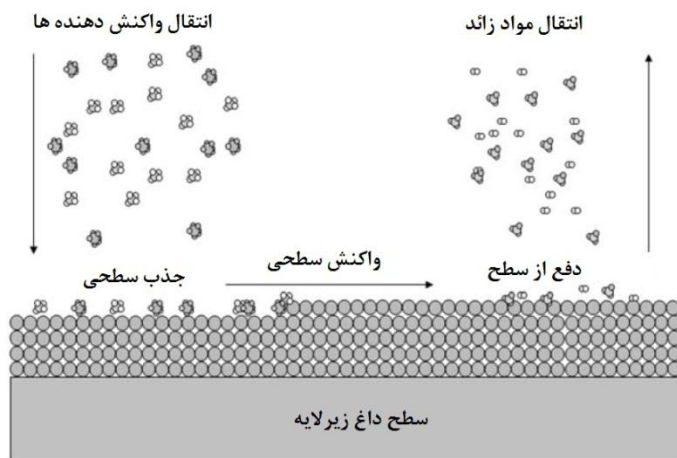
علاوه بر این، انواع بسیار متنوع و مهمی از این روش که با عنوان MBE^۲ شناخته می‌شوند، وجود دارد که در آن مواد تشکیل دهنده به شکل مستقیم بر روی زیرلایه رسوب می‌کنند. در این روش، به لایه‌های اتمی اجازه داده می‌شود تا به شکلی کنترل شده و پیوسته بر روی زیرلایه رشد کنند. در اینجا لایه‌های اتمی یکی پس از دیگری بر روی لایه‌های زیرین رشد می‌کنند و در نتیجه ضخامت لایه با دقتی در مقیاس اتمی قابل کنترل است. بسته به ماهیت پیش‌ماده، این تکنیک می‌تواند شامل روش‌های CBE^۳، MOMBE^۴ و یا MOCVD^۵ باشد. MOCVD به طور گسترده‌ای برای ساخت نیمه‌رساناهای مرکب (مانند AlGaAs) مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش می‌توان ترکیب شیمیایی هر لایه را تغییر داده و از طریق آن نانو ساختارهای چند لایه و پیچیده تهیه نمود. از این تکنیک همچنین می‌توان برای رشد نانوذرات نیمه‌رسانای صفر بعدی (مانند نانوذرات و نقاط کوانتومی) بر روی نیمه‌رسانایی دیگر با گاف نواری پهن‌تر استفاده کرد [۱۸].

۱-۵-۲ روش رسوب شیمیایی بخار (CVD)

در روش رسوب شیمیایی بخار برخلاف روش رسوب فیزیکی بخار، از واکنش‌های شیمیایی به منظور تشکیل نانومواد بر روی سطح زیرلایه استفاده می‌شود. همانطور که در شکل (۱-۶) نشان داده شده است، فرآیند CVD را می‌توان به پنج مرحله تقسیم کرد: (۱) انتقال مواد واکنش دهنده از منبع

-
- 1- evaporation
 - 2- Molecular Beam Epitaxy
 - 3- Chemical Beam Epitaxy
 - 4- Metallorganic Molecular Beam Epitaxy
 - 5- Metallorganic Chemical vapor deposition

گازی یا مایع به سطح زیرلایه (۲) جذب مواد واکنش دهنده بر روی سطح زیرلایه (۳) واکنش شیمیایی بر روی سطح زیرلایه برای تشکیل لایه مورد نظر (۴) دفع مواد زائد ناشی از واکنش شیمیایی از سطح زیرلایه (۵) پمپاژ کردن مواد زائد و موادی که وارد واکنش نشده‌اند از زیر لایه.



شکل (۱-۶) طرح شماتیک از مراحل سنتز رسوب شیمیایی بخار [۱۷]

در میان این پنج مرحله مراحل جذب و پس زنی مواد، نسبتاً سریع هستند. بنابراین آهنگ جذب به طور عمده بوسیله مرحله انتقال مواد و یا مرحله واکنش بر روی سطح (مراحل ۱ و ۳) کنترل می‌شود. انتقال مواد معمولاً به عنوان تابعی از شار گاز و فشار آن است. در صورتی که میزان واکنش‌های سطحی به طور نمایی به دما وابسته است. بنابراین آهنگ لایه نشانی در CVD با تغییر در شار گاز ورودی و تغییر دما قابل کنترل است.

همچنین باید توجه شود که در دماهای بالا، واکنش‌های شیمیایی سطحی غالب می‌شوند و پیش‌ماده‌ها به محض رسیدن به سطح زیرلایه واکنش می‌دهند. بنابراین در این حالت فرآیند با شار ورودی پیش‌ماده کنترل می‌شود. رسوب‌گذاری معمولاً در چندین نقطه از زیرلایه شروع می‌شود و با رشد آن نقاط، بهم می‌پیوندد. بخاطر اینکه در این حالت آهنگ رسوب‌گذاری به شدت با انتقال مواد کنترل می‌شود، معمولاً کنترل نرخ رسوب و یکنواخت شدن آن دشوار است.

از طرف دیگر در دماهای پایین برهم‌کنش‌های سطحی کند می‌شوند و از آن به عنوان مرحله تعیین‌کننده در تشکیل لایه می‌توان نام برد. در این مورد صرف نظر از شار مواد ورودی، آهنگ لایه

نشانی ثابت خواهد ماند. بنابراین با توجه به سرعت پایین واکنش‌های سطحی، زمان کافی برای رسوب پیش‌ماده بر روی تمام سطح زیرلایه به طور یکنواخت وجود دارد و این مساله منجر به تشکیل یک لایه یکنواخت و منسجم بر روی زیرلایه می‌شود. از طرفی در دماهای بیش از حد پایین بر روی زیرلایه هیچ واکنشی اتفاق نمی‌افتد. بنابراین انتخاب یک دمای مناسب در فرآیند CVD، اهمیت فراوانی دارد [۱۷].

۳-۵-۱ روش هیدروترمال

یکی از روش‌هایی که از آن می‌توان برای سنتز انواع نانوذرات استفاده کرد، روش هیدروترمال می‌باشد. با استفاده از روش هیدروترمال قادر هستیم پودرهای مختلفی در مقیاس میکرو و نانو تولید کنیم. به عنوان مثال می‌توان از PZT , $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, ZnO , NiO , SnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 ، $BaWO_4$ ، $CaWO_4$ به عنوان نانوذراتی نام برد که با استفاده از این روش قابل تولید هستند. روش هیدروترمال معمولاً به واکنش‌های ناهمگن در حضور حلال‌های آبی یا غیرآبی، تحت دما و فشار بالا به منظور حل کردن و تبلور مجدد مواد در یک سیستم بسته اطلاق می‌شود. اگرچه هیچ محدوده دقیقی برای حداقل فشار و دما برای این نوع واکنش‌ها وجود ندارد، در اکثر موارد دمای بالای $100^\circ C$ و فشار بالای یک اتمسفر را به سیستم‌های هیدروترمال نسبت می‌دهند.

سنتز هیدروترمال همچنین جزو روش‌های سنتز محلول حرارتی^۱ شناخته می‌شود. این گونه روش‌ها به طور کلی به واکنش‌های شیمیایی‌ای گفته می‌شود که در حالت محلول و در نقطه فوق بحرانی یا در نزدیکی شرایط فوق بحرانی اتفاق می‌افتد. به‌علاوه بسته به نوع حلال مورد استفاده در واکنش، ممکن است از اصطلاحات دیگری مانند گلایکوترمال^۲، آلکوترمال^۳ و امانوترمال^۴ برای این نوع واکنش استفاده شود. هدف از استفاده از حلال‌های متفاوت این است که بتوان به وسیله آن‌ها شرایط

1- solvothermal synthesis
2- glycothermal
3- alcothermal
4- ammonothermal

فشار و دمای واکنش را تا حد امکان پایین آورد [۱۹].

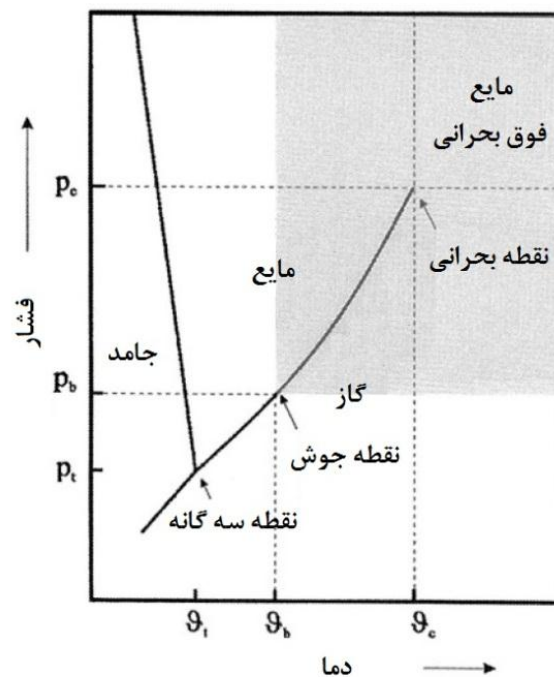
همچنین باید توجه داشت که در فرآیند هیدروترمال ممکن است مواد افزودنی‌ای برای اصلاح خواص اولیه آب خالص بکار رود. به منظور گسترش در کاربردهای این روش می‌توان از حلال‌های قطبی (مانند NH_3 ، محلول‌های آبی شامل HF ، CO_2) و یا حتی حلال‌های غیر قطبی (مانند CO_2 فوق بحرانی و خالص) برای فرآیند انحلال-تبلور مجدد، استفاده کرد. اگرچه این حلال‌ها مزایایی دارند، اما معایبی نیز دارند که به طور عمده به سمی بودن آن‌ها و خوردگی قطعات اتوکلاو مربوط می‌شود [۲۰].

واکنش هیدروترمال یک واکنش سریع است که می‌تواند دارای نرخ تولید بالا باشد. در این نوع واکنش‌ها می‌توان با تغییر در متغیرهای فرآیند، اندازه ذرات و مورفولوژی بلور را کنترل نمود. برخی از متغیرهایی که تاثیر زیادی بر مشخصه پودر می‌گذارند عبارتست از: مقدار PH، غلظت، دما و زمان واکنش [۱۹].

برای سنتز به روش هیدروترمال در مقیاس آزمایشگاهی عمدتاً از اتوکلاو استفاده می‌شود که بسته به نوع فرآیند انواع مختلفی دارد. در این نوع فرآیند واکنش دهنده‌ها در داخل حلال در دو ظرف جداگانه با غلظت خاصی که وابسته به ضرایب استوکیومتری واکنش مد نظر است، کاملاً حل می‌شوند. برای این کار معمولاً از همزن‌های مغناطیسی، اجیتاتورها و یا از سونیکیتورها استفاده می‌شود. بهترین نوع همگنی مربوط به سونیکیتورها است که اختلاط محلول را توسط امواج ماورای صوت انجام می‌دهند. پس از تهیه پیش‌ماده‌ها آنها در یک بشر جداگانه ریخته و بعد از یک سونیکیشن اولیه و با زمانی نسبتاً کم، در داخل محفظه اتوکلاو قرار می‌گیرند. پس از استفاده از اتوکلاو در فشار و دمای معین، نمونه حاصل از داخل محفظه اتوکلاو خارج شده و خشک می‌شود. در برخی از موارد بالاخص در مورد سنتز نیمه‌هادی‌ها، کاتالیست‌ها و امیتورها، خشک کردن را در اتمسفر کنترل شده شامل گازهای خنثی، اکسیژن و نیتروژن انجام می‌دهند.

به طور خلاصه می‌توان گفت که در این روش از حل شدن (تقریباً در تمامی موارد)

پیش‌ماده‌های معدنی در آب تحت شرایط دما و فشار بالا، و تبلور پیش‌ماده‌ها به عنوان مواد نامحلول در مایع استفاده می‌شود. همانطور که از نام این روش مشخص است، آب با دمای بالا نقش مهمی را در تحول پیش‌ماده‌ها ایفا می‌کند. اگر نمودار فازی آب مورد توجه قرار گیرد، تنها شاخه‌ی بین حالت گازی و مایع در این واکنش حائز اهمیت است (شکل ۷-۱).



شکل (۷-۱) نمودار فازی آب که محدوده مهم برای فرآیند هیدروترمال (یعنی بین P_t و T_t تا P_b و T_b را که به ترتیب نشان‌دهنده نقطه سه گانه و نقطه جوش هستند) می‌باشند، نشان داده شده است. P_c و T_c فشار و دمای نقطه بحرانی (۳۷۴ °C و ۲۲۱ at) هستند. سنتز هیدروترمال فشار بالا (HPHS)^۱ در تمام محدوده دماهایی که بالای خط P_c وجود دارد، اتفاق می‌افتد [۲۰].

در دماهای پایین‌تر از ۱۰۰ °C فشار تعادلی بخار آب زیر ۱ atm است. با افزایش دما و در دماهای بالاتر از نقطه جوش، محدوده پیراهمیت فشار هیدروترمال در دسترس قرار می‌گیرد. به طور کلی در واکنش‌های هیدروترمال دو محدوده عمل متفاوت را می‌توان در نظر گرفت:

محدوده فشار اتوزن^۲ در محدوده فشار اتوزن یا خود به خودی، فشار فرآیند به علت وجود

5- high-pressure hydrothermal synthesis
6- autogenous pressure range

فاز گازی درون مایع است. در اینجا متناظر با نقاط روی خط تعادلی در شکل، فشار سیستم، به وسیله دمای آن مشخص می‌شود. این مورد تا دمای 374°C ، متناظر با فشار 221 atm ، ادامه می‌یابد تا اینکه به نقطه بحرانی می‌رسیم. از اینجا به بعد دیگر فاز گاز و مایع از همدیگر متمایز نیستند. اگرچه اغلب فشار اتوژن در یک دمای مشخص برای فرآیند هیدروترمال مناسب نیست، اما تعداد زیادی از آزمایش‌های سنتز معمولی در زیر منطقه بحرانی انجام می‌گیرد.

مد فشار بالا در این مد آب تحت تاثیر نیروهای خارجی، در فشاری بالاتر از فشار تعادلی مایع-گاز قرار می‌گیرد. به دلیل اینکه حلالیت مواد معدنی به طور کلی با افزایش فشار افزایش می‌یابد، در این شرایط می‌توان به سنتز قابل توجهی از مواد رسید. بنابراین دما، فشار و زمان واکنش سه پارامتر اصلی در فرآیند هیدروترمال هستند [۲۰].

در واکنش هیدروترمال واکنش‌هایی که تنها در دماهای بالا ممکن است رخ دهند، در شرایط نسبتاً عادی صورت می‌گیرند. از واکنش هیدروترمال می‌توان برای افزایش سرعت واکنش بین جامدات و پیش مواد حل شده یا متبلور شده، آلیش مواد، تشکیل فازهای جدید و یا جداسازی فازها استفاده کرد که در شرایط عادی این پدیده‌ها بسیار کند صورت می‌گیرند. ویژگی‌های آب مانند چگالی، ثابت دی‌الکتریک و ویسکوزیته به طور قابل توجهی به شرایط ترمودینامیکی به کار گرفته شده برای آن وابسته است. در این واکنش‌ها با تغییر پارامترها در شرایط خاصی می‌توان مایع را به حالت فوق بحرانی رساند و زمینه را برای وقوع واکنش‌های هیدروترمال مساعد کرد.

در میان روش‌های شیمیایی فاز مایع، روش هیدروترمال دارای این مزیت است که راحت‌تر و در دمای پایین‌تری انجام می‌شود. پودر تهیه شده با استفاده از این روش دارای خلوص بالا، درجه تبلور زیاد، قابلیت تنظیم اندازه ذرات از میکرومتر تا محدوده‌های نانومتری، توزیع باریک اندازه ذرات و کنترل استوکیومتری خوب است [۱۹].

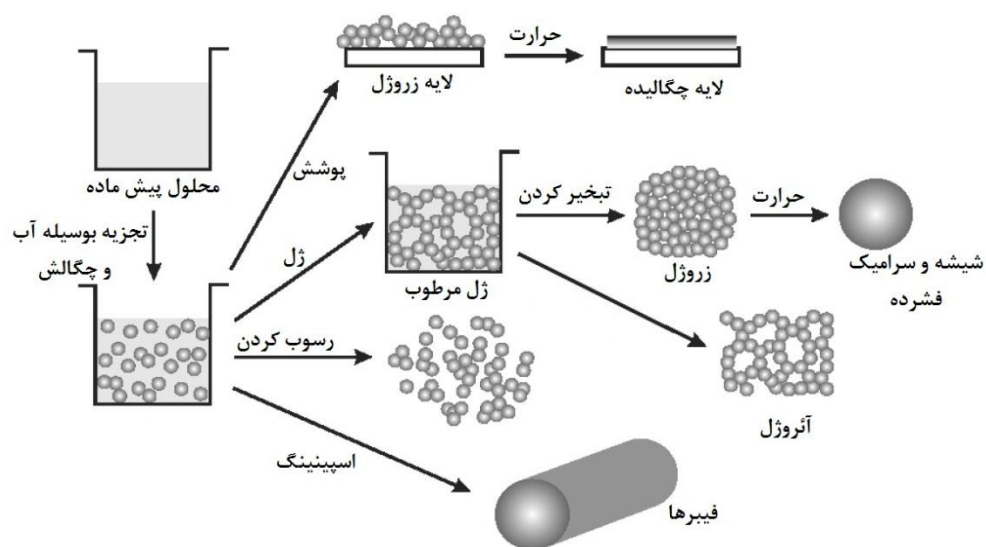
۱-۵-۴ روش سل ژل

یکی از روش‌های سنتز نانوذرات بخصوص نانوذرات اکسید فلزی، روش سل-ژل می‌باشد. از روش سل-ژل می‌توان برای تهیه اکسیدهای فلزی به شکل کپه‌ای و یا نانوذرات اکسید فلزی استفاده کرد. فرآیند سل ژل را به دو دسته کلی سل-ژل آبی و سل-ژل غیر آبی می‌توان تقسیم کرد. با وجود تلاش‌های زیادی که در این روش انجام شده است، تعداد نانوذرات اکسیدی به دست آمده توسط روش سل-ژل در مقایسه با ترکیبات به دست آمده از طریق دیگر روش‌ها نسبتاً کم است. همچنین معلوم شده است که در بسیاری از موارد نمی‌توان به طور مستقیم همتای متناظر روش سل-ژلی که برای تهیه یک اکسید فلزی مشخص به شکل کپه‌ای به کار می‌رود را برای تولید نانوذرات به کار گرفت. دلایل متعددی برای این موضوع وجود دارد. واکنش‌پذیری بالای پیش‌ماده‌های اکسیدهای فلزی با آب، نقش دوگانه آب به عنوان لیگاند و حلال در روش سل-ژل آبی، و همچنین وجود تعداد زیادی از پارامترهای واکنش که به منظور قابلیت تکرارپذیری مناسب سنتز مورد نظر باید کاملاً کنترل شوند (مانند هیدرولیز و آهنگ تراکم پیش‌ماده اکسید فلزی، pH، دما، روش ترکیب، میزان اکسیداسیون، ماهیت و غلظت آنیون‌ها و ...) را می‌توان از جمله این دلایل دانست. یکی دیگر از مشکلات اساسی این روش بخصوص سل-ژل آبی این است که رسوبات سنتز شده به طور کلی بی‌شکل هستند. همچنین عملیات حرارتی پس از انجام فرآیند برای متبلور شدن، مانع از کنترل دقیق در اندازه و شکل بلورک‌ها می‌شود. این موارد برای تهیه اکسیدهای فلزی به شکل کپه‌ای مشکل‌چندانی ایجاد نمی‌کند؛ اما برای سنتز نانوذرات اکسید فلزی مشکلات جدی‌ای به بار می‌آورد.

به طور مختصر فرآیند سل ژل آبی را می‌توان به شکل تبدیل یک پیش‌ماده محلول به جامد معدنی از طریق واکنش‌های پلیمریزاسیون معدنی ناشی از آب، تعریف کرد. پیش‌ماده می‌تواند هر یک از ترکیبات غیرآلی، نمک‌های فلزی (کلرید، نیترات، سولفات، ...) و یا ترکیبات آلی فلزی، مانند آلکوکسیدها باشد. در این بین، آلکوکسیدهای فلزی به خاطر اینکه به آسانی با آب واکنش نشان

نمی‌دهند و اینکه برای بسیاری از فلزات وجود دارند، بیشترین استفاده را در این زمینه پیدا کرده‌اند. بدین منظور، برخی از آلکوکسیدها که کاربردهای صنعتی دارند، در دسترس بوده و با هزینه‌ای اندک قابل تهیه هستند (Zr, Al, Ti, Si)؛ در حالی که برخی دیگر (Ta, Nb, Y, Cu, Ni, Co, Fe, Mn) و ... به سختی و یا با هزینه‌ای بالا تهیه می‌شوند. همچنین فرآیند سل ژل اکسیدهای فلزات واسطه، عمدتاً به دلیل واکنش‌پذیری بالای آلکوکسیدهای فلزات واسطه، در مقایسه با موارد دیگر مانند آماده‌سازی سیلیکات از سیلیکون آلکوکسید، بسیار کم‌تر مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۱].

به طور کلی فرآیند سل ژل شامل چهار مرحله می‌باشد (شکل ۱-۸): ۱) آماده‌سازی یک محلول همگن بوسیله انحلال پیش‌ماده فلز آلی در حلال آلی که با آب قابل اختلاط است، و یا به‌وسیله انحلال نمکهای معدنی در آب؛ ۲) تبدیل محلول همگن به سل بوسیله یک واکنش‌گر مناسب (به طور کلی هر نوع اسید یا باز با آب و بدون آب؛ ۳) مرحله پیرسازی؛ ۴) حرارت دهی و پخت.



شکل (۱-۸) مراحل مختلف فرآیند سل ژل برای کنترل مورفولوژی محصولات نهایی [۲۱]

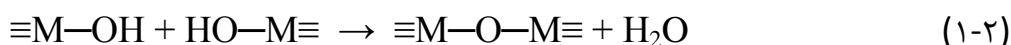
نخستین مرحله در یک واکنش سل-ژل، شکل‌گیری یک پلیمر معدنی، به‌وسیله واکنش‌های هیدرولیز و تراکم می‌باشد. این مرحله شامل انتقال از پیش‌ماده مولکولی به یک ابرشبکه جامد می‌شود. در این مرحله فرآیند هیدرولیز منجر به تشکیل سل (ذرات کلوئیدی پراکنده شده در یک مایع) می‌گردد. پس از این عمل، مرحله تراکم سل انجام می‌شود که ژل را نتیجه می‌دهد. ژل عبارت

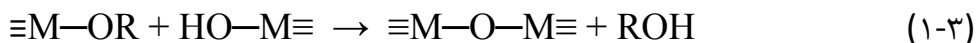
است از یک ابر شبکه بهم پیوسته معدنی، سخت و متخلخل که درون خود یک فاز مایع را شامل می‌شود. مجموعه این دگرگونی‌ها انتقال سل ژل نامیده می‌شود.

برای خشک کردن ژل دو امکان وجود دارد. یکی تحت شرایط فوق بحرانی که در آن شبکه شکل خود را حفظ کرده و آئروژل بدست می‌آید. دیگر اینکه ژل تحت شرایط محیط خشک شود که در این صورت انقباض منافذ رخ داده و زروژل حاصل می‌شود. همچنین یکی از ویژگی‌های جذاب فرآیند سل ژل، امکان شکل دادن مواد به فرم مورد نظر مانند فرم‌های لایه ای، رشته ای، پودرهای هم‌اندازه، و پس از آن تبدیل به یک ماده سرامیکی توسط عملیات حرارتی می‌باشد. (شکل ۱-۸)

بسته به ماهیت پیش‌ماده، فرآیند سل ژل را می‌توان به دو نوع مختلف طبقه‌بندی کرد: الف) پیش‌ماده یک محلول آبی از نمک‌های معدنی باشد؛ ب) یا اینکه پیش‌ماده یک ترکیب فلزی آلی باشد [۲۲]. روش معدنی شامل تشکیل گونه‌های متراکمی از محلول‌های آبی نمک‌های معدنی، به وسیله تنظیم PH، افزایش دما و یا با تغییر در حالت اکسیداسیون می‌شود و استفاده از آن‌ها دارای معایبی است. بسیاری از این معایب را می‌توان با استفاده از آلکوکسیدهای فلزی به عنوان پیش‌ماده برطرف کرد. این مواد اغلب در حلال‌های آلی و با همگنی بالا حل می‌شوند، و به راحتی می‌توان آن‌ها را به اکسید مربوطه تبدیل کرد.

تبدیل سل-ژل با استفاده از آلکوکسید فلزی، شامل دو واکنش اصلی هیدرولیز و تراکم است. در طول هیدرولیز گروه‌های آلکوکسید (OR-)، به وسیله اتم اکسیژن مولکول آب تحت آزادسازی الکل قرار می‌گیرند و یک هیدروکسید فلزی را شکل می‌دهند. واکنش تراکم بین دو نوع فلز هیدروکسید شده، منجر به تشکیل پیوندهای M-O-M و آزادسازی آب می‌شود، در حالیکه واکنش بین هیدروکسید و آلکوکسید منجر به تشکیل پیوندهای M-O-M و آزادسازی الکل می‌شود. این واکنش‌ها در معادلات زیر نشان داده شده است.





مشکل اصلی در فرآیند سل-ژل در مراحل هیدرولیز و تراکم پیش ماده، کنترل آهنگ واکنش است. برای بسیاری از پیش ماده‌ها شامل اکسید فلزات واسطه، این واکنش‌ها بسیار سریع بوده و در نتیجه کنترل روی مورفولوژی و ساختار اکسید نهایی از بین می‌رود. علاوه بر این واکنش‌پذیری متفاوت آلکوکسیدهای فلزی، کنترل ترکیب و یکنواختی مخلوط اکسیدهای فلزی با روش سل ژل را مشکل می‌سازد. یک روش برای کاهش واکنش‌پذیری و تنظیم واکنش پیش ماده‌ها، استفاده از مواد افزودنی آلی مانند اسیدهای کربوکسیلیک و یا الکل‌های عامل‌دار است.

فرآیندهای سل-ژل غیرآبی (یا غیر هیدرولیک) در حلال‌های آلی، که به طور کلی در عدم حضور آب صورت می‌گیرد، قادر به غلبه بر برخی از محدودیت‌های بزرگ سیستم‌های آبی است. بنابراین از آن به عنوان جایگزینی قدرتمند برای فرآیندهای سل ژل آبی یاد می‌شود. در مقایسه با روش سل-ژل آبی، پیش ماده‌هایی که در این روش استفاده می‌شود، علاوه بر نمک‌های فلزات معدنی و آلکوکسیدهای فلزی، شامل استات‌های فلزی و استیلاستونیت^۱ های فلزی نیز می‌شود. در روش سل ژل غیر آبی، از یک طرف مواد آلی به عنوان منبع اکسیژن برای تشکیل اکسید عمل کرده و با استفاده از خواص خود، اندازه و شکل ذرات و خواص سطحی آنها را تعیین می‌کند؛ و از طرف دیگر واکنش‌پذیری متوسط پیوندهای اکسیژن-کربن به طور کلی باعث کاهش در سرعت واکنش می‌شود.

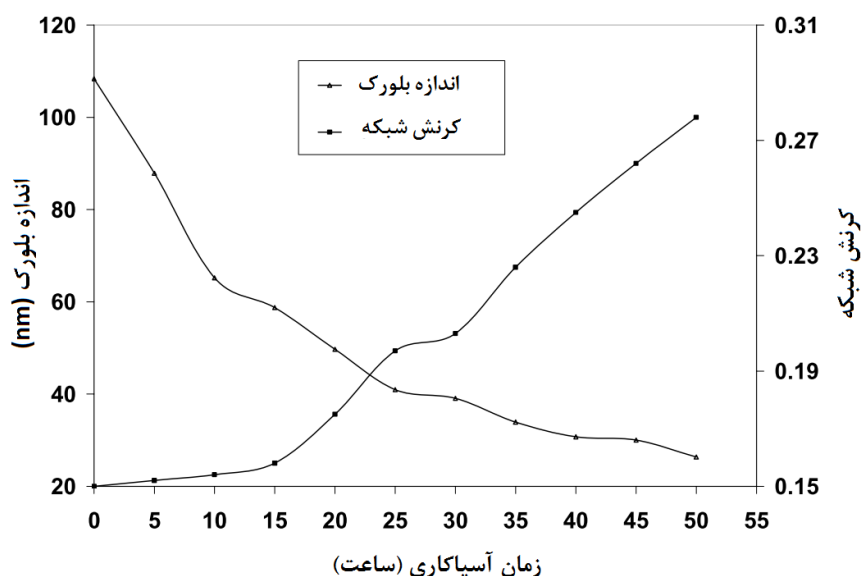
در مجموع این موارد باعث می‌شوند تا روش‌های سنتز غیرآبی برای تهیه نانوذرات اکسید فلزی به شکلی یکنواخت، و با مورفولوژی بلوری پیچیده به کار گرفته شوند. در این روش اندازه دانه محصولات تنها در محدوده چند نانومتر بوده و به خوبی در حلال‌های آلی پراکنده می‌شوند. نکته مثبت دیگر این است که پیوند اکسیژن-کربن به خوبی توسط شیمی آلی شناخته شده است، و این جنبه باعث شناسایی بهتر مسیر واکنش‌های آلی در روش سل-ژل غیر آبی می‌شود [۲۱].

1- acetylacetonat

۱-۶ مروری بر مقالات

در این بخش برخی از نتایجی که برای کامپوزیت‌های Al/SiC و Al/Al_2O_3 ، به وسیله آسیاکاری مکانیکی بدست آمده است را مرور می‌کنیم.

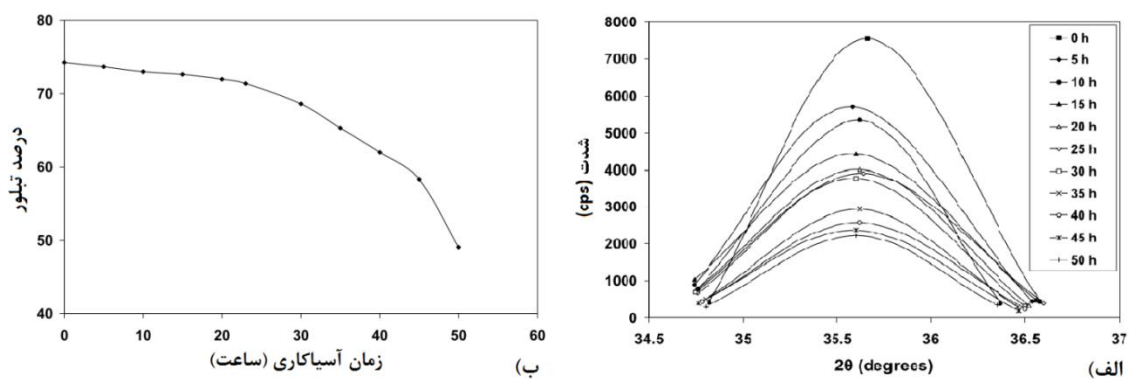
J. Babu Rao و همکاران [۲۳] تلاش کردند تا با استفاده از آسیای سیاره‌ای پرانرژی، با کاهش اندازه میکروذرات SiC ، نانوذرات سیلیکون کارباید را تولید کنند. بدین منظور پودر SiC با اندازه متوسط ذرات $12 \mu m$ به مدت ۵۰ ساعت تحت آسیاکاری مکانیکی قرار گرفت. شرایط آسیاکاری عبارت بود از: قندانی از جنس فولاد ضد زنگ، گلوله‌ها از جنس کاربید تنگستن با قطر mm ۱۰ و زیرکونیا با قطر mm ۳، سرعت چرخش محور اصلی rpm ۲۰۰، نسبت جرم گلوله به پودر (BRP) ۱:۱۰، و استفاده از تولوئن به عنوان عامل کنترل فرآیند. همچنین از پودر تحت آسیاکاری، هر ۵ ساعت یکبار نمونه برداری شده و تحت آنالیز XRD و SEM قرار گرفت. با استفاده از آنالیز XRD، متوسط اندازه بلورک‌ها (با روش دبای شرر) و کرنش شبکه بدست آمد. شکل (۱-۹) تغییر در اندازه بلورک و کرنش شبکه سیلیکون کارباید را با افزایش زمان آسیاکاری نشان می‌دهد.



شکل (۱-۹) تغییر اندازه بلورک و کرنش شبکه به عنوان تابعی از زمان آسیاکاری [۲۳]

جابجایی قله (۱۱۱) SiC در طول فرآیند آسیاکاری در شکل (۱-۱۰ الف) نشان داده شده

است. این شکل نشان می‌دهد که با افزایش زمان آسیاکاری قله پهن شده و شدت آن کاهش می‌یابد. این موضوع نشان‌دهنده آن است که افزایش زمان آسیاکاری باعث کاهش تبلور SiC و افزایش فاز آمورف می‌شود. همچنین تغییر در موقعیت قله به خاطر تغییر در ثابت شبکه و به علت تنش‌های وارد بر آن می‌باشد. بعلاوه با استفاده از پراش پرتو X و نرم افزار JADE میزان تبلور SiC بدست آمد. همانطور که در شکل (۱-۱۰ ب) نشان داده شده است میزان تبلور SiC، با افزایش زمان آسیاکاری از ۷۴٪ به ۴۹٪ کاهش یافته است.



شکل (۱-۱۰ الف) تغییر در قله (۱۱۱) SiC و ب) تغییر در درصد تبلور، با افزایش زمان آسیاکاری [۲۳]

هنگامی که زمان آسیاکاری افزایش می‌یابد، اندازه ذرات کاهش می‌یابد و این موضوع باعث افزایش سطح موثر ذرات و همچنین افزایش زبری SiC می‌شود. بالا رفتن مقدار آمورف شدگی و تشکیل سطوح زبر، می‌تواند منجر به سازش‌پذیری بهتر نانوذرات SiC با مواد پلیمری و فلزی شود که این موضوع در تهیه کامپوزیت‌های زمینه فلزی یا زمینه پلیمری بسیار حائز اهمیت است.

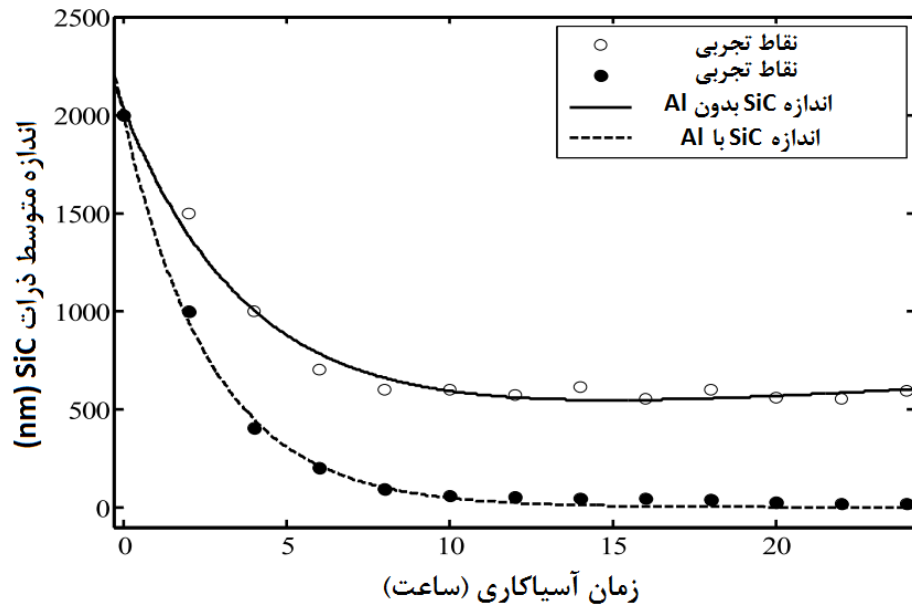
شکوه فر و همکاران [۲۴] از یک آسیای سیاره‌ای پراورژی برای آماده‌سازی نانوکامپوزیت Al/SiC استفاده کردند. در این تحقیق مکانیزم شکل‌گیری نانوکامپوزیت، اندازه بلورک‌ها، تنش‌های شبکه و اندازه ذرات نانوکامپوزیت به عنوان تابعی از زمان آسیاکاری تعیین شد.

برای این آزمایش از پودر آلومینیوم کروی شکل با خلوص بالا با اندازه متوسط ذرات $3.5\mu\text{m}$ ، و پودر SiC با اندازه متوسط $20\mu\text{m}$ استفاده شد. برای جلوگیری از جوش سرد بین ذرات پودر در طی فرآیند آسیاکاری ۱/۵٪ اسید استئاریک به عنوان عامل کنترل فرآیند به پودر اضافه شد. در ابتدا

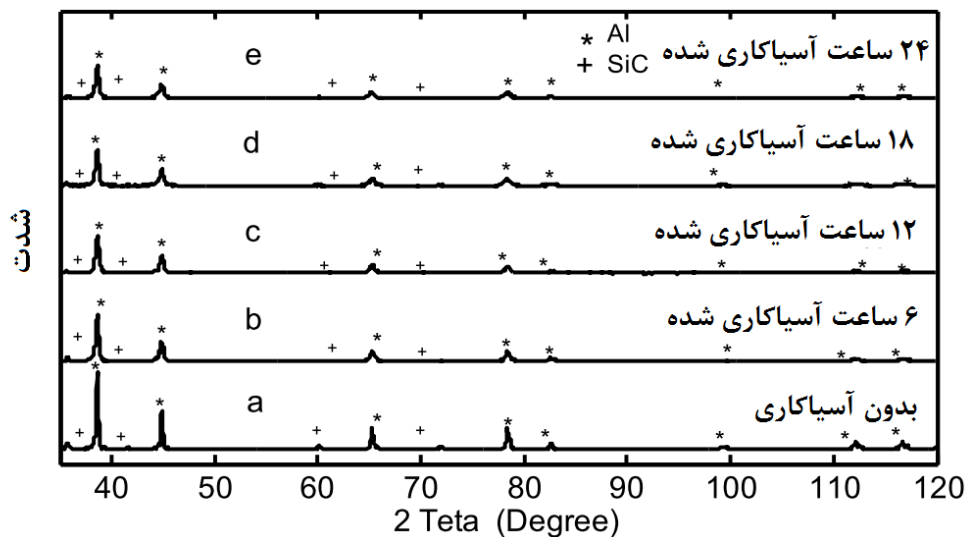
برای تهیه یک پودر همگن، مخلوط پودر به مدت ۲۰ دقیقه در یک مخلوط کن آزمایشگاهی قرار گرفت. پس از آن پودر تحت شرایط ذیل آسیاکاری شد: ۶۰ گلوله فولاد ضد زنگ با قطر ۸ mm، قندانی از جنس فولاد ضد زنگ، گاز آرگون به عنوان اتمسفر آسیاکاری، نسبت جرم گلوله به پودر ۸:۱، و سرعت چرخش موتور اصلی ۴۰۰ rpm. آسیاکاری مخلوط پودر در بازه‌های زمانی سه ساعته به مدت ۲۴ ساعت توسط یک دستگاه آسیای سیاره‌ای پرنرژژی انجام گرفت. همچنین به منظور کاهش دمای مخلوط، در هر ۳۰ دقیقه فرآیند آسیاکاری متوقف شده و پس از مدتی دوباره از سر گرفته می‌شد. از پودر کامپوزیتی هر سه ساعت یکبار تحت اتمسفر آرگون نمونه برداری شد. نمونه‌ها تحت آنالیزهای XRD، TEM، و particle size قرار گرفتند.

در این تحقیق دو مسیر برای آماده‌سازی نانوکامپوزیت Al/SiC انتخاب شد. ابتدا پودر SiC به صورت منفرد و بدون حضور آلومینیوم آسیاکاری شد. مشاهدات تجربی نشان می‌داد که اندازه ذرات SiC پس از حدود ۱۲ ساعت آسیاکاری به مقدار تقریباً ثابتی رسیده است. همچنین این نتایج نشان می‌داد که تولید نانوذرات SiC در اندازه‌های زیر ۱۰۰ nm، در شرایط آزمایش بسیار دشوار است. در روش دوم ترکیب پودر SiC و Al تحت شرایط یکسانی با روش اول، آسیاکاری شدند. نتایج آسیاکاری در شکل (۱-۱۱) نشان داده شده است. همانطور که از این شکل مشخص است، اندازه متوسط ذرات SiC در حالتی که به تنهایی آسیاکاری شده‌اند به حدود ۵۰۰ نانومتر رسیده است. در حالیکه اندازه متوسط ذرات برای ترکیب Al/SiC به زیر ۱۰۰ نانومتر رسیده است. در اینجا چنین استدلال شد که هنگامی که ذرات SiC در حضور فاز چکش‌خوار Al آسیا می‌شود، فاز چکش‌خوار به شکل نگهدارنده ذرات SiC عمل می‌کند و اجازه نمی‌دهد تا ذرات SiC در هنگام برخورد از میان نقاط تماس فرار کنند.

نمودار XRD نمونه‌های کامپوزیتی در شکل (۱-۱۲) نشان داده شده است. همانطور که در این تصاویر مشخص است افزایش زمان آسیاکاری باعث کاهش شدت قله‌های AL و SiC شده است. این موضوع به دلیل کاهش اندازه بلورک‌ها و افزایش کرنش شبکه نانوکامپوزیت اتفاق افتاده است.



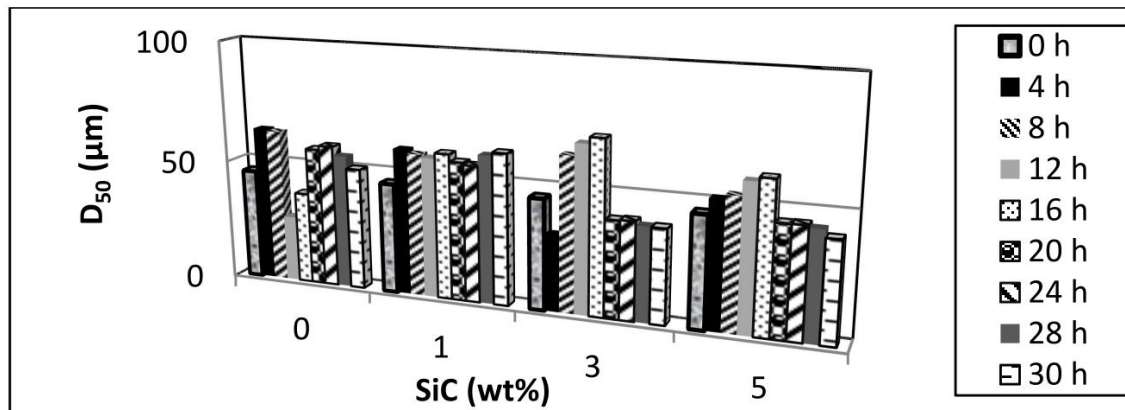
شکل (۱-۱۱) تغییر متوسط اندازه ذرات SiC به عنوان تابعی از زمان [۲۴]



شکل (۱-۱۲) تصویر XRD نمونه‌های نانوکامپوزیتی آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف [۲۴]

اخلاقی و همکاران [۲۵] از آسیای سیاره‌ای پرانرژی برای آسیاکاری کامپوزیت Al/SiC استفاده کردند. مواد اولیه حاوی درصد‌های مختلف از نانوذرات SiC با اندازه متوسط ۲۵-۵۰ nm به میزان ۱، ۳ و ۵ درصد حجمی، و ذرات آلومینیوم با اندازه متوسط ۳۸-۶۳ μm بود. ترکیب حاصل در زمان‌های مختلف ۱۶، ۲۰ و ۲۴ ساعت تحت شرایط ذیل آسیاکاری شد: اتمسفر آرگون، گلوله و قندانی استیل، قطر گلوله‌ها ۱۰ mm، نسبت جرم گلوله به پودر ۱:۲۰، سرعت چرخش محور اصلی ۳۰۰ rpm و ۱.۵ درصد وزنی پودر اسید استئاریک به عنوان عامل کنترل فرآیند. همچنین مقداری

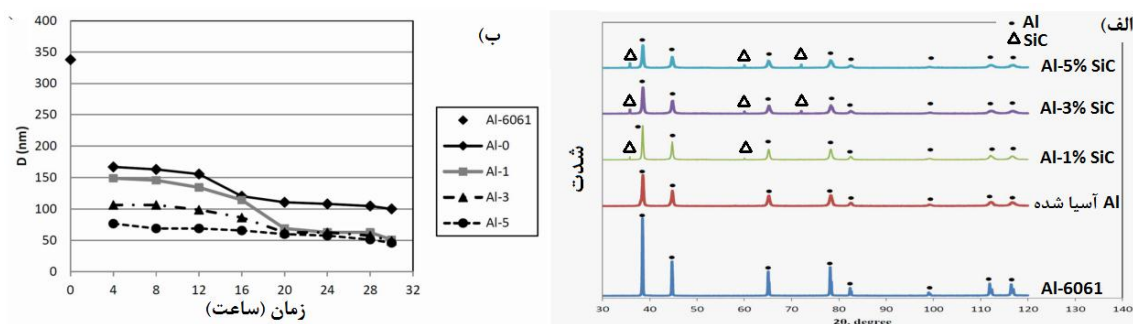
پودر آلومینیوم بدون فاز تقویت کننده به عنوان مرجع تحت همان شرایط بالا آسیاکاری شد. مورفولوژی و اندازه ذرات پودر در طی فرآیند آسیاکاری توسط دستگاه SEM و particle size analyzer مشخص شدند. شکل (۱-۱۳) متوسط اندازه ذرات پودرهای کامپوزیتی AL/SiC با درصد های مختلف فاز تقویت کننده و زمان های آسیاکاری متفاوت را نشان می دهد.



شکل (۱-۱۳) تغییر اندازه متوسط پودر کامپوزیتی با تغییر زمان آسیاکاری و تغییر درصد نانوذرات SiC [۲۵]

برای تعیین اندازه بلورک های پودر در زمان های مختلف، از نمونه ها آنالیز XRD تهیه شد.

نتایج این آنالیزها در شکل (۱-۱۴) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱۴) تصاویر XRD نمونه های کامپوزیتی پایه آلومینیوم با درصد های مختلف فاز تقویت کننده SiC، (ب) اندازه بلورک های نمونه های الف [۲۵]

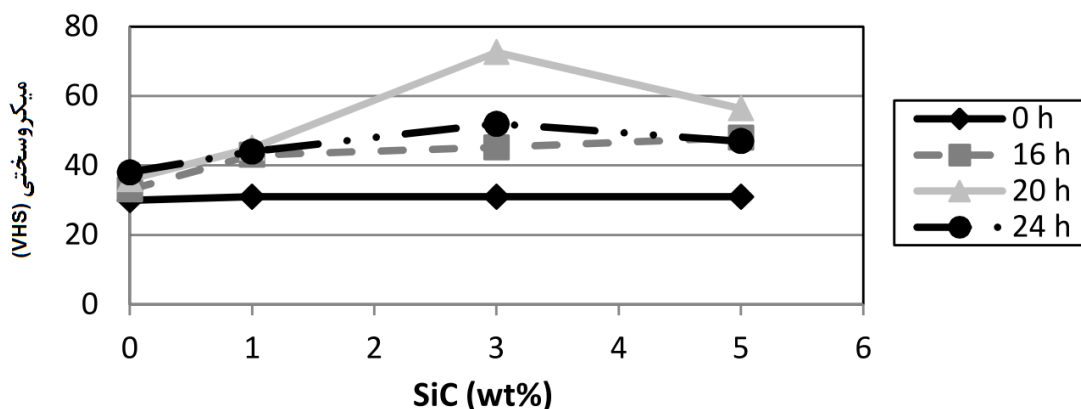
این شکل نشان می دهد که افزایش میزان SiC باعث کاهش اندازه بلورک ها در تمام زمان ها

شده است. این نتیجه می تواند به علت افزایش چگالی دررفتگی ها ناشی از برهم کنش بین ذرات سخت

SiC و ماتریس آلومینیوم باشد.

همچنین پس از پرس سرد، از نمونه ها آنالیز سختی سنجی گرفته شد که در شکل (۱-۱۵)

نشان داده شده است. با افزایش میزان SiC تا ۳٪ وزنی، مقدار میکروسختی برای تمام زمان‌ها افزایش یافته است. بیشترین میکروسختی نمونه‌ها در مورد نانوکامپوزیت ۳٪ وزنی آسیا شده به مدت ۲۰ ساعت اتفاق افتاده است. اضافه کردن مقدار SiC بیش از این مقدار، باعث کاهش سختی نمونه‌ها شده است. در اینجا کاهش سختی پودر حاوی ۵٪ وزنی نانوذرات، به تراکم این ذرات نسبت داده شد.



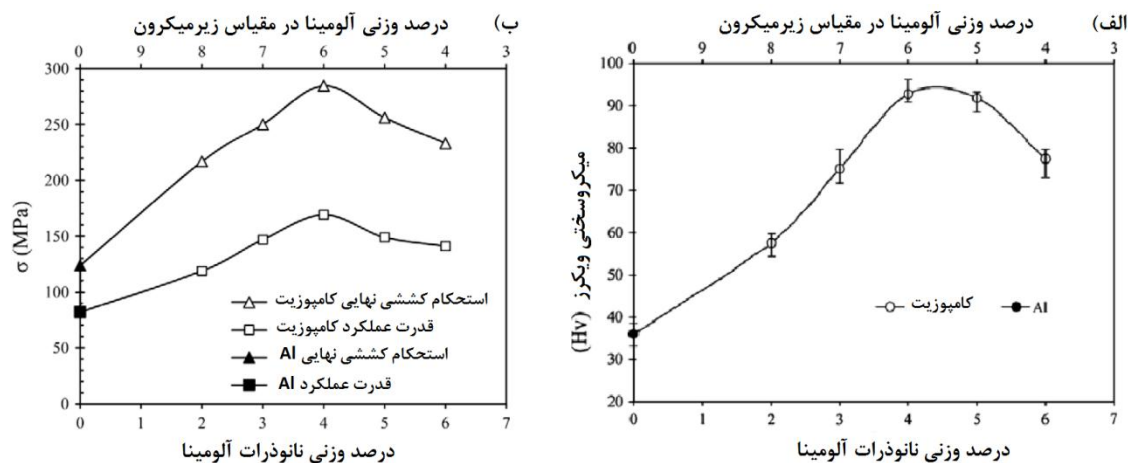
شکل (۱-۱۵) تغییر میکروسختی نانوکامپوزیت‌های Al/SiC با تغییر درصد وزنی SiC و زمان آسیاکاری [۲۵]

تابنده و همکاران [۲۶] از پودر آلومینیوم با اندازه میانگین $45\mu\text{m}$ و ذرات کروی آلومینا با اندازه متوسط 35 nm و $0.3\mu\text{m}$ استفاده کردند. در ابتدا نانوذرات آلومینا به مدت یک ساعت توسط اولتراسونیک در اتانول پراکنده شد. سپس مخلوط حاصل و پودر میکرومتری آلومینا درون محفظه آسیای ساینده قرار گرفتند. پس از یک ساعت پودر آلومینیوم به مواد آسیا شده، اضافه شد. در عمل آسیاکاری، گلوله‌های فولادی سخت‌کاری شده با قطر 5 mm به عنوان محیط ساینده استفاده شد. سرعت چرخش 480 rpm ، نسبت جرم گلوله به پودر $15:1$ ، و زمان آسیاکاری 8 ساعت انتخاب شد. پس از آن پودر کامپوزیتی در دمای 150 درجه سانتی‌گراد به مدت 90 دقیقه خشک شد. پودر حاصل تحت فشار 140 MPa تحت پرس سرد قرار گرفت. فرآیند چگالش نهایی با فرآیند اکستروژن رو به جلو^۱ در دمای 600 درجه سانتی‌گراد با نسبت کاهش حدود $20:1$ صورت گرفت. در تمام نمونه‌ها درصد آلومینای به کار رفته به میزان 10 درصد وزنی کل پودر بود. به منظور بررسی اثر افزودن

1- hot forward extrusion process

نانوذرات تقویت کننده بر خواص مکانیکی کامپوزیت، نسبت‌های مختلف از نانوذرات و میکروذرات مورد استفاده قرار گرفت. این میزان به صورت (میکروذرات : نانوذرات) ۲:۸، ۳:۷، ۴:۶، ۵:۵، ۶:۴ درصد وزنی کل پودر، در نظر گرفته شد.

پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، برای بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت، از آن‌ها تست‌های میکروسختی و کشش گرفته شد. نتیجه این آنالیزها در شکل (۱-۱۶ الف) نشان داده شده است. مقدار میکروسختی کامپوزیت با افزایش میزان نانوذرات تا ۴ wt% افزایش می‌یابد و افزایش بیشتر نانوذرات باعث کاهش سختی نمونه‌ها می‌شود. همچنین میزان استحکام کششی نمونه‌های کامپوزیتی در شکل (۱-۱۶ ب) نشان داده شده است. در اینجا نیز با افزایش میزان نانوذرات، در ابتدا استحکام کششی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این کاهش در خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها به تراکم نانوذرات و تشکیل یک فاز شکننده در امتداد مرزخانه‌ها نسبت داده شد. به علاوه اینطور استدلال شد که میزان ناهمواری‌های سطحی شکل گرفته شده در سطوح شکست، با افزایش مقدار نانوذرات کاهش می‌یابد.

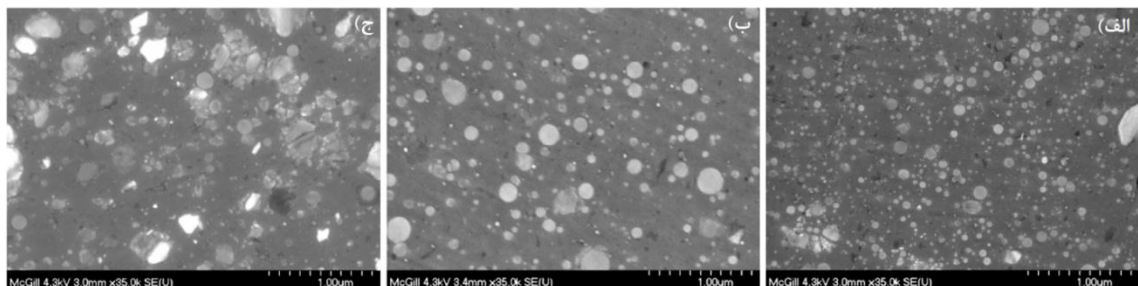


شکل (۱-۱۶) رابطه الف) میکروسختی و ب) استحکام کششی نانوکامپوزیت Al/Al₂O₃ با درصد نانوذرات آلومینا [۲۶]

دامینیک^۱ و همکاران [۲۷] برای تهیه کامپوزیت Al/Al₂O₃ از سه نوع پودر آلومینا با اندازه‌های مختلف استفاده کردند: (۱) نانوذرات کروی آلومینا با اندازه متوسط ۴ نانومتر اسمی، خریداری شده، که با استفاده از یک دستگاه FE-SEM Hitachi S-4700 متوسط اندازه ذرات ۲۵nm

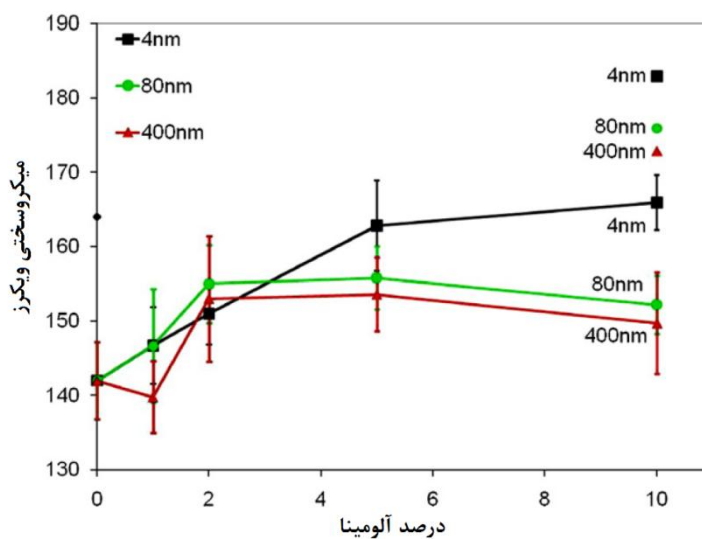
تعیین شد. ۲) نانوذرات کروی آلومینا با قطر متوسط ۸۰ نانومتر، که با استفاده از روش احتراقی تهیه شد. ۳) پودر آلومینای خریداری شده با اندازه متوسط ۴۰۰ nm، که در آنالیز particle size اندازه متوسط آن ۳۱۰ nm نشان داده شد. تصاویر SEM نشان‌دهنده این بود که تمامی نمونه‌های اولیه آلومینا به شکل کلوخه‌هایی با قطر متوسط ۵۰ μm اگلومره شده بودند.

در ابتدا پودر آلومینیوم به تنهایی به مدت ۵ ساعت تحت اتمسفر آرگون در یک دستگاه آسیای پراثری Spex 8000 با سرعت ۱۲۰۰ rpm آسیاکاری شد. از ۲٪ وزنی اسید استئاریک به عنوان عامل کنترل فرآیند برای جلوگیری از اگلومره شدن پودر آلومینیوم استفاده شد. در آسیاکاری از قندانی و گلوله‌های کاربید تنگستن با قطر ۱۱ mm و نسبت جرم گلوله به پودر ۱:۱۰ استفاده شد. همچنین ترکیب‌های Al/Al₂O₃ با غلظت‌های مختلف آلومینا از ۱ تا ۱۰٪ حجمی تحت همان شرایط بالا آسیا شدند. ترکیب‌های آسیا شده، تحت فشار ۵۰۰ مگاپاسکال تحت پرس سرد قرار گرفتند و سپس با فشار ۳۵۰ مگاپاسکال در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت و در شرایط خلا تحت پرس داغ قرار گرفتند. پس از پرس، نمونه‌های نهایی به شکل قرص‌هایی با قطر ۲.۵ cm و ارتفاع ۰.۶ cm بدست آمد. تصاویر SEM و TEM تهیه شده از نمونه‌های پودری نشان دادند که بعد از آسیاکاری مخلوط Al/Al₂O₃ به مدت ۵ ساعت، ذرات آلومینا به خوبی در فاز آلومینیوم پراکنده شده است. تصاویر SEM نمونه‌هایی که تحت پرس داغ قرار گرفته‌اند در شکل (۱-۱۷) نشان داده شده‌اند. همانطور که در این تصویر مشخص است ذرات آلومینا در اندازه‌های ۸۰ nm و ۴ nm به خوبی درون فاز آلومینیوم پراکنده گشته‌اند، در حالیکه ذرات ۴۰۰ نانومتری مقدار کمی اگلومره شده‌اند.



شکل (۱-۱۷) تصویر SEM ذرات Al₂O₃ درون کامپوزیت Al/Al₂O₃ پس از پرس داغ، با اندازه‌های (الف) ۴nm، (ب) ۸۰nm، (ج) ۴۰۰nm [۲۷]

همچنین با استفاده از تصاویر TEM متوسط اندازه دانه‌ها برای پودر آلومینیوم خالص، و ترکیب آلومینیوم و ۱۰ درصد حجمی آلومینا، با اندازه ذرات اولیه آلومینا ۴ و ۴۰۰ نانومتر، به ترتیب ۶۰، ۵۰ و ۱۶۰ نانومتر بدست آمد. میکروسختی نمونه‌های قرص شده، با استفاده از سختی‌سنجی ویکرز تعیین شد. میزان سختی نمونه‌ها با اندازه‌ها و درصد‌های مختلف آلومینا در شکل (۱-۱۸) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱۸) میکروسختی نمونه‌های آسیا شده بر حسب مقادیر و اندازه ذرات Al_2O_3 ؛ نقاط منفرد در بالای سمت راست شکل نشان‌دهنده سختی نمونه‌های با ۱۰ درصد حجمی آلومینا پس از پرس داغ هستند [۲۷].

همانطور که از این شکل مشخص است کاهش اندازه نانوذرات آلومینا از ۴۰۰ nm تا ۴ nm باعث افزایش سختی کامپوزیت به میزان ۱۱ درصد شده است. این روند افزایش در میکروسختی، به کاهش اندازه دانه‌های آلومینیوم با کاهش اندازه نانوذرات فاز تقویت کننده پس از آسیاکاری، نسبت داده شد. همچنین به طور کلی هنگامی که میزان آلومینا به ۵ درصد حجمی می‌رسد، یک افزایش در سختی نمونه‌ها دیده می‌شود و افزایش بیشتر آلومینا باعث کاهش سختی می‌شود. این موضوع به سه عامل نسبت داده شده است: (۱) اشباع مرز دانه‌ها با نانوذرات، (۲) توقف پالایش بیشتر دانه‌ها، (۳) شکنندگی مرز دانه‌ها و کاهش سطح موثر نانوذرات به سبب تراکم نانوذرات.

فصل دوم:

کاربردهای تحقیقاتی و صنعتی نانوذرات

۲-۱ مقدمه

افزایش روز افزون نیاز صنایع مختلف در بکارگیری نانوفناوری، رشد بسیار سریع آن را در زمینه‌های گوناگونی به همراه داشته است. این فناوری خود را به عنوان کلیدی توانمند در زمینه‌های مختلف توسعه فناوری، مطرح ساخته است و این موضوع آن را به یکی از اولویت‌های اصلی در توسعه علم و فناوری تبدیل کرده است. در حال حاضر صدها محصول صنعتی در بخش‌های مختلف مانند الکترونیک، بهداشت و درمان، مواد شیمیایی، لوازم آرایشی و بهداشتی، کامپوزیت‌ها، انرژی و ... از این فناوری برای بهبود خواص و افزایش کیفیت و بازدهی محصولات خود استفاده می‌کنند. گستردگی و رشد این فناوری به گونه‌ای بوده است که نانوفناوری به مهم‌ترین هدف صنایع در قرن ۲۱ تبدیل شده است و از آن به عنوان انقلاب جدید صنعتی یاد می‌شود. در ابتدای سال ۲۰۱۴، بازار جهانی فناوری نانو در حدود ۳۵۰ میلیارد دلار از کل بازار را در اختیار گرفت و تخمین زده می‌شود در سال ۲۰۱۵ ارزش آن به ۵۸۰ میلیارد دلار برسد. با توجه به توانایی بالقوه فناوری نانو در دیگر صنایع، این سهم می‌تواند در آینده به طور چشمگیری بیش از این مقدار باشد. از آنجا که بسیاری از شرکت‌ها در مراحل ابتدایی استفاده از این فناوری هستند، این بازار با سرعت بسیار بالایی در حال گسترش است [۲۸].

در بین انواع نانومواد، نانوذرات شامل انواع مختلف نانوذرات سرامیکی، فلزی، نیمه رسانا و ... می‌توانند سهم مهمی در بهبود خواص مختلف محصولات داشته باشند. این موضوع کمک کرده است تا با استفاده از نانوذرات، فرصت‌های جدیدی برای توسعه محصولات روزمره با افزایش کارایی، کاهش هزینه تولید و استفاده از مواد خام کمتر بوجود بیاید. با این حال باید توجه کرد که هنوز ابهاماتی در مورد استفاده از نانومواد و نانوذرات در زمینه‌های مختلف وجود دارد. این ابهامات عمدتاً به دلیل فقدان اطلاعات در مورد خواص و کاربرد آن‌ها، و همچنین به دلیل نگرانی‌ها در مورد اثرات نامطلوب احتمالی فناوری نانو بر محیط زیست و سلامت انسان، بوجود آمده است [۲]. با این همه استفاده از نانوذرات در

بخش‌های مختلف صنعتی با سرعت افزایش یافته است. در ادامه این فصل به برخی از زمینه‌های کاربردی نانوذرات در بخش‌های مختلف صنعتی و تحقیقاتی می‌پردازیم.

۲-۲ سطوح آنتی‌باکتریال

سطوح آنتی‌باکتریال در گستره وسیعی از زیرساخت‌ها شامل بیمارستان‌ها، مرکز نگهداری از کودکان، خانه سالمندان و غیره برای جلوگیری از گسترش و شیوع بیماری‌ها کاربرد دارد. عفونت‌های بیمارستانی و شیوع عوامل بیماری‌زای مقاوم به آنتی‌بیوتیک‌ها در دهه‌های اخیر به سرعت در حال افزایش است و مشکلات در درمان این بیماران و میزان مرگ و میر بالای ناشی از آن‌ها نگرانی‌های خاصی را بوجود آورده است.

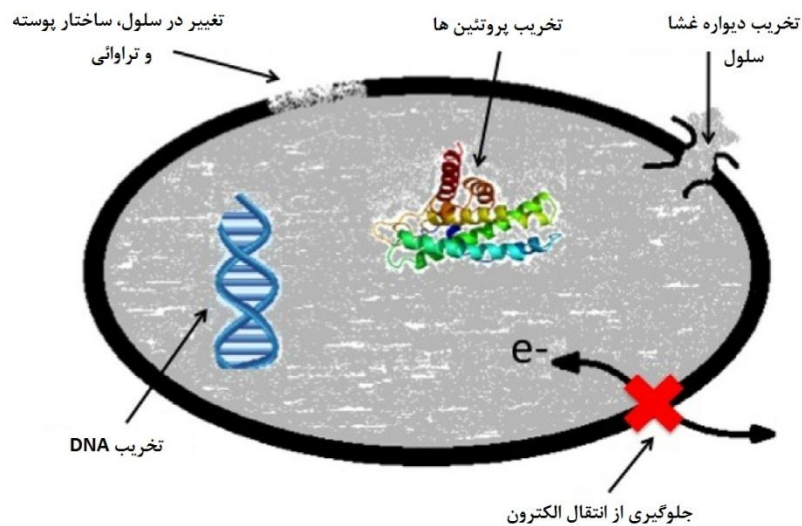
دیوارها، کف و دیگر سطوح، مکان مناسبی برای رشد و تکثیر باکتری‌های بیماری‌زا محسوب می‌شوند. هر سطحی که به وسیله بیمار لمس می‌شود، به عنوان عاملی برای انتقال بیماری می‌تواند در نظر گرفته شود [۲۹].

انواع مختلفی از نانوذرات آنتی‌باکتریال وجود دارند که می‌توانند به عنوان عامل فعال کننده در پوشش‌های آنتی‌باکتریال بکار روند. به طور کلی نانومواد و نانوذرات آنتی‌باکتریال را می‌توان به سه دسته تقسیم‌بندی کرد [۳۰]: مواد آنتی‌باکتریال طبیعی مانند چایتین^۱ (جسم استخوانی در پوشش بعضی جانوران)، نانوذرات فلزی و اکسید فلزی (مانند Cu , CuO , MgO , ZnO , TiO_2 , Ag) و نانومواد مهندسی شده (مانند نانولوله‌های کربنی و فولرن‌ها).

فعالیت‌های آنتی‌باکتریال نانوذرات توسط مکانیزم‌های متفاوتی ایجاد می‌شود. نانوذرات می‌توانند به طور مستقیم با سلول‌های میکروبی برهم‌کنش داشته باشند (مانند اختلال در انتقال الکترون به غشا، سوراخ کردن پوشش سلول، یا اکسید کردن اجزای سلول) و یا با تولید محصولات

1- chitin

ثانویه منجر به آسیب رساندن به باکتری‌ها شوند (مانند برهم‌کنش با اکسیژن یا یون‌های فلزی سنگین حل شده) [۳۰]. مکانیزم‌های اصلی نانوذرات آنتی‌میکروب در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل (۱-۲) اصلی‌ترین مکانیزم‌های ضد میکروبی نانوذرات [۳۰]

مواد آنتی‌باکتریال بر پایه نانوذرات، می‌توانند مزایای مهمی نسبت به روش‌های ضد عفونی فیزیکی، شیمیایی و فتوشیمیایی معمول ارائه دهد. برخلاف برخی از عوامل ضد میکروب معمولی، بسیاری از نانوذرات ضد میکروبی (به عنوان مثال نانوذرات نقره و نانوذرات مس) سمیت قوی نسبت به طیف گسترده‌ای از میکروارگانیسم‌های موجود در فرآیندهای صنعتی و همین‌طور در بدن انسان را نشان می‌دهند، در عین حال این مواد سمیت بسیار کمی را برای انسان دارند. در مقابل، بسیاری از مواد ضد عفونی کننده معمولی برای انسان سمی هستند. به عنوان مثال، بسیاری از مواد شیمیایی ضد قارچ ارگانیسم موجودات زنده را تحت تاثیر قرار داده و می‌توانند برای محیط زیست (خصوصاً برای گیاهان و حیوانات) زیان‌بار باشند. همچنین نشان داده شده است که ضد عفونی با برخی از ترکیبات شامل نانوذرات (مانند TiO_2) نسبت به مواد ضد عفونی کننده معمولی (مانند کلر)، موثرتر واقع می‌شود. به ویژه زمانی که نانوذرات بر روی یک بستر مناسب قرار گیرند، ثبات خوبی را نشان داده و برای مدت زمان طولانی خاصیت خود را حفظ می‌کنند.

علاوه بر خواص ضد میکروبی معمول نانوذرات، بخشی از خواص ضد میکروبی نانوذراتی مانند ZnO و TiO_2 ، به علت فعالیت‌های فوتوکاتالیستی آنها می‌باشد. وقتی پرتو نوری با انرژی‌ای برابر یا بیشتر از گاف نواری به مواد فوتوکاتالیستی می‌تابد، یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌رود و در نتیجه یک حفره در نوار ظرفیت بوجود می‌آید. حفره‌ها و الکترون‌ها به ترتیب عوامل اکسنده و کاهنده قدرتمندی هستند و در نهایت میکروب‌ها را به مولکول‌های H_2O و CO_2 تجزیه می‌کنند. البته باید توجه داشت که استفاده موثر از نانوذرات ضد میکروبی فوتوکاتالیستی محدود به محیطی می‌شود که تابش کافی با طول موج مورد نیاز وجود داشته باشد (۳۸۸ nm برای TiO_2 - محدوده UV). با اینکه اثرات ضد میکروبی نانوذرات مشخص شده‌اند، اما هزینه‌های بالای تولید کاربرد آنها را به موارد خاصی محدود کرده است. در حال حاضر نانوذرات نقره و TiO_2 تنها نانوذراتی هستند که در این حوزه به طور تجاری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. البته در بین این دو، نانوذرات نقره کاربرد گسترده‌تری یافته است و هم‌اکنون پارچه‌ها و رنگ‌های حاوی نانوذرات نقره با خواص آنتی‌باکتریال به بازار عرضه شده‌اند [۳۱].

۲-۳ سطوح خودتمیزشونده

سطوح خودتمیزشونده پتانسیل این را دارند تا در کاهش هزینه‌های مرتبط با پاک کردن بسیاری از سطوح مانند شیشه، آینه، کاشی‌ها و غیره بکار روند. این گونه سطوح را می‌توان به دو دسته سطوح فوق‌آبگریز و فوق‌آبدوست تقسیم کرد.

الف) سطوح فوق‌آبگریز - سطوح آبگریز سطوحی هستند که زاویه بین بین قطره آب و سطح بزرگتر از ۹۰ درجه است. این مقدار برای سطوح فوق‌آبگریز بزرگتر از ۱۵۰ درجه است. این سطوح در شکل (۲-۲) نشان داده شده است.



شکل (۲-۲) سطوح آبگریز و فوق آبگریز [۳۲]

برای اینکه یک سطح خودتمیزشونده باشد، باید علاوه بر فوق آبگریز بودن، زاویه تماس پسماند نیز کمتر از ۵- ۱۰ درجه باشد [۳۳]. زاویه تماس پسماند که عبارت است از تفاوت بین زاویه تماس جلو و زاویه تماس عقب، در اینکه یک قطره به راحتی روی سطح بلغزد موثر است. این دو عامل باعث می‌شود که قطرات آب بر روی سطح دانه دانه شده و بر روی آن بلغزند و کثیفی و گرد و غبار را از روی آن پاک کنند.

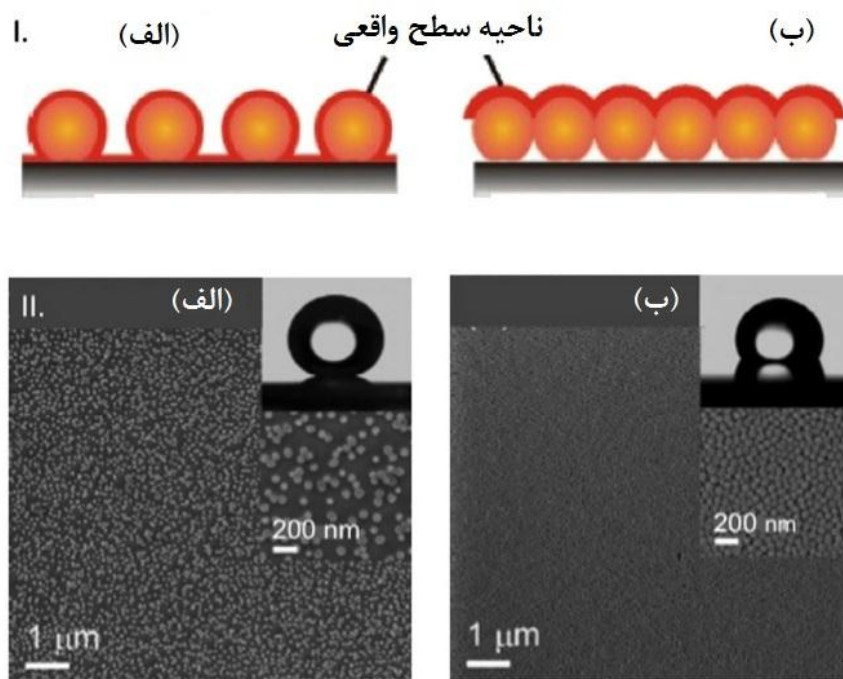
آبگریز بودن سطوح به ساختار سطح، شیمی سطح و یا انرژی سطح بستگی دارند. سطح برخی از برگ‌ها مانند برگ نیلوفر آبی، کلم، برنج، بال پروانه‌ها و پای استایدرها جزو این دسته سطوح هستند.

سطوح آبگریز را معمولاً با دو روش تولید می‌کنند: (۱) زبر کردن کنترل شده سطح مواد با انرژی سطح پایین، برای رسیدن به یک میکرو یا نانوساختار مشخص (۲) ساخت سطوح با یک میکروساختار و نانوساختار مشخص و پس از آن اصلاح شیمیایی سطح (به عنوان مثال با مواد دارای انرژی سطحی کم). در هر دو روش ما می‌توانیم سطح فوق آبگریزی با انرژی سطحی پایین و زبری بالا بدست آوریم.

زبری سطح باعث افزایش سطح و همچنین باعث تسهیل در به دام افتادن هوا بین قطره و سطح می‌شود. به طور کلی سطوح فوق آبگریز را با استفاده از قالب، تکنیک‌های الگودهی سطح مانند اچ و یا با استفاده از رسوب نانوذرات بر روی سطح ایجاد می‌کنند. اندازه کوچک نانوذرات به آن‌ها اجازه می‌دهد که در محدوده طیف مرئی شفاف باشند. این موضوع باعث شده است که استفاده از

نانوذرات عامل دار در پوشش سطوح فوق آبریز برای اجسام شفاف مانند شیشه، بسیار مورد توجه واقع شوند. برای این هدف معمولاً از نانوذرات غیر ارگانیک، مانند SiO_2 و SiC استفاده می‌شود. قرار دادن مناسب نانوذرات بر روی سطوح می‌تواند علاوه بر دستیابی به زبری مورنیاز و زاویه تماس پسماند کم، پراکندگی نور را به حداقل برساند [۳۴].

همچنین استفاده از نانوذرات SiO_2 برای پوشش دادن سطح، می‌تواند باعث خاصیت ضدبازتاب در آن‌ها شود. استفاده از پوشش‌های پراکنده نانوذرات نسبت به حالت بهم چسبیده، باعث می‌شود تا مساحت سطح بیشتر شده و در نتیجه باعث بهبود خاصیت آبریزی و شفافیت آن شود (شکل ۲-۳).



شکل (۳-۲) نانوذرات SiO_2 بر روی زیرلایه الف) پوشش پراکنده ب) پوشش تراکم بالا [۳۵]

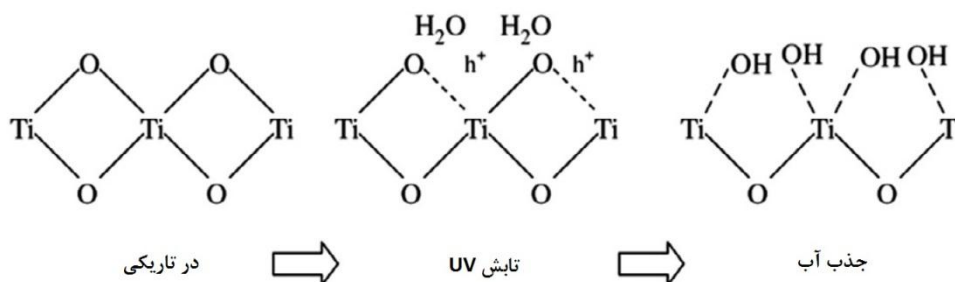
ب) سطوح فوق آبدوست - همانطور که در شکل (۲-۴) نشان داده شده است، سطوح

آبدوست سطوحی هستند که زاویه بین قطره آب و سطح کمتر از ۹۰ درجه می‌باشد. این مقدار برای سطوح فوق آبدوست نزدیک به صفر است.



شکل (۴-۲) سطوح آبدوست و فوق آبدوست [۳۲]

نانوذرات مورد استفاده در سطوح آبدوست (مانند TiO_2) معمولاً نانوذرات فوتوکاتالیست هستند. نانوذرات فوتوکاتالیست تحت تابش نور در طول موج‌های مشخص، اکسیدهای h^+ تولید می‌کنند که با جذب آب می‌توانند به حالتی با انرژی پایین‌تر برسند (شکل ۲-۵). این موضوع باعث می‌شود تا به عنوان مثال زاویه بین قطره و سطح برای زیرلایه حاوی نانوذرات TiO_2 پس از تابش نور UV تقریباً به صفر برسد [۳۶].



شکل (۵-۲) مکانیزم فوق آبدوستی TiO_2 با تشکیل گروه هیدروکسید سطحی [۳۷]

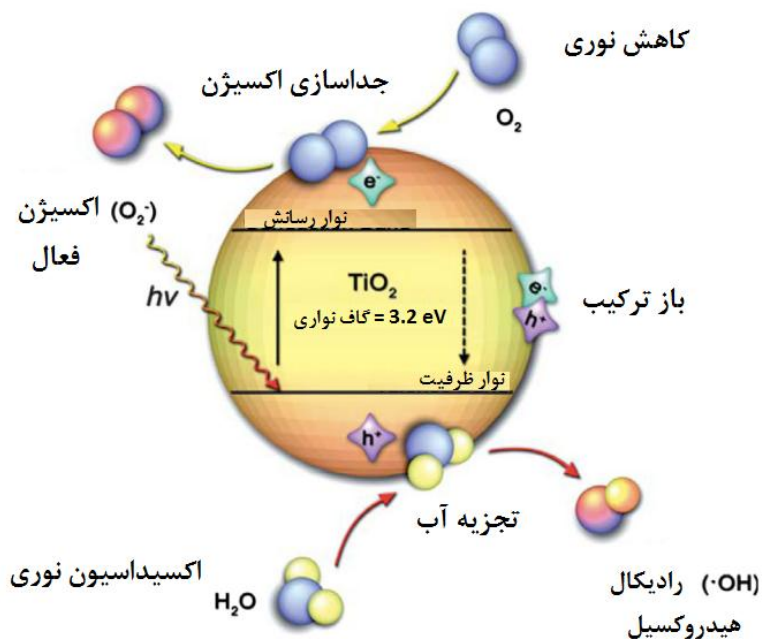
باید توجه داشت که در این مورد اندازه نانوذرات استفاده شده در پوشش دهی سطح، علاوه بر شفافیت، بر روی فعالیت‌های فوتوکاتالیستی نیز موثر است.

۴-۲ سطوح پاک کننده هوا

در دهه‌های اخیر محدودیت‌هایی برای کاهش آلاینده‌هایی مانند اکسیدهای گوگرد، اکسیدهای نیتروژن، ذرات معلق و سرب در هوا وضع شده است. در این راستا صنایع مختلف توانسته‌اند در حذف برخی از آلاینده‌ها موفق عمل کنند، اما در حذف برخی دیگر مانند اکسیدهای نیتروژن (که در طی فرآیند احتراق تولید می‌شود) ناکام مانده‌اند. در شهرهای بزرگ غلظت بالای آلاینده‌ها به عنوان یک مشکل جدی مطرح شده است و می‌تواند به سلامت جامعه آسیب‌های

جدی‌ای وارد کند. به سبب این مشکلات سطوح تمیز کننده هوا به منظور کاهش آلودگی‌های شهری بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

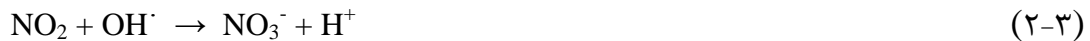
نانوذرات فوتوکاتالیست می‌توانند یک طیف گسترده‌ای از اکسیدها و ترکیبات آلی موجود در محیط را تجزیه کرده و برای بسیاری از مسائل بهداشتی و زیست محیطی راه‌حلی را ارائه نمایند. سازوکار عمومی نانوذرات فوتوکاتالیست بدین صورت است که این ذرات با جذب پرتو نور خورشید زوج الکترون حفره تولید می‌کنند (شکل ۲-۶). رفتار قدرتمند اکسیداسیون حفره آن را قادر می‌سازد تا با OH آب واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسید (OH^\cdot) تولید شوند؛ در حالیکه الکترون‌های آزاد می‌توانند بر سطح فوتوکاتالیت پخش شوند و مولکول‌های اکسیژن جذب شده از اتمسفر را به آنیون سوپراکسید (O_2^-) تبدیل کنند. آنیون سوپراکسید سپس با H^+ ناشی از تجزیه آب واکنش نشان داده تا رادیکال‌های HO_2^\cdot تولید شوند.



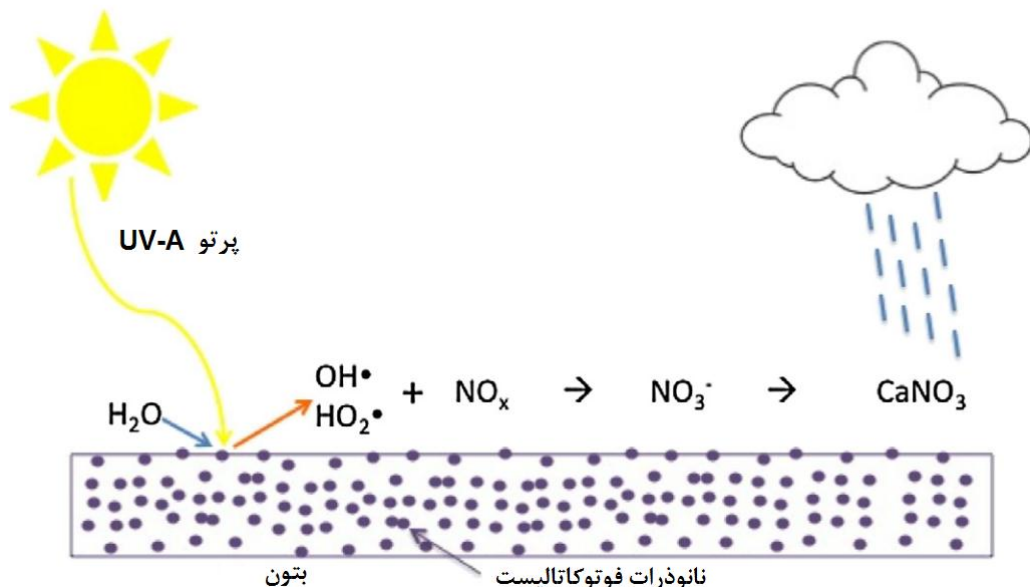
شکل (۲-۶) فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 برای تشکیل رادیکال‌های آزاد OH^\cdot و آنیون سوپراکسید [۳۸]

پس از آن NO و NO_2 موجود در محیط بر روی سطح ذره نشسته و طبق واکنش‌های زیر یون‌های بی‌خطر نیترات (NO_3^-) تولید می‌کنند.





می توان نانوذرات فوتوکاتالیستی مانند TiO_2 را به محصولاتی مانند سیمان اضافه کرد و در سطوح خارجی ساختمان‌ها، خیابان‌ها، پیاده‌روها و غیره بکار برد. در این صورت یون‌های نیتрат تشکیل شده بوسیله مواد فوتوکاتالیست، با کلسیم درون سیمان واکنش داده و نیترات کلسیم حاصل می‌شود. این ماده که جزو نمک‌های محلول در آب است با آب باران از روی سطوح قابل حذف است. (شکل ۷-۲).



شکل (۷-۲) طرح شماتیک حذف آلاینده‌های NO_x از هوا بوسیله بتن حاوی نانوذرات فوتوکاتالیستی [۳۱]

همچنین مشخص شده است که اندازه ذرات پراکنده شده درون سیمان، نسبت به مقدار این ذرات دارای اهمیت بیشتری در تجزیه اکسیدهای نیتروژن هستند. بنابراین استفاده از نانوذرات TiO_2 نسبت به میکروذرات آن، علاوه بر کاهش استفاده از منابع باعث افزایش در سرعت اینگونه مکانیزم‌ها می‌شود [۳۱].

۲-۵ سلول‌های خورشیدی

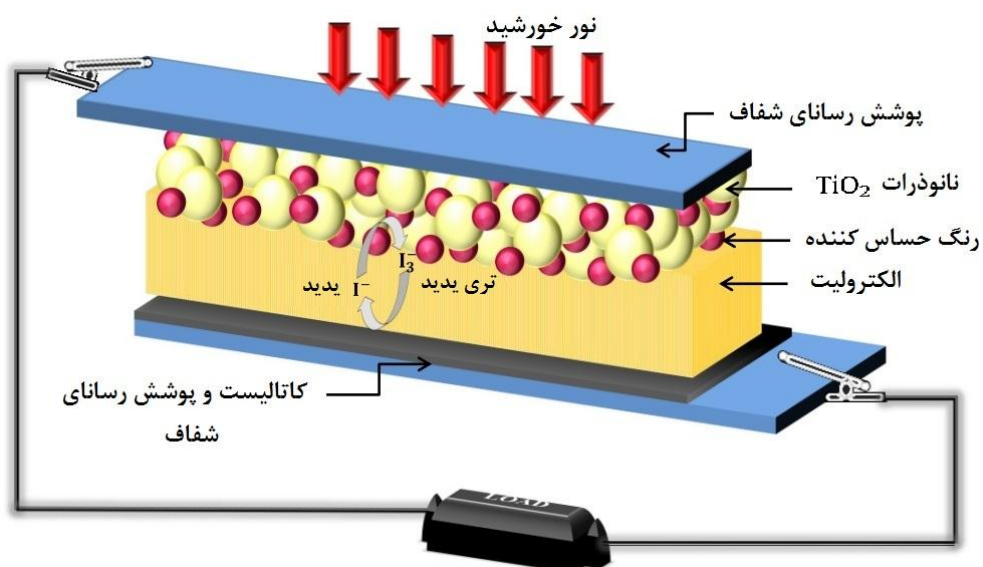
امروزه استفاده از تجهیزات فتوولتائیک، مانند سلول‌های خورشیدی، به عنوان یک روش پاک و تجدیدپذیر برای تامین انرژی مطرح شده است. با وجود پیشرفت‌های قابل توجه در رشد سلول‌های خورشیدی تولید سلول‌های فتوولتائیک که قابل رقابت با فناوری‌های موجود برای تولید انرژی باشد به عنوان یک مشکل بزرگ در کاربردی کردن این محصول باقی مانده است.

سلول‌های خورشیدی نسل اول از بلورهای تک بلوری یا چند بلوری سیلیکون ساخته شده‌اند. این سلول‌ها بازده نسبتاً بالایی دارند، اما تولید آن‌ها پر هزینه است. برای کاهش هزینه‌های ساخت سلول‌های خورشیدی (به عنوان مثال با استفاده از سیلیکون بی‌شکل و آلیاژهای نیمه‌رسانا) سلول‌های نسل دوم ساخته شدند. مشکل این سلول‌ها این بود که دارای بازده بسیار پایین‌تر از سلول‌های نسل اول بودند. در نهایت برای حل این مشکلات سلول‌های خورشیدی نسل سوم ابداع شدند. سلول‌های خورشیدی نسل سوم از لحاظ تئوری دارای بازده بیشتری نسبت به سلول‌های نسل اول هستند و در عین حال هزینه تولید آن‌ها پایین است. به علاوه دارای خواص جالبی مانند انعطاف‌پذیری نیز هستند. اگرچه ساخت سلول‌های نسل سوم تجاری نشده است، اما پژوهش‌ها در بهبود و توسعه آن‌ها ادامه دارد. در تهیه سلول‌های نسل سوم استفاده از نانومواد مختلف مانند نانوذرات، نانولوله‌های کربنی، فولرن‌ها و نقاط کوانتومی بسیار حائز اهمیت می‌باشد [۳۱].

در سلول‌های خورشیدی سیلیکونی به ازای هر فوتون جذب شده تنها یک جفت الکترون-حفره تولید می‌شود و انتظار می‌رود که حد بالای بازدهی این نوع سلول‌های خورشید ۳۳/۷ درصد باشد. این در حالی است که سلول‌های خورشیدی نسل سوم که از نانومواد تهیه شده‌اند، تنها با جذب یک فوتون قادر به تولید چندین اکسیتون هستند. در نتیجه از لحاظ تئوری سلول‌های نسل سوم می‌توانند دارای بازدهی بیش از سلول‌های نسل اول باشند که این مقدار می‌تواند به ۴۴ درصد برسد. البته باید توجه داشت که این مقدار با میزان بدست آمده در نتایج تجربی فاصله زیادی دارد [۳۹].

یکی از سلول‌های خورشیدی نسل سوم که در آن‌ها از نانوذرات استفاده می‌شود، سلول‌های خورشیدی رنگ دانه‌ای می‌باشد. در بالای این سلول‌های خورشیدی از یک شیشه رسانا (که با استفاده از یک لایه نازک از پلاتین یا کربن پوشش داده شده است) به عنوان الکترود آند استفاده می‌شود. این قسمت محل ورود نور به درون سلول است. سپس نانوذراتی مانند TiO_2 که درون یک لایه از مولکول‌های رنگ پراکنده شده‌اند، با استفاده از روش‌های متفاوت بر روی الکترود آند جایگذاری می‌شوند. محیط ما بین این دو الکترود با الکترولیت مایع حاوی یدید پر می‌شود. علاوه بر TiO_2 در این سلول‌های خورشیدی از نانوذراتی مانند ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 , Ta_2O_5 , $CdSe$, $CdTe$ نیز استفاده می‌شود [۴۰].

ساز و کار این سلول‌ها بدین صورت است که نور پس از عبور از لایه شفاف وارد لایه رنگ می‌شود و الکترون‌های آن را برانگیخته می‌کند. سپس این الکترون‌ها به نانوذرات پراکنده شده درون آن وارد می‌شوند. با جذب الکترون توسط این نانوذرات یک میدان الکتریکی و متعاقب آن جریان الکتریکی ایجاد می‌شود و به وسیله آن الکترون‌ها به کاتد انتقال می‌یابند. همچنین الکترون‌های از دست رفته توسط رنگ، به سرعت توسط یدید درون الکتریت جایگزین می‌شوند (شکل ۲-۸).



شکل (۲-۸) عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای [۴۰]

علاوه بر موارد بالا، با استفاده از نانوذرات TiO_2 در رنگ می‌توان به اصطلاح رنگ‌های

خورشیدی^۱ تهیه کرد. به وسیله این رنگ‌ها که بر روی سطوح رسانا قرار می‌گیرد، می‌توان با استفاده از انرژی خورشید الکتریسیته تولید کرد. این رنگ‌ها می‌توانند به عنوان جایگزینی برای پنل‌های خورشیدی گسسته در نظر گرفته شوند. البته در حال حاضر بازدهی این گونه رنگ‌ها پایین می‌باشد (نزدیک به یک درصد)، اما عواملی مانند هزینه تولید پایین و استفاده آسان بر روی سطوح می‌تواند بر کاربردهای آن بیافزاید [۳۱].

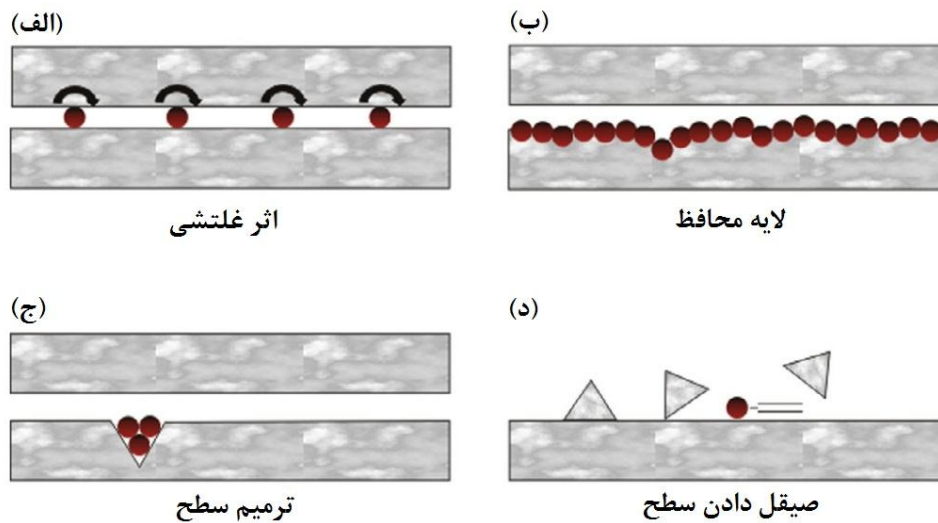
۲-۶ روانکارها

برای سال‌های متمادی از ذرات کوچک گرافیت، نیتريد بور، میکا، MOS_2 و WS_2 هم به شکل گریس جامد و هم به عنوان افزودنی در روانکارها استفاده می‌شده است. اصولاً ذرات بکار رفته در اینگونه مواد با اندازه‌هایی از مرتبه 0.5 میکرومتر یا بیشتر بودند. اما این ذرات به علت اندازه نسبتاً بزرگ و خواص تریبولوژیکی، در طول استفاده تمایل به ته نشین شدن دارند. همچنین این روانکارها در حضور رطوبت و اکسیژن کیفیت خود را از دست می‌دهند. این عوامل باعث می‌شود تا در کاربردهای عملی این گونه روانکارها، با محدودیت‌هایی مواجه شویم و با گذشت زمان کارایی آن از دست برود. تحقیقات فراوانی در مورد اضافه کردن نانوذرات در محدوده‌های بین 2 تا 120 نانومتر به روانکارها انجام شده است تا به وسیله آن‌ها بتوان اصطکاک و سایش بین قطعات را کاهش داد. بدین منظور استفاده از نانوذرات بر پایه ترکیبات کربن، فلزات، اکسیدهای فلزی، سولفیدهای فلزی، کربنات‌های فلزی، ترکیبات عناصر خاکی کمیاب و SiO_2 مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین تحقیقات گسترده‌ای پیرامون ویژگی‌های تریبولوژیکی از جمله درجه تبلور (نقص‌ها)، اندازه، شکل و غلظت نانوذرات در بهبود روانکارها انجام شده است.

مکانیزم کاهش اصطکاک و سایش به وسیله نانوذرات در روانکارها را به طور کلی می‌توان به

1- solar paints

چهار صورت بیان کرد (شکل ۲-۹): اثر غلتشی، لایه محافظ، ترمیم سطح و صیقل دادن سطح.



شکل (۲-۹) مکانیزم‌های ممکن در روانکارهای شامل نانوذرات [۴۱]

در دو مکانیزم نخست نانوذرات به طور مستقیم در بهبود روانکاری تاثیر می‌گذارند. در مورد اثر غلتشی هیچ واکنش شیمیایی یا مکانوشیمیایی رخ نمی‌دهد و نانوذرات کروی مانند رول بین سطوح قرار می‌گیرند. در این اثر نانوذرات با تبدیل حرکت اصطکاکی لایه‌های روی هم، به حرکت چرخشی باعث کاهش اصطکاک می‌شوند. در مورد مکانیزم دوم، نانوذرات با تشکیل یک لایه محافظ بین سطوح، باعث کاهش اصطکاک بین آن‌ها می‌شوند. مکانیزم‌های سوم و چهارم به طور غیرمستقیم و با بهبود در خواص سطح باعث کاهش اصطکاک می‌گردند. در اثر ترمیم سطح، نانوذرات برای کاهش اصطکاک در میان ناهمواری‌های سطح قرار می‌گیرند و باعث صاف شدن سطوح می‌شوند. در مورد اثر چهارم، ناهمواری‌های سطح به علت سایش به وسیله نانوذرات سخت کاهش می‌یابد و این موضوع باعث صیقلی شدن سطوح می‌شود. همچنین این مطلب نشان داده شده است که زبری سطح فرسایش یافته با اندازه نانوذرات متناسب است [۴۱].

در نهایت آنچه مشخص است، این است که استفاده از نانوذرات در روانکارها باعث افزایش عمر مفید آن و کاهش اصطکاک بین سطوح نسبت به روانکارهای معمولی می‌شود.

۲-۷ نانوسیال‌ها و سیستم‌های انتقال حرارت

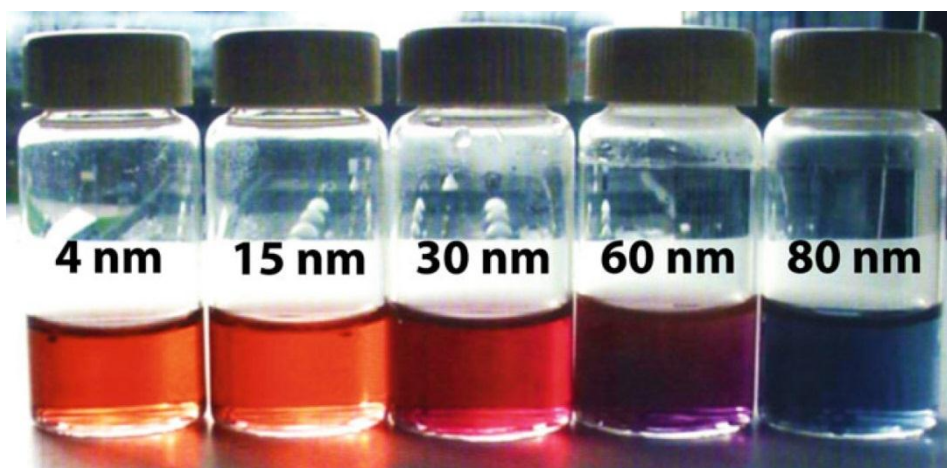
یکی دیگر از کاربردهای نانوذرات، تهیه نانوسیال‌ها به منظور بهبود در خواص انتقال حرارتی سیال پایه می‌باشد. تحقیق و پژوهش بر روی نانوسیال‌ها در طول دهه گذشته به سرعت افزایش یافته است و از آن را به عنوان یک عامل امیدوار کننده در زمینه انتقال حرارت یاد می‌شود. نانوسیال‌ها عبارتند از یک کلئید ساخته شده از یک سیال پایه و نانوذراتی که درون آن پراکنده شده‌اند. به طور معمول انتقال حرارت نانوذرات به اندازه یک مرتبه بزرگی از سیال پایه بیشتر است. بنابراین اضافه کردن نانوذرات باعث می‌شود که انتقال حرارت سیال پایه به طور محسوسی بهبود یابد. سیال پایه معمولاً از جنس آب، مایعات آلی مانند اتیلن، روغن، مایعات زیستی و محلول‌های پلیمری است. از مهم‌ترین نانوذرات بکار رفته در نانوسیال‌ها می‌توان به نانوذرات فلزی پایدار (مانند طلا و مس)، نانوذرات اکسید فلزی (مانند آلومینا، سیلیس، زیرکونیا، تیتانیا و اکسید مس)، نانوذرات کاربید فلزی (مانند SiC)، نانوذرات نیتريد فلزی (مانند AlN و SiN)، نانوذرات الماس و نانوذرات عامل‌دار شده اشاره کرد. در سال‌های اخیر بین موارد ذکر شده نانوشاره‌های بر پایه روغن و حاوی نانوذرات TiO_2 ، CuO ، Al_2O_3 و SiO_2 به علت نشان دادن رسانش گرمایی بهتر، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین اخیراً به نانوسیال‌های هیبریدی (ترکیبی) که یا با پراکنده کردن چندین نوع نانوذره و یا با پراکنده نمودن نانوذرات کامپوزیتی درون سیال پایه تهیه می‌شود، توجه ویژه‌ای شده است. یک ماده هیبریدی ماده‌ای است که ترکیبی از خواص فیزیکی و شیمیایی از مواد مختلف را به طور همزمان فراهم می‌کند و این خواص را در یک فاز همگن فراهم می‌آورد. نانوذرات هیبریدی سنتز شده می‌توانند به طور محسوسی خواص فیزیکوشیمیایی متفاوتی را نسبت به اجزایی که از آن ساخته شده‌اند، نشان دهند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که استفاده از نانوذرات کامپوزیتی، افزایش قابل توجهی را در انتقال حرارت و ضریب انتقال حرارتی نانوسیال‌های هیبریدی نشان می‌دهد.

در طول دهه گذشته تحقیقات قابل ملاحظه‌ای در مورد کاربردهای نانوسیال‌ها در زمینه‌های

مسکونی، تجاری، صنعتی و حمل و نقل صورت گرفته است. از جمله مهم‌ترین کاربردهای بالقوه نانوسیال‌ها می‌توان به کاربرد آن‌ها در خنک کننده قطعات الکترونیکی، خنک کننده موتور خودرو، خنک کننده ژنراتورها، مایع خنک کننده در ماشینکاری، جوشکاری، خنک کننده سیستم‌های هسته‌ای، روانکاری، سیستم‌های ذخیره‌سازی حرارت، سیستم‌های گرمایش خورشیدی، سرمایش و گرمایش در ساختمان‌ها، خنک کننده ترانسفورماتور و کاربرد در لوله‌های حرارتی اشاره کرد [۴۲].

۲-۸ نانوذرات در رنگ

یکی از جالب‌ترین جنبه‌های نانوذرات فلزی وابستگی شدید خواص اپتیکی به اندازه و شکل ذرات است. به جهت خواص اپتیکی منحصر به فرد نانوذرات استفاده از آن‌ها در رنگ‌ها مورد توجه قرار گرفته شده و امکان استفاده از آن‌ها در زمینه‌های مختلف بررسی شده است. در این زمینه بین نانوذرات اکسید فلزی، نانوذرات طلا بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. فلز طلا در حالت کپه‌ای به رنگ زرد است در حالیکه نور عبوری از لایه‌های نازک طلا به رنگ آبی دیده می‌شود. با کوچکتر شدن نانوذرات طلا تا ۴nm رنگ آبی به بنفش، قرمز و در نهایت نارنجی تغییر می‌کند (شکل ۲-۱۰).



شکل (۲-۱۰) تعلیق کلوییدی نانوذرات طلا با اندازه‌های مختلف در آب [۳]

به عنوان یکی از کاربردهای این نانوذرات، یک "پوشش رنگ روشن" حاوی نانوذرات طلا بر روی رنگ پایه قرمز میکا، در خودروهای لوکس استفاده شده است. اسپری رنگ روشن شامل نانوذرات

طلا، باعث افزایش عمق رنگ زمینه می‌شود و هنگامی که ماشین در سایه قرار دارد، تقریباً هیچ بازتاب نوری مشاهده نمی‌شود. رنگ‌های حاوی نانوذرات داری عمق و زیبایی منحصر به فردی هستند که با رنگ‌های کلاسیک نمی‌توان به راحتی به آن‌ها دست یافت. با این حال به دلیل هزینه‌های بالا، استفاده از این گونه رنگ‌ها تنها در کاربردهای خاصی محدود می‌شود.

همچنین نانوذرات فلزی در رنگ لعاب سفال‌ها نیز قابل استفاده است. در رنگ لعاب معمولی از رنگ‌هایی با ترکیب فلزات واسطه و پودر شیشه استفاده می‌شود. اگر به جای فلزات واسطه از نانوذرات طلا در اینگونه رنگ‌ها استفاده شود، می‌توان رنگ‌هایی با کیفیت و شفافیت بالا تهیه کرد. علاوه بر نانوذرات طلا پژوهش‌هایی نیز بر روی نانوذرات اکسید آهن به منظور بهبود در خواص اپتیکی رنگ‌ها انجام شده است [۵].

۲-۹ کاربرد نانوذرات در لاستیک خودرو

عملکرد لاستیک خودرو به شدت به ترکیبات آن، به خصوص ساختار پوشش آن که به طور مداوم در تماس با جاده قرار دارد، بستگی دارد. خواصی مانند مقاومت در برابر سایش، گرفتن^۱ و مقاومت در برابر پارگی از مهم‌ترین خواص لاستیک‌ها هستند. استفاده از مواد پرکننده در لاستیک تا میزان ۳۰٪، می‌تواند اینگونه خواص را بهبود بخشد. نوع پرکننده و همچنین فعل و انفعالات فیزیکی و شیمیایی بین ماده پرکننده و لاستیک از عوامل مهم بر خواص آن می‌باشند.

در لاستیک‌های ایده‌آل این خواص باید به شکل ظاهراً متفاوتی در کنار یکدیگر قرار گیرند. در حالی که قدرت گیرایی سطح لاستیک باید بالا باشد، مقاومت غلتشی آن باید پایین باشد. لاستیک‌ها باید در مقابل سایش مقاومت کنند، اما آن‌ها باید خواص ضدلغزش برای جلوگیری از سر خوردن ماشین داشته باشند. در واقع برای ساخت تایر خودرو موارد متنوعی باید در نظر گرفته شوند.

1- grip

مهمترین اهدافی که در ساخت تایرهای با کیفیت دنبال می‌شود، عبارتند از کاهش در مصرف سوخت به وسیله کم کردن اصطکاک غلتشی^۱، و افزایش عمر تایر با بهبود مقاومت در برابر سایش. همچنین باید توجه کرد که کاهش اصطکاک می‌تواند اثرات منفی بر ایمنی خودرو بگذارد. لاستیک‌های مدرن با ترکیبی از لاستیک طبیعی، کربن سیاه، سیلیکا، مواد افزودنی فولادی و نایلون (به عنوان تقویت کننده) ساخته می‌شوند.

دوده، سیلیس و سیلان ارگانیک^۲ از مواد مهمی هستند که به منظور بهبود در خواص لاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرند. اضافه کردن این مواد در مقیاس نانومتری می‌تواند به طور قابل توجهی خواص تایر را بهبود بخشد. در واقع اصلاح در اندازه و سطح ذرات می‌تواند بر برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی این مواد با ماتریس لاستیک تاثیر بگذارد. نانوذرات دوده به میزان قابل توجهی می‌توانند در افزایش دوام لاستیک و همچنین بهره‌وری سوخت موثر باشند. این نانوذرات در مقایسه با نوع سنتی آن به علت دارا بودن انرژی سطحی بیشتر، می‌توانند فعل و انفعالات قوی‌تری با ماتریس لاستیک داشته باشند. همچنین استفاده از آن‌ها می‌تواند باعث ایجاد خواص غلتشی مناسب‌تری شود. از طرفی معلوم شده است که در سرعت‌های زیاد، درون لاستیک کشش‌های ارتعاشی اتفاق می‌افتد. استفاده از نانوذرات می‌تواند این کشش‌های ارتعاشی را کاهش دهد. همچنین با استفاده از نانورس‌های ارگانیک می‌توان لاستیک‌هایی با سختی بالا و ثبات ترموپلاستیکی (نرمش‌پذیری در اثر حرارت) بیشتر تولید کرد. مقاومت غلتشی لاستیک‌ها را می‌توان به طور قابل ملاحظه‌ای با اضافه کردن نانوذرات سیلیکا درون سیلان نسبت به لاستیک‌های سنتی مبتنی بر دوده بهبود داد. با استفاده از نانوذرات می‌توان لاستیک‌هایی ساخت که خواص کششی^۳ بهتری در جاده‌های خیس و یخ زده داشته باشند. علاوه بر موارد بالا از نانوذرات آلومینا نیز می‌توان برای بهبود خواص لاستیک استفاده کرد. در نهایت نشان داده شده است که استفاده از نانوذرات در ساخت تایرها، می‌تواند مصرف سوخت را

1- rolling resistance
2- organosilane
3- traction

به میزان ۵٪ و فاصله توقف خودرو را به اندازه ۱۵ الی ۲۰ درصد کاهش داد [۴۳].

۲-۱۰ صنایع غذایی و بسته‌بندی

یکی از کاربردهای گسترده نانوذرات، استفاده از آن‌ها در صنایع غذایی و بسته‌بندی می‌باشد. از نانوذرات می‌توان به طور مستقیم برای تغییر یا بهبود مزه و بوی مواد غذایی استفاده کرد. به عنوان مثال شرکت "Slim Shake" از نانوذرات سیلیس که بوسیله کاکائو پوشش داده شده است برای بهبود طعم شکلات‌های خود استفاده کرده است [۴۴]. همچنین از نانوذرات نقره می‌توان برای از بین بردن بوی بد درون یخچال استفاده کرد. این نانوذرات تاثیر نامطلوبی بر متابولیسم سلولی باکتری‌ها داشته و از رشد آن‌ها جلوگیری می‌کند [۴۵].

برخی از مهم‌ترین انواع نانوذرات در صنعت غذا و بسته‌بندی، عبارتند از اکسیدهای فلزی شامل نانوذرات سیلیس، آلومینا، تیتانیا، اکسید روی، اکسید آهن، اکسید سریم و زیرکونیا. نانوذرات سیلیس و اکسید آهن برای بیش از نیم قرن است که مورد بهره برداری تجاری قرار گرفته‌اند. این در حالی است که نانوذرات تیتانیا، اکسید روی و دیگر نانوذرات اکسید فلزی اخیراً در این حوزه وارد شده‌اند. نمونه‌ای از کاربردهای برجسته این نانوذرات در صنایع غذایی و بسته‌بندی در جدول (۲-۱) خلاصه شده است.

یکی از کاربردهای مهم نانوذرات، استفاده از آن‌ها در نانوکامپوزیت‌ها به منظور بهبود در خواص مکانیکی، اپتیکی و حرارتی مواد است. کامپوزیت‌های پلیمری یکی از مهم‌ترین انواع کامپوزیت‌ها در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشند. با استفاده از نانوذرات در این کامپوزیت‌ها می‌توان خواص مختلف پلیمرها مانند سفتی^۱، سختی^۲، پایداری در مقابل پرتو UV، ثبات زیستی^۳ و رسانایی آن‌ها را بهبود داده و یا برای رسیدن به اهداف خاصی دستکاری کرد.

-
- 1- stiffness
 - 2- hardness
 - 3- bio-stability

جدول (۱-۲) برنامه‌های کاربردی نانوذرات در مواد غذایی، نوشیدنی، بسته‌بندی؛ ۱- در حال حاضر موجود در بازار ۲- در انتظار برای ورود به بازار ۳- تحت توسعه [۴۵]

کاربردها	مواد غذایی	نوشیدنی	بسته‌بندی
نانوذرات طلا و دیگر نانوذرات برای حذف ناخالصی‌ها	۳		
سطوح دفع کننده کثیفی و عوامل بیماری زا با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و دیگر نانوذرات		۱	۱
کپسول‌های حاوی نانوذرات برای انتقال عطر و طعم غذا	۲		
نانوذرات نقره، اکسید روی و اکسید سریم به عنوان ضدباکتری در مواد غذایی به منظور حفظ تازگی	۱		۱
استفاده از نانوذرات در برچسب‌زنی و ردیابی کالا	۲	۲	۱
برچسب‌های بیولوژیکی فلورسنت	۱		

بهینه ساختن این خواص برای کاربرد در بسته‌بندی‌های نوین دارای اهمیت فراوانی هستند. به عنوان مثال نانوذرات اکسید تیتانیوم و اکسید روی با وجود شفافیت در ناحیه طول موج مرئی، قادر به جذب و بازتاب پرتو فرابنفش می‌باشند و می‌توان از آن‌ها در بسته‌بندی‌های محافظ مقابل پرتو ماورای بنفش استفاده کرد. نمونه‌های دیگر از برنامه‌های کاربردی مبتنی بر این نانوکامپوزیتها، نانوکامپوزیت‌های پلیمری با استحکام کششی بهبود یافته و مانع در برابر نفوذ اکسیژن می‌باشد. از کامپوزیت‌های بر پایه نانوذرات رس، می‌توان به عنوان لایه محافظ در مقابل حرارت و گاز در بسته‌بندی‌های مواد غذایی و نوشیدنی استفاده کرد.

استفاده از بسته‌بندی‌های پلاستیکی به علت تجزیه‌پذیری آهسته آن، آسیب‌های جدی به محیط زیست وارد می‌کند و آن را به یکی از چالش‌های مهم در دهه‌های اخیر تبدیل کرده است. یکی از راه‌حل‌های این مشکل استفاده از نانوذرات برای ساخت کامپوزیت‌های نوین و جایگزین کردن آن با بسته‌بندی‌های پلاستیکی است. پروفیسور ساجد علوی و تیم تحقیقاتی او در دانشگاه کنزاس با ساخت نانوکامپوزیت زیست تخریب‌پذیر از مواد تجدیدپذیر مانند نشاسته، بسته‌بندی‌هایی تهیه

کرده‌اند که تنها به مدت شش سال پایدار می‌ماند. برای دست یافتن به این هدف از پلی ونیل الکل، نشاسته، گلیسرول و نانوذرات رس استفاده شده است. استفاده از نانوذرات رس در این مطالعه به منظور غلبه بر خواص مکانیکی ضعیف نشاسته بوده است [۴۵].

یکی از مواردی که در صنایع غذایی مورد توجه قرار می‌گیرد، حسگری مداوم محیط پیرامون مواد غذایی برای تشخیص گاز اکسیژن، دما و پاتوژن‌ها (میکروارگانیزم‌های عامل بیماری) است تا بتوان به وسیله آن‌ها اخطارهای لازم را به مصرف کننده داد. بدین منظور از حسگرهای شامل ترکیب نانوذرات طلا و آنزیم‌ها برای شناسایی میکروب‌ها و محیط گازی ماده غذایی استفاده می‌شود. همچنین در این زمینه می‌توان به نانوکامپوزیت‌های شامل نانوذرات اکسید روی و اکسید تیتانیوم برای تشخیص ترکیبات عالی فرار اشاره کرد [۴۶].

از دیگر کاربردهای نانوذرات در این حوزه می‌توان به استفاده از نانوذرات نقره در تهیه بسته‌بندی‌های ضد میکروبی و کاهنده نور اشاره کرد. علاوه بر نقره، نانوذرات اکسید روی و اکسید منیزیم خواص موثری در کشتن میکروارگانیزم‌ها از خود نشان داده‌اند و از این نانوذرات می‌توان به عنوان جایگزینی مناسب برای نانوذرات نقره (که گران قیمت بوده و برای تماس با انسان مناسب نیست) نام برد [۴۵].

۲-۱۱ کاربردهای دارویی و پزشکی

در طول دهه گذشته، توجه بسیار زیادی در شناخت برهم‌کنش بین نانوذرات و مولکول‌های زیستی شده است. خواص اپتیکی نانوذرات که با استفاده از تغییر در اندازه آنها قابل تنظیم است، آن‌ها را برای کاربردهای زیست پزشکی نوین از تشخیص بیماری گرفته تا درمان آن‌ها مساعد می‌سازد. نانوذرات طلا یکی از مواد جدیدی است که در آن نوسانات منسجم جمعی الکترون‌های آزاد باعث می‌شود تا به شدت نور را جذب کند. این نانوذرات به علت خواص اپتیکی قابل تنظیم از طریق

اندازه‌شان قابلیت این را دارند تا کاربردهای گسترده‌ای در زیست‌شناسی و پزشکی داشته باشند. علاوه بر این زیست‌سازگاری و پایداری نانوذرات طلا به آن‌ها اجازه می‌دهد تا به منظور تشخیص انواع بیماری‌ها و سرطان‌ها، تصویر برداری سلولی و تشخیص انواع ویروس مورد استفاده قرار گیرند. خواص نوری-فیزیکی منحصر به فرد نانوذرات نیمه رسانا باعث شده است تا این ذرات از محدوده الکترونیکی و فیزیکی به حوزه بیولوژیکی و زیست پزشکی وارد شوند. نانوذرات نیمه رسانای TiO_2 که به عنوان یک فوتوکاتالیست در غیرفعال کردن میکروارگانسیم‌ها و ویروس‌ها شناخته می‌شود، نسبت به برخی از تومورها تحت تابش ماوراء بنفش (UV) سمیت نشان می‌دهند. همچنین از فعل و انفعالات نانوذرات TiO_2 که با پادتن‌ها ترکیب شده‌اند، برای درمان سرطان مغز می‌توان استفاده کرد. حتی در عدم حضور نور، نانوذرات TiO_2 با جلوگیری از رشد سلول‌های تومور سرطانی، قادر به تغییر شکل آن‌ها هستند. با توجه به خواص آنتی‌باکتریالی نانوذرات TiO_2 (که به شکل ذاتی یا از طریق تابش نور UV به آن دست می‌یابند)، از این نانوذرات می‌توان در پارچه‌ها و فیلترهای پزشکی استفاده کرد. از نانوذرات TiO_2 می‌توان به عنوان رنگ‌های خوراکی و مواد افزودنی در داروها و کرم‌های ضدآفتاب و لوازم آرایشی استفاده می‌شود. همچنین نشان داده شده است که آرایش نانوذرات TiO_2 با فلزات واسطه، ظرفیت جذب نور را افزایش داده و فعالیت‌های بیولوژیکی آن را بهبود می‌بخشد. به عنوان مثال نانوذرات $Pt-TiO_2$ و $Au-TiO_2$ نسبت به نانوذرات TiO_2 تحت تابش نور UV سمیت موثرتری در مقابل سلول‌های سرطانی از خود نشان می‌دهند [۴۷].

یکی از کاربردهای دیگر نانوذرات استفاده از نانوذرات مغناطیسی به منظور رساندن هدفمند داروها یا ژن‌ها، و همچنین تصویر برداری به وسیله تشدید کننده‌های مغناطیسی و کاربردهای هایپرترمی (درمان تومور با استفاده از گرما) در علوم زیست پزشکی است. به علت عوارض جانبی شدید داروهای ضدسرطان، رساندن دقیق این داروها به تومور مورد نظر و جلوگیری از ورود آن به بافت‌های سالم به عنوان یکی از اهداف مهم در امر دارورسانی تلقی می‌شود. خواص دوگانه نانوذرات مغناطیسی هم به عنوان عامل تصویر برداری و هم به عنوان وسیله‌ای برای انتقال و تحویل هدفمند

داروها (که با کنترل آن‌ها بوسیله گرادیان میدان مغناطیسی امکان پذیر است)، این ذرات را به موادی جذاب در امر دارورسانی تبدیل کرده است. پتانسیل نانوذرات مغناطیسی در انتقال دارو از خواص ذاتی مغناطیسی آن‌ها به همراه قابلیت این ذرات در بارگذاری داروها و خواص پزشکی آن‌ها ناشی می‌شود. همچنین باید به این نکته اشاره کرد که با اصلاح نانوذرات مغناطیسی با استفاده از سیلیکا، پلیمرها و لیپوزوم‌ها می‌توان خواص پزشکی آن‌ها را بهبود بخشید [۴۸].

۱۲-۲ کرم‌های ضدآفتاب و لوازم آرایشی بهداشتی

یکی از انواع سرطان‌های رایج در نقاط مختلف جهان خصوصاً مناطق خشک و آفتابی، سرطان پوست است. در دهه‌های اخیر مرگ و میر ناشی از سرطان پوست افزایش یافته است. در میان عوامل مختلف بروز این بیماری، نور ماوای بنفش نقش اصلی را در ابتلا به سرطان پوست بازی می‌کند. بنابراین حفاظت در مقابل پرتو UV را می‌توان به عنوان مهم‌ترین استراتژی برای پیشگیری از سرطان پوست در نظر گرفت. استفاده از کرم‌های ضدآفتاب می‌تواند به طور موقت از پوست ما در مقابل پرتو ماورای بنفش خورشید حفاظت کند.

کرم‌های ضدآفتاب به دو دسته کرم‌های ارگانیک و غیر ارگانیک تقسیم می‌شوند. کرم‌های غیر ارگانیک در مقایسه با کرم‌های ارگانیک، در اثر قرارگیری در مقابل پرتو UV کم‌تر تخریب شده و واکنش‌های آلرژیکی کم‌تری را در پی دارند. در کرم‌های غیر ارگانیک از مواد معدنی برای جذب، بازتاب و پراکندگی پرتو ماورای بنفش استفاده می‌شود. اکسید روی و دی اکسید تیتانیوم از مهم‌ترین مواد غیر ارگانیکی هستند که در کرم‌های ضدآفتاب استفاده می‌شود. نسل اول این کرم‌ها بخاطر معایب ذاتی خود فاقد محبویتهای لازم بودند. این کرم‌ها شامل ذرات بزرگ با شاخص بازتاب بالا بودند و در نتیجه یک لایه ضخیم و سفید رنگ بر روی پوست تشکیل می‌دادند. در عین حال این نسل از کرم‌ها نمی‌توانستند به طور موثری از پوست انسان در مقابل پرتو UV محافظت کنند. سازندگان

این نوع کرم‌ها در طول دهه‌های اخیر با استفاده از نانوذرات ZnO و TiO_2 به اصلاح آن‌ها پرداخته‌اند. کرم‌های حاوی نانوذرات، نور مرئی کم‌تری را پراکنده می‌کنند و لایه شفاف‌تری بر روی پوست تشکیل می‌دهند. همچنین استفاده از نانوذرات باعث بهبود در توانایی جذب پرتو UV می‌گردد [۴۹ و ۵۰]. علاوه بر کرم‌های ضدآفتاب، از نانوذرات می‌توان در محصولات مختلف آرایشی و بهداشتی مانند خوشبو کننده‌ها، صابون، خمیردندان، شامپو، نرم‌کننده مو، کرم ضدچین و چروک، مرطوب کننده، پودر صورت، پماد، سایه چشم، و غیره استفاده کرد. به عنوان مثال از نانوذرات نقره هم اکنون در خمیر دندان، صابون و کرم صورت استفاده می‌شود.

استفاده از نانوذرات در لوازم آرایشی برای دست یافتن به اهداف مختلفی صورت می‌گیرد. از جمله این اهداف می‌توان به ساخت عطرها با ماندگاری طولانی، کرم‌های ضدپیری پوست، حفظ مواد فعال مانند ویتامین‌ها و آنتی‌اکسیدان‌ها، جلوگیری از خاکستری شدن مو، پیشگیری از ریزش مو و ... اشاره کرد [۵۱].

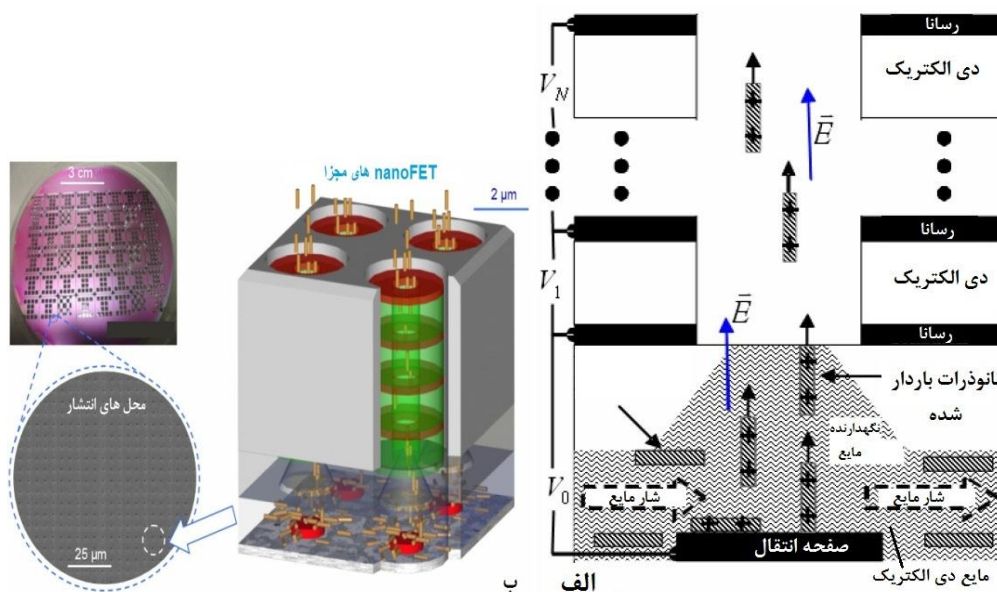
باید توجه داشت با توجه به اینکه نانوذرات قادر به نفوذ به لایه‌های زیرین پوست می‌باشند، استفاده از آن‌ها می‌تواند جذب مواد آرایشی به درون لایه‌های پوست را تسهیل کند. بنابراین در محصولات آرایشی و بهداشتی باید تنها از نانوذرات نامحلول و پایدار، که در صورت ورود به درون بدن مشکلات ایمنی برای فرد ایجاد نکند، استفاده کرد. نانوذرات نقره، دی اکسید تیتانیوم، اکسید روی، پالادیم و طلا از جمله نانوذراتی هستند که در این محصولات بکار گرفته می‌شوند [۵۲].

۲-۱۳ کاربرد در صنایع هوا فضا

عموما در موشک‌های امروزی از واکنش‌های شیمیایی به عنوان نیروی پیشران موشک استفاده می‌شود. اما دانشمندان به طور جدی به دنبال اشکال جدیدی از سیستم‌های رانش فضایی هستند. یکی از تحقیقات گسترده‌ای که در این زمینه صورت گرفته است، استفاده از پیشران

الکتریکی^۱ (EP) می‌باشد که شامل نیروی محرکه الکتریکی نشر میدانی^۴ (FEFP)، پیشرانه کلوئیدی و سایر پیشرانه‌های نشر میدانی می‌شود. سیستم‌های پیشرانش الکتریکی به طور قابل توجهی به میزان جرم سوخت کمتری در مقایسه با موشک‌های مرسوم که از سوخت شیمیایی استفاده می‌کنند، نیازمندند. در رویکرد جدید سیستم‌های با پیشرانه الکتریکی که به عنوان nanoFET^۳ شناخته می‌شوند، پیشنهاد شده است که از بارهای الکترواستاتیکی و نانوذرات شتاب داده شده به عنوان سوخت موشک استفاده شود [۵۳].

در nanoFET، نانوذراتی که به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرند، به محل‌های انتشار در پایین دروازه‌های الکتریکی سیستم‌های میکروالکتروشمیایی منتقل می‌شود. در محل‌های انتشار، نانوذرات باردار می‌شوند و توسط میدان الکتریکی اعمال شده شتاب می‌گیرند. بدین صورت نیروی پیشرانش موشک تامین شده و موشک به سمت جلو حرکت می‌کند [۵۴]. (شکل ۲-۱۱ الف)



شکل (۲-۱۱ الف) طرح شماتیک از nanoFET (ب) آرایه‌های nanoFET [۵۴]

به منظور ایجاد نیروی پیشرانش موشک، از آرایه‌هایی متشکل از تعداد بسیار زیادی از اینگونه سیستم‌ها استفاده می‌شود که در هر کدام از آن‌ها میلیون‌ها نانوذره از سطح مقطعی به اندازه‌ی یک

- 1- electric propulsion
- 2- field emission electric propulsion
- 3- nanoparticle field extraction thruster

سانتی مترمربع با شتاب زیاد به بیرون پرتاب می‌شوند. (شکل ۲-۱۱ ب)

علاوه بر مورد بالا استفاده از نانوکامپوزیت‌های شامل نانوذرات در بدنه هواپیماها و سفینه‌های فضایی می‌تواند باعث سبک‌تر شدن و مستحکم‌تر شدن آن‌ها شود. همچنین با به کارگیری پوشش‌های نانوکامپوزیتی و آلیاژهای نانو ساختار، می‌توان قطعات هواپیما را در برابر حرارت و خوردگی حفظ کرد.

۲-۱۴ کاربرد در سیمان و بتن‌های هوشمند

سیمان یکی از پرکاربردترین مواد در صنعت ساخت و ساز است. سالیانه ۵ - ۱۰ درصد گازهای گلخانه‌ای بر اثر تولید سیمان وارد اتمسفر زمین می‌شوند [۵۵]. با وجود کاربردهای فراوان سیمان، مواد مبتنی بر آن دارای خواص مکانیکی ضعیفی هستند و در مقابل آب و سایر مواد شیمیایی بسیار نفوذپذیر می‌باشند. این مسئله باعث کاهش عمر مفید و ماندگاری آن می‌شود. از جمله مشکلات دیگر سیمان می‌توان به مقاومت کم در برابر ترک خوردگی، زمان عمل آوری طولانی، استحکام کششی کم، جذب زیاد آب، قابلیت چکش کاری کم و... اشاره کرد. نانوذرات این پتانسیل را دارند که با توسعه کامپوزیت‌های پیشرفته و جدید بر پایه سیمان، باعث ایجاد خواص منحصر به فرد مکانیکی، گرمایی و الکتریکی شوند [۵۶]. بدین منظور استفاده از نانوذراتی مانند سیلیکا، Al_2O_3 ، ZnO_2 ، TiO_2 ، ZrO_2 ، Cu_2O_3 ، CuO و $CaCO_3$ باعث بهبود قابل توجهی در خواص مکانیکی و ماندگاری سیمان می‌شود [۵۷].

علاوه بر بهبود در خواص مکانیکی سیمان باید توجه داشت که با گذشت عمر سازه و زوال بتن، به طور قابل توجهی یکپارچگی سازه از دست می‌رود. در نتیجه اگر این زوال به دقت کنترل و جبران نشود، می‌تواند در حوادثی مانند سقوط سازه‌ها و پل‌ها فاجعه بار باشد. در حال حاضر، نظارت بر سلامت سازه‌ها به صورت دستی و با بازرسی‌های چشمی انجام می‌گیرد. اما بررسی سازه‌ها با

بازرسی‌های چشمی، کاری پر هزینه و وقت گیر است. این کار دارای دقت مناسبی نبوده و تنها آسیب‌هایی که در سطح سازه مشاهده می‌شود را می‌تواند تشخیص دهد. بدین منظور شرکت‌های ساختمانی همواره به دنبال روش‌های دقیق‌تر و پیشرفته‌تر برای نشان دادن سلامت سازه بوده و هستند.

استفاده از بتن خودحسگر (که از آن به عنوان بتن هوشمند یاد می‌شود) می‌تواند تا حد زیادی از این مشکلات جلوگیری کند. مواد افزودنی برای ارتقای خودحسگری در بتن به طور معمول نانوذراتی مانند اکسید آهن و نانولوله‌های کربنی می‌باشد. هنگامی که ملات حاوی نانوذرات اکسید آهن تحت فشارهای خارجی قرار می‌گیرند، گاف نواری نانوذرات اکسید آهن (ماده نیمه هادی) کاهش می‌یابد و این امر منجر به بهبود رسانایی آن می‌شود. همچنین با اعمال نیروهای خارجی، نانوذرات به یکدیگر نزدیک‌تر شده که این موضوع باعث می‌شود تا هدایت الکتریکی ملات سیمان به تدریج افزایش یابد. پاسخ‌های برگشت‌پذیری که از این مواد قابل دریافت است، به ما اجازه می‌دهند تا بتوانیم گستره وسیعی از کشش و فشار وارد بر سیمان را آشکار کنیم. همچنین این اندازه‌گیری‌ها بدون اضافه کردن هیچ گونه تجهیزات جانبی گران قیمت و بدون اینکه حضور نانوذرات و نانولوله‌های کربنی اثر منفی بر روی خواص ساختاری بتن بگذارند، انجام می‌گیرند [۳۱].

فصل سوم:

آسیاکاری، آلیاژسازی مکانیکی و فرآیندهای مکانوشیمیایی

۳-۱ مقدمه

در سال‌های اخیر تحقیقات علمی گسترده‌ای در جهت بهبود خواص و عملکرد مواد صورت گرفته است. در این راستا با استفاده از فرآیندهایی مانند فرآیندهای شیمیایی، حرارتی، مکانیکی و مکانیکی-حرارتی بهبودهای قابل توجه‌ای در خواص مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی مواد ایجاد شده است. به هر حال افزایش روز افزون تقاضا برای مواد سبک‌تر، مستحکم‌تر، سخت‌تر و دارای خواص ویژه در دمای بالاتر، توسط صنایع با فناوری بالا، باعث گذار در تولید مواد از مواد سنتی به مواد پیشرفته شده است.

مواد پیشرفته به موادی اطلاق می‌شود که با ترکیب سیستماتیک و کنترل شده ساختار مواد، به منظور بهبود در خواص آن‌ها برای کاربردهای طاقت فرسا تهیه می‌شوند. امروزه مشخص شده است که ساختار و ترکیب مواد پیشرفته، چنانچه تحت شرایط غیرتعادلی تولید شوند، به شکل بهتری قابل کنترل است. در میان بسیاری از این گونه فرآیندها که مورد بهره برداری تجاری قرار گرفته است، انجماد سریع از حالت مایع، آلیاژسازی مکانیکی، تولید با استفاده از پلاسما و روش‌های رسوب بخار مورد توجه جدی محققان قرار گرفته‌اند. موضوع اساسی و اصلی در تمام این روش‌ها این است که تولید مواد در شرایط غیر تعادلی صورت می‌گیرد. انرژی بالای منتقل شده به مواد، به وسیله‌ی نیروهای خارجی و از طریق روش‌هایی مانند ذوب، تبخیر، پرتو افکنی، استفاده از فشار، یا ذخیره‌سازی انرژی مکانیکی با استفاده از تغییر شکل پلاستیک، صورت می‌گیرد. همچنین فرآیند انرژی‌دهی می‌تواند باعث تغییر از حالت جامد به حالت مایع یا گاز شود. پس از این مرحله مواد سرد و سخت می‌شوند. مواد حاصل می‌توانند به عنوان پیش‌ماده برای کاربردهای دلخواه، مورد استفاده قرار گیرند. نشان داده شده است که فراوری مواد با استفاده از روش غیرتعادلی باعث بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی آن‌ها در مقایسه با روش‌های معمول می‌شود.

اجزای مهم فرآیند آسیاکاری مکانیکی شامل مواد اولیه، آسیا و متغیرهای فرآیند می‌شوند. در

ادامه به بررسی پارامترهای مختلف مؤثر در انتخاب مواد اولیه، نوع آسیا و متغیرهای فرآیند خواهیم پرداخت [۵۸]. پس از آن آلیاژسازی مکانیکی و فرآیندهای مکانوشیمیایی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲-۳ مواد اولیه

مواد اولیه مورد نیاز در آلیاژسازی مکانیکی، پودرهای خالص تجاری هستند که به طور گسترده‌ای موجود می‌باشند و اندازه‌ی آن‌ها در محدوده ۱-۲۰۰ میکرومتر است. اگرچه اندازه اولیه ذرات پودر اهمیت چندانی ندارد، ولی باید توجه داشت که باید اندازه آن‌ها از اندازه گلوله‌های به کار رفته کوچکتر باشد. در عمل آسیاکاری اندازه ذرات پودر با گذشت زمان، به طور نمایی کاهش می‌یابد و تنها پس از گذشت چند دقیقه اندازه‌ی آن‌ها بسیار کوچک می‌شوند. پودرهای اولیه را می‌توان به صورت مواد خالص، آلیاژهای اصلی، پودرهای آلیاژ نشده و ترکیبات مقاوم دسته بندی کرد. مواد تقویت کننده معمولاً شامل کاربیدها، نیتريد‌ها و اکسیدها می‌شوند که در این بین اکسیدها مرسوم‌ترین مواد تقویت کننده هستند.

به طور کلی برای آلیاژسازی مکانیکی از ترکیب پودرهای نرم-نرم، نرم-نرم - شکننده و شکننده-شکننده استفاده می‌شوند. برخی اوقات پودرهای فلزی به همراه یک ماده واسطه‌ی مایع آسیا می‌شوند، که به آن سایش مرطوب می‌گویند. چنانچه در آسیاکاری از این مواد واسطه استفاده نکنیم به آن سایش خشک گفته می‌شود.

همچنین نشان داده شده است که معمولاً سایش مرطوب نسبت به سایش خشک روش مناسب‌تری برای به دست آوردن محصولات در فرآیند آسیاکاری است؛ زیرا مولکول‌های مایع مورد استفاده توسط سطوح تازه شکل گرفته شده‌ی ذرات تحت آسیاکاری، جذب می‌شوند و از جوش سرد بین آن‌ها جلوگیری می‌کند. کلوخه شدن کمتر ذرات پودر در حالت مرطوب نیز یک فاکتور مفید است. به علاوه گزارش شده است که میزان آمورف شدن در سایش مرطوب، سریع‌تر از سایش خشک

است. از معایب سایش مرطوب، می‌توان به افزایش آلودگی ناشی از بکارگیری مایع بکار برده شده اشاره کرد. بنابراین با وجود مزایایی که در روش مرطوب وجود دارد، در بسیاری از موارد عملیات آلیاژسازی مکانیکی به صورت خشک انجام می‌شود [۵۸].

۳-۳ انواع آسیا

انواع مختلفی از آسیاهای پرانرژی برای تولید پودرهای اولیه، مورد استفاده قرار می‌گیرند. تفاوت این آسیاها در ظرفیت، کارآمدی آسیا و تنظیمات اضافی برای سرما، گرما و ... است. در ادامه چند نوع از آسیاهای متداول برای آسیاکاری مکانیکی معرفی شده‌اند [۵۹].

۳-۳-۱ آسیای لرزشی SPEX

آسیاهای لرزشی مانند آسیاهای SPEX (شکل ۳-۱)، می‌توانند حدود ۲۰-۱۰ گرم پودر را در هر نوبت آسیا کنند. از این آسیاها اکثراً در تحقیقات آزمایشگاهی و به منظور تهیه آلیاژهای متنوع استفاده می‌شود. انواع معمول این آسیاها شامل یک قندانی، محفظه‌ی نمونه و گلوله‌های سایش است، که توسط یک گیره محافظت می‌شوند و با سرعت چندین هزار بار در دقیقه به سمت عقب و جلو حرکت می‌کند. حرکت لرزشی به سمت عقب و جلو با حرکات جانبی قندانی ترکیب می‌شود، که نتیجه آن حرکت کلی قندانی به شکل علامت ∞ است. با هر نوسان قندانی، گلوله‌ها پودر را فشرده کرده، و باعث ترکیب و آسیا شدن نمونه‌ها می‌شود. به دلیل اینکه دامنه (حدود ۵ سانتی‌متر) و سرعت (حدود ۲۰۰ دور بر دقیقه) حرکت گیره و گلوله‌ها بالا هستند (حدود ۵ متر بر ثانیه)، نیروی ضربه‌ای وارد بر گلوله‌ها بسیار شدید است. بنابراین، این آسیاها به عنوان یکی از انواع آسیاهای پرانرژی در نظر گرفته می‌شوند.



شکل (۱-۳) الف) آسیای لرزشی SPEX ب) قندانی با جنس کاربید تنگستن، در قندانی، واشر و گلوله [۵۸]

در طراحی‌های اخیر این آسیا، به منظور افزایش بهره‌وری به طور همزمان پودر را در دو قندانی آسیا می‌کنند. جنس قندانی‌ها برای آسیاهای SPEX شامل فولاد سخت، آلومینا، کاربید تنگستن، زیرکونیا، فولاد ضدزنگ، نیتريد سيليكون، عقیق، پلاستیک و متاکریلات می‌باشد.

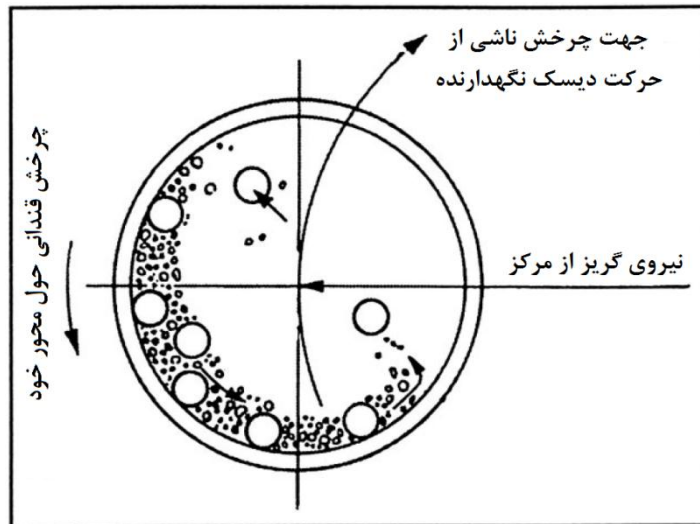
۳-۲-۳ آسیاهای گلوله‌ای سیاره‌ای پرنرژی^۱

یکی دیگر از آسیاهای مشهور برای آلیاژسازی مکانیکی آسیاهای گلوله‌ای سیاره‌ای پرنرژی، هستند که در برخی از موارد می‌توان به وسیله آن‌ها چند صد گرم پودر را در یک نوبت آسیاکاری کرد. در این نوع آسیا، قندانی‌ها بر روی یک دیسک دوار قرار می‌گیرند و تحت یک مکانیزم خاص حول محور خودشان می‌چرخند.

نیروی گریز از مرکز، توسط چرخش قندانی‌ها حول محور خود، و همین‌طور توسط چرخش دیسک حول محور اصلی به وجود می‌آید. نیروی گریز از مرکز می‌تواند باعث شود تا محتویات قندانی به دیوارهای آن بچسبند. برای جلوگیری از این عمل، قندانی‌ها و دیسک نگهدارنده را در جهات متفاوتی می‌چرخانند. در نتیجه نیروهای گریز از مرکز، به طور متناوب هم جهت یا خلاف جهت هم

1- planetary ball mills

عمل می‌کنند. این موضوع باعث حرکت سایشی گلوله‌ها درون محفظه می‌شود و همچنین باعث می‌شود گلوله‌ها به طور متناوب از دیواره قندانی جدا شده و دوباره به آن برخورد کنند. (شکل ۲-۳)



شکل (۲-۳) طرح شماتیک از حرکت گلوله‌ها درون قندانی در آسیای سیاره‌ای پرنرژی [۵۸]

اگرچه در نسخه‌های اولیه سرعت چرخشی قندانی و دیسک به طور جداگانه و مستقل نمی‌توانست کنترل شوند، اما در نسخه‌های جدید چنین قابلیت‌هایی به دستگاه افزوده شده است. برای این نوع آسیاها معمولاً ۲ یا ۴ قندانی در نظر گرفته می‌شود.

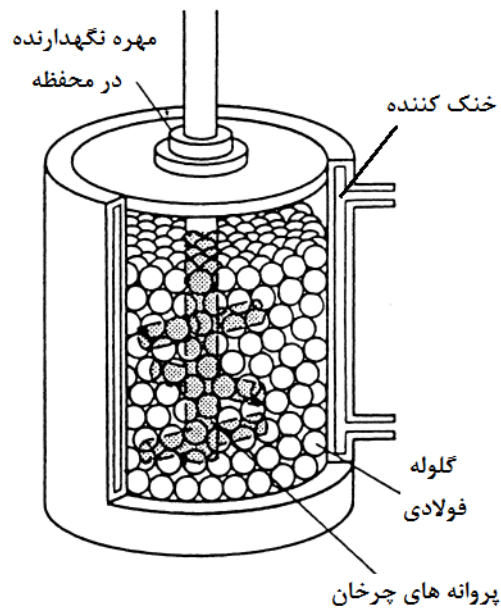
قندانی و گلوله‌ها معمولاً از جنس سیلیکون نیتراید، سنگ کورندوم بازپخت شده، زیرکونیا، فولاد تقویت شده با کروم، کاربید تنگستن و پلاستیک پلی‌آمید است. اگرچه سرعت خطی گلوله‌ها در این نوع آسیاها بیشتر از آسیاهای SPEX است، اما در مقابل فرکانس ضربه‌ای در آسیاهای SPEX بسیار بالاتر است. از این رو، در مقایسه با آسیاهای SPEX، آسیاهای سیاره‌ای را می‌توان آسیایی با انرژی کمتر در نظر گرفت.

۳-۳-۳ آسیاهای اصطکاکی

این نوع آسیاها از یک استوانه افقی چرخان که تا نیمه با گلوله‌های فولادی پر شده‌اند، تشکیل شده است. در اثر چرخش استوانه، گلوله‌ها بر روی دانه‌های پودر می‌افتند و باعث خردایش

آن‌ها می‌شوند. با افزایش سرعت چرخش، نرخ سایش نیز افزایش می‌یابد؛ اما در سرعت‌های بالا نیروی گریز از مرکز نسبت به جاذبه‌ی زمین، نیروی بیشتری را به گلوله‌های فولادی وارد می‌کند. در نتیجه گلوله‌ها به دیواره استوانه می‌چسبند و عمل آسیاکاری متوقف می‌شود. برخی از این نوع آسیاها که قادر به تولید انرژی‌های بالاتر هستند، از یک ظرف استوانه‌ای شکل عمودی با چندین پروانه در داخل آن تشکیل شده‌اند. این پروانه‌ها را یک به یک، در زاویه‌ی قائم نسبت به یکدیگر در داخل استوانه قرار می‌دهند و چرخش آن‌ها باعث انتقال انرژی به گلوله‌ها می‌شود. در نهایت برخورد‌های بین پروانه‌ها و گلوله‌ها، گلوله‌ها و دیواره محفظه، گلوله‌ها با یکدیگر و میله‌ی هم‌زن و پروانه‌ها، سبب کاهش اندازه پودر می‌گردد. همچنین به نظر می‌رسد که مقداری از خردایش به واسطه لغزش گلوله‌ها بر روی یکدیگر اتفاق می‌افتد. در این نوع آسیاها یک موتور پر قدرت پروانه‌ها را می‌چرخاند، و این پروانه‌ها گلوله‌های فولادی درون استوانه را تکان می‌دهند.

این نوع آسیاها توان آسیاکاری مقادیر بالایی از پودر (بین ۴۰ kg - ۰/۵ در هر نوبت) را دارند. در این آسیاها سرعت عامل ساینده حدود ۰/۵ متر بر ثانیه است که این مقدار بسیار پایین‌تر از آسیای SPEX است. بنابراین این آسیاها در دسته آسیاهای کم انرژی طبقه بندی می‌شوند. برای این آسیاها محفظه‌های سایش معمولاً از جنس فولاد ضدزنگ و یا فولاد ضدزنگ پوشش داده شده با آلومینا، کاربید سیلیسیم، سیلیکون نیتراید، زیرکونیا، پلاستیک و پلی اورتان می‌باشد. همچنین ابزار سایشی به کار رفته در آن از جنس سنگ فیلینت، سرامیک، کاربید سیلیسیم، فولاد کربنی، فولاد کروم و کاربید تنگستن است. طریقه کار این نوع آسیاها بدین صورت است که پودری که می‌خواهد آسیا شود در یک محفظه ثابت به همراه عوامل سایش قرار می‌گیرد. سپس محتویات آن توسط یک بازوی محوری با سرعتی در حدود ۲۵۰ rpm بهم زده می‌شود. در نهایت نیروهای ضربه‌ای و برشی وارد بر مواد باعث خردایش آن می‌شود. (شکل ۳-۳)



شکل (۳-۳) تصویری از آسیای سایشی [۶۱]

۳-۳-۴ آسیاهای تجاری

آسیاهای تجاری معمولاً در اندازه‌هایی بزرگتر از آسیاهای ذکر شده در بالا، ساخته می‌شوند و می‌توانند چند صد کیلوگرم ماده‌ی خام را در یک نوبت آسیاکاری کنند. همچنین آنچه که مشخص است، این است که با افزایش انرژی آسیا، زمان آسیاکاری کاهش می‌یابد. گزارش شده است ۲۰ دقیقه آسیاکاری در آسیای SPEX، معادل با ۲۰ ساعت آسیاکاری به وسیله‌ی آسیای کم انرژی از نوع Invicta BX 920/2 است. به طور کلی انجام یک فرآیند آسیاکاری که در آسیاهای SPEX چند دقیقه طول می‌کشد، در آسیای سایشی Attritor چندین ساعت و در آسیاهای تجاری چندین روز زمان می‌برد. جزئیات بیشتر این تفاوت‌ها، می‌تواند به تفاوت در کارآمدی آسیاهای متفاوت بستگی داشته باشد.

۳-۴ متغیرهای فرآیند

آسیاکاری مکانیکی یک فرآیند پیچیده است که شامل تعداد زیادی از متغیرها برای

بهینه‌سازی و رسیدن به محصول یا ساختار مورد نظر می‌باشد. برخی از پارامترهای مهم و تاثیرگذار در آسیاکاری عبارتند از: نوع آسیا؛ محفظه آسیاکاری؛ سرعت آسیاکاری؛ زمان آسیاکاری؛ نوع، اندازه و توزیع اندازه عوامل ساینده؛ نسبت جرم گلوله به پودر؛ شکل و اندازه‌ی قندانی؛ اتمسفر آسیاکاری؛ عامل کنترل فرآیند؛ و دمای آسیاکاری.

باید توجه داشت که تمامی این عوامل به طور کامل از یکدیگر مستقل نیستند. به عنوان مثال زمان بهینه آسیاکاری به نوع آسیا، اندازه عامل ساینده، دمای آسیاکاری، نسبت گلوله به پودر و ... بستگی دارد. در ادامه تاثیر این متغیرها بر روی آسیاکاری محصول نهایی را بررسی می‌کنیم [۵۸].

محفظه آسیاکاری: به دلیل تاثیری که وسایل سایشی بر روی دیواره‌های داخلی محفظه

آسیاکاری می‌گذارند، جنس محفظه آسیاکاری دارای اهمیت فراوانی است. زیرا نتیجه این برهم‌کنش‌ها می‌تواند پودر را آلوده کرده و یا دچار تغییر شیمیایی کند. اگر جنس قندانی و پودر با هم تفاوت داشته باشند، پودر می‌تواند توسط مواد جدا شده از قندانی آلوده شود. بنابراین بهترین حالت ممکن این است که جنس محفظه آسیاکاری و پودر یکسان باشند، که البته در بسیاری از مواقع فراهم کردن این امکان میسر نیست. فولاد سخت، فولاد سختکاری شده با کروم، فولاد آلیاژی، فولاد ضدزنگ، WC-CO و WC با پوشش فولاد، انواع معمول موادی هستند که در تهیه قندانی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین در بعضی از مواقع و به منظور اهداف ویژه‌ای، از برخی مواد خاص برای ساخت قندانی استفاده می‌شوند، این مواد عبارتند از: مس، تیتانیوم، زیرکونیا، یاقوت کبود، عقیق و ...

علاوه بر جنس قندانی، شکل محفظه، بخصوص شکل و طراحی داخلی آن نیز دارای اهمیت است. مثلاً در آسیاهای SPEX ممکن است از قندانی‌های دوطرف صاف و یا طرف گرد استفاده شود. مشاهده شده است که در این آسیاها، آلیاژسازی در قندانی‌های دو سمت صاف سریع‌تر از قندانی‌های دو سمت گرد انجام می‌گیرد [۶۰].

سرعت آسیاکاری: همان طور که می‌دانیم در یک آسیا هرچه سرعت چرخش بیشتر

باشد، انرژی بیشتری به پودر وارد می‌کند. اما، با توجه به نوع طراحی آسیا، حداکثر سرعت چرخش آسیا تا حد معینی می‌تواند تعریف شود. به عنوان مثال، در آسیای غلتشی معمولی، افزایش سرعت چرخش باعث افزایش سرعت حرکت گلوله‌ها می‌شود. ولی در سرعت‌های بالاتر از سرعت بحرانی، گلوله‌ها به دیواره‌ی داخلی محفظه می‌چسبند. بنابراین حداکثر سرعت باید کمتر از سرعت بحرانی باشد تا گلوله‌ها بتوانند از حداکثر ارتفاع افتاده و بیشترین انرژی برخورد را تولید کنند.

یک محدودیت دیگر برای حداکثر سرعت این است که در سرعت بالا (شدت بالای آسیاکاری)، ممکن است دمای قندانی خیلی زیاد شود. این موضوع در برخی موارد می‌تواند مفید باشد، و باعث پخش پودرها در آلیاژ و یکنواخت شدن مواد شود. اما در برخی موارد این افزایش دما مفید نیست؛ چون این افزایش دما باعث سرعت بخشیدن به روند دگرگونی مواد شده و منجر به تجزیه محلول‌های جامد فوق اشباع یا سایر فازهای کم ثبات شکل گرفته شده در زمان آسیاکاری می‌شود. علاوه بر این ممکن است دماهای بالا، باعث آلودگی بیشتر پودر شود.

همچنین گزارش شده است در هنگام تشکیل نانوبلورک‌ها، در شدت‌های بالای آسیاکاری به دلیل افزایش تبلور مجدد دینامیکی، اندازه متوسط بلورک‌ها افزایش یافته و کرنش‌های درون شبکه کاهش می‌یابند [۶۱].

زمان آسیاکاری: زمان آسیاکاری یکی از مهمترین پارامترهای آسیاکاری می‌باشد. به طور

معمول، زمان آسیاکاری طوری انتخاب می‌شود که به یک حالت پایدار بین شکست و جوش سرد ذرات پودر برسیم. زمان مورد نیاز برای آسیاکاری به نوع آسیای استفاده شده، شدت آسیاکاری، نسبت گلوله به پودر و دمای آسیاکاری بستگی دارد و برای هر ترکیب از پارامترهای بالا و یک پودر خاص باید مجدداً برای زمان آن تصمیم‌گیری شود. اما باید در نظر داشت اگر پودر در زمان‌های بیشتر از زمان مورد نیاز آسیا شود، سطح آلودگی افزایش می‌یابد و برخی از ترکیبات نامطلوب را تشکیل می‌دهد. بنابراین مطلوب است پودر فقط در مدت زمان بهینه خود آسیا شود و نه بیشتر از آن [۶۲].

وسایل سایش: وسایل سایش بنا به نوع آسیا می‌تواند شامل انواع گلوله‌ها و پره‌ها باشد. در

انتخاب جنس وسایل سایش، مانند مورد قندانی‌ها انتخاب‌های متعددی وجود دارد. اما در اینجا نیز به منظور کاهش آلودگی پودر بهتر است که جنس گلوله و پودر یکسان باشند. بعلاوه اندازه و چگالی گلوله‌ها در فرآیند آسیاکاری مکانیکی، از عوامل تاثیرگذار است. به طور کلی استفاده از گلوله‌های سنگین‌تر می‌تواند در افزایش انرژی انتقال یافته به پودر موثر واقع شود.

نسبت وزن گلوله به پودر^۱ (BPR): نسبت وزن گلوله به پودر یک متغیر مهم در فرآیند

آسیاکاری است. مقدار این نسبت در موارد مختلف بنا بر اهدافی که دنبال می‌شود، متفاوت انتخاب می‌گردد. این مقدار در نسبت‌های بین ۱:۱ و ۲۲۰:۱ متغیر است. به طور کلی، اگر آسیاکاری پودر در آسیاهای با ظرفیت پایین مانند آسیاهای SPEX انجام شود، از نسبت‌های پایین‌تر مثلاً ۱:۱ استفاده می‌شود. اما، زمانی که آسیاکاری در آسیاهایی با ظرفیت بالا مانند attritor انجام شود، نسبت وزن گلوله به پودر افزایش یافته و از نسبت‌های ۵۰:۱ و یا حتی ۱۰۰:۱ نیز استفاده می‌کنند.

نسبت وزن گلوله به پودر، بر روی زمان مورد نیاز برای رسیدن به مرحله‌ی مورد نظر در آسیاکاری پودر، بسیار تاثیرگذار است و هرچه این نسبت بزرگتر باشد، زمان مورد نیاز نیز کاهش می‌یابد. به عنوان مثال در یکی از تحقیق‌ها، برای تشکیل فاز آمورف از ترکیب پودری Ti-33%Al در آسیای SPEX با نسبت‌های وزن گلوله به پودر متفاوت استفاده شد. مشاهده شد که برای رسیدن به محصول دلخواه برای نسبت ۱:۱، هفت ساعت، برای نسبت ۵۰:۱، دو ساعت و برای نسبت ۱:۱۰۰، یک ساعت آسیاکاری لازم بوده است [۶۳]. در BPR بالا، به دلیل افزایش گلوله‌ها، تعداد برخوردها در واحد زمان افزایش می‌یابد. در نتیجه انرژی بیشتری به ذرات پودر منتقل شده و عمل آلیاژسازی سریع‌تر اتفاق می‌افتد. همچنین با افزایش نسبت وزن گلوله به پودر ممکن است به دلیل افزایش انرژی، گرمای بیشتری تولید شود و باعث تغییر شکل پودر گردد. اگر این دما به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یابد، ممکن است باعث شود تا فاز آمورف تشکیل شده، متبلور شود.

درصد پربودن قندانی: برای اعمال نیروهای ضربه‌ای مناسب روی ذرات پودر در عملیات

1- Ball-to-powder weight ratio

آسیاکاری، وجود فضای کافی برای گلوله‌ها و ذرات پودر، ضروری است. این موضوع باعث می‌شوند تا گلوله‌ها بتوانند آزادانه در محفظه آسیاکاری حرکت کنند و انرژی خود را به ذرات پودر منتقل کنند. بنابراین میزان پر شدن قندانی به وسیله گلوله‌ها و پودر، حائز اهمیت است. اگر مقدار گلوله و پودر بسیار کم باشد، نرخ تولید بسیار کوچک است. از طرف دیگر اگر این مقدار زیاد باشد، فضای کافی برای حرکت گلوله‌ها وجود ندارد و انرژی مناسبی در فرآیند آسیاکاری ایجاد نمی‌شود. معمولاً فضای مناسب برای پر کردن قندانی حدود ۵۰٪ از کل فضای آن در نظر گرفته می‌شود.

اتم‌سفر آسیاکاری: یکی از عوامل مؤثر در آلودگی پودر، اتم‌سفر آسیاکاری است. معمولاً

برای آسیاکاری پودرها، محفظه آسیاکاری به وسیله یک گاز بی‌اثر مانند آرگون یا هلیوم پر می‌شود. از آنجا که مشاهده شده است نیتروژن با پودرهای فلزی واکنش نشان می‌دهد، نمی‌توان از آن (جز در موارد خاصی که برای خردایش نیتتریدها بکار می‌رود) برای جلوگیری از آلودگی پودر در طی فرآیند آسیاکاری استفاده کرد. آرگون با درجه خلوص بالا شایع‌ترین محیط برای جلوگیری از اکسیداسیون و یا آلودگی پودر است.

عوامل کنترل فرآیند^۱ (PCA): به دلیل تغییر شکل پلاستیک شدید ذرات پودر در طی

فرآیند آسیاکاری، ذرات پودر (بخصوص اگر مانند پودرهای فلزی انعطاف‌پذیر باشند) با یکدیگر جوش سرد می‌خورند. به همین خاطر، عامل کنترل فرآیند در آسیاکاری مواد به ترکیب پودر اضافه می‌شود تا اثر جوش سرد را کاهش دهد. عوامل کنترل فرآیند می‌توانند جامد، مایع و یا گاز باشند. آن‌ها اکثراً (و نه لزوماً)، ترکیبات آلی‌ای هستند که به عنوان عوامل فعال سطحی عمل می‌کنند. عامل کنترل فرآیند، جذب سطح ذرات پودر می‌شود و جوش سرد بین ذرات پودر را به حداقل می‌رساند؛ در نتیجه از تراکم و کلوخه‌ای شدن ذرات تا حدودی جلوگیری می‌کند. از طرف دیگر انرژی مورد نیاز برای فرآیندهای فیزیکی که منجر به کاهش اندازه ذرات شود، از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$E = \gamma \cdot \Delta S$$

$$(۳-۱)$$

1- Process control agents

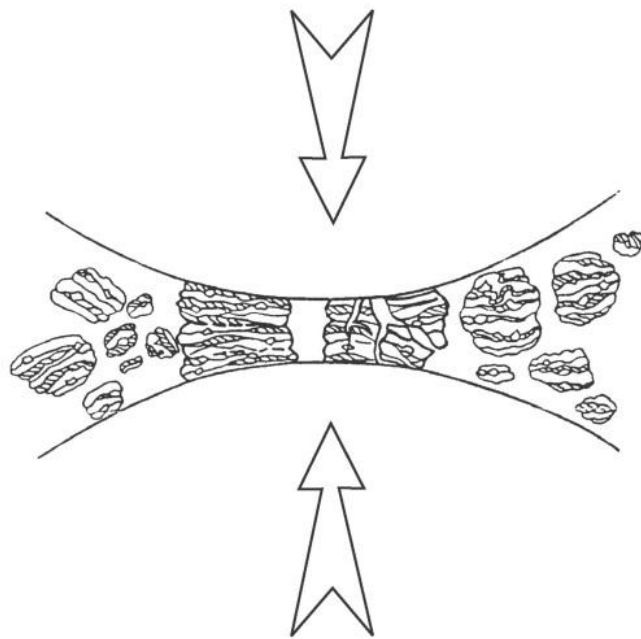
که γ انرژی سطح ویژه و ΔS افزایش مساحت سطح است. همانطور که از این رابطه مشخص است با کاهش انرژی سطحی توسط عامل کنترل فرآیند، زمان آسیاکاری را می‌توان کاهش داد. معمولاً میزان عامل کنترل فرآیند حدود ۱ تا ۵ درصد وزنی کل پودر می‌باشد. از مهمترین عوامل کنترل فرآیند می‌توان به اسید استئاریک، هگزان، متانول و اتانول اشاره کرد. ماهیت و مقدار عامل کنترل فرآیند و نوع پودری که آسیا می‌شود اندازه، شکل و درجه‌ی خلوص نهایی ذرات پودر را مشخص می‌کنند. در برخی از مواقع استفاده‌ی بیشتر از عوامل کنترل فرآیند، می‌توانند ۲ تا ۳ برابر اندازه ذرات پودر را کاهش دهد. البته مشکلی که عامل کنترل فرآیند می‌تواند ایجاد می‌کند، این است که این مواد در طی فرآیند آسیاکاری تجزیه شده و می‌توانند با پودر واکنش دهند و ترکیبات بوجود آمده به شکل ناخالصی در پودر قرار بگیرند.

۳-۵ آلیاژسازی مکانیکی

آلیاژسازی مکانیکی^۱ (MA) یک تکنیک فرآوری پودری است، که اجازه تولید موادی همگن با ترکیب پودرهای اولیه را می‌دهد. آلیاژسازی مکانیکی به طور معمول یک روش آسیاکاری پر انرژی است که برای تولید موادی متنوع و مفید، برای کاربردهای تجاری و علمی بکار گرفته می‌شود. مکانیزم این فرآیند بدین صورت است که در طول آسیاکاری، ذرات پودر به طور متناوب شکسته شده و تحت جوش سرد قرار می‌گیرند. در طی زمان آسیاکاری هنگامی که دو گلوله با هم برخورد می‌کنند، مقداری از پودر بین گلوله‌ها گیر می‌افتد. به طور معمول در هر برخورد این مقدار چیزی حدود هزار ذره با جرمی نزدیک به 0.2 mgr را شامل می‌شود (شکل ۳-۴). در طول این فرآیند، مورفولوژی پودر بسته به اینکه ترکیب پودری ما به شکل چکش‌خوار - چکش‌خوار، چکش‌خوار - ترد و یا ترد - ترد باشد از دو طریق می‌تواند اصلاح شود. اگر ذرات پودر اولیه ما ذرات

1- mechanical alloying

فلزی باشند، لایه‌های مسطح بر روی همدیگر قرار گرفته و جوش سرد اتفاق می‌افتد. این منجر به تشکیل ذرات پودری کامپوزیتی به شکل لایه لایه می‌شود، که در آن ترکیبی از اجزای اولیه واکنش حضور دارند. در حالت دوم اجزای شکننده تر بوسیله اجزای انعطاف پذیر احاطه می‌شوند و اصطلاحاً درون کامپوزیت گیر می‌افتند. در همین حین ممکن است ذرات پودر کامپوزیت به اجزای کوچکتری بشکنند. در طول فرآیند آسیاکاری یک رقابت بین جوش سرد (که باعث تغییر شکل پلاستیک و توده‌ای شدن ذرات می‌شود) و شکست (که باعث کاهش در اندازه ذرات می‌شود) به طور پیوسته ادامه دارد. این عمل باعث می‌شود تا در نهایت یک پودر یکنواخت به دست آید و هر یک از ذرات پودر کامپوزیت دارای ترکیبی از ذرات پودر اولیه به همان نسبت شود.



شکل (۳-۴) فشرده شدن ترکیب پودری در طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی [۶۴]

وجود نقص‌های شبکه، ضریب پخش اجزای محلول در ترکیب را بهبود می‌بخشد. به علاوه، افزایش اندک دما در طول فرآیند آسیاکاری، کمک بیشتری در پخش شدن مواد می‌کند و در نتیجه یک آلیاژسازی مناسب بین اجزای ترکیب اتفاق می‌افتد. اگرچه معمولاً فرآیند آلیاژسازی در دمای اتاق انجام می‌شود، اما در برخی از مواقع عملیات حرارتی بر روی پودر سنتز شده، به منظور تکمیل فرآیند آلیاژسازی الزامی است؛ مخصوصاً هنگامی که شکل‌گیری مواد بین فلزی مورد نظر می‌باشد.

توجه شود که در طی جوش سرد، برخی از پودرها ممکن است وسایل آسیاکاری و یا دیواره قندانی را بپوشانند. این لایه نازک در جلوگیری از فرسایش اجزای وسیله آسیاکاری و کاهش ورود ناخالصی به پودر موثر است. اما اگر این لایه بیش از اندازه ضخیم باشد باعث تشکیل ترکیبی غیر یکنواخت از پودرها می‌شود [۶۴].

۳-۶ فرآیندهای مکانوشیمیایی

آسیاکاری مکانیکی به عنوان یکی از روش‌های مهم در سنتز مواد شناخته می‌شود و به طور گسترده‌ای در فراوری مواد مختلفی مانند کانی‌ها، مواد غذایی و دارویی، مواد ساختمانی و مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در سال‌های اخیر فرآیندهای مکانوشیمیایی به عنوان یکی از شاخه‌های مهم آسیاکاری مکانیکی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. یکی از پدیده‌های منحصر به فرد در فرآیندهای آسیاکاری، واکنش‌های حالت جامد در بین دو یا چند ماده برای تشکیل یک ترکیب است که بدون استفاده از عملیات حرارتی رخ می‌دهد. کاربردهای بالقوه این واکنش‌ها تنها در سنتز مواد نیست؛ بلکه شامل جدایی و استخراج مواد شیمیایی مختلف از مواد معدنی و یا مواد زائد، به وسیله واکنش‌هایی که از طریق عملیات فیزیکی و یا شیمیایی می‌شود نیز می‌گردد [۶۵].

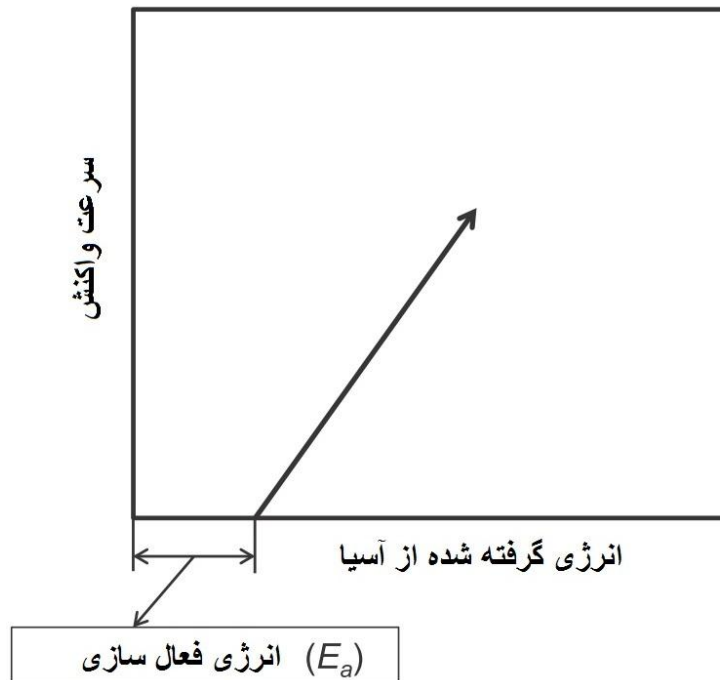
در سال ۱۹۸۹ برای اولین بار گزارش شد که با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی می‌توان گستره وسیعی از برهم‌کنش‌های شیمیایی بین مواد جامد و یا مایع-جامد را انجام داد. در آن زمان نشان داده شد که می‌توان با استفاده از آسیاکاری CuO به همراه فلز فعالی مانند کلسیم، اکسید مس را به مس کاهش داد. همچنین آسیاکاری ترکیب CuO , ZnO , Ca به صورت مستقیم باعث سنتز فلز برنج می‌شود. به این واکنش‌های شیمیایی که برای ایجاد برهم‌کنش‌های شیمیایی از انرژی مکانیکی استفاده می‌شود، واکنش‌های مکانوشیمیایی گفته می‌شود [۵۸].

در فرآیندهای مکانوشیمیایی، آسیاکاری باعث فعال‌سازی مکانیکی پودر می‌شود که این

موضوع می‌تواند بر روی فعل و انفعالات بین موادی که در حال آسیا شدن هستند، تاثیر بگذارد. به نظر می‌رسد این فعل و انفعالات باعث تغییر در فاز مواد از شکل بلوری به حالت آمورف می‌شود. این موضوع باعث می‌شود تا هنگامی که مواد جامد فعال شده تحت شرایط آسیاکاری قرار می‌گیرند، واکنش‌های حالت جامد در مرزهای بین مواد افزایش یابد. دلایلی که می‌تواند باعث فعال‌سازی مواد جامد در مرزهای بین آن‌ها شود را می‌توان بدین صورت بیان کرد: هنگامی که نمونه پودری بین دو گلوله گیر افتاده و خرد می‌شود، باعث تغییر شکل پلاستیک شدید بین آن‌ها شده و به صورت متوالی عمل جوش سرد و شکست بین مواد رخ می‌دهد. نیرویی که ذرات پودر را به هم فشرده می‌کند منجر به شکسته شدن ساختار بلوری و تولید سطوح جدید می‌شود. سطوح جدید ایجاد شده باعث می‌شوند تا ذرات به راحتی با یکدیگر جوش بخورند و این موضوع باعث افزایش انحلال مواد جامد در یکدیگر می‌شود. هنگامی که تغییر شکل مکانیکی ادامه می‌یابد با کاهش در اندازه ذرات، سطوح جدیدی ایجاد می‌شود که نتیجه آن افزایش انرژی سطحی مواد می‌باشد و این موضوع باعث می‌شود تا تغییرات عمیقی در خواص وابسته به سطح از جمله در خواص شیمیایی، فیزیکی-شیمیایی و ساختاری مواد رخ دهد. آشکار است که این فرآیند باعث افزایش انواع نقص‌های بلوری مانند افزایش تعداد مرزخانه‌ها، در رفتگی‌ها، تهی‌جاها و اتم‌های درون شبکه‌ای و همین‌طور شکستن و تغییر شکل در پیوندهای شیمیایی می‌شود. وجود این نقوص ساختاری باعث افزایش ضریب پخش اجزای محلول می‌گردد. در نتیجه آسیاکاری ترکیبی از دو یا چند ماده اولیه جامد، یک ترکیب میکروهمگن از مواد اولیه را تولید می‌کند که نتیجه آن یک پودر یک دست جدید است.

برای شروع واکنش‌های مکانوشیمیایی بین مواد، رسیدن به انرژی فعال‌سازی ضروری می‌باشد. انرژی فعال‌سازی می‌تواند با انرژی داده شده به ماده در طول فرآیند آسیاکاری کنترل شود. انرژی گرفته شده در طی فرآیند آسیاکاری به وسیله زمان آسیاکاری و شدت آسیاکاری تعیین می‌گردد. این‌ها توابع مکانیکی‌ای هستند که مستقل از خواص ماده در مدیریت واکنش‌های مکانوشیمیایی حائز اهمیت می‌باشند. رابطه بین آهنگ واکنش مکانوشیمیایی و انرژی داده شده از

طریق عملیات آسیاکاری (که به عنوان توابع مکانیزم شناخته می شوند) در شکل (۳-۵) نشان داده شده است [۶۵].



شکل (۳-۵) نمودار سرعت واکنش به عنوان تابعی از انرژی گرفته شده از آسیا [۶۵]

اکثر واکنش‌های مکانوشیمیایی شامل واکنشی به صورت زیر می‌باشند:



که در آن MO نشان‌دهنده اکسید فلزی و R یک فلز فعال است. در این واکنش اکسید فلزی با استفاده از یک فلز فعال کاهش می‌یابد. کلریدها و سولفیدهای فلزی را نیز می‌توان با استفاده از این واکنش به فلزات خالص تبدیل کرد. این گونه برهم‌کنش‌ها، واکنش‌هایی هستند که با کاهش مقادیر بزرگی از انرژی در مواد واکنش دهنده همراه هستند. بنابراین این واکنش‌ها از لحاظ ترمودینامیکی در دمای اتاق امکان‌پذیر می‌باشند و وقوع آن‌ها در دماهای محدود، تنها به وسیله ملاحظات جنبشی بررسی می‌شود.

یکی از ویژگی‌های واکنش‌های حالت جامد این است که در لابلای مواد واکنش دهنده، فاز محصولات بوجود می‌آید. بعلاوه ایجاد فاز محصولات در بین اتم‌های واکنش دهنده، به عنوان یک لایه

مانع در برابر واکنش بیشتر بین مواد عمل می‌کند. این موضوع باعث می‌شود که برای تداوم این واکنش‌ها، در واکنش‌های حالت جامد معمولی به دمای بالایی نیازمند باشیم.

آلیاژسازی مکانیکی می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای سینتیک واکنش‌هایی که در آن‌ها عمل احیا شدن اتفاق می‌افتد، را افزایش دهد. این امر بدین خاطر اتفاق می‌افتد که جوش سرد و شکست‌های متوالی بین ذرات پودر باعث کاهش اندازه ذرات و همچنین تولید سطوح جدید می‌شود و سطح تماس بین اجزای واکنش دهنده را افزایش می‌دهد. این موضوع باعث می‌شود که بدون اینکه اجزای واکنش دهنده نیازی به پراکندگی و عبور از لایه‌های میانی محصولات داشته باشند واکنش مورد نظر انجام گیرد. در نتیجه در طول فرآیند آسیاکاری واکنش‌هایی که به طور معمول انجام آن‌ها به دماهای بالایی نیاز دارد، در دماهای بسیار پایین تر اتفاق می‌افتد. همچنین چگالی بالای نقص‌های شبکه که به وسیله آسیاکاری مکانیکی بوجود می‌آید، فرآیند انتشار مواد را تسریع می‌کند.

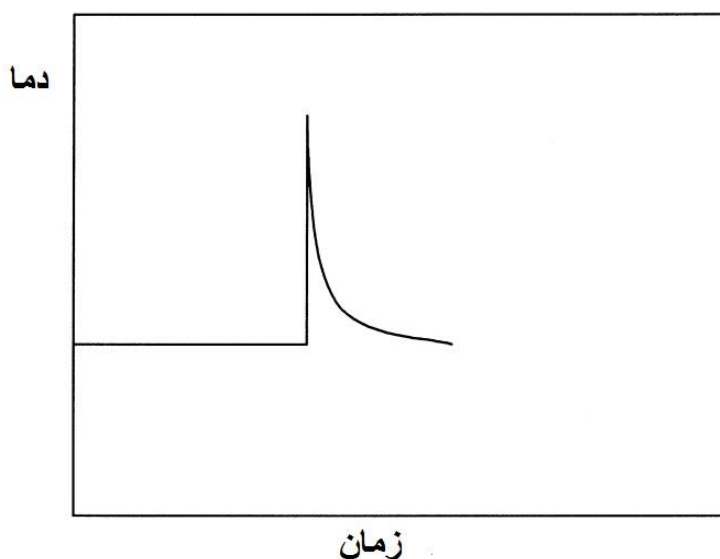
بنا بر شرایط آسیاکاری دو نوع واکنش کاملاً متفاوت ممکن است رخ دهد:

۱- اجزای آسیا می‌توانند در هر برخورد یک حجم بسیار کوچکی از مواد که در بین نقاط برخورد قرار می‌گیرند را احاطه کنند که نتیجه آن خردایش و تحول تدریجی مواد واکنش دهنده است.

۲- اگر آنتالپی واکنش به اندازه کافی زیاد باشد، احتراق خود انتشار واکنش می‌تواند صورت گیرد.

برای مورد دوم ما به یک زمان آسیاکاری بحرانی برای شروع واکنش احتراق نیاز داریم. اگر

دمای قندانی‌ها را در طول فرآیند آسیاکاری ثبت کنیم، مشاهده می‌شود که در ابتدا دمای آن با گذشت زمان به آهستگی افزایش می‌یابد. اما پس از مدتی، دما به شکل ناگهانی بالا می‌رود، که این همان زمانی است که احتراق اتفاق افتاده است. پس از آن، دما با آهنگ نسبتاً کندی کاهش می‌یابد. این زمان که در آن افزایش ناگهانی دما رخ می‌دهد، به عنوان زمان احتراق شناخته می‌شود و آن را با t_{ig} نشان می‌دهند. در شکل (۳-۶) تغییرات دما بر حسب زمان در طول فرآیند آسیاکاری نشان داده شده است. اندازه‌گیری زمان احتراق می‌تواند مشخصات میانگینی از ساختار و سیر تکاملی که در طی فرآیند آسیاکاری اتفاق می‌افتد را بیان کند.



شکل (۳-۶) تغییرات دمای قندانی در طول آلیاژسازی مکانیکی در صورتی که واکنش احتراق اتفاق بیافتد [۵۸].

برای اینکه واکنش احتراق اتفاق بیافتد تماس نزدیک بین ذرات پودر واکنش دهنده ضروری است. این وضعیت به راحتی در آسیابکاری یک سیستم شامل مواد شکننده-چکش خوار اتفاق می افتد. در این ترکیبها میکروساختار نهایی به شکل ذرات اکسیدی که درون ماتریسی از ماده چکش خوار پراکنده شده است، می باشد و در نتیجه تماس نزدیکی بین مواد مختلف وجود دارد. از طرف دیگر اگر هم پودر اکسیدی و هم عامل احیا کننده شکننده باشند، توده‌ی ذرات واکنش دهنده تشکیل نمی شود و واکنش احتراق اتفاق نمی افتد. این می تواند دلیلی باشد بر اینکه چرا عمل احتراق برای ترکیب CuO/Cr اتفاق نمی افتد و یا اینکه چرا واکنش بین Si و CuO بسیار کند صورت می گیرد. بنابراین تماس نزدیک بین عناصر برای سرعت بخشیدن به این واکنشها الزامی است.

معمولا محصول واکنشهای مکانوشیمیایی بر حسب عامل احیا کننده‌ای که بکار گرفته شده است، شامل دو فاز فلزی، اکسیدی یا کلراید می شود. به علت واکنش پذیری بالای ذرات نانوبلوری فاز فلزی و درهم آمیختن با فاز محرک، در طول فرآیند آلیاژسازی مکانیکی واکنشهای ناخواسته‌ای اتفاق می افتد و این باعث تولید محصولات جانبی به همراه محصول مورد نظر می شود. مرسومترین روش برای خارج کردن ناخالصیهای ایجاد شده شستشوی پودر حاصل در اسیدهای رقیق یا آب گرم، و یا تقطیر ناخالصیها در خلا می باشد [۵۸].

۳-۶-۱ تشکیل فاز

در واکنش‌های مکانوشیمیایی، به طور معمول این انتظار می‌رود که واکنش‌ها خط سیر مشخصی را طی کنند. به علاوه گرمای تولید شده در این واکنش‌ها با مشخص کردن این خط سیر قابل محاسبه است. با این حال باید به این نکته توجه کرد که بسیاری از این واکنش‌ها به شکل مستقیم انجام نمی‌شوند و در طول واکنش فازهای میانی شکل می‌گیرند. بررسی این واکنش‌ها و نقش این مراحل میانی حائز اهمیت است. باید به این نکته توجه کرد که چنانچه در زنجیره این واکنش‌ها، به واکنش‌های گرماگیر برخورد کنیم، زنجیره واکنش‌ها در فرآیند مکانوشیمیایی متوقف می‌شود. همچنین در فرآیندهای مکانوشیمیایی، فاز محصولات می‌توانند کاملاً با آنچه که انتظار می‌رود متفاوت باشند. مثلاً ممکن است که در طول آسیاکاری یکی از مواد در فاز آمورف قرار گیرد و پس از آسیاکاری قابل تشخیص نباشد. به عنوان نمونه مشاهده شده است که پس از آسیاکاری مخلوط AlCl_3 و CaO ، تنها قله‌های CaO در الگوی پراش پرتو X قابل تشخیص هستند و این چنین استنباط شد که AlCl_3 در طول فرآیند آسیاکاری به حالت آمورف تبدیل شده است [۶۶]. علاوه بر موارد ذکر شده، ممکن است در طی فرایند واکنش‌ها به صورت کامل انجام نشوند و ما بجای یک فلز خالص به یک محلول جامد برسیم [۵۸].

فصل چهارم:

نتایج تجربی حاصل از کاربری ذات‌یترات کلیم

سنتر شده، در جذب کلیم

۴-۱ مقدمه

یکی از صنایع مهمی که جزو زیرساخت‌های اصلی هر کشوری قرار دارد، صنعت کشاورزی است. در دنیای امروز با نگرانی‌های موجود در زمینه کمبود منابع، صنعت کشاورزی نیز با استفاده از روش‌هایی مانند اصلاح نباتات، کودها، سموم دفع آفات و پیشرفت‌های تکنولوژیک به سمت شیوه‌های مدرن پیش رفته است. در این بین بهبود کیفیت محصولات کشاورزی، هم از لحاظ مصرف داخلی و هم صادرات خارجی دارای اهمیت فراوانی می‌باشد. استفاده از انواع مختلف کودهای شیمیایی می‌تواند برای رسیدن به این هدف بسیار موثر باشد. به طور کلی از کودها برای تهیه عناصر مورد نیاز گیاهان استفاده می‌شود. این عناصر به موارد زیر تقسیم‌بندی می‌شوند [۶۷]:

- مواد درشت مغذی^۱ اصلی شامل: ازت (N) به منظور رشد برگ؛ فسفر به منظور توسعه ریشه، گل، دانه، میوه؛ و پتاسیم به منظور رشد ساقه، حرکت آب در گیاهان، ارتقاء گلدهی و باردهی.

- مواد درشت مغذی ثانویه شامل کلسیم، منیزیم و گوگرد.

- عناصر کم‌مصرف شامل مس، آهن، منگنز، مولیبدن، روی، بور؛ و همچنین عناصری که در برخی از موارد و کاربردها دارای اهمیت هستند از جمله سیلیکون، کبالت و وانادیوم به علاوه کاتالیزورهای معدنی کمیاب.

باید توجه داشت اگرچه مواد مغذی مورد نیاز برای گیاه با توجه به عناصر طبقه‌بندی شده است، اما این عناصر به طور خالص به عنوان کود استفاده نمی‌شوند. در عوض ترکیبات حاوی این عناصر اساس کودها را تشکیل می‌دهند. از طرفی راندمان کودهای معمولی برای سال‌های متمادی به میزان ثابتی باقی مانده است. به عنوان مثال راندمان مواد مغذی برای نیتروژن، فسفر و پتاسیم به سختی فراتر از ۳۰-۳۵٪، ۱۸-۲۰٪، ۳۵-۴۰٪ رفته است و این مقدار در چند دهه اخیر ثابت مانده است [۶۸]. آنچه که مشخص است این است که بسته به نوع مواد غذایی درصد بسیار بالایی از عناصر

1- macronutrients

بکار رفته در کودهای شیمیایی، قابل جذب توسط گیاهان نیست. این امر نه تنها موجب اتلاف شدید منابع می شود، بلکه اثرات جبران ناپذیری بر روی محیط زیست، منابع آبی و خاکی، سلامت جامعه انسانی و اقتصاد کشور وارد می نماید. از جمله این آسیب ها می توان به تغییرات ساختاری در ساختمان خاک ها به مرور زمان، نیترا ته شدن آب های زیر سطحی، افزایش انواع سرطان ها، عدم پایداری در تولید در سالیان متمادی، برهم خوردن اکولوژیک منطقه و غیره اشاره کرد. بنابراین بهینه سازی مصرف کود های شیمیایی به منظور کاهش مصرف آن، یکی از راه کار های موثری است که علاوه بر کاهش استفاده از منابع و هزینه ها، بر کمرنگ کردن اثرات مخرب مصرف بی رویه کود های شیمیایی تاثیر بسزایی دارد.

یکی از عناصر مهمی که در تغذیه گیاه مورد استفاده قرار می گیرد، عنصر کلسیم است. عنصر کلسیم را می توان یکی از مهم ترین عناصر معدنی ای دانست که در تعیین کیفیت میوه دخالت دارد. اهمیت این عنصر از آنجا ناشی می شود که نقش مهمی در طول عمر و کیفیت و ماندگاری محصولات دارد. میوه هایی که دارای کلسیم بالایی هستند بهتر حمل و نقل می شوند و می توانند در شرایط مساعد انبار، مدت بیشتری باقی بمانند.

مهم ترین نقش کلسیم در میوه ها استحکام دیواره سلولی می باشد. مشاهدات میکروسکوپی نشان داده است که بهم ریختگی سازمان سلولی در موقع رسیدن در میوه هایی که کلسیم بالایی دارند، نسبت به میوه هایی که کلسیم کمتری دارند، دیرتر اتفاق می افتد. افزایش مقادیر کلسیم دیواره سلولی سبب سفتی میوه می شود و این موضوع به مقدار زیادی میوه را در مقابل میکروارگانیزم هایی که تلاش دارند با شکستن پکتین ها¹ وارد میوه شوند، محافظت می نماید. یکی دیگر از اثرات کلسیم تنظیم فعالیت تنفسی گیاه است. تنفس میوه و همچنین تولید گاز های دی اکسید کربن و اتیلن با غلظت کلسیم نسبت عکس دارد. این موضوع باعث می شود تا برای میوه هایی که دارای کلسیم پایینی هستند، زمان ماندگاری میوه و مدت زمان انبارداری کوتاه شود [۶۹].

1- pectins

با وجود آهکی بودن خاکهای زراعی کشور (و در نتیجه فراوانی ترکیبات کربنات کلسیم)، به دلایل متعدد، کمبود کلسیم در محصولات باغی مشاهده می‌شود. بنابراین برای جبران این کاهش از کودهای شامل ترکیبات کلسیم استفاده می‌شود. یکی از این مواد، نیترات کلسیم است. نیترات کلسیم که Norgessalpeter نیز خوانده می‌شود، یک ترکیب غیر ارگانیک و با فرمول شیمیایی $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ می‌باشد. عمده‌ترین کاربرد نیترات کلسیم، استفاده از آن در کودهای شیمیایی می‌باشد، اما از آن استفاده‌های دیگری نیز می‌شود، از جمله به عنوان مواد افزودنی در بتن [۷۰] و همچنین تصفیه آب و فاضلاب [۷۱]. این نمک بی‌رنگ رطوبت را از هوا جذب می‌کند و معمولاً به صورت ترکیبی با چهار مولکول آب یافت می‌شود. انحلال نیترات کلسیم درون آب بسیار گرماگیر است. به همین دلیل گاهی اوقات از آن به عنوان خنک کننده نیز استفاده می‌شود [۷۲].

همچنین نیترات کلسیم بر اثر حرارت (شروع از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) تجزیه می‌شود و مطابق واکنش زیر دی‌اکسید نیتروژن، اکسیژن و اکسید کلسیم تولید می‌کند [۷۲]:



با اینکه استفاده از کودهایی مانند نیترات کلسیم و کلرید کلسیم در جذب این عنصر در میوه اثرات مثبتی دارد، اما همچنان میزان کلسیم در میوه‌ها در حد مطلوبی نبوده و این مساله باعث کاهش کیفیت و ماندگاری محصولات می‌شود. بنابراین پیدا کردن روش‌های مناسب برای جذب بیشتر کلسیم، بسیار حائز اهمیت است.

در این بخش که با همکاری دانشکده کشاورزی دانشگاه شاهرود انجام شد، سعی شده است تا با استفاده از خردایش کود نیترات کلسیم و اولتراسونیک محلول آن، میزان جذب کلسیم در میوه‌هایی مانند هلو و گوجه فرنگی را افزایش داده و بدین طریق به روشی مناسب برای بهبود کیفیت و ماندگاری میوه دست پیدا کنیم.

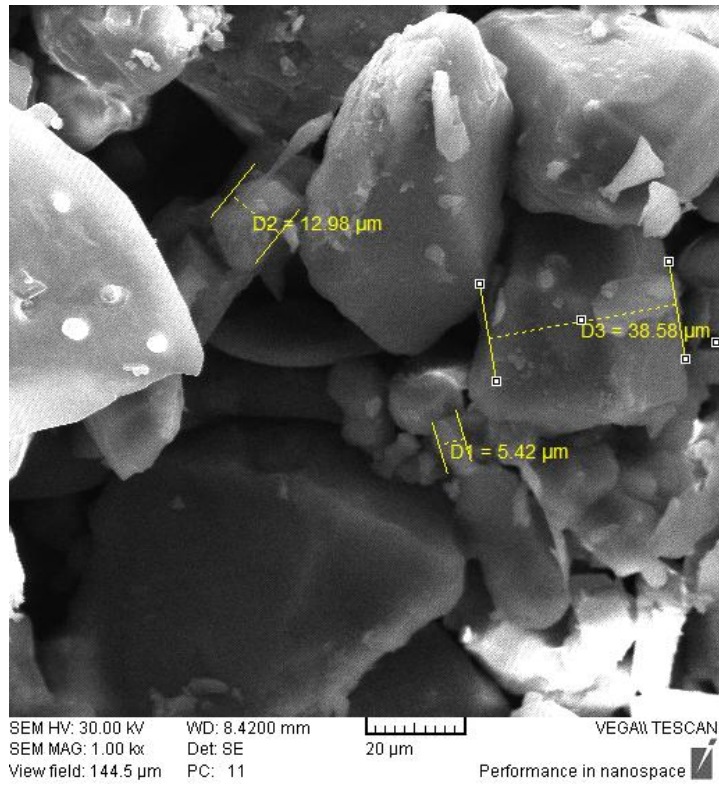
۴-۲ آسیاکاری مکانیکی نیترات کلسیم

هدف از این مرحله خردایش کود نیترات کلسیم به منظور جذب بهتر آن توسط گیاه بود. این کار با استفاده از آسیای سیاره‌ای پر انرژی انجام شد. از آنجا که نیترات کلسیم ماده فعالی است، شرایط سخت آسیاکاری به سرعت می‌تواند باعث تغییرات شیمیایی و دگرگونی ماده شود. طی تست‌های به عمل آمده در شرایط متفاوت سعی شد تا شرایط بهینه برای آسیاکاری بدست آورده شود. پارامترهای مورد بررسی برای یافتن شرایط بهینه شامل زمان آسیاکاری، سرعت آسیاکاری، استفاده از محیط‌های مرطوب و خشک و بررسی تاثیر اتمسفر آرگون در واکنش مواد، در طی فرآیند آسیاکاری بوده است. در نهایت سه دسته از پارامترها انتخاب شدند و نیترات کلسیم در نوبت‌های متعدد تحت آن‌ها آسیاکاری شد. این سه دسته شرایط آسیاکاری، در جدول (۴-۱) آورده شده اند:

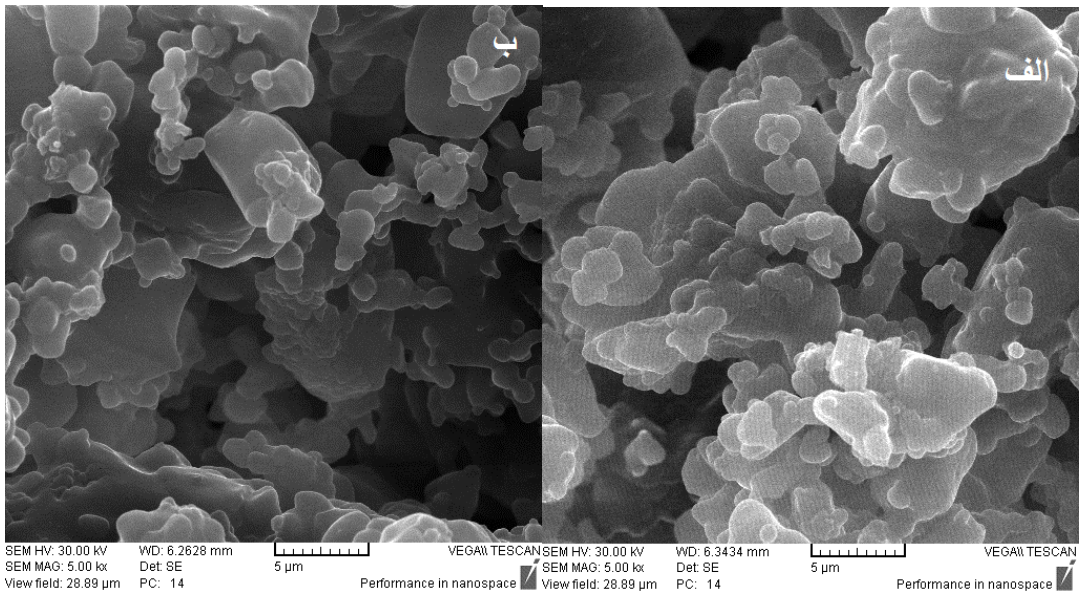
جدول (۴-۱) نمونه‌های آسیاکاری شده نیترات کلسیم

شماره نمونه	دور موتور اصلی (rpm)	دور موتور کوچک (rpm)	مدت زمان آسیاکاری
۱	۱۷۵	۳۵۰	۲ دقیقه
۲	۱۶۰	۳۲۰	۴ دقیقه
۳	۱۲۲	۲۴۵	۷ دقیقه

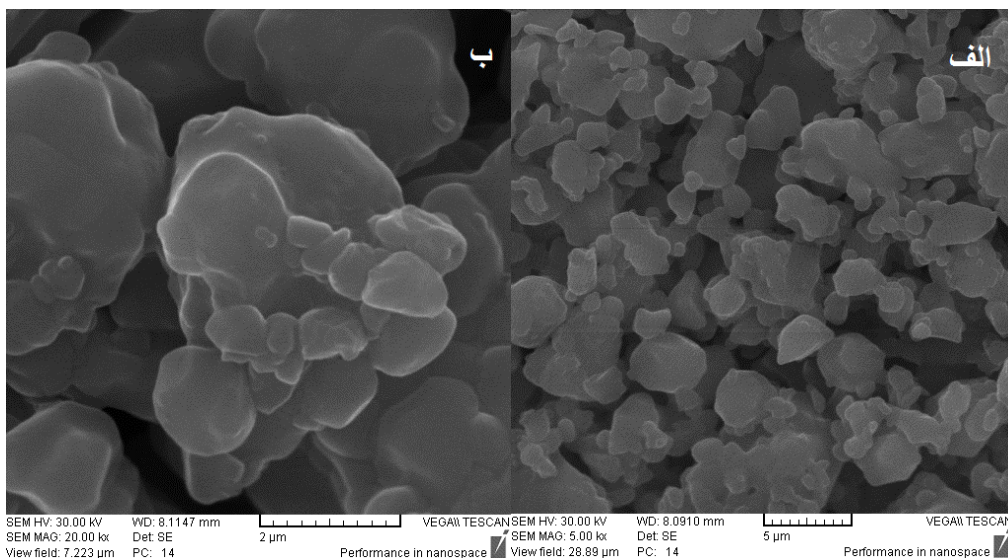
علاوه بر موارد بالا، برای تمامی نمونه‌ها جنس قندانی از تفلون، اتمسفر آسیاکاری هوا، محیط آسیاکاری خشک، نسبت جرم گلوله به پودر (BRP) ۲۵:۱ در نظر گرفته شد. همچنین از گلوله‌های فولادی متفاوت با قطرهای ۴، ۷، ۱۴ و ۱۸ میلی‌متر در آسیاکاری استفاده شد. تصاویر SEM نمونه‌ی آسیا نشده (خرد شده بوسیله هاون) و نمونه‌های آسیا شده در شکل‌های (۴-۱) تا (۴-۴) نمایش داده شده است.



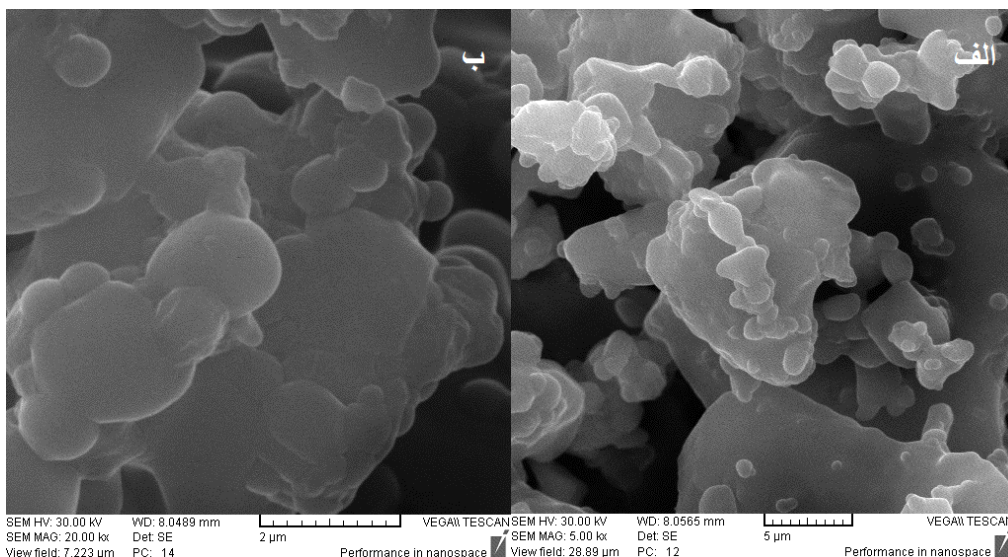
شکل (۴-۱) تصویر SEM نمونه نیترات کلسیم خرد شده بدون عمل آسیاکاری



شکل (۴-۲) تصاویر SEM نمونه نیترات کلسیم آسیاکاری شده به مدت ۲ دقیقه در مقیاس ۵ میکرومتر



شکل (۳-۴) تصاویر SEM نمونه نیترات کلسیم آسیاکاری شده به مدت ۴ دقیقه در مقیاس (الف) ۵ میکرومتر و (ب) ۲ میکرومتر



شکل (۴-۴) تصاویر SEM نمونه نیترات کلسیم آسیاکاری شده به مدت ۷ دقیقه در مقیاس (الف) ۵ میکرومتر و (ب) ۲ میکرومتر

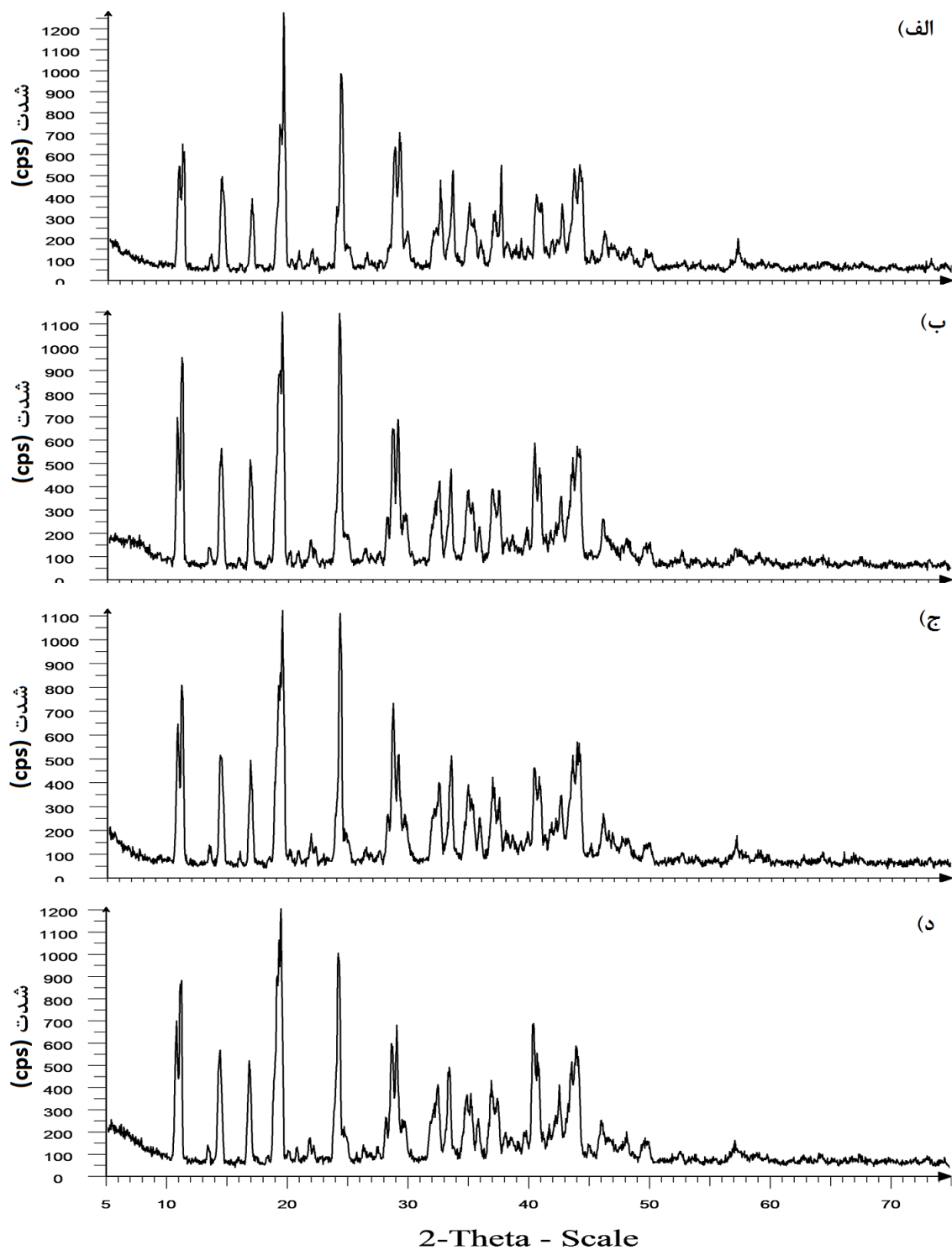
همانطور که از تصاویر SEM مشخص است، توده‌های نیترات کلسیم آسیا شده، در اندازه‌های میکرومتری قرار دارند. همچنین هنگامی که پودر تهیه شده نیترات کلسیم برای مدت زمان ده الی پانزده روز باقی می‌ماند ذرات پودری به یکدیگر چسبیده و کلوخه‌های درشتی را شکل می‌دادند. بنابراین آنچه که مشخص است، این است که این ذرات تمایل زیادی برای توده‌ای شدن از خود نشان می‌دهند. بدین علت سعی شد تا تصاویر SEM در کوتاه‌ترین زمان ممکن پس از آسیاکاری (حدود ۲۴

ساعت) تهیه شود. تصویر SEM شکل (۴-۱) تنها چند دقیقه پس از خردایش آن به شکل دستی، تهیه شده است. به نظر می‌آید که ذرات آسیا شده در همین مدت ۲۴ ساعت توانسته‌اند تا حدودی آگلومره شوند.

همانطور که اشاره شد یکی از مشکلات آسیاکاری نیترات کلسیم، واکنش‌پذیری بالای آن و تغییر در خواص ظاهری مانند تغییر رنگ و شکل آن تحت عمل آسیاکاری بود. با توجه به امکانات موجود تصمیم بر آن شد تا برای نشان دادن اینکه خواص مواد تحت آسیاکاری از نمونه‌های آماده شده تغییر نکرده است، تصاویر پراش اشعه ایکس (XRD) تهیه شود. این تصاویر در شکل (۴-۵) نشان داده شده‌اند. همانطور که از این تصاویر مشخص است، با توجه به اینکه موقعیت قله‌ها پیش و پس از آسیاکاری تغییر چندانی نداشته است، می‌توان به طور کلی به این نتیجه رسید که در طی فرآیند آسیاکاری تغییرات چندانی در ترکیب شیمیایی نیترات کلسیم رخ نداده است.

۴-۳ جذب کلسیم در گوجه فرنگی

پس از آسیاکاری نمونه‌ها، در ابتدا مقدار جذب کلسیم در گوجه فرنگی مورد آزمایش قرار گرفت. بدین منظور پس از آسیاکاری، مقادیر مساوی از نمونه‌های ۱ و ۳ با هم ترکیب شده و در غلظت‌های ۳ و ۵ درصد وزنی در آب حل شدند. محلول حاصل به مدت بیست دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت و نمونه‌های حاصل به دانشکده کشاورزی منتقل شدند. دو نمونه محلول هم با همان غلظت‌های ذکر شده در بالا، اما با نیترات کلسیم آسیا نشده و بدون عملیات اولتراسونیک تهیه شد. پس از آن ۱۵ بوته گوجه فرنگی برای آزمایش در نظر گرفته شد. هر کدام از محلول‌های آماده شده، بر روی سه بوته و در شرایط یکسان محلول‌پاشی شدند. بر روی سه بوته نیز به عنوان نمونه‌های شاهد، هیچ محلول‌پاشی‌ای صورت نگرفت. سپس میزان کلسیم جذب شده در گوشته محصول گوجه‌فرنگی اندازه‌گیری شد.



شکل (۴-۵) تصاویر XRD نمونه‌های نیترات کلسیم (الف) بدون آسیاکاری، آسیاکاری شده به مدت (ب) ۲ دقیقه، (ج) ۴ دقیقه و (د) ۷ دقیقه

تعیین میزان کلسیم در عصاره میوه با کمک محلول شاهد انجام می‌گیرد. برای تهیه محلول

شاهد، ۱۰ mL کلرید کلسیم ۰/۰۱ نرمال را با ۲ mL هیدروکسید سدیم مخلوط می‌کنیم و روی آن به

عنوان معرف چند قطره محلول موروکسید اضافه می‌کنیم. محلول حاصل به رنگ صورتی خواهد بود. یک لیتر از این محلول را به وسیله $EDTA^1$ که در داخل بورت ریخته‌ایم، تیتراً می‌کنیم. موقعی که رنگ محلول از صورتی به بنفش تغییر کرد، مقدار EDTA مصرفی را یادداشت می‌کنیم.

پس از آن مقدار EDTA مصرفی در تیتراسیون ۱۰۰ گرم عصاره میوه، را بدست می‌آوریم. با توجه به اینکه در یک لیتر محلول شاهد ۰.۰۱ نرمال، ۲۰۰mgr کلسیم وجود دارد، مقدار کلسیم در ۱۰۰gr عصاره میوه بر حسب میلی‌گرم از فرمول زیر بدست می‌آید:

$$\frac{\text{مقدار EDTA مصرف شده برای 100gr عصاره میوه}}{\text{مقدار EDTA مصرف شده برای یک لیتر محلول شاهد}} = \frac{200}{x} \quad (2-4)$$

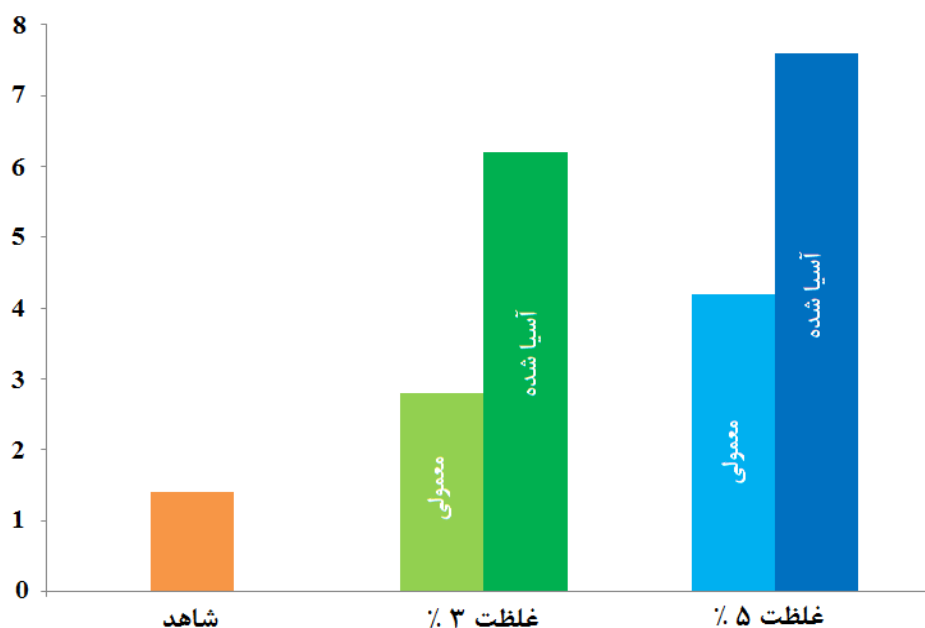
نتایج حاصل از اندازه‌گیری جذب کلسیم در جدول (۲-۴) و نمودار میانگین جذب کلسیم در گوجه فرنگی نیز در شکل (۴-۶) نشان داده شده است.

جدول (۲-۴) میزان جذب کلسیم در نمونه‌های گوجه فرنگی

ردیف	نوع محلول پاشی	میزان کلسیم در ۱۰۰ گرم ماده خشک برحسب میلی‌گرم	ردیف	نوع محلول پاشی	میزان کلسیم در ۱۰۰ گرم ماده خشک برحسب میلی‌گرم
۱	۰/۰۳	۳/۰	۹	۰/۰۳ آسیا شده	۶/۵
۲	۰/۰۳	۲/۸	۱۰	۰/۰۵ آسیا شده	۷/۶
۳	۰/۰۳	۲/۷	۱۱	۰/۰۵ آسیا شده	۷/۹
۴	۰/۰۵	۴/۰	۱۲	۰/۰۵ آسیا شده	۷/۴
۵	۰/۰۵	۴/۵	۱۳	شاهد	۱/۶
۶	۰/۰۵	۴/۰	۱۴	شاهد	۱/۲
۷	۰/۰۳ آسیا شده	۷/.	۱۵	شاهد	۱/۳
۸	۰/۰۳ آسیا شده	۵/.			

1- Ethylenediaminetetraacetic acid ($C_{10}H_{16}N_2O_8$)

۲- روشی که توسط آن، محلولی با غلظت مشخص به محلولی دیگر اضافه می‌شود تا واکنش شیمیایی بین دو ماده حل شده کامل گردد، تیتراسیون نامیده می‌شود.



شکل (۴-۶) میانگین میزان کلسیم در ۱۰۰ گرم ماده خشک برحسب میلی گرم در محصول گوجه فرنگی

همانطور که مشخص است، خردایش کود نیترات کلسیم باعث افزایش جذب کلسیم به میزان ۱۲۱٪ در محلول پاشی با غلظت ۳٪، و افزایش جذب کلسیم به میزان ۸۰٪ در محلول پاشی با غلظت ۵٪، در محصول گوجه فرنگی شده است. این امر باعث شد تا محصول نهایی گوجه فرنگی از سفتی بسیار مناسبی برخوردار باشد.

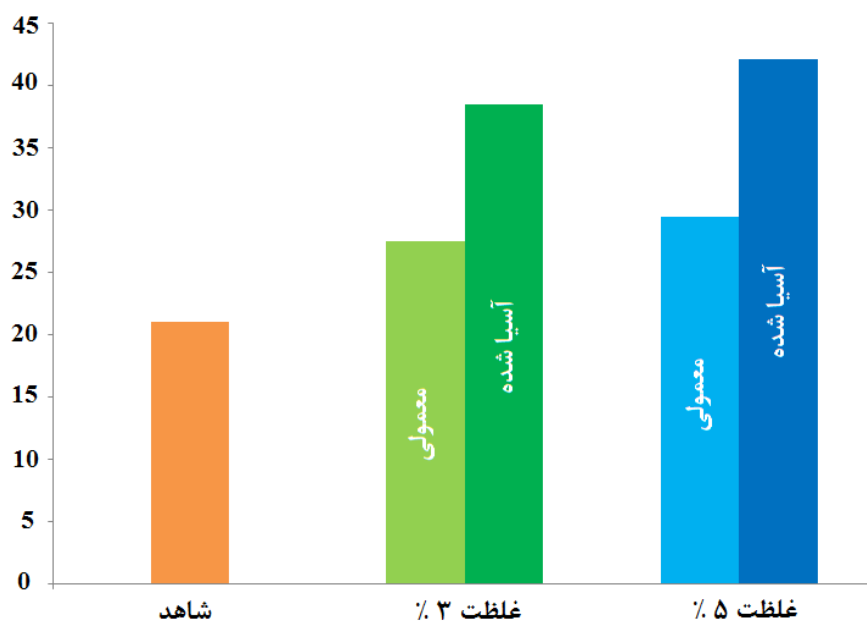
۴-۴ جذب کلسیم در هلو

در مرحله دوم این آزمایش اثر خردایش نیترات کلسیم، روی جذب کلسیم در میوه هلو مورد بررسی قرار گرفت. از آنجا که هلو جزو میوه‌هایی است که پس از رسیدن به سرعت فاسد می‌شود، افزایش جذب کلسیم در آن می‌تواند به شدت در سفتی بافت میوه و ماندگاری آن تاثیرگذار باشد. در اینجا پس از آسیاکاری کود نیترات کلسیم به صورت نمونه ۲، پودر حاصل در غلظت‌های ۳ و ۵ درصد وزنی در آب حل شد. پس از آن محلول حاصل به مدت بیست دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت. دو نمونه محلول هم با همان غلظت‌های ذکر شده در بالا، اما با نیترات کلسیم آسیا نشده و بدون

اولتراسونیک تهیه شدند. نمونه‌ها جهت محلول‌پاشی و انجام تست‌های مورد نیاز به دانشکده کشاورزی دانشگاه شاهرود منتقل شدند. در این مرحله ۱۵ درخت هلو برای آزمایش در نظر گرفته شد. هر کدام از محلول‌های آماده شده بر روی سه درخت در شرایط یکسان محلول‌پاشی شدند. بر روی سه درخت نیز به عنوان نمونه‌های شاهد هیچ محلول‌پاشی‌ای صورت نگرفت. سپس میزان کلسیم موجود در میوه هلو، اندازه‌گیری شد. نتایج این اندازه‌گیری‌ها در جدول (۴-۳) و نمودار میانگین جذب کلسیم در محصول هلو نیز در شکل (۴-۷) نشان داده شده است.

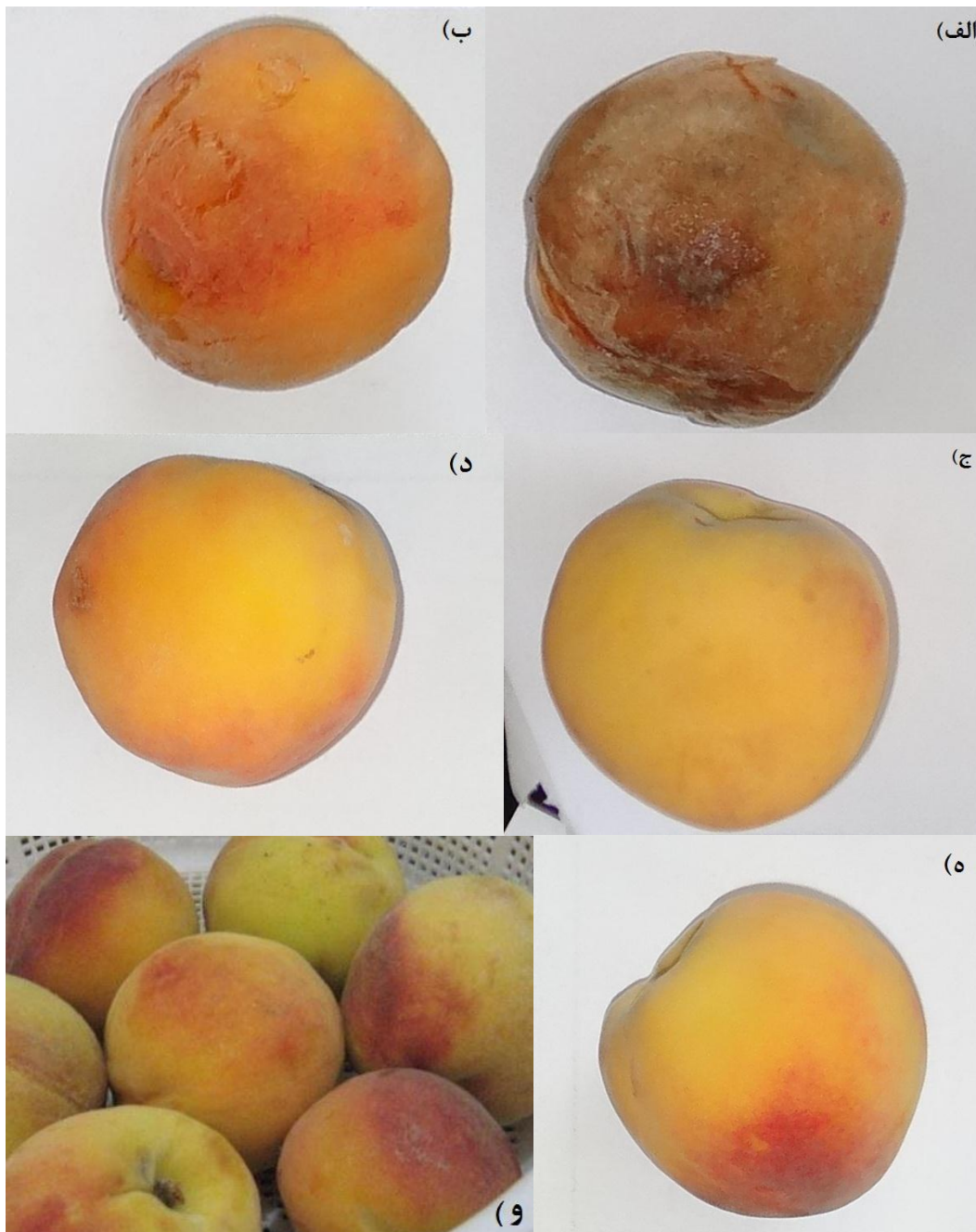
جدول (۴-۳) متوسط میزان جذب کلسیم در نمونه‌های هلو

میزان کلسیم در ۱۰۰ گرم ماده خشک برحسب میلی‌گرم	نوع نمونه	میزان کلسیم در ۱۰۰ گرم ماده خشک برحسب میلی‌گرم	نوع نمونه
۲۹/۵	نیترات کلسیم آسیا نشده با غلظت ۵ درصد وزنی	۲۷/۵	نیترات کلسیم آسیا نشده با غلظت ۳ درصد وزنی
۴۲/۱	نیترات کلسیم آسیا شده با غلظت ۵ درصد وزنی	۳۸/۵	نیترات کلسیم آسیا شده با غلظت ۳ درصد وزنی
		۲۱/۰	شاهد



شکل (۴-۷) نمودار متوسط میانگین میزان کلسیم در ۱۰۰ گرم ماده خشک برحسب میلی‌گرم در نمونه‌های هلو

همانطور که مشخص است خردایش کود نیترات کلسیم باعث افزایش جذب کلسیم به میزان ۴۰٪ در محلول پاشی با غلظت ۳ درصد وزنی، و افزایش جذب کلسیم به میزان ۴۳٪ در محلول پاشی با ۵ درصد وزنی، در میوه هلو شده است.



شکل (۴-۸) تصاویر میوه هلو نگهداری شده درون سردخانه در دمای 4°C (الف) نمونه شاهد ۳۵ روز پس از برداشت، (ب) نمونه محلول پاشی شده با کود آسیا نشده با غلظت ۳٪، ۳۵ روز پس از برداشت، (ج) نمونه محلول پاشی شده با کود آسیا شده با غلظت ۳٪، ۳۵ روز پس از برداشت، (د) نمونه محلول پاشی شده با کود آسیا نشده با غلظت ۵٪، ۳۵ روز پس از برداشت، (ه) نمونه محلول پاشی شده با کود آسیا شده با غلظت ۵٪، ۳۵ روز پس از برداشت، (و) نمونه محلول پاشی شده با کود آسیا شده با غلظت ۵٪، ۱۰۰ روز پس از برداشت.

پس از آن برای تعیین کیفی افزایش ماندگاری هلو، میوه‌های برداشت شده داخل سردخانه با دمای چهار درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. برای میوه هلو حداکثر زمان مناسب برای نگهداری در شرایط ذکر شده، حدود ۲۰ روز است. در حالیکه میوه‌هایی که توسط کودهای فراوری شده پرورش داده شدند، به مدت ۴۵ روز بدون هیچ گونه افت کیفیتی در سردخانه نگهداری شدند. در شکل (۴-۸) تصاویر محصول برداشت شده به مدت ۳۵ و ۱۰۰ روز پس از برداشت نشان داده شده است.

۴-۵ بحث و نتیجه‌گیری

در این بخش به طور عمده دو عامل را می‌توان در افزایش جذب کلسیم میوه موثر دانست: یکی خردایش مکانیکی قبل از فرآیند انحلال، و دیگری عمل اولتراسونیک در طول فرآیند انحلال. نقش این عوامل در بهبود نتایج جذب کلسیم را توسط سه مکانیزم کلی زیر، می‌توان توضیح داد:

(۱) هنگامی که یک ذره تحت خردایش مکانیکی قرار می‌گیرد، پیوند بین یون‌هایی که در دو سوی یک شکستگی قرار دارند از هم جدا می‌شوند. این موضوع باعث می‌شود که در هر برخورد چندین سطح جدید و تعداد زیادی یون‌های سطحی در ذره بوجود بیاید. بنابراین خردایش مکانیکی باعث افزایش تعداد یون‌های سطحی می‌شود. از طرفی اگرچه در تعریف انحلال گفته می‌شود که در یک محلول کامل، جسم حل شونده به صورت اتمی، مولکولی و یا یونی درحلال به طور یکنواخت پراکنده می‌شود؛ اما باید توجه داشت که ممکن است ماده حل شده در محلول به شکل اگلومره باقی بماند و این ذرات به شکل موثری حل نشوند. به طوری که ذرات کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر می‌توانند در حلال به صورت معلق باقی مانده و بدون ته‌نشین شدن یک سوسپانسیون پایدار را تشکیل دهند [۷۳].

بنابراین در انحلال عادی نیترات کلسیم، می‌توان شاهد تشکیل توده‌هایی از ماده حل شونده در مقیاس زیر ۱۰۰ نانومتر درون حلال باشیم. شکستن پیوندهای قدیمی و تشکیل سطوح جدید به وسیله خردایش مکانیکی مواد پیش از انحلال، و تنش‌های شدیدی که به وسیله اولتراسونیک در طی

فرآیند انحلال بر ذرات وارد می‌شود، باعث می‌شود تا در شکل انحلال ماده تغییراتی صورت گیرد و از آگلومره شدن آن تا حد امکان جلوگیری کند.

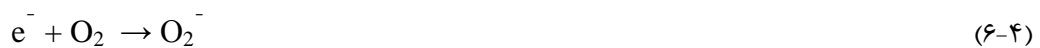
۲) به طور کلی دو عامل در حل شدن مواد در یکدیگر اثرگذار هستند: یکی تغییرات آنتالپی و دیگری تغییرات آنتروپی. در طی فرآیند انحلال، اگر انحلال ما یک انحلال گرماده باشد، تغییر آنتالپی به عنوان یک عامل مثبت در فرآیند انحلال شناخته می‌شود. بعلاوه حل شدن جامد در مایع اغلب با افزایش آنتروپی همراه است و در نتیجه بر فرآیند انحلال تاثیر مثبت می‌گذارد. در مورد انحلال نیترات کلسیم در آب، اگر H_1 تغییر آنتالپی ناشی از شکستن پیوندهای بین یون‌های Ca^{2+} و NO_3^- ، H_2 تغییر آنتالپی ناشی از شکستن پیوندهای بین مولکول‌های قطبی آب، و H_3 تغییر آنتالپی ناشی از تشکیل پیوند بین مولکول‌های قطبی آب و یون‌های Ca^{2+} و NO_3^- باشد، تغییر آنتالپی فرآیند انحلال را می‌توان به صورت رابطه (۳-۴) نشان داد:

$$H = H_1 + H_2 + H_3 \quad (3-4)$$

که در این رابطه H_1 و H_2 منفی و H_3 بزرگتر از صفر است. همانطور که در ابتدای فصل گفته شد، انحلال نیترات کلسیم درون آب شدیداً گرماگیر است. این موضوع نشان دهنده این است که H کل عدد منفی بزرگی می‌باشد. بنابراین تغییر آنتالپی یک عامل منفی در فرآیند انحلال است و تنها افزایش آنتروپی به عنوان یک عامل مثبت باقی می‌ماند. با توجه به اینکه یون‌های داخلی احاطه شده توسط دیگر یون‌ها، دارای پیوندهای بیشتری نسبت به یون‌های سطحی هستند، بنابراین در سطح انرژی پایین‌تری قرار می‌گیرند. هنگامی که سایز ذرات در طی فرآیند آسیاکاری و یا اولتراسونیک کاهش می‌یابد، تعداد یون‌های سطحی افزایش می‌یابد و این موضوع باعث کاهش انرژی لازم برای شکستن پیوندهای بین یون‌ها می‌گردد. بنابراین کاهش سایز ذرات باعث می‌شود تا مقدار H_1 و در نتیجه H کل، عدد منفی کم‌تری شود. این موضوع باعث می‌شود تا اثر عامل منفی آنتالپی در انحلال کمرنگ‌تر شود و فرآیند انحلال به نحو بهتری صورت گیرد.

۳) نکته دیگری که می‌توان ذکر کرد این است که $Ca(NO_3)_2$ یک ترکیب یونی است که از

یون‌های Ca^{2+} و NO_3^- تشکیل شده است. حال اگر ما به وسیله یک عامل خارجی باعث خردایش این ساختار یونی شویم و ذرات کوچکی تولید کنیم، تعداد تعادلی یون‌های Ca^{2+} و NO_3^- درون این ذرات می‌تواند بهم بخورد. با کوچکتر شدن ذرات و کاهش تعداد اتم‌های درون آن، عدم تعادل بین یون‌های مثبت و منفی اثرات شدیدتری از خود نشان می‌دهند. این موضوع باعث می‌شود که در ذرات کوچکی که دارای تعداد کمتری یون NO_3^- از میزان تعادلی باشد، ذره تمایل به جذب الکترون (از دست دادن حفره h^+) و در ذراتی که تعداد یون‌های نیترات از تعداد تعادلی آن‌ها بیشتر است، تمایل به دادن الکترون داشته باشند. تبادل الکترون و حفره بین این ذرات و مولکول‌های آب و اکسیژن می‌تواند مطابق واکنش زیر باعث تجزیه مولکول‌های آب و تشکیل رادیکال‌های OH^\cdot و HO_2^\cdot شود.



رادیکال‌های هیدروکسید می‌توانند با اتم‌های کلسیم واکنش داده و مولکول‌های مجزای $\text{Ca}(\text{OH})_2$ را درون محلول تولید کنند. این موضوع باعث می‌شود تا بجای یون‌های کلسیم آب پوشیده، مولکول‌های مجزای هیدروکسید کلسیم درون محلول بوجود بیایند و این موضوع می‌تواند در روند جذب کلسیم در گیاه تاثیرگذار باشد.

در پایان به این نکته باید اشاره کرد که نیترات کلسیم ماده‌ای ترد و شکننده و با سختی کم است و خردایش آن به راحتی صورت می‌گیرد. هنگامی که نیترات کلسیم تحت تنش‌های مکانیکی ناشی از برخورد قرار می‌گیرد، به راحتی ده‌ها شکستگی درون آن بوجود می‌آید. در حالیکه ممکن است برای ایجاد یک شکستگی در یک ذره سخت اکسید فلزی، چندین برخورد مورد نیاز باشد. بنابراین مقدار خردایشی که در طی زمان آسیاکاری چند دقیقه‌ای برای این ماده اتفاق می‌افتد، می‌تواند بیشتر از خردایشی باشد که برای یک ماده سخت مانند اکسیدهای فلزی در طول ساعت‌ها

آسیاکاری بوجود می‌آید.

آنچه که از مطالب بالا می‌توان نتیجه گرفت، این است که با کاهش سایز نانوذرات پراکنده شده و آگلومره شده در محلول، توسط خردایش مکانیکی و اولتراسونیک، فرآیند انحلال به شکل بهتری صورت می‌گیرد. این موضوع باعث می‌شود تا یون‌های Ca^{2+} یا مولکول‌های $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ، کاملاً درون آب پراکنده شوند و بر اثر محلول‌پاشی به شکل موثرتری از طریق منافذ بسیار کوچکی که بر روی میوه و برگ گیاهان وجود دارد، جذب شوند.

فصل پنجم:

نتایج تجربی سنتز نانوذرات SiC و Al_2O_3

و نانوکامپوزیت های پایه آلومینیوم

۵-۱ مقدمه

کامپوزیت‌های بر پایه آلومینیوم، به علت چگالی کم و خواص مکانیکی مناسب جزء موادی هستند که مورد توجه بسیاری از صنایع، مانند صنایع خودروسازی، کشتی‌سازی، هوا فضا و ... قرار گرفته است. از مزایای این کامپوزیت‌ها می‌توان به ساخت با هزینه‌ای مناسب، تهیه ساده‌تر آن نسبت به کامپوزیت‌های فیبری، قابلیت بازیافت و دوباره بکارگیری مجدد آن و امکان استفاده از روش‌های استاندارد فلزکاری در بکارگیری آن‌ها اشاره کرد. ذرات Al_2O_3 و SiC به علت فراوانی، قیمت پایین و خواص فیزیکی مناسبی که دارند، به عنوان شایع‌ترین مواد مورد استفاده برای تقویت کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی شناخته می‌شوند. جلوگیری از انباشتگی تقویت کننده‌ها به منظور افزایش در قدرت و انعطاف‌پذیری کامپوزیت‌ها، هدفی است که با کاهش در اندازه تقویت کننده‌ها از میکرومتر به نانومتر دنبال می‌شود. با این حال یکی از مسائلی که در تهیه نانوکامپوزیت‌های بر پایه آلومینیوم وجود دارد این است که با استفاده از روش‌های قدیمی امکان بدست آوردن یک توزیع همگن از ذرات تقویت کننده در کامپوزیت وجود ندارد. در بسیاری از موارد، به علت مشکلاتی مانند حل نشدن عناصر مختلف در حالت مذاب، اختلاف زیاد دمای ذوب عناصر ترکیب شده و ... امکان آلیاژسازی با استفاده از حرارت و ذوب کردن مستقیم مواد ممکن نیست. بدین سبب، برای جلوگیری از کلوخه‌ای شدن و تراکم مواد در کامپوزیت‌ها، از آسیاکاری مکانیکی با آسیاهای پرانرژی استفاده می‌شود. این عمل منجر به توزیع یکنواخت تقویت کننده‌ها و همچنین کاهش اندازه دانه‌ها و کرنش شبکه می‌شود که در افزایش استحکام کامپوزیت موثر است. علاوه بر این ذرات فاز تقویت کننده، با قرارگرفتن در مرز دانه‌های ماتریس زمینه باعث می‌شوند تا اندازه دانه‌های ماتریس در حد زیر میکرون نگه داشته شوند. این عمل باعث می‌شود تا در طی فرآیندهای بعدی مانند پرس کردن، از درهم آمیختن دانه‌ها جلوگیری شود [۲۷].

از طرف دیگر همانطور که در فصل سوم ذکر شد، در طی فرآیند آسیاکاری می‌توان با تغییر

پارامترهای آسیاکاری؛ به سنتز نانوذرات در اندازه‌های مختلف اقدام کرد. از جمله این پارامترها می‌توان به تغییر در سرعت چرخش قندانی‌ها و دیسک اصلی، تغییر در زمان آسیاکاری، تغییر در توزیع و جنس و اندازه گلوله‌ها، تغییر در اندازه و جنس قندانی، تغییر در نسبت جرمی گلوله‌ها به پودر و ... اشاره کرد.

در این بخش به منظور تهیه نانوذرات در اندازه‌های مختلف، پودرهای سرامیکی Al_2O_3 و SiC توسط دستگاه آسیای سیاره‌ای پرانرژی در زمان‌های متفاوت آسیاکاری شدند. سپس هر کدام از پودرها، با نسبت ثابت ۴ درصد حجمی با پودر آلومینیوم مخلوط شدند. تمامی پودرهای تهیه شده به منظور توزیع یکنواخت اجزای کامپوزیت، توسط دستگاه آسیای سیاره‌ای تحت زمان و شدت یکسانی آسیاکاری شدند. در نهایت با استفاده از یک دستگاه پرس برقی ۱۵۰ تن عملیات قرص‌سازی پودرها انجام شد و قرص‌های بدست آمده تحت آنالیز میکروسختی قرار گرفتند.

۲-۵ سنتز نانوذرات آلومینا

در اولین مرحله به منظور تهیه نانوذرات آلومینا با اندازه‌های مختلف، پودر آلومینا تحت عمل آسیاکاری مکانیکی در زمان‌های متفاوت و با شدت یکسان قرار گرفت. در ابتدا پودر صنعتی Al_2O_3 با اندازه متوسط ذرات $80\ \mu m$ و خلوص ۹۹ درصد برای آسیاکاری در نظر گرفته شد. عمل آسیاکاری پودر آلومینا با استفاده از گلوله‌هایی از جنس آلومینا با قطرهای ۱۰ و ۲۴ میلی‌متر، توسط یک دستگاه آسیای سیاره‌ای پرانرژی انجام شد. برای تمامی موارد سرعت چرخش موتور اصلی ۲۸۰ rpm، سرعت چرخش قندانی به دور خود ۵۶۰ rpm، نسبت جرم گلوله به پودر (BRP) ۲۰:۱، جنس قندانی تفلون، اتمسفر هوا و محیط آسیاکاری خشک مورد استفاده قرار گرفت. از آنجایی که به علت بزرگتر بودن ذرات پودر در زمان‌های اولیه، میزان خردایش ذرات در طی فرآیند آسیاکاری بیشتر است،

زمان‌های انتخاب شده برای آسیاکاری به شکل ثابتی افزایش نمی‌یابند. در نهایت نمونه‌های پودری آلومینا طبق جدول (۱-۵) آسیاکاری شدند.

جدول (۱-۵) شرایط بکار رفته در آسیاکاری نمونه‌های آلومینا

زمان (ساعت)	سرعت چرخش	PCA	BRP	اتمسفر	جرم گلوله‌ها (gr)	نمونه
۶	۲۸۰	-	۲۰	هوا	۱۲۰	A1
۱۰	۲۸۰	-	۲۰	هوا	۱۲۰	A2
۱۶	۲۸۰	-	۲۰	هوا	۱۲۰	A3
۲۴	۲۸۰	-	۲۰	هوا	۱۲۰	A4
۴۸	۲۸۰	-	۲۰	هوا	۱۲۰	A5

با توجه به اینکه قندانی مورد استفاده از جنس تفلون بوده است، تحت شرایط سخت آسیاکاری مقداری تفلون از دیواره‌های قندانی جدا شده و با پودر ترکیب می‌شود. برای حذف ناخالصی تفلون، پودرهای آماده شده تحت عملیات حرارتی درون کوره تیوپی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت و با شیب ۴ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه قرار گرفت. سپس با توجه به امکانات موجود تصمیم بر آن گرفته شد تا برای نشان دادن اینکه فاز ناخالصی از نمونه خارج شده است، از یکی از نمونه‌ها (نمونه A5) تصویر پراش پرتو ایکس (XRD) تهیه شد. این تصویر در شکل (۱-۵) نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشخص است، تحت عملیات حرارتی ناخالصی تفلون بخار شده و از پودر جدا شده است.

همچنین با استفاده از داده‌های نمودار طیف پراش پرتو ایکس و روش دبای شرر، می‌توان متوسط اندازه بلورک‌های نمونه A5 را تعیین کرد. برای این کار از فرمول زیر استفاده می‌شود:

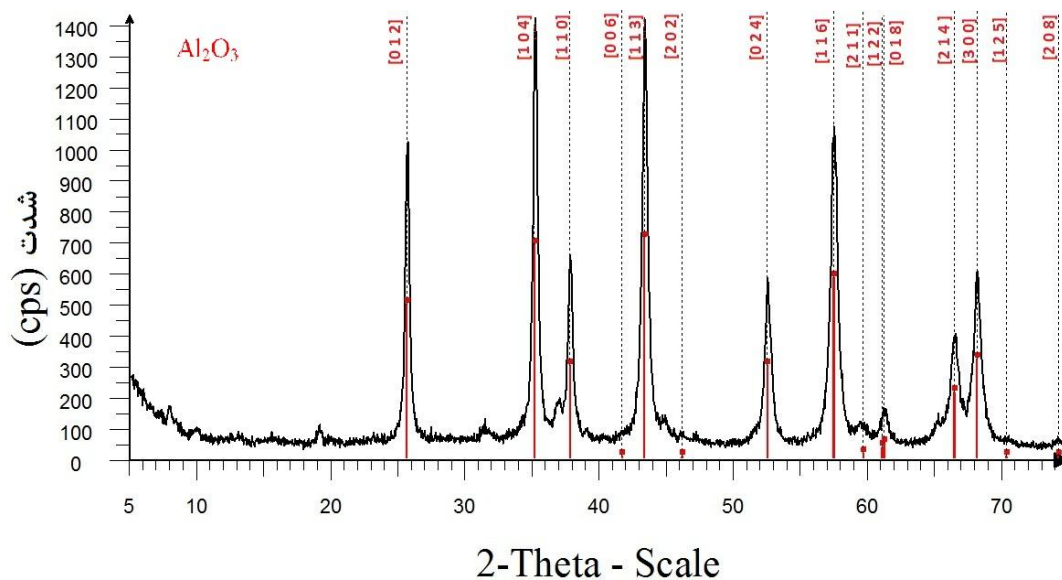
$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1-5)$$

که در آن τ اندازه متوسط بلورک (بر حسب نانومتر)، K عدد ثابت ۰/۹، λ طول موج اشعه پرتو ایکس بر حسب نانومتر (در این مورد از تشعشع $K_{\alpha 1}$ مس با طول موج ۰/۱۵۴ nm استفاده شده

است، β پهناى پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) بر حسب درجه (که باید به متر تبدیل شود)، و θ زاویه پراش (بر حسب درجه) می‌باشد. برای تبدیل β از درجه به متر از رابطه (۲-۵) استفاده می‌شود.

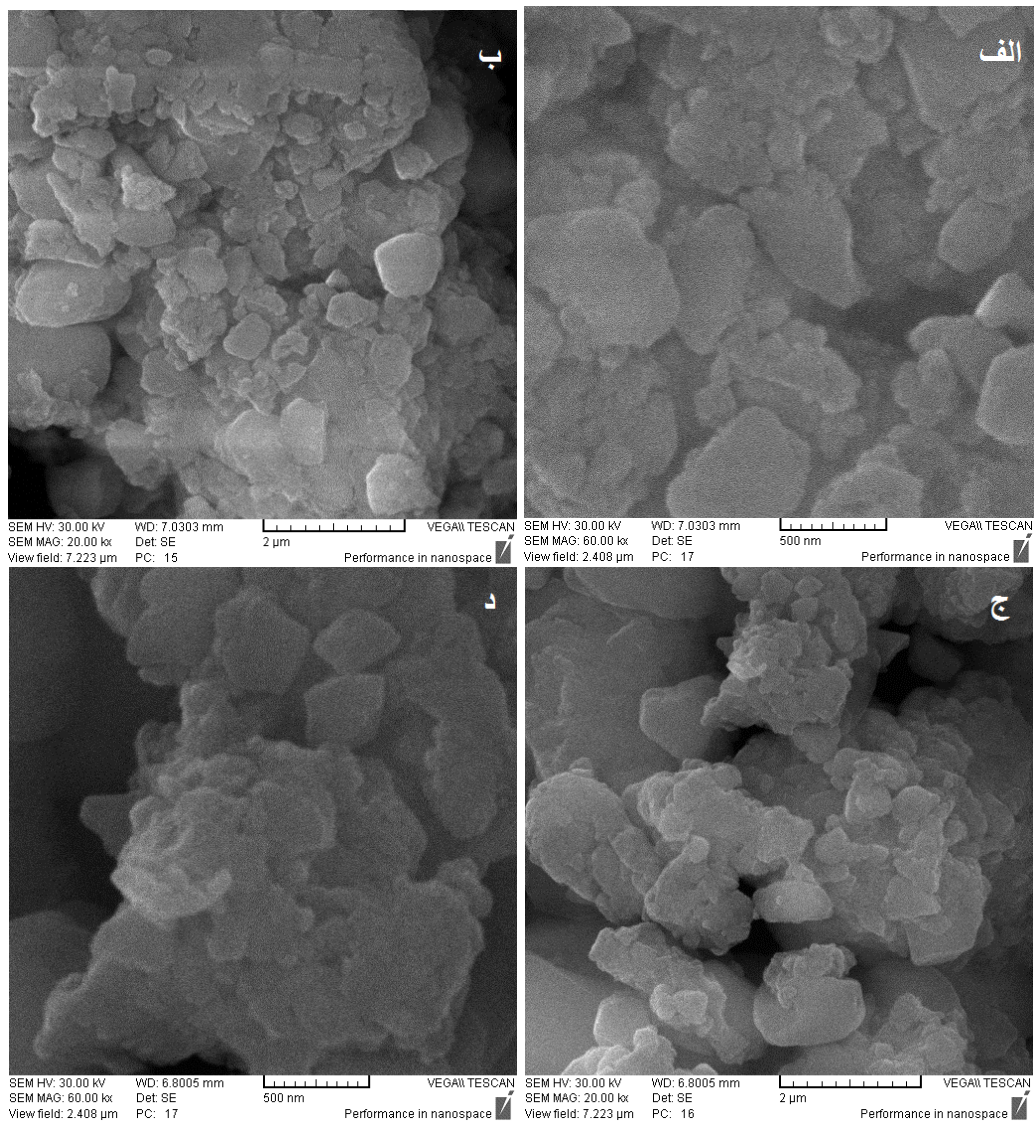
$$\beta(\text{متر}) = \frac{\beta(\text{درجه}) \times 3.1416}{180} \quad (۲-۵)$$

پس از انجام محاسبات و میانگین‌گیری بر روی قله‌های مربوط به صفحات [1 1 0]، [1 0 4]، [0 1 2]، [1 1 3]، [0 2 4]، [1 1 6] و [3 0 0]، اندازه متوسط بلورک‌ها ۱۹ nm تخمین زده شد.



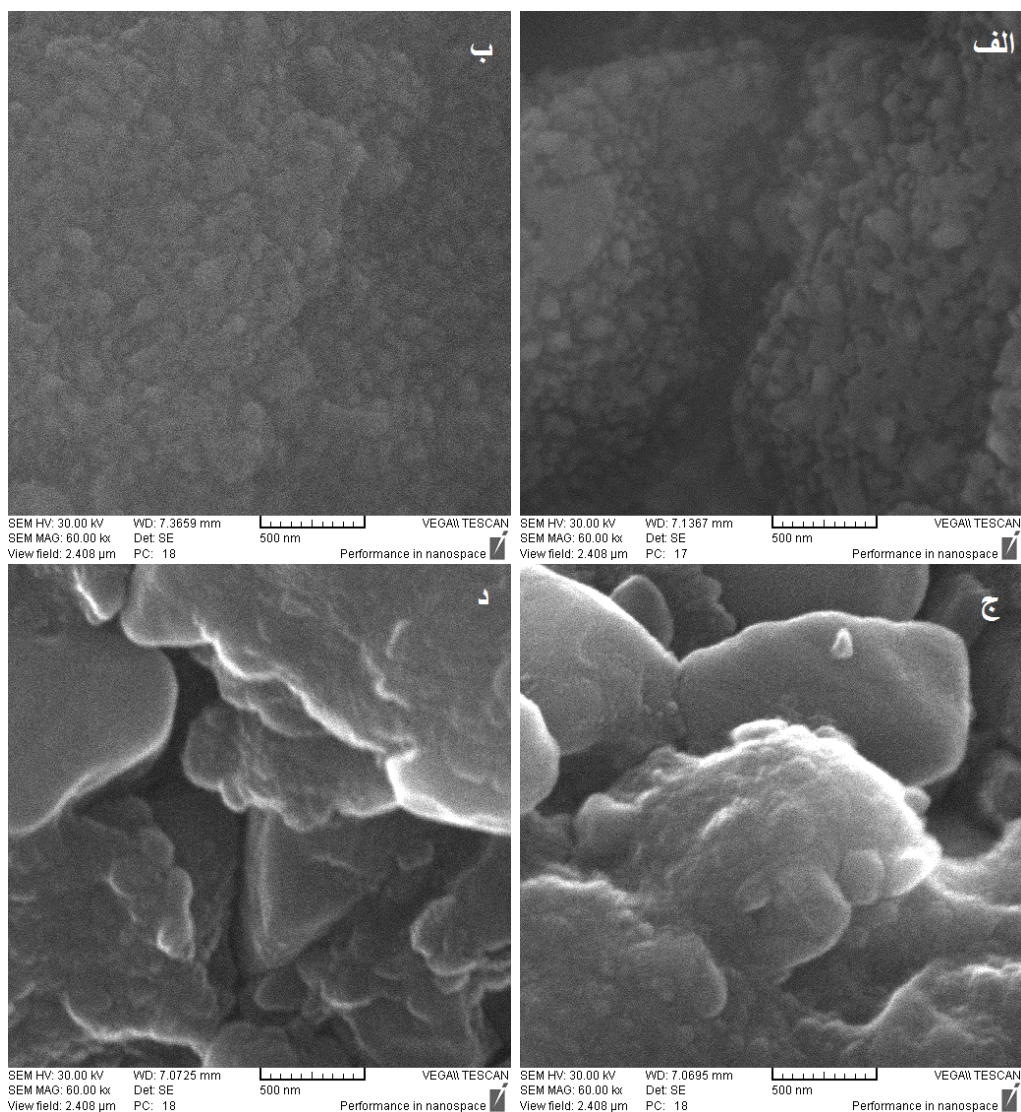
شکل (۱-۵) نمودار پراش پرتو X نمونه A5

پس از عملیات حرارتی و حذف تفلون، پودرها تحت آنالیز SEM قرار گرفتند. تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل‌های (۲-۵) و (۳-۵) نمایش داده شده‌اند. همانطور که در این شکل‌ها مشخص است با افزایش زمان آسیاکاری آلومینا، از نمونه‌های A1 تا A4 سایز ذرات کوچکتر شده و توزیع اندازه آن‌ها یکنواخت‌تر شده است. اما افزایش زمان آسیاکاری تا ۴۸ ساعت، باعث جوش سرد بین نانوذرات آلومینا و کلوخه شدن آن در نمونه A5 گشته است.



شکل (۲-۵) نساویر SEM نمونه A1 در مقیاس الف) ۵۰۰ نانومتر، ب) ۲ میکرومتر

و نمونه A2 در مقیاس ج) ۵۰۰ نانومتر و د) ۲ میکرومتر



شکل (۳-۵) تصاویر SEM نمونه‌های الف) A3 (ب) A4 (ج و د) A5 در مقیاس ۵۰۰ نانومتر

۳-۵ سنتز نانوذرات سیلیکون کارباید

در این قسمت به منظور تهیه نانوذرات کاربید سیلیسیم با اندازه‌های مختلف، مانند مورد قبل پودر SiC تحت آسیاکاری بوسیله آسیای سیاره‌ای پرانرژی در زمان‌های مختلف و با شدت یکسان قرار گرفت. در ابتدا پودر صنعتی SiC با اندازه متوسط ذرات $5.0 \mu\text{m}$ و خلوص ۹۹ درصد برای آسیاکاری در نظر گرفته شد. سپس تحت شرایط ذکر شده در جدول (۲-۵)، با استفاده از گلوله‌های فولادی با قطرهای ۷، ۱۴ و ۱۸ میلی‌متر و قنداتی تفلون عملیات آسیاکاری انجام گرفت:

جدول (۲-۵) شرایط آماده‌سازی نمونه‌های سیلیکون کاربرد

زمان (ساعت)	سرعت چرخش	PCA	BRP	اتم‌سفر	جرم گلوله‌ها (gr)	نمونه
۶	۲۸۰	اتانول	۲۰	هوا	۱۶۰	S1
۱۰	۲۸۰	اتانول	۲۰	هوا	۱۶۰	S2
۱۶	۲۸۰	اتانول	۲۰	هوا	۱۶۰	S3
۲۴	۲۸۰	اتانول	۲۰	هوا	۱۶۰	S4
۴۸	۲۸۰	اتانول	۲۰	هوا	۱۶۰	S5

در مورد آسیاکاری پودر کاربید سیلیسیم، با توجه به اینکه از گلوله‌های فولادی استفاده شده بود، علاوه بر ناخالصی تفلون ناشی از قندانی‌ها، ناخالصی آهن و اکسید آهن هم درون پودر ایجاد شد. از آنجا که ذرات آهن غالباً در اندازه‌های بسیار کوچک با نمونه پودری ما ترکیب شده بودند، اگر پس از آسیاکاری به طور ناگهانی در قندانی را باز کرده و پودر در معرض هوا قرار داده می‌شد، ذرات آهن به شدت اکسید شده و پودر سرخ و گداخته می‌شد. برای جلوگیری از این مشکل ابتدا با شل کردن قفل قندانی‌ها یک مجرای کوچک برای ترکیب هوا با محتویات قندانی ایجاد شد و پس از ۲۴ ساعت در قندانی‌ها باز گشت.

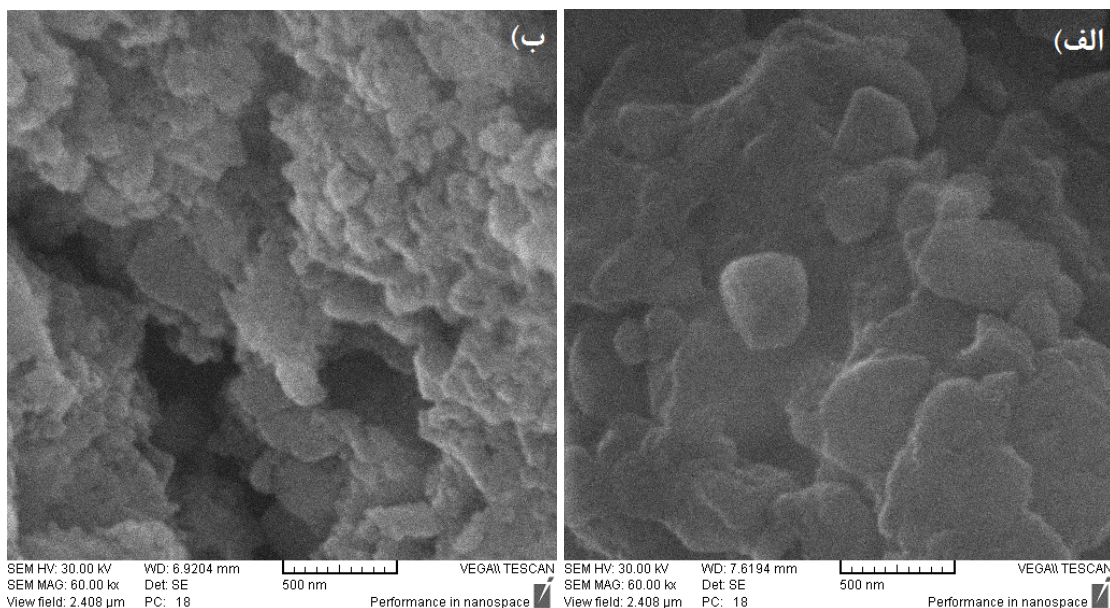
از آنجایی که سیلیکون کاربرد بر خلاف آهن با اسید هیدروکلریک واکنش نمی‌دهد، برای حذف ناخالصی‌های آهن و اکسید آهن از پودر، از این اسید استفاده شد. هنگامی که ذرات پودر در معرض اسید هیدروکلریک قرار می‌گیرند، ناخالصی‌های آهن و اکسید آهن موجود در پودر تحت واکنش‌های (۳-۵) و (۴-۵) از آن جدا می‌شوند:



همانطور که از واکنش‌های بالا برمی‌آید، با انجام یک سری محاسبات ساده می‌توان نشان داد که به ازای هر گرم آهن حداقل به $6/3$ میلی لیتر اسید هیدروکلریک 37% نیاز داریم. در این قسمت پس از بدست آوردن اختلاف جرم گلوله‌ها قبل و پس از آسیاکاری و محاسبه میزان ناخالصی وارد شده در پودر، به ازای هر گرم آهن 10 ml اسید هیدروکلریک 37% به پودر اضافه شد. سپس مخلوط پودر و اسید هیدروکلریک به مدت 2 ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای محیط قرار داده شد. پس از آن پودر حاصل با آب مقطر چندین بار شستشو داده شد. پس از اسیدشویی و خشک کردن پودر، به منظور جدا کردن ناخالصی تفلون پودر SiC با شیب دمایی 4 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، در دمای 400°C به مدت 4 ساعت درون کوره تیوبی تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

شکل (۴-۵) نشان دهنده تصاویر SEM نانوذرات SiC (نمونه S3) قبل و پس از حذف ناخالصی‌ها

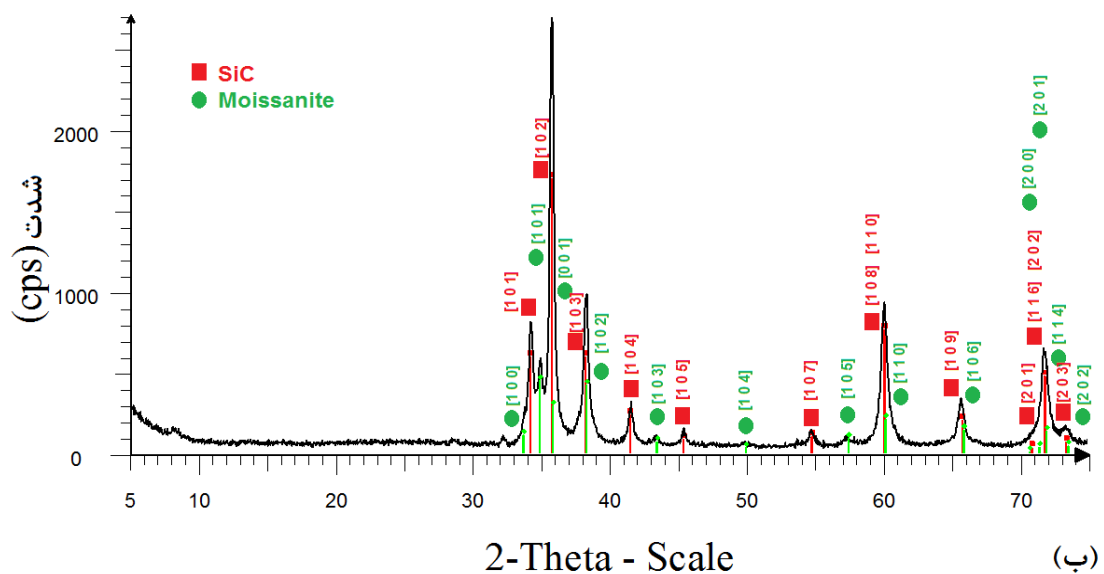
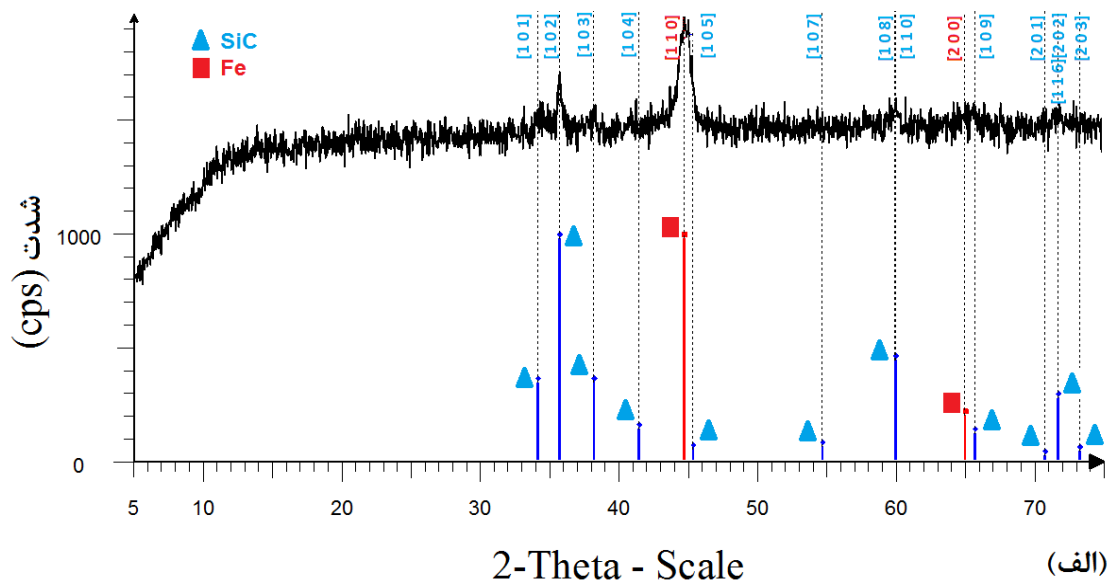
است.



شکل (۴-۵) تصاویر SEM نمونه S3 (الف) قبل و (ب) پس از خالص‌سازی نمونه به وسیله اسیدشویی و حرارت

همچنین با توجه به امکانات موجود تصمیم بر آن گرفته شد تا برای نشان دادن اینکه فاز ناخالصی از نمونه خارج شده است، از یکی از نمونه‌ها تصویر پراش اشعه ایکس تهیه شود. تصاویر

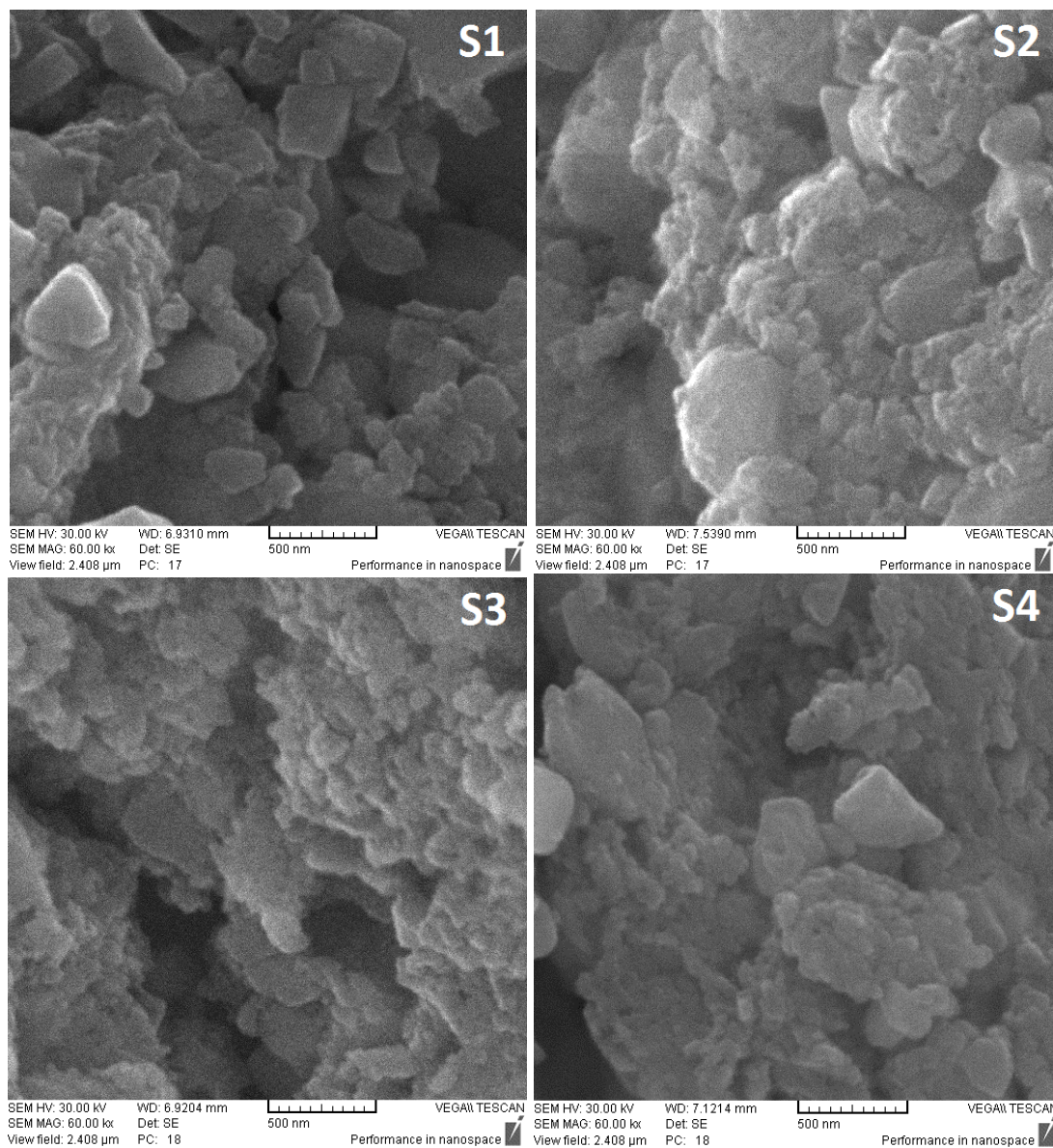
XRD نمونه S5 قبل و پس از اسیدشویی و عملیات حرارتی، در شکل (۵-۵) نشان داده شده است. همانطور که در این تصاویر مشخص است، در اثر اسیدشویی و عملیات حرارتی، ناخالصی‌های مورد نظر از پودر SiC حذف شده‌اند و تنها قله‌های مربوط به SiC و Moissanite (شکل خاصی از SiC که معمولاً در آزمایشگاهی فراوری می‌شود) در نمونه باقی مانده‌اند. همچنین با استفاده از نمودار پراش اشعه ایکس (شکل (۵-۵) ب) و بکارگیری رابطه دبی شرر بر روی قله‌های مربوط به صفحات 2nm ، $[1\ 0\ 0]$ ، $[1\ 0\ 2]$ ، $[1\ 0\ 3]$ ، $[1\ 0\ 8]$ ، $[1\ 1\ 0]$ ، $[1\ 1\ 6]$ و $[2\ 0\ 2]$ اندازه بلورک‌های نمونه S5، تخمین زده شد.



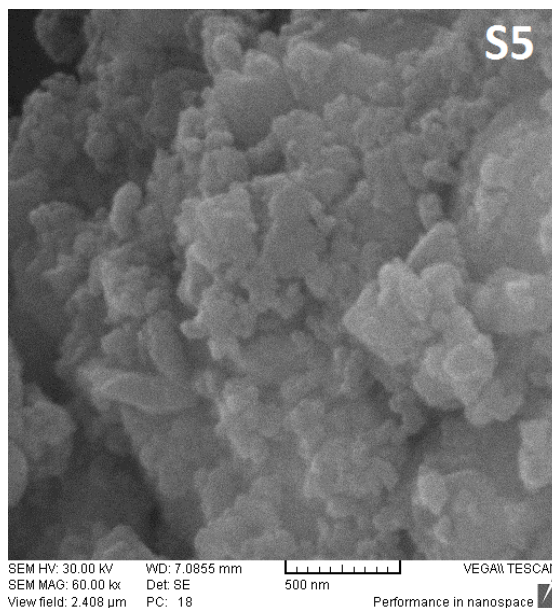
شکل (۵-۵) تصاویر XRD نمونه S5 (الف) قبل و (ب) پس از خالص‌سازی به وسیله اسیدشویی و عملیات حرارتی

پس از آن نمونه‌ها تحت آنالیز SEM قرار گرفت. تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل‌های (۵-۶) و (۵-۷) نشان داده شده است.

همانطور که از این تصاویر دیده می‌شود، با افزایش زمان آسیاکاری به طور میانگین شاهد کاهش اندازه ذرات و افزایش یکنواختی پودر هستیم؛ اگر چه این روند در زمان‌های بالا به کندی صورت می‌گیرد. علاوه بر این در مورد SiC برخلاف آلومینا اثری از کلوخه‌ای شدن ذرات در زمان‌های بالای آسیاکاری مشاهده نمی‌شود.



شکل (۵-۶) تصاویر SEM نمونه‌های S1 تا S4، پس از خالص‌سازی نمونه‌ها به وسیله اسیدشویی و حرارت



شکل (۷-۵) تصویر SEM نمونه S5، پس از خالص‌سازی نمونه‌ها به وسیله اسیدشویی و حرارت

۴-۵ آلیاژسازی مکانیکی

در این مرحله پودرهای حاصل از مرحله‌های قبل به طور جداگانه با نسبت ۴ درصد حجمی با پودر آلومینیوم صنعتی ترکیب شده و به مدت ۲ ساعت تحت آسیاکاری مکانیکی قرار گرفتند. علت انتخاب این مقدار این است که با افزایش میزان نانوذرات فاز تقویت کننده تا این مقدار، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت بهبود می‌یابد و اضافه کردن بیشتر نانوذرات باعث کاهش سختی کامپوزیت می‌شود [۷۴]. علت این امر نیز به دلیل خوشه‌ای شدن نانوذرات، اشباع مرزخانه‌ها با نانوذرات و شکنندگی مرزخانه‌ها بر اثر این انباشتگی می‌باشد.

شرایط آسیاکاری تشکیل پودر کامپوزیتی، برای تمامی نمونه‌ها یکسان و به شکل زیر بوده است: زمان آسیاکاری ۲ ساعت، اتمسفر آسیاکاری آرگون، جنس قندانی تفلون، جنس گوله‌ها آلومینا، جرم کل گوله‌ها ۱۰۰ gr، قطر گوله‌های بکار رفته ۱۰ و ۲۴ میلی‌متر، نسبت جرم گوله به پودر ۱:۱۰، استفاده از اتانول به عنوان عامل کنترل فرآیند، سرعت چرخش محور اصلی آسیا ۲۸۰ دور بر دقیقه.

همچنین یک نمونه ترکیب پودری آلومینیوم-۰.۴٪ درصد حجمی آلومینای آسیا نشده (با اندازه متوسط ذرات $80\ \mu\text{m}$)، و یک نمونه ترکیب پودری آلومینیوم-۰.۴٪ حجمی سیلیکون کارباید آسیا نشده (با اندازه متوسط ذرات $50\ \mu\text{m}$) تحت شرایط بالا آسیاکاری شد. پس از آسیاکاری ترکیب پودرها، به منظور حذف ناخالصی تفلون، نمونه‌های آسیاکاری شده با شیب $4\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ در دمای $220\ ^\circ\text{C}$ به مدت ۱۵۰ دقیقه در اتمسفر آرگون، درون کوره تیوبی تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

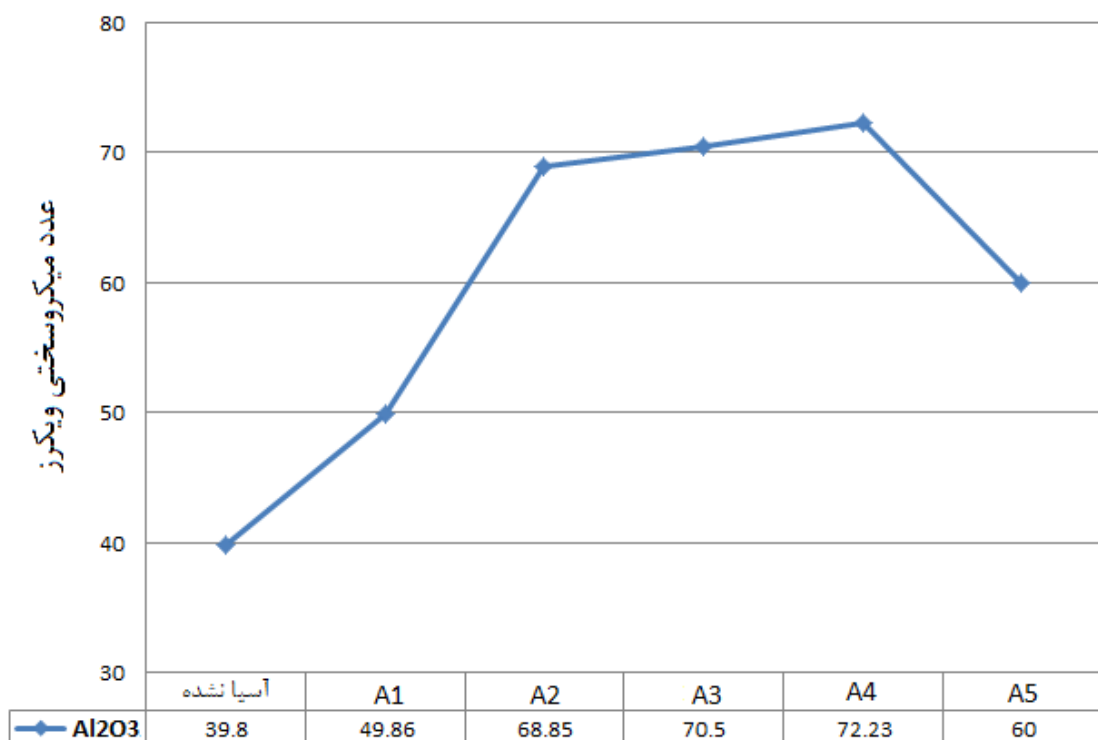
۵-۵ پرس سرد

در این بخش برای آماده‌سازی نمونه‌ها جهت تست‌های مکانیکی، پودرهای آلیاژی بدست آمده تحت پرس سرد قرار گرفتند. بدین منظور از یک دستگاه پرس برقی ۱۵۰ تن و یک قالب فلزی از جنس فولاد سخت کاری شده با قطر داخلی $2/5\ \text{cm}$ استفاده شد. برای فشرده‌سازی نمونه‌ها، در هر نوبت $2/5\ \text{gr}$ از نمونه پودری در قالبی استوانه‌ای شکل با شعاع قاعده $2.5\ \text{cm}$ ریخته شده و با سرعت $0.1\ \text{mm/s}$ و فشار $350\ \text{MPa}$ در مدت زمان $30\ \text{s}$ تحت پرس سرد قرار گرفت.

۵-۶ سختی سنجی قرص‌های کامپوزیتی

برای بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها، نمونه‌های قرصی شکل، توسط دستگاه میکروسختی‌سنج ویکرز تحت آنالیز میکروسختی قرار گرفت. مقدار بار اعمال شده توسط دستگاه ویکرز $1\ \text{kg}$ و زمان اعمال نیرو $10\ \text{s}$ بوده است.

نتایج آنالیز سختی سنجی نانوکامپوزیت‌های Al_2O_3 4vol.% Al در شکل (۵-۸) نشان داده شده است.

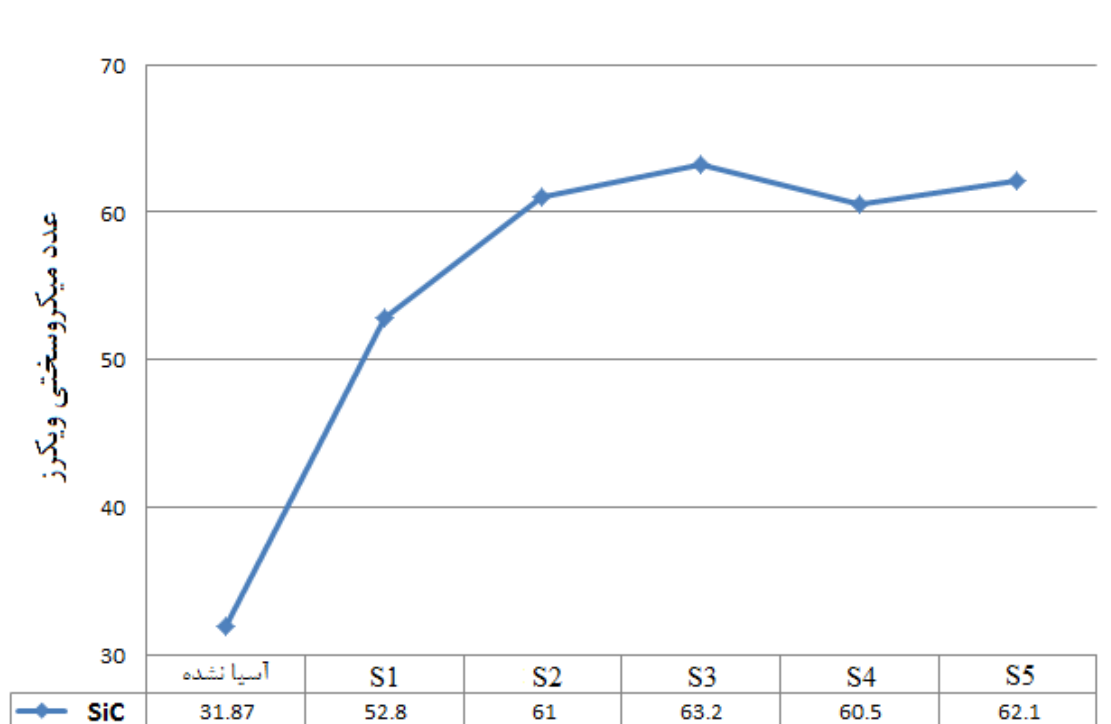


شکل (۸-۵) میکروسختی نمونه‌های نانوکامپوزیتی Al_2O_3 4vol.% Al پس از دو ساعت آسیاکاری و پرس سرد

همانطور که از شکل بالا مشخص است، سختی نمونه‌های Al_2O_3 4vol.% Al، با افزایش زمان آسیاکاری فاز تقویت کننده Al_2O_3 ، افزایش می‌یابد. این افزایش می‌تواند به دلیل کاهش اندازه نانوذرات آلومینا و در نتیجه افزایش سطح تماس نانوذرات فاز تقویت کننده با ذرات ماتریس آلومینیوم اتفاق افتاده باشد. همانطور که در شکل (۸-۵) مشخص است، افزایش در سختی نانوکامپوزیت برای نمونه‌های A2 تا A4 به کندی صورت می‌گیرد. دلیل این موضوع کاهش خردایش ذرات آلومینا در زمان‌های بالای آسیاکاری می‌باشد. همچنین استفاده از نمونه A5 به عنوان فاز تقویت کننده، باعث کاهش میکروسختی شده است. این کاهش به دلیل جوش سرد بین نانوذرات A5 در طول آماده‌سازی و در نتیجه بزرگ شدن ذرات فاز تقویت کننده، و کاهش سطح تماس بین ذرات تقویت کننده و ماتریس آلومینیوم اتفاق افتاده است. (شکل (۳-۵) ج و د)

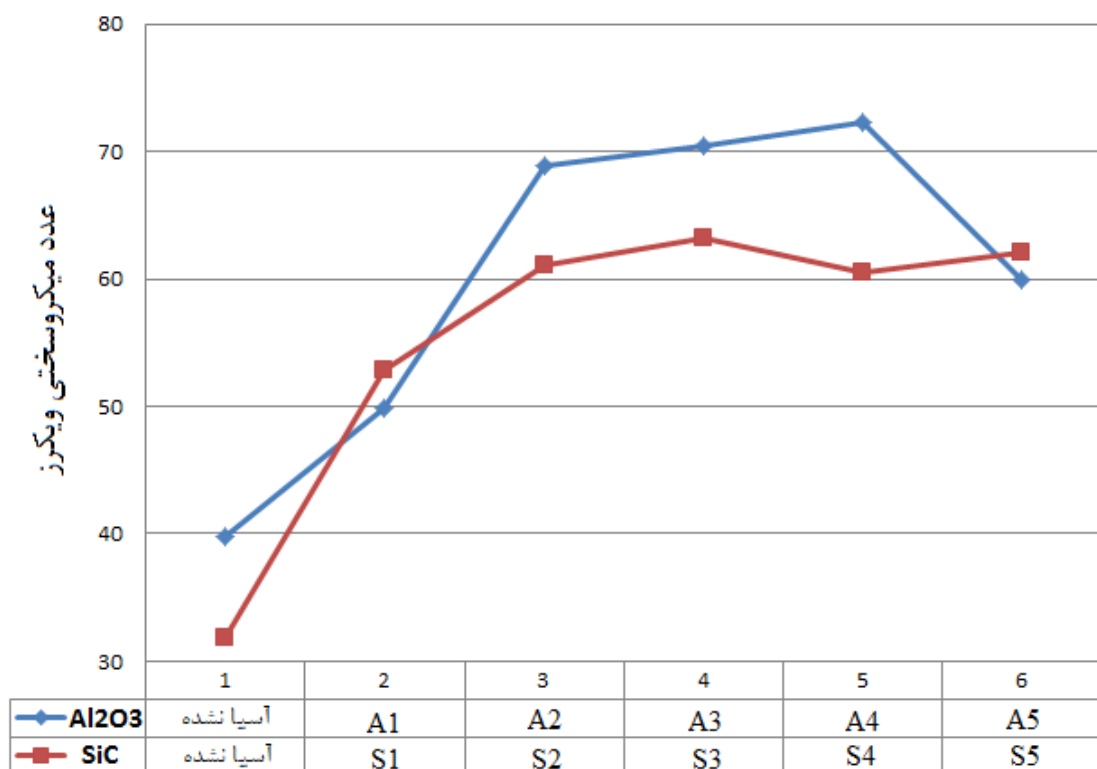
نتایج آنالیز سختی‌سنجی نانوکامپوزیت SiC 4vol.% Al در شکل (۹-۵) نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود به طور کلی با افزایش زمان آسیاکاری فاز تقویت کننده،

سختی نانوکامپوزت افزایش می‌یابد. این موضوع نیز به دلیل کاهش اندازه ذرات فاز تقویت کننده و افزایش سطح تماس بین نانوذرات SiC و ماتریس آلومینیوم اتفاق می‌افتد. همچنین آسیاکاری فاز تقویت کننده برای زمان‌های بیش از ۱۰ ساعت تغییر چندانی در میکروسختی نمونه‌ها ایجاد نکرده است. در اینجا نیز علت این مطلب کاهش آهنگ خردایش، در زمان‌های بالای آسیاکاری فاز تقویت کننده می‌باشد.



شکل (۹-۵) میکروسختی نمونه‌های نانوکامپوزیتی SiC 4vol.% Al پس از دو ساعت آسیاکاری و پرس سرد

اثر تقویت کننده‌های آلومینا و SiC در میکروسختی نمونه‌ها، در شکل (۱۰-۵) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشخص است، آسیاکاری پودر آلومینا تاثیر بیشتری در بهبود سختی نمونه‌ها داشته است. دلیل اصلی این موضوع را می‌توان بدین شکل بیان کرد که آسیاکاری پودر آلومینا باعث خردایش بیشتر آن نسبت به SiC شده است و نانوذراتی در اندازه‌های کوچکتر تولید شده‌اند (شکل‌های (۲-۵)، (۳-۵)، (۴-۵) و (۵-۷)). این موضوع باعث افزایش برهم کنش بین ماتریس و فاز تقویت کننده شده و سختی بیشتر نانوکامپوزیت را به دنبال داشته است.



شکل (۵-۱۰) مقایسه میکروسختی نمونه‌های نانوکامپوزیتی Al-4vol.% SiC و Al-4vol.% Al₂O₃

۵-۷ بحث و نتیجه‌گیری

نتایج اصلی آسیاکاری Al₂O₃ و SiC و استفاده از آن در تهیه نانوکامپوزیت‌های پایه

آلومینیوم را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

- نتایج آسیاکاری آلومینا و سیلیکون کارباید در زمان‌های مختلف نشان دادند که زمان

آسیاکاری یک پارامتر مهم در کاهش اندازه ذرات است. در طی فرآیند آسیاکاری، ابتدا اندازه ذرات با

سرعت بیشتری کاهش می‌یابد. اما رفته رفته با افزایش زمان آسیاکاری، آهنگ خردایش مواد کاهش

می‌یابد؛ به طوری که آسیاکاری در زمان‌های بالا بیش از آنکه باعث خردایش مواد شود، باعث

یکنواخت شدن اندازه‌ی دانه‌های پودر می‌شود. همچنین آسیاکاری پودر آلومینا برای مدت زمان ۴۸

ساعت باعث جوش سرد بین نانوذرات و تشکیل ذرات بزرگتر شده است. آنطور که تصاویر SEM نشان

می‌دهند، مدت زمان بهینه برای آسیاکاری پودر آلومینا تحت شرایط ذکر شده، می‌تواند ۱۶ تا ۲۴ ساعت در نظر گرفته شود. به علاوه برای نمونه‌های سیلیکون کارباید افزایش زمان آسیاکاری بیش از ۱۶ ساعت تغییر چندانی در اندازه نانوذرات ایجاد نکرده است.

- تصاویر SEM نشان می‌دهند که با وجود کم‌تر بودن چگالی و وزن گلوله‌های بکار رفته در آسیاکاری پودر آلومینا (و در نتیجه کاهش انرژی منتقل شده به ذرات)، خردایش نانوذرات آلومینا نسبت به نانوذرات SiC به نحو بهتری صورت گرفته است. این موضوع می‌تواند به دو دلیل اتفاق افتاده باشد: اول آنکه سیلیکون کارباید دارای سختی بیشتری در مقایسه با آلومینا می‌باشد. دوم آنکه ذرات آلومینا با گلوله‌های آلومینایی که دارای سختی‌ای هم‌مرتبه با سختی خودشان است آسیا شده‌اند. درحالی‌که ذرات SiC با گلوله‌های فولادی با سختی‌ای کم‌تر از پودر SiC آسیا شده‌اند. بنابراین گلوله‌های فولادی در مقابله با ذرات SiC مانند یک سطح نرم رفتار کرده و این موضوع مانع خردایش مناسب آن‌ها می‌شود.

- استفاده از نمونه‌های آسیا شده به عنوان تقویت کننده در نانوکامپوزیت‌های پایه آلومینیوم، نشان می‌دهد که به طور کلی با افزایش زمان آسیاکاری فاز تقویت کننده (و در نتیجه کاهش اندازه متوسط نانوذرات)، مقدار سختی نمونه‌ها افزایش می‌یابد. این بدان علت است که چنانچه از ذرات تقویت کننده در اندازه‌های کوچکتری استفاده شود، تعداد اتم‌های سطحی افزایش یافته و سطح تماس بین نانوذرات فاز تقویت کننده و ماتریس افزایش پیدا می‌کند. این موضوع باعث می‌شود تا برهم‌کنش بین نانوذرات آلومینا یا SiC و ماتریس آلومینیوم به نحو بهتری صورت بگیرد. از طرف دیگر کاهش سایز نانوذرات باعث می‌شود تا توزیع ذرات فاز تقویت کننده درون ماتریس آلومینیوم به شکل یکنواخت‌تری انجام گیرد و در اثر آسیاکاری مخلوط پودر، یک ترکیب میکروهمگن از مواد اولیه بوجود آید. نکته دیگری که می‌توان بدان اشاره کرد این است که کاهش اندازه ذرات تقویت کننده، می‌تواند باعث خردایش بیشتر ذرات ماتریس آلومینیوم در طول فرآیند آسیاکاری پودر کامپوزیتی شود [۲۷] و [۷۵] که این موضوع باعث انحلال بهتر مواد اولیه در یکدیگر می‌شود. در مجموع این عوامل باعث

می‌شوند تا با آسیاکاری فاز تقویت کننده در زمان‌های بیشتر، شاهد افزایش سختی نانوکامپوزیت‌های Al/SiC و Al/Al₂O₃ باشیم.

- مقایسه میکروسختی بین دو نانوکامپوزیت Al-4vol.% Al₂O₃ و Al-4vol.% SiC نشان می‌دهد که در شرایط ذکر شده در این فصل، آسیاکاری فاز تقویت کننده آلومینا تاثیر بیشتری را نسبت به آسیاکاری سیکون کارباید، در افزایش سختی نانوکامپوزیت‌های پایه آلومینیوم گذاشته است. این موضوع را می‌توان به کاهش بیشتر اندازه نانوذرات آلومینا در طول فرآیند آسیاکاری، و نتایج حاصل از آن (که در پاراگراف قبل بیان شد) نسبت داد.

- [1] Axel Zweck, Wolfgang Luther, (2004), “Industrial application of nanomaterials – chances and risks”, *Future Technologies No. 54, Düsseldorf, August 2004* , pp 1
- [2] Cátia S. C. Santos , Barbara Gabriel , Marilys Blanchy, Olivia Menes, Denise García, Miren Blanco, Noemí Arconada, Victor Neto; (2014); “Industrial applications of nanoparticles – a prospective overview”; **Materials Today: Proceedings 00 (2014) 000–000**
- [3] Celso de Mello Donegá, (2014), “Nanoparticles”, **Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014, C. de Mello Donegá (ed.), pp 1-6**
- [4] “European Commission: Recommendation on the definition of nanomaterial”, **Official Journal of the European Union L275/38-40 (2011)**
- [5] Satoshi Horikoshi, Nick Serpone, (2013),” Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications”, **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp 1-23**
- [6] Daniel MC, Astruc D; (2004), “Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology” **Chem. Rev., 104 (1), pp 29**
- [7] Haruta, M; (2014); “Chance and necessity: my encounter with gold catalysts”; **Angew. Chem. Int. Ed. 53,pp 52 – 56**
- [8] B. Corain, G. Schmid and N. Toshima; (2008); “Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control” ; **Imprint: ELSEVIER, ISBN: 978-0-444-53057-8, pp 1-5**
- [9] Holder, E., Tessler, N., Rogach, A.L.; (2008); “Hybrid nanocomposite materials with organic and inorganic components for opto-electronic devices”; **J. Mater. Chem. 18, pp 1064 – 1078**
- [10] Frey, N.A., Peng, S., Cheng, K., Sun, S., (2009), “Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage”. **Chem. Soc. Rev. 38, pp 2532 – 2542**
- [11] Law, M., Goldberger, J., Yang, P., (2004), “Semiconductor nanowires and nanotubes”. **Ann. Rev. Mater. Res. 34, pp 83 – 122**
- [12] Reed, M.A; (1993); “Quantum dots”; **Scient. Am. 268, pp 118 – 123**
- [13] Teranishi, T., Nishida, M., Kanehara, M; (2005); “Size-tuning and optical properties of high-quality CdSe nanoparticles synthesized from Cadmium Stearate”; **Chem. Lett. 34, pp 1004 – 1005**
- [14] Alivisatos, A.P; (1996); “Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals”; **J. Phys. Chem. 100, pp 13226 – 13239**

- [15] Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., El-Sayed, M.A; (2005); “Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes”; **Chem. Rev. 105**, pp 1025 – 1102
- [16] Kelsall, R.W., Hamley, I.W., Geoghegan, M. (eds.) ; (2005); “Nanoscale Science and Technology”, **Wiley, New Jersey**, pp 32 – 55.
- [17] Zhen Guo, Li Tan; (2009); “Fundamentals and Applications of Nanomaterials”; **ARTECH HOUSE, Norwood, MA 02062, ISBN-13: 978-1-59693-262-3**; pp 100-106
- [18] Bhattacharya, P., Ghosh, S., Stiff-Roberts, A.D; (2004); “Quantum dot opto-electronic devices”; **Annu. Rev. Mater. Res. 34**, pp 1 – 40
- [19] A. K. Alves, C. P. Bergmann, F. A. Berutti; (2013); “Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials”, **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, pp 61-74
- [20] P. Knauth, J. Schoonman;(2002); “NANOSTRUCTURED MATERIALS - Selected Synthesis Methods, Properties and Applications”; **Kluwer Academic Publishers**, pp 23-27
- [21] Niederberger, Markus, Pinna, Nicola; (2009); “Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents “; **Springer Dordrecht Heidelberg London New York**, pp 7-13
- [22] Livage, J., Henry, M., Sanchez, C.; (1988); “Sol-gel chemistry of transition metal oxides”; **Prog. Solid State Chem. 18**, pp 259–341
- [23] J. Babu Rao, G. J. Catherin, I. Narasimha Murthy, D.Venkata Rao and B. Nooka Raju, (2011), “Production of nano structured silicon carbide by high energy ball milling”, **International Journal of Engineering, Science and Technology, Vol. 3, No. 4**, pp. 82-88
- [24] A. Shokuhfar, M.R. Dashtbayazi, M.R. Alinejad, T. Shokuhfar, (2007), “Characterization of Al/SiC Nanocomposite Prepared by Mechanical Alloying Method”, **Materials Science Forum Vol. 553**,pp 257-265
- [25] Farshad Akhlaghi, Sareh Mosleh-Shirazi, (2014), “Effect of SiC Nanoparticles Content and Milling Time on the Characteristics of Al/SiC Nanocomposite Powders Produced Via Mechanical Milling”, **Advanced Materials Research Vol. 829**, pp 505-509
- [26] M. Tabandeh Khorshid, S.A. Jenabali Jahromi, M.M. Moshksar, (2010), “Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized Al₂O₃ particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion”, **Materials and Design 31**, pp 3880–3884
- [27] Dominique Poirier, Robin A.L. Drew, Michel L. Trudeau, Raynald Gauvin, (2010), “Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminum Nanocomposites”, **Materials Science and Engineering A 527**, pp 7605–7614
- [28] Vincent Sabourin, Alpha Ayande; (2014); “NANOTECHNOLOGIES: MARKET DYNAMIC AND OPPORTUNITIES”; **International Journal of Innovative Research in Technology and Science, Volume-3 Issue-1**, pp 19-25

- [29] Pangule RC, Brooks SJ, Dinu CZ, Bale SS, Salmon SL, Zhu G, et al; (2010); “Antistaphylococcal nanocomposite films based on enzyme–nanotube conjugates”; **ACS Nano; vol 4, pp 3993–4000**
- [30] Li Q, Mahendra S, Lyon DY, Brunet L, Liga MV, Li D, et al; (2008); “Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications”; **Water Res;42:4, pp 591–602**
- [31] Monica J. Hanus, Andrew T. Harris, (2013); “Nanotube composites: a recipe for strength”; **Progress in Materials Science 58, pp 1056–1102**
- [32] Koch K, Barthlott W, (2009), “Superhydrophobic and suphydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials”, **Phil Trans Roy Soc A;367: pp 1487–509**
- [33] Han JT, Kim SY, Woo JS, Lee G-W, (2008), “Transparent, conductive, and superhydrophobic films from stabilized carbon nanotube/ silane sol mixture solution”. **Adv Mater;20: pp 3724–7.**
- [34] Bravo J, Zhai L, Wu Z, Cohen RE, Rubner MF, (2007). “Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles”. **Langmuir;23: pp 7293–8.**
- [35] Ling XY, Phang IY, Vancso GJ, Huskens J, Reinhoudt DN. (2009), “Stable and transparent superhydrophobic nanoparticle films”. **Langmuir;25: pp 3260–3**
- [36] Mills A, Lepre A, Elliott N, Bhopal S, Parkin IP, O’Neill SA. (2003), “Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst”, **Photochem Photobiol A;160: pp 213–24**
- [37] Chen J, Poon C-S. (2009), “Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications”. **Build Environ; 44: pp 1899–906**
- [38] cleaning fibers via nanotechnology: a virtual reality”. **J Mater Chem;21: pp 7858–69**
- [39] Hillhouse HW, Beard MC. (2009), “Solar cells from colloidal nanocrystals: fundamentals, materials, devices, and economics”. **Curr Opin Colloid Interface;14:pp 245–59**
- [40] Suriati Suhaimi, Mukhzeer Mohamad Shahimin, Z.A. Alahmed, J. Chyský, A. H. Reshak, (2015), “Materials for Enhanced Dye-sensitized Solar Cell Performance: Electrochemical Application”, **Int. J. Electrochem. Sci., 10, pp 2859 - 2871**
- [41] Zhenglin Tang, Shaohui Li, (2014), “A review of recent developments of friction modifiers for liquid Lubricants”, **Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol 18, Issue 3, pp 119–139**
- [42] Jahar Sarkar, Pradyumna Ghosh, Arjumand Adil, (2015), “A review on hybrid nanofluids: Recent research, development and applications”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews 43, pp 164–177**
- [43] Mohsen Mohseni, Bahram Ramezanzadeh, Hossein Yari, Mohsen Moazzami Gudarzi, (2012), “New Advances in Vehicular Technology and Automotive Engineering”, **intech, ISBN 978-953-51-0698-2, ch 1, pp 18-21**

- [44] Nandita Dasgupta, Shivendu Ranjan, Deepa Mundekkad, (2015), “Nanotechnology in agro-food: from field to plate”, **Food Research International**, Vol 69, pp 381–400
- [45] “Nanotech in Food, Beverage and Related Packaging: Applications and Markets to 2015”, **Global Market and Applications for Nanotechnology in the Food and Drink Industries**
- [46] C.Chellaram, G.Murugaboopathi, A.A.John, R.Sivakumar, (2014), “Significance of Nanotechnology in Food Industry”, **APCBEE Procedia**, pp 109 – 113
- [47] Selvaraj Naveenraj, Sambandam Anandan, (2013), “Review: Binding of serum albumins with bioactive substances – Nanoparticles to drugs”, **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews** 14, pp 53–71
- [48] Kim, J. E., Shin, J. Y. & Cho, M. H. (2012), “Magnetic nanoparticles: an update of application for drug delivery and possible toxic effects”. **Archives of Toxicology** 86, pp 685-700
- [49] Silvia E. Mancebo, BS, Judy Y. Hu, MD, Steven Q. Wang, MD, (2014), “Sunscreens A Review of Health Benefits, Regulations, and Controversies”, **Dermatologic Clinics**, Vol 32, Issue 3, pp 427-438
- [50] Zuzanna A. Lewicka, William W. Yu, Brittany L. Oliva, Elizabeth Quevedo Contreras, Vicki L. Colvin, (2013), “Photochemical behavior of nanoscale TiO₂ and ZnO sunscreen ingredients”, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Vol 263, pp 24–33
- [51] Anuradha Patel, Parixit Prajapati, Rikisha Boghra, (2011), “OVERVIEW ON APPLICATION OF NANOPARTICLES IN COSMETICS”, **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences and Clinical Research (AJPSCR)** Vol. 1, Issue 2, pp 40-55
- [52] Linda M. Katz, Kapal Dewan, Robert L. Bronaugh, (2015), “Nanotechnology in cosmetics”, **Food and Chemical Toxicology** xxx, 1e11
- [53] Shalini Chaturvedi, Pragnesh N Dave, (2014), “Emerging applications of Nanoscience”, **Materials Science Forum** Vol. 781, pp 25-32
- [54] Thomas M. Liu, Louis D. Musinski, Prashant R. Patel, Alec D. Gallimore, Brian E. Gilchrist, Michael Keidar, (2007) , “Nanoparticle Electric Propulsion for Space Exploration”, **AIP Conf. Proc.** 880, 787
- [55] Pacheco-Torgal, M.V. Diamanti, A. Nazari and C. Goran-Granqvist , (2013), “Nanotechnology in Eco-Efficient Construction”, **A volume in Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering**, ch 2, Pages 9–37, 37a
- [56] Florence Sanchez , Konstantin Sobolev57-0087, (2010), “Nanotechnology in concrete – A review”, **Construction and Building Materials** 24, pp 2060–2071
- [57] Alaa M. Rashad, (2013), “Effects of ZnO₂, ZrO₂, Cu₂O₃, CuO, CaCO₃, SF₆, FA, cement and geothermal silica waste nanoparticles on properties of cementitious materials - A short guide for Civil Engineer”, **Construction and Building Materials** 48, pp 1120–113

[58] C. Suryanarayana, (2001), "Mechanical alloying and milling", **Progress in Materials Science** **46**, pp 1–184

[59] Suryanarayana C. In, (1998) : Powder metal technologies and applications. **ASM Handbook, vol. 7. Materials Park, OH: ASM International. pp 80–90**

[60] Haringa JL, Cook BA, Beaudry BJ.(1992), "Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in Si₈₀Ge₂₀" **Journal of Materials Science; Volume 27, Issue 3, pp 801-804**

[61] Kuhrt C, Schropf H, Schultz L, Arzt E. In: deBarbadillo JJ, et al., (1993), "Mechanical alloying

for structural applications". **Materials Park, OH: ASM International, pp 269–73.**

[62] Suryanarayana C.(1995), "Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed Ti-Al powders?" **Intermetallics , Volume 3, Issue 2, Pages 153–160**

[63] C. Suryanarayana, Guo-Hao Chen, and F.H. Froes,(1992) "Milling Maps for Phase Identification during Mechanical Alloying", **Scripta Metallurgica et Materialia, vol 26, Issue 11,pp 1727-1732**

[64] Ruixiang Wang, Qingping Wu, Yezheng Wu, (2010), "Use of nanoparticles to make mineral oil lubricants feasible for use in a residential air conditioner employing hydro-fluorocarbons refrigerants", **Energy and Buildings 42, pp 2111–2117**

[65] Bassem A. Kheireddin, Wei Lu, I-Cheng Chen, Mustafa Akbulut, (2013), "Inorganic nanoparticle-based ionic liquid lubricants", **Wear 303, pp 185–190**

[66] Jun Ding, Takuya Tsuzuki and Paul G. McCormick, (1996)," Ultrafine Alumina Particles Prepared by Mechanochemical/Thermal Processing", **Journal of the American Ceramic Society , Vol 79 Issue 11, pp 2956–8**

[67] Heinrich Dittmar, Manfred Drach, Ralf Vosskamp, Martin E. Trenkel, Reinhold Gutser, Günter Steffens, (2009), "Fertilizers, 2. Types" in **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim. pp 200-240**

[68] Rai, M., Ribeiro, C., Mattoso, L., Duran, (2015), "Nanotechnologies in Food and Agriculture", **Springer International Publishing, ch 3, pp 69**

[۶۹] میکلوست فاوست، ۱۳۷۷، "فیزیولوژی درختان میوه مناطق معتدله"، علیرضا طلائی، چاپ اول، موسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران، ص ۱۰۱-۱۱۶

[70] Justines, H. (2010) "Calcium Nitrate as a Multifunctional Concrete Admixture", **Concrete Magazine, Vol 44, No1, p 34**

[71] Bentzen, G; Smith, A; Bennett, D; Webster, N; Reinholt, F; Sletholt, E; Hobson, J (1995). "Controlled dosing of nitrate for prevention of H₂S in a sewer network and the effects on the subsequent treatment process". **Water Science and Technology 31 (7): pp 293**

[72] Wolfgang Laue, Michael Thiemann, Erich Scheibler, Karl Wilhelm Wiegand, (2002). "Nitrates and Nitrites" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim. pp 161-165

[73] Ira N. Levine, (2002), "Physical chemistry", **6th ed, Published by McGraw-Hill, Avenue of the Americas, New York, NY 10020. Ch 7, Page 236**

[74] Yung-Chang Kang, Sammy Lap-Ip Chan, (2004) , "Tensile properties of nanometric Al₂O₃ particulate-reinforced aluminum matrix composites", Materials Chemistry and Physics 85, pp 438-443

[75] Y. Saberi, S.M. Zebarjad, G.H. Akbari, (2009), "On the role of nano-size SiC on lattice strain and grain size of Al/SiC nanocomposite", **Journal of Alloys and Compounds 484, pp 637-640**

پوست الف:

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

و پراش پرتو ایکس (XRD)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

امروزه روش های مختلفی جهت شناسایی و آنالیز نانوساختارها وجود دارد که یکی از معروفترین آنها میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) است. SEM از گروه میکروسکوپ های الکترونی است، که مبنای عملکرد آن، برهم کنش پرتو الکترونی با ماده است. در میکروسکوپ های نوری می توان با تغییر انحنای سطح عدسی ها (میزان تقعر و تحدب) و تعداد آنها، بزرگنمایی تصاویر را تا حدودی زیاد کرد؛ اما به علت بلند بودن طول موج نور، عملاً در بزرگنمایی های بالای ۲۰۰۰، تصاویر وضوح خود را از دست می دهند. بیشترین بزرگنمایی میکروسکوپ های نوری معمولی، ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ برابر و حداکثر قدرت تفکیک آنها ۰/۲ میکرون است که این موضوع باعث محدودیت استفاده از آن می شود. در میکروسکوپ های الکترونی بجای نور از پرتو الکترونی استفاده می شود. از آنجایی که طول موج الکترون می تواند بسیار کوتاه تر از طول موج نور باشد، پس در میکروسکوپ های الکترونی می توان به بزرگنمایی بسیار بالاتری دست یافت (تا حد یک میلیون برابر در برخی از میکروسکوپ های الکترونی).

میکروسکوپ های الکترونی مانند تمام میکروسکوپ ها، از لنزهای شیئی و چشمی تشکیل شده اند، با این تفاوت که در میکروسکوپ های الکترونی، به جای نور از شار الکترون (پرتوهای الکترونی) پراورزی استفاده می گردد. علاوه بر این، لنزها نیز در این نوع میکروسکوپ ها از نوع لنزهای الکترومغناطیس می باشند که با لنزهای نوری متفاوت می باشند. در ابتدا مزیت اصلی دستگاه SEM، تهیه تصاویر میکروسکوپی به طور مستقیم از نمونه های جامد با وضوح و قدرت تفکیک بهتر در مقایسه با میکروسکوپ های نوری بود. اما بعدها قدرت عملیاتی دستگاه توسعه یافته و به روش های تجزیه و تحلیل دیگر، نظیر اشعه ایکس برای تعیین ترکیب شیمیایی و کانال های الکترونی^۲ جهت

1- Scanning Electron Microscope
2- electron channeling

تشخیص وضعیت بلوری مجهز گردید.

برهم کنش نمونه و پرتو الکترونی

اصول عملکرد SEM بر سه اصل زیر استوار است:

۱- برهم کنش پرتو الکترونی با نمونه؛

۲- امکان تولید و کنترل مشخصه‌های پرتو الکترونی روبشگر در میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی؛

۳- امکان آشکارسازی پرتوهای ساطع شده از نمونه در اثر برهم کنش آن با پرتوهای الکترونی ورودی.

وقتی پرتو الکترونی روبشی با نمونه برخورد می‌کند، بین آنها برهم‌کنش روی می‌دهد. نتیجه‌ی آن،

ساطع شدن پرتوهایی است که با کمک آشکارسازها دریافت و شناسایی می‌شوند و مشخصات ماده را

آشکار می‌سازند. نوع اطلاعاتی که از این طریق به دست می‌آید به برهم‌کنش پرتو و نمونه بستگی

دارد.

در SEM، پرتوهای الکترونی ورودی به نمونه معمولاً حاوی الکترون‌هایی با انرژی ۱ تا ۵۰

الکترون‌ولت هستند که هنگام برخورد با ماده، رفتارهای بسیار متفاوتی از خود نشان می‌دهند.

برهم‌کنش بین نمونه و الکترون، به چندین شکل متفاوت می‌تواند اتفاق بیفتد (شکل ۱):

(۱) الکترون برخوردی نداشته و از نمونه عبور نماید؛ (۲) الکترون به شکل الاستیک پراکنده شود و

تغییری در انرژی آن به وجود نیامده، اما جهت آن تغییر کند؛ (۳) الکترون پراش یافته و در یک جهت

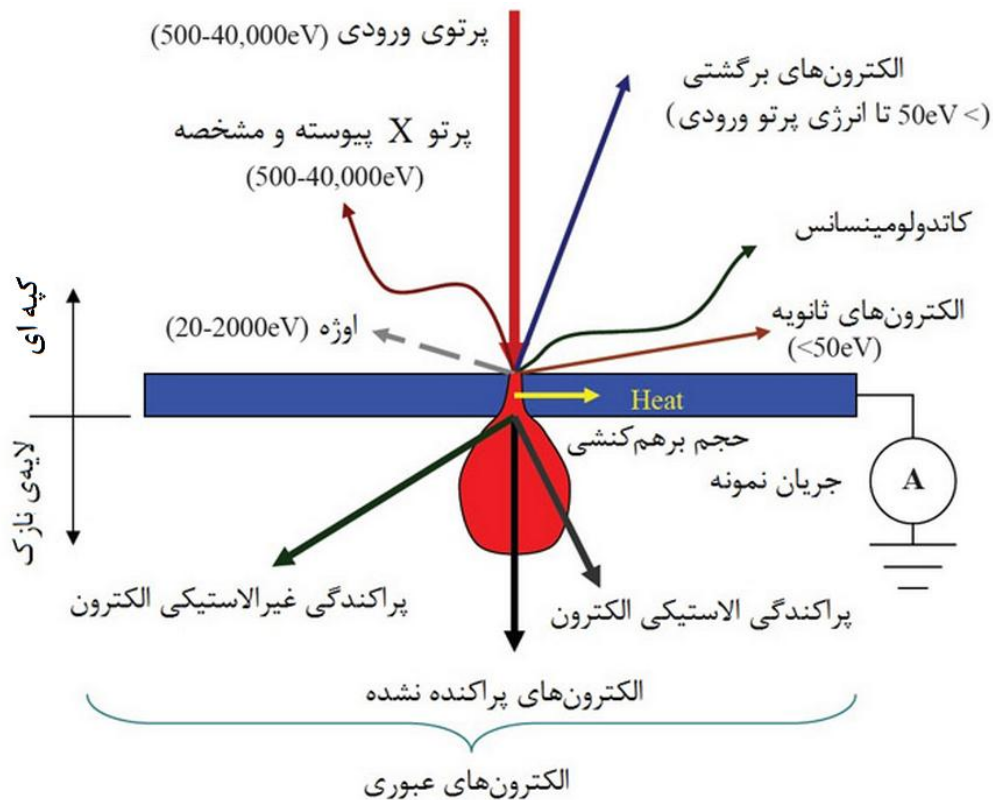
ترجیحی که توسط ساختار بلوری نمونه تعیین می‌شود، پخش گردد؛ (۴) الکترون به طور غیرالاستیک

پراکنده شود و در انرژی و جهت آن تغییر ایجاد گردد؛ (۵) الکترون جذب شود. در صورت اتفاق افتادن

موارد ۴ و ۵، الکترون‌های ثانویه یا پرتوهای الکترومغناطیس (مانند نور یا اشعه X) منتشر می‌شود.

عمده‌ترین برهم‌کنش‌ها در SEM، موارد ۲ و ۴ می‌باشند که شامل پراکندگی الاستیک و پراکندگی

غیرالاستیک می‌شوند.



شکل ۱ - برهمکنش پرتو الکترونی و نمونه

پراکندگی الاستیک عمدتاً در برخورد پرتو الکترونی با هسته‌ی اتم رخ می‌دهد و باعث انحراف قابل توجهی در مسیر پرتو الکترونی ورودی به ماده می‌شود. در پراکندگی الاستیک پرتو الکترونی با هسته‌ی اتم، امکان تغییر جهت بیش از 90° درجه در مسیر الکترون فرودی وجود دارد. چنین برخوردهایی می‌تواند امکان بازگشت الکترون از سطح را فراهم سازد که به آن «الکترون‌های بازگشتی»^۱ می‌گویند. در بیشتر مواقع الکترون‌های بازگشتی حداقل ۵۰ درصد انرژی الکترون‌های ورودی را دارند.

همچنین باید توجه کرد که تغییر زاویه پرتو الکترونی در پراکندگی الاستیک، در برخورد با هسته‌های سنگین، بیش از اتم‌های سبک است. با توجه به تغییر زاویه‌ی کمتر پرتو الکترونی در پراکندگی الاستیک از هسته با عدد اتمی کمتر، احتمال (یا فراوانی) خروج الکترون‌های بازگشتی از مواد دارای عدد اتمی کمتر، کاهش می‌یابد. بنابراین در این اتم‌ها الکترون‌ها به اعماق ماده نفوذ پیدا

1- Back Scattered Electrons

کرده و بخش عمده ای از آن جذب می شود. اما در اتم‌های با عدد اتمی بیشتر، امکان تغییر زاویه ی بیش از ۹۰ درجه بیشتر است. در این شرایط، مقدار الکترون‌های بازگشتی بسیار بیشتر از زمانی است که پرتو الکترونی با یک هسته‌ی سبک، به صورت الاستیک برخورد می کند. بنابراین مقدار الکترون‌های بازگشتی خارج شده از یک ماده به شدت متأثر از عدد اتمی ماده‌ای است که پرتو الکترونی به آن وارد شده است. به بیان دقیق‌تر، در تصویر الکترون‌های برگشتی، فازهای سنگین، روشنتر از فازهای حاوی عناصر سبک دیده می‌شوند.

چنانچه پرتو ورودی با هسته‌ی اتم ماده برخورد کند و به صورت غیرالاستیکی پراکنده شود، پرتو X ساطع می‌شود. اما اگر پرتو الکترون ورودی با الکترون‌های اتم برخورد کند و به صورت غیرالاستیک پراکنده شود، دو حالت ممکن است بوجود بیاید. ممکن است پرتو الکترونی با الکترون‌های لایه‌ی خارجی برخورد کرده و انرژی پرتو به آن منتقل شود. این موضوع باعث می‌شود الکترون آن اتم برانگیخته شده و از لایه‌ی الکترونی خارج گردد. به این الکترون‌ها «الکترون ثانویه^۱» می‌گویند. اگر الکترون‌های ثانویه در عمقی کمتر از ۱۰nm از سطح نمونه ایجاد شده باشند خروج آن‌ها از سطح امکان پذیر خواهد بود. اما اگر الکترون‌های ثانویه در عمقی بیش از ۱۰nm از سطح ماده ایجاد شده باشند، با توجه به برخوردهای زیادی که در راه رسیدن به سطح بین این الکترون‌ها با الکترون‌ها و هسته‌های اتم‌ها انجام می‌گیرد، شانس بسیار ناچیزی برای خروج از سطح خواهند داشت.

در حالت دوم پراکندگی غیرالاستیک، جای خالی الکترون جدا شده از اتم به وسیله‌ی الکترون دیگر از لایه‌های بالا جایگزین می‌شود. این وضعیت هنگامی اتفاق می‌افتد که میزان انرژی از دست داده پرتو الکترونی ورودی در برخورد غیرالاستیک با الکترون‌های اتم می‌تواند برابر با انرژی پیوند الکترون‌های لایه‌های K، L و M باشد و منجر به خروج الکترون از لایه‌های مذکور شود که با جایگزینی آن به وسیله‌ی الکترون‌های لایه بالاتر پرتو X مشخصه^۲ تابش می‌شود. همچنین ممکن

1- Secondary Electrons
2- characteristic X-ray lines

است تفاوت انرژی بین ترازها به یک الکترون دیگر انتقال پیدا کرده و آن را از اتم خارج کند. به این الکترون «الکترون اوژه^۱» گفته می‌شود.

با توجه به از دست رفتن انرژی در پراکندگی غیرالاستیک پرتو الکترونی ورودی در برخورد با الکترون‌های اتم، خروج الکترون‌های ثانویه از عمق حداکثر ۱۰ نانومتر امکان‌پذیر است. از سوی دیگر، در پراکندگی الاستیک پرتو الکترونی ورودی با هسته‌ی اتم، مقدار از دست رفتن انرژی بسیار ناچیز و قابل چشم پوشی است. بنابراین عمق خروج الکترون‌های بازگشتی بیشتر و در حدود ۲ میکرومتر می‌باشد. البته این اعداد بسته به شرایط پرتو الکترونی ورودی و ماده متغیر است.

پراش پرتو ایکس (XRD)

XRD یا همان پراش پرتو ایکس^۲ تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات بلورها می‌باشد. در این روش از پراش پرتو ایکس جهت بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده می‌شود. XRD برای تعیین کمیات ساختار بلوری از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز بلورها، تعیین اندازه بلورک‌ها، جهت گیری تک بلور، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره، قابل استفاده می‌باشد.

در پراش پرتو ایکس توسط بلور مشاهده می‌شود که شدت پرتو ایکس بازتابیده از بلور، که در هر اتم بصورت الاستیک پراکنده شده‌اند (بدون تغییر طول موج)، در زوایای خاصی ماکسیمم خواهد بود و در بقیه زوایا مقدار قابل ملاحظه‌ای ندارد. تصاویر حاصل از پراش پرتو ایکس مربوط به خاصیت موجی پرتو ایکس و آرایش تناوبی بلور می‌باشد. در تصویر پراش پرتو ایکس یک نمونه‌ی

1- Auger Electron
2- X-Ray Diffraction

بلوری قله‌های متعددی در زوایای متفاوت و با شدت‌های مختلف وجود دارد. هر کدام از این قله‌ها مربوط به صفحه‌ای خاص از نمونه می‌باشد. زاویه‌ی هر قله وابسته به فاصله بین صفحه و همچنین شدت قله مربوط به آرایش اتم‌ها در صفحات می‌باشد.

برهم‌کنش بین پرتو X با ماده هدف بدین صورت است که برخورد پرتو ایکس به یک اتم یا مولکول، باعث تحریک و نوسان الکترون‌های آن می‌شود. همانطور که می‌دانیم ذرات باردار شتابدار، از خود موج الکترومغناطیسی گسیل می‌کنند. بنابراین، این نوسان‌ها خود باعث تابش امواج جدیدی خواهند شد. اگر فرکانس نور بازتابیده با فرکانس نور ابتدایی یکی باشد، این پدیده را پراکندگی رایلی^۱ می‌نامند. علاوه بر پراکندگی رایلی، اتم‌ها ممکن است تابش فلورسانس نیز داشته باشند. در تابش فلورسانس، اتم فوتون را جذب می‌کند و فوتونی با فرکانس پایین‌تر (طول موج بلندتر) گسیل می‌کند. اگرچه در پراش پرتو ایکس تابش فلورسانس نیز وجود دارد، اما این تابش توسط فیلترهای اپتیکی حذف می‌شود.

از طرف دیگر از دیدگاه کوانتومی انرژی فوتون مرتبط با موج الکترومغناطیسی مطابق رابطه ۱ به فرکانس وابسته است که در این رابطه U فرکانس موج و h ثابت پلانک می‌باشد.

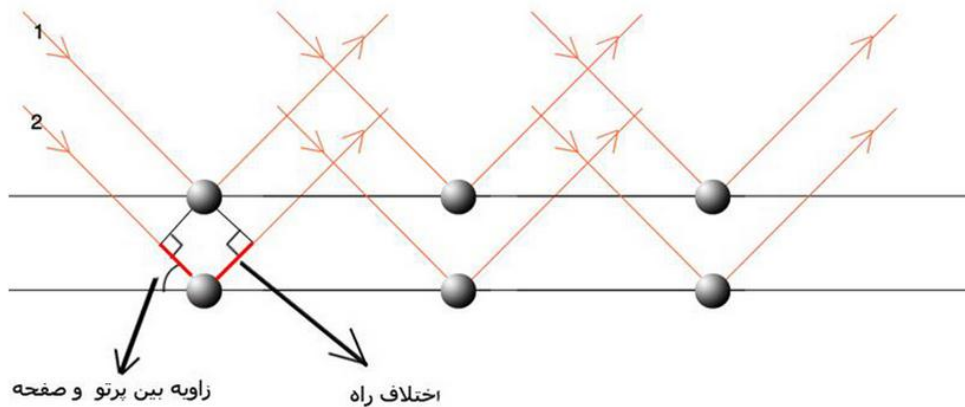
$$E = h\nu \quad (1)$$

با توجه به اینکه فرکانس نور در پراکندگی رایلی تغییر نمی‌کند، طبق رابطه ۱ انرژی تک فوتون‌ها نیز تغییر نمی‌کنند. اساس کار XRD، پراکندگی رایلی از صفحات بلور می‌باشد.

عملکرد دستگاه XRD بر اساس قانون براگ استوار است. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، هنگامی که پرتو ایکس به صفحات بلور برخورد کرده و بازتاب می‌شود، بین پرتو ۱ که از سطح بالایی و پرتو ۲ که از سطح زیرین منعکس می‌شوند، یک اختلاف راه بوجود می‌آید که این اختلاف راه مطابق رابطه ۲ به زاویه تابش و فاصله بین صفحات بلوری وابسته است.

$$\Delta x = 2d \sin(\theta) \quad (2)$$

در این رابطه Δx اختلاف راه، d فاصله بین دو صفحه و θ زاویه بین پرتو و صفحه می‌باشد.



شکل ۲- پراش پرتو ایکس توسط آرایه منظم از اتمها

این امر منجر به اختلاف فاز بین دو پرتو می شود که با استفاده از رابطه ۳ تعیین می‌شود:

$$\Delta\phi = 2\pi \Delta x / \lambda \quad (۳)$$

که در آن $\Delta\phi$ اختلاف فاز، λ طول موج پرتو فرودی و Δx اختلاف راه بین پرتو ۱ و ۲ می‌باشد. حال در صورتی که این اختلاف فاز مضرب صحیحی از 2π باشد، دو پرتو به صورت سازنده با هم تداخل می‌کنند. این تداخل همفاز دقیقاً متناظر با قله پراش پرتو ایکس می‌باشد. این الگوی برهم‌نهی در تمام طول دو صفحه و همچنین بین صفحات پایین تر تکرار می شود. این شرط را می‌توان در رابطه ۴ که به رابطه براگ معروف است خلاصه کرد:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (۴)$$

برای هر بلور می‌توان صفحات متعددی در نظر گرفت که این صفحات در فاصله بین صفحه‌های با هم متفاوت هستند. با فرض ثابت بودن طول موج پرتو ایکس، شرایط براگ برای هر صفحه در زاویه خاصی اتفاق می‌افتد و هر ماکسیمم مربوط به یک صفحه می‌باشد.

اطلاعات بدست آمده از پراش یک بلور شامل زاویه‌ی قله‌ی ماکسیمم، شدت نسبی ماکسیمم‌ها و همچنین پهنای هر قله می‌باشد. این اطلاعات اساس XRD را تشکیل می‌دهند و با استفاده از همین اطلاعات کاربردهای زیادی برای XRD وجود دارد. پهنای هر قله نیز حاوی اطلاعاتی از نمونه می‌باشد. موارد زیادی در پهن‌شدگی قله‌ها تأثیر دارد. از جمله این موارد می‌توان به

تأثیر تجهیزات آزمایشگاهی، میکروکرنش‌ها، اندازه حوزه‌های بلوری، اثرات گرمایی و ناهمگنی محلول جامد اشاره کرد.

پیکربندی و اجزای دستگاه XRD متنوع می‌باشد و بسته به کاربرد آن متفاوت است. در حالت کلی اجزا یک دستگاه XRD شامل منبع پرتو ایکس، نمونه، آشکارساز و بخش‌های اپتیکی دستگاه (فیلترهای پرتو ایکس) می‌باشد. در XRD معمولاً به یک منبع پرتو ایکس تکفام نیاز است که در شیوه‌های متداول از لوله پرتو ایکس¹ استفاده می‌شود. پرتو ایکس توسط برخورد الکترون‌های پراثری که در یک پتانسیل الکتریکی شتاب گرفته‌اند، با هدفی معین تولید می‌شود.

در XRD نمونه می‌تواند به صورت لایه‌ای، ورقه نازک و یا به شکل پودری باشد. بطور کلی نمونه‌های مورد استفاده در XRD نیاز به آماده‌سازی سخت و پیچیده‌ای ندارد. در بین انواع نمونه‌ها، نمونه‌های پودری، شامل صفحاتی می‌باشند که به صورت تصادفی در نمونه پراکنده شده‌اند. این امر باعث افزایش سرعت در بررسی نمونه می‌شود. همچنین نمونه‌هایی با ذرات کوچکتر منجر به پهن‌شدگی قله‌ها در نمودار پراش پرتو ایکس می‌شود که این مسئله خود منشا بکارگیری تکنیک‌های متفاوتی در XRD می‌باشد.

مزایا و معایب XRD

XRD تکنیکی کم‌هزینه و پر کاربرد می‌باشد. علت این امر اصول فیزیکی ساده‌ی این شیوه می‌باشد. اطلاعات بدست آمده از پراش پرتو ایکس شامل زاویه‌ی ماکسیمم شدت پرتو پراشیده شده، شدت پرتو پراشیده شده در هر زاویه و پهنای هر ماکسیمم می‌باشد. این اطلاعات به طیف وسیعی از خصوصیات بلورها وابسته است که این امر کاربرد فراوان XRD را به همراه دارد. از جمله مزایای XRD عدم نیاز به خلاء می‌باشد که باعث کاهش هزینه‌ی ساخت می‌شود و آن را در مکانی برتر نسبت به برخی از دیگر تکنیک‌های الکترونی قرار می‌دهد. همچنین XRD تکنیکی غیر تماسی و غیر مخرب

1- x-ray tube

می‌باشد و نیاز به آماده سازی سخت و مشکل ندارد.

از معایب XRD می‌توان به رزلوشن و تفکیک پایین و شدت کم پرتو پراشیده شده نسبت به پراش الکترونی نام برد. شدت پرتو الکترونی پراشیده شده در حدود 10^8 بار بزرگتر از پرتو XRD می‌باشد. این موضوع باعث می‌شود تا در این تکنیک به میزان ماده اولیه بیشتری نیازمند باشیم و تعیین اطلاعات آن به شکل میانگین صورت می‌گیرد.

همچنین شدت پرتو پراشیده شده در XRD وابسته به عدد اتمی بوده و برای عناصر سبکتر کم‌تر می‌باشد. این موضوع باعث می‌شود تا به عنوان مثال هنگامی که نمونه از یک اتم سنگین در کنار اتمی سبک تشکیل شده باشد، تکنیک XRD به خوبی توان تفکیک آن‌ها را نداشته باشد. البته باید توجه کرد که اگرچه XRD برای عناصر سنگینتر کارایی بهتری دارد، اما به طور کلی برای ترکیبات مواد از هر عنصری قابل استفاده است.

پوست ب:

مقالات مستخرج از پایان نامه

بررسی تاثیر زمان آسیاکاری بر روی سایز نانوذرات Al_2O_3 و SiC

سلطانی، صادق^۱؛ هراتی زاده، حمید^۱

^۱دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود، بلوار دانشگاه - کد پستی ۳۶۱۹۹۵۱۶۱، شاهرود

چکیده

یکی از روش های تهیه نانو ذرات که جزو روش های بالا به پایین دسته بندی می شود روش خردایش مکانیکی است. در این روش از آسیاهای سیاره ای پرنرژی می توان کمک گرفت. فرایندهای متعددی در فرایند خردایش بر محصول نهایی تاثیر می گذارند که یکی از این پارامترها زمان آسیاکاری است. در این تحقیق پودرهای آلومینا و سیلیکون کارباید در زمان های متفاوت تحت آسیاکاری با آسیای سیاره ای پرنرژی قرار گرفته اند و تاثیر زمان آسیاکاری بر روی اندازه و توزیع سایز ذرات مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین روش هایی برای خالص سازی پودرهای آسیا شده مطرح گشته و در نهایت پاسخ این دو نوع پودر به شرایط آسیاکاری مورد مقایسه قرار گرفته اند.

Effect of Milling Time on Al_2O_3 and SiC Nanoparticles Size

Soltani, Sadegh¹; Haratizadeh, hamid¹

¹ Department of Physics University of Shahrood, Blvd.daneshgah-Zip code 3619995161, shahrood

Abstract

One method of preparing nanoparticles that are classified as top-down method is mechanical crushing method. In this method we can help from planetary ball mill. Several processes affect the process of crushing the final product that one of this parameters is milling time. In this study, alumina and silicon carbide powders are milled at various times with high energy planetary mill and the impact of milling time on the size and size distribution were examined. Also the purification procedures for milled powders have been proposed and the answer of two types of powder milling conditions were compared.

۶۲، ۲۵

برای تهیه نانوذرات به طور کلی از روش های فیزیکی، شیمیایی و روش های مکانوشیمیایی استفاده می شود. یکی از مهم ترین روشهای فیزیکی روش آسیاکاری با استفاده از آسیای پرنرژی سیاره ای است. از پارامترهای مهم و تاثیر گذار بر فرآیند آسیاکاری می توان سرعت آسیاکاری، زمان آسیاکاری، نسبت وزن گلوله ها به پودر، اتمسفر آسیاکاری، نوع، اندازه و توزیع گلوله ها، جنس قندانی و ... را نام برد. همچنین عمل آسیاکاری می تواند در محیط خشک یا در محیط مرطوب به منظور کاهش انباشتگی پودر آسیا شونده انجام شود [5,6].

در این مقاله اثر زمان آسیاکاری بر اندازه و توزیع سایز ذرات SiC ، Al_2O_3 مورد بررسی قرار گرفته است.

مقدمه

در سال های اخیر نانوذرات کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف یافته اند. نسبت بالای سطح به حجم نانوذرات باعث خواص منحصر به فردی شده که استفاده گسترده آنها در بخش-های مختلف صنعت شامل کامپوزیت ها، نانو فلزها، صنایع الکترونیکی، پزشکی، صنایع رنگ و ... را در پی داشته است [1,2].

از این جمله می توان به نانوذرات Al_2O_3 ، SiC اشاره کرد. فراوانی این مواد، قیمت مناسب، سختی بالا، انتقال حرارتی نسبتا خوب و خواص مناسب این مواد باعث توجه ویژه به آنها به منظور افزایش استحکام نانو کامپوزیت های زمینه سرامیکی و فلزی و استفاده در نانوفلزی ها گشته است [3,4].

شرح آزمایش

در ابتدا پودرهای Al_2O_3 با اندازه متوسط ذرات ۸۰ میکرومتر و SiC با اندازه متوسط ذرات ۵۰ میکرومتر تحت شرایط زیر آسیاکاری شدند:

برای پودر Al_2O_3 : اتمسفر هوا، محیط خشک، نسبت جرم گلوله به پودر (BRP) ۲۰:۱، نوع گلوله: آلومینا با قطر های ۱۰ و ۲۴ میلی متر، جنس قندانی تفلون، سرعت چرخش موتور اصلی ۲۸۰ دور بر دقیقه.

برای پودر SiC: اتمسفر هوا، محیط مرطوب (۲ درصد وزنی پودر اتانول اضافه شد)، نسبت جرم گلوله به پودر (BRP) ۲۰:۱، نوع گلوله: فولادی با قطر های ۷ و ۱۴ و ۱۸ میلی متر، جنس قندانی تفلون، سرعت چرخش موتور اصلی ۲۸۰ دور بر دقیقه.

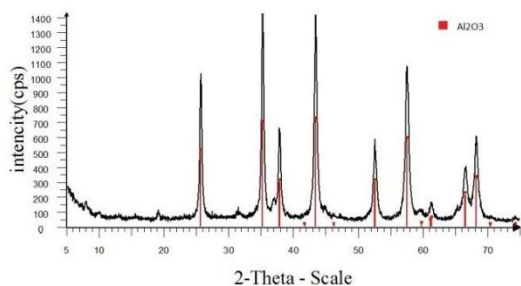
از هر نوع پودر به طور جداگانه پنج نمونه تحت زمان های ۶، ۱۰، ۱۶، ۲۴، ۴۸ و ۸۰ ساعت مورد آسیاکاری قرار گرفت و ذرات آلومینا به ترتیب از A1 (شش ساعت) تا A5 (۴۸ ساعت) و ذرات سیلیکون کارباید به ترتیب از S1 تا S5 نامگذاری شدند. پس از آن ناخالصی هایی که از طریق گلوله ها و قندانی وارد مواد ما شده بودند با استفاده از اسیدشویی و حرارت از پودر خارج شد و در نهایت نمونه ها تحت آنالیزهای SEM و XRD قرار گرفت.

بحث و بررسی

در ابتدا به این نکته توجه می کنیم که در حین آسیاکاری گلوله ها مرتباً به یکدیگر و به دیواره ها برخورد می کنند. در این برخوردها مقداری پودر بین گلوله ها و دیواره قرار گرفته و باعث تغییر شکل پلاستیک ذرات پودر و خردایش آن می شود. نتیجه اینست که ذرات مرتباً تحت شکست، جوش سرد و دوباره شکست قرار میگیرند. یکی از پارامترهای مهمی که در حین آسیاکاری باید در نظر گرفت زمان آسیاکاری می باشد. با افزایش زمان آسیاکاری تعداد برخوردها بیشتر شده و باعث افزایش خردایش می شود. بنابراین انتظار می رود که با افزایش مدت آسیاکاری سایز ذرات ریزتر و ذرات یکنواخت تر شوند. چون در زمان های پایین ذرات بزرگ تر و این خردایش شدیدتر است،

بنابراین سعی شده که مدت آسیاکاری برای زمانهای پایتتر اختلاف کمتری نسبت به زمانهای بالاتر داشته باشد.

همچنین بر اثر برخوردهایی که رخ می دهد قسمتی از دیواره های قندانی و گلوله ها به صورت ناخالصی وارد مواد ما می شوند. ما برای پودر آلومینا، چون از گلوله های هم جنس خودش استفاده کردیم به طور عمده تنها ناخالصی تفلون را داریم. به منظور حذف تفلون پودرهای آماده شده در طی یک عملیات حرارتی درون یک کوره تیوبی در دمای $400^{\circ}C$ به مدت ۴ ساعت قرار گرفت. تصویر XRD نمونه ای از نانو ذرات آماده شده در شکل ۱ نشان داده شده است. این تصاویر، نشانگر حذف ناخالصی از پودر آلومینا است.

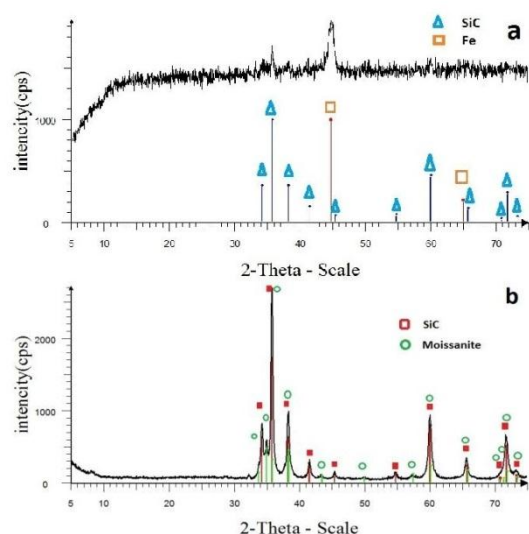


شکل ۱: نمودار پراش XRD نمونه A5

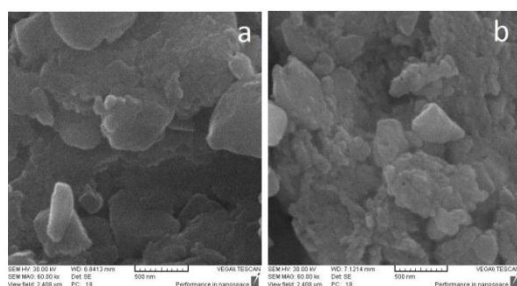
همچنین تصاویر SEM تهیه شده از پودر آلومینا پس از خلص سازی در شکل ۲ نمایش داده شده است. همانگونه که از این شکل مشخص است با افزایش زمان آسیاکاری آلومینا از نمونه های A1 تا A4 سایز ذرات کوچکتر شده و توزیع اندازه آنها یکنواخت تر شده است. اما افزایش زمان آسیاب کاری تا ۴۸ ساعت باعث جوش سرد بین نانوذرات آلومینا و کلوخه شدن آن در نمونه A5 گشته است.

برای پودر SiC به دلیل استفاده از گلوله های فولادی ما علاوه بر ناخالصی تفلون شاهد حضور ناخالصی های آهن نیز هستیم. چون ذرات آهن غالباً در سایز کمتر از میکرومتر هستند، اگر به طور ناگهانی در قندانی را باز کرده و پودر را در معرض هوا قرار دهیم، ذرات آهن به شدت اکسید شده و پودر سرخ و گداخته می شود. برای جلوگیری از این مشکل ابتدا با شل کردن قفل قندانی ها یک مجرای کوچک برای ترکیب هوا با محتویات قندانی ایجاد شده و پس از ۲۴ ساعت در قندانی ها باز گشت.

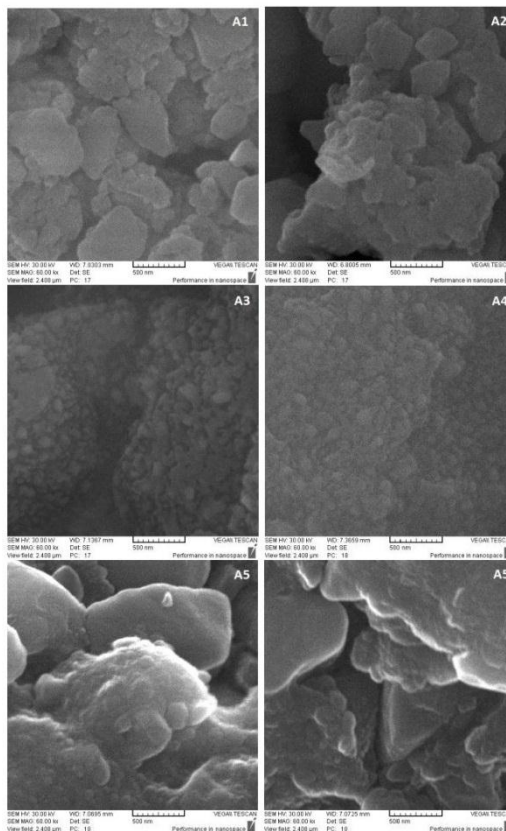
گرم آهن 10 ml اسید هیدروکلریک ۳۷٪ در نظر گرفته شد. سپس پودر و اسید هیدروکلریک به مدت 2h روی همزن مغناطیسی در دمای محیط قرار داده شدند. پس از آن پودر را با آب مقطر کاملاً شستشو داده و آنرا تحت دمای 400°C بمدت ۴ ساعت در کوره تیوپی قرار دادیم. شکل ۳ و ۴ نشان دهنده تصاویر XRD و SEM نانوذرات SiC قبل و پس از حذف ناخالصی ها هستند.



شکل ۳ - تصاویر XRD نمونه S5 (a) قبل و (b) پس از خلص سازی بوسیله اسیدشویی و حرارت (moissanite) شکل خاصی از SiC است که معمولاً در آزمایشگاه فراوری می شود)

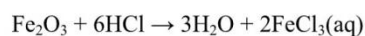
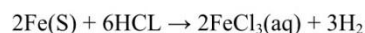


شکل ۴ : تصاویر SEM نمونه S4 (a) پیش و (b) پس از خلص سازی بوسیله اسیدشویی و حرارت همانطور که از تصاویر XRD بر می آید ناخالصی های مورد نظر حذف شده اند. تصاویر SEM نمونه های S1 تا S5 نیز در شکل ۵ نشان داده شده اند.



شکل ۵ : تصاویر SEM نمونه های A1 تا A5

از آنجایی که سیلیکون کارباید بر خلاف آهن با اسید هیدروکلریک واکنش نمی دهد، برای حذف آهن و اکسید آهن از پودر، از اسید هیدروکلریک استفاده شد تا تحت واکنش های زیر آهن و اکسید آهن موجود در پودر از آن جدا شوند:



همانطور که از واکنش های بالا بر می آید با انجام یک سری محاسبات ساده میتوان نشان داد که به ازای هر گرم آهن حداقل نیازمند تقریباً ۶/۳ ml اسید هیدروکلریک ۳۷٪ هستیم. در اینجا پس از بدست آوردن اختلاف جرم گلوله ها قبل و پس از آسیابکاری و محاسبه میزان ناخالصی وارد شده در پودر، به ازای هر

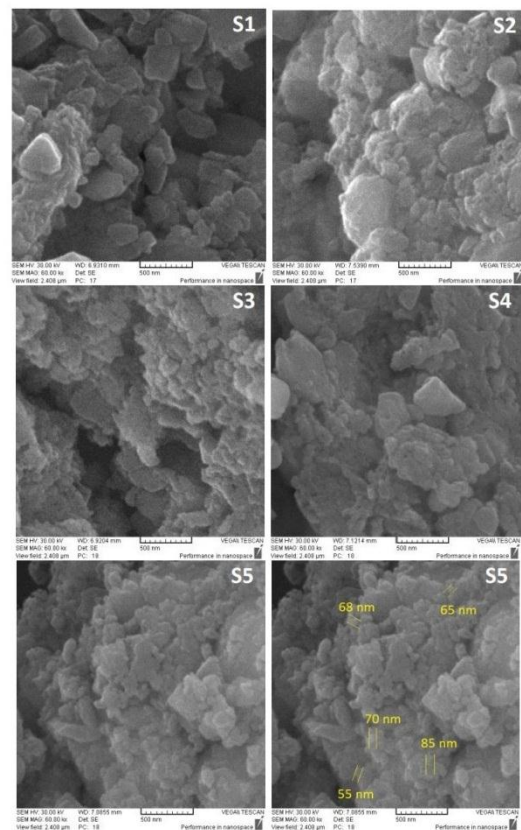
نمونه های SiC و در نتیجه انتقال انرژی بیشتر، روند خردایش نانو ذرات SiC در مقایسه با Al_2O_3 کندتر صورت پذیرفته است. علت این موضوع میتواند سختی بالاتر SiC در مقایسه با Al_2O_3 باشد. نکته دیگری که می توان به آن اشاره کرد اینست که ذرات آلومینا با گلوله های آلومینایی که دارای سختی ای هم مرتبه با سختی خودشان است آسیا شده اند. درحالیکه ذرات SiC با گلوله های فولادی با سختی ای کم تر از پودر SiC آسیا شده اند. بنابراین گلوله های فولادی در مقابله با ذرات SiC مانند یک سطح نرم رفتار کرده و این موضوع مانع از خردایش مناسب آنها میشود. مقدار بالاتر کاهش جرم نسبی مشاهده شده برای گلوله های فولادی در مقایسه با گلوله های آلومینا در طی فرآیند آسیاکاری (نزدیک به ۲.۵ برابری) می تواند گواهی بر این مطلب باشد.

نتیجه گیری

در فرآیند آسیاکاری افزایش زمان آسیاکاری پودرهای Al_2O_3 و SiC باعث کاهش اندازه دانه های پودر یکنواختی توزیع اندازه آن می شود. در زمان های بالاتر عمده تاثیر آسیاکاری روی یکنواخت سازی پودر صورت می پذیرد. چنانچه برخوردها دارای انرژی کافی باشند افزایش بیشتر زمان آسیاکاری می تواند باعث جوش سرد بین نانوذرات و تشکیل توده هایی با اندازه های بزرگ شود. در نهایت با شرایط ذکر شده زمان بهینه آسیاکاری را می توان برای آلومینا تا 24h و برای SiC حداقل تا 48h در نظر گرفت.

مرجع ها

- [1] Hai-Yong Kang; "A Review of the Emerging Nanotechnology Industry: Materials, Fabrications, and Applications"; Department of Toxic Substances Control Pollution Prevention and Green Technology (2010) 2
- [2] Adnan M. Hussein, K.V. Sharma, R.A. Bakar, K; "A review of forced convection heat transfer enhancement and hydrodynamic characteristics of a nanofluid"; Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.29 (2014) 734-743
- [3] Dominique Poirier, Robin A.L. Drew, Michel L. Trudeau, Raynald Gauvin; "Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminum nanocomposites"; Materials Science and Engineering: A, Vol.527, Issues 29-30 (2010) 7605-7614
- [4] Jaafar Albadr, Satinder Tayal, Mushtaq Alasadi; "Heat transfer through heat exchanger using Al_2O_3 nanofluid at different concentrations"; Case Studies in Thermal Engineering, Vol 1 (2013) 38-44
- [5] SOON-JIK HONG, TAEK-SOO KIM, C.SURYANARAYANA, BYONG SUN CHUN; "Mechanical Milling of Gas-Atomized Al-Ni-Mm (Mm 5 Misch Metal) Alloy Powders"; METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, VOL 32A (2001) 821
- [6] Suryanarayana, C. (1998). In: Powder Metal Technologies and Applications. ASM Handbook, Vol. 7. Materials Park, OH: ASM International, pp. 80-90



شکل ۵: تصاویر SEM از نمونه های S1 تا S5 پس از آماده سازی

همانطور که از این تصاویر دیده می شوند با افزایش زمان آسیاکاری به طور میانگین شاهد کاهش سایز ذرات و افزایش یکنواختی آن هستیم. علاوه بر این حضور اتانول به منظور جلوگیری از جوش خوردن و کلوخه شدن ذرات کاملاً موثر بوده و چنین موردی مشاهده نمی شود.

در مجموع آنچه که از شکل های ۲ و ۵ برمی آید اینست که در زمان های بالاتر عمده تاثیر آسیاکاری روی یکنواخت سازی پودر صورت می پذیرد. علت این امر اینست که چون سرعت آسیاکاری یکسان است، بنابراین انرژی انتقال یافته از گلوله ها به پودر روند یکنواختی را طی کرده و در میزان آستانه این انرژی برای خردایش بیشتر، تغییری ایجاد نمی شود. همچنین مشاهده می شود که علیرغم سنگین تر بودن گلوله های بکار رفته برای

بررسی تاثیر کاهش اندازه ذرات نیترات کلسیم در بهبود جذب کلسیم توسط گوجه فرنگی

سلطانی، صادق^۱؛ ابراهیمی، حسین^۲؛ هراتی زاده، حمید^۱؛ بدآقی، حجت الله^۲؛ عابدی، بهرام^۳

^۱دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود، بلوار دانشگاه - کد پستی ۳۶۱۹۹۹۵۱۶۱، شاهرود

^۲دانشکده کشاورزی دانشگاه شاهرود، کد پستی ۳۶۱۹۹۹۵۱۶۱، شاهرود

^۳دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد، میدان آزادی، مشهد

چکیده

اندازه ذرات سازنده مواد مورد استفاده، یکی از فاکتورهای مهم برای تعیین کیفیت محصول و میزان بازده آن در صنایع مختلف از جمله صنعت کشاورزی است. برای تغییر اندازه مواد اولیه از روش های متفاوتی می توان استفاده کرد که هر روش بنا بر نوع و خواص ماده دارای مزیت ها و معایب خاص خود است. یکی از روش ها با قابلیت صنعتی سازی برای تغییر اندازه ذرات که جزو روش های بالا به پایین دسته بندی می شود، روش آسیاکاری مکانیکی با استفاده از آسیای سیاره ای پر انرژی است. در این تحقیق ابتدا کود نیترات کلسیم به وسیله آسیاکاری مکانیکی مورد خردایش قرار گرفته است و سپس تاثیر این خردایش بر روی میزان جذب کلسیم توسط گیاه گوجه فرنگی مورد بررسی قرار گرفته است. مشاهده شده که میزان جذب کلسیم تحت عمل آسیاکاری به طور قابل ملاحظه ای افزایش یافته است.

Effect of Particle Size Reduction of Nitrate Calcium to Improve the Absorption of Calcium by Tomato

Soltani, Sadegh¹; Ebrahimi, Hosein³; Haratizadeh, Hamid¹; Bodaghi, Hojatollah²; Abedi, Bahram³

¹ Department of Physics University of Shahrood, Blvd. Daneshgah - Zip Code ۳۶۱۹۹۹۵۱۶۱, Shahrood

² Department of Agriculture University of Shahrood, Zip Code ۳۶۱۹۹۹۵۱۶۱, Shahrood

³ Department of Agriculture Ferdowsi University of Mashhad, Azadi Square, Mashhad

Abstract

Particle size of the material manufacturer is one of the important factors to determine its quality and efficiency in various industries, including agriculture industry. Different methods are used for decrease the size of this material that each method has advantages and disadvantages depending on the type and properties of its own. One of the way to industrialization capabilities for decrease the particle size, that can be classified in the top to down methods, is mechanical milling with high energy planetary mill. Firstly, the calcium nitrate fertilizer is crushed by mechanical milling. Then have been studied the crushing effect on calcium uptake by tomato plants. It is observed that the absorption rate is considerably enhanced by milling operation.

۸۱.۰۰

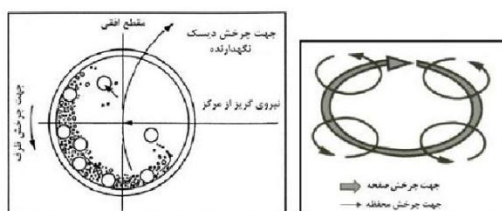
مقدمه

متفاوت، تغییر در اندازه آنها است. بخصوص اندازه های کوچکتر ذرات (در مقیاس های کمتر از چند صد نانومتر) می تواند باعث بروز خواص شگفت انگیزی در مواد شود که از آنها می توان در صنایع گوناگون استفاده کرد. یکی از علت های عمده در تغییرات خواص مواد در سطوح ریزتر

امروزه ایجاد فضای رقابتی شدید در بازار عرضه تولیدات، صنایع را بر آن داشته است که با روش های مختلف به بهبود کیفیت محصولات خود بپردازند. یکی از روش های تغییر در خواص مواد برای کاربری های

تقسیم سلولی و ثبات کروموزومی ضروری است. همچنین کلسیم یکی از مواد مهم تشکیل دهنده لایه میانی دیواره های سلولی می باشد. این عنصر در تعیین کیفیت میوه و زمان ماندگاری آن به طور مستقیم تاثیرگذار است [۳]. بنابراین تنظیم میزان کلسیم در گیاهان می تواند سود سرشاری را نصیب کشاورزان کند. کلسیم معمولاً به صورت Ca^{++} توسط گیاه جذب می شود، اما مشکل اینجاست که جذب کلسیم در گیاهان به سختی صورت می گیرد. برای رفع این مشکل معمولاً این عنصر را به همراه موادی مانند نیترات ها که به خوبی توسط گیاه جذب می شوند در کودهای شیمیایی ترکیب می کنند [۴]. اما با این وجود باز هم میزان کلسیم جذب شده در گیاه همچنان ناچیز است.

در اینجا برای رفع این مشکل سعی شده با خریداری مکانیکی نیترات کلسیم میزان جذب کلسیم در گیاه افزایش یابد. بدین منظور کود نیترات کلسیم توسط آسیای سیاره ای پر انرژی آسیاکاری شد. در حین آسیاکاری با آسیای سیاره ای گلوله ها مرتباً به یکدیگر و به دیواره ها برخورد می کنند. در این برخورد ها مقداری پودر بین گلوله ها و دیواره قرار گرفته و باعث تغییر شکل پلاستیک ذرات پودر و خریداری آن می شود. در شکل ۱ نحوه خریداری پودر توسط آسیای سیاره ای پر انرژی به صورت طرح وار نشان داده شده است.



شکل ۱: تصویر شماتیک از آسیای سیاره ای پر انرژی

از آنجا که نیترات کلسیم ماده ای شدیداً فعال است شرایط سخت آسیاکاری می تواند به سرعت باعث تغییرات شیمیایی و دگرگونی ماده شود. همچنین از پارامترهای مهم و تاثیر گذار بر فرآیند آسیاکاری می توان به سرعت آسیاکاری، زمان آسیاکاری، نسبت وزن گلوله ها به پودر، اتمسفر آسیاکاری، نوع، اندازه و توزیع گلوله ها، جنس

افزایش نسبت سطح به حجم آنها می باشد. در این راستا، به منظور تولید ذرات ریزتر از روش های متفاوت فیزیکی و شیمیایی استفاده می شود که از آن جمله می توان به خریداری مکانیکی مواد با استفاده از آسیای سیاره ای پر انرژی اشاره کرد.

از جمله مواردی که امروزه به منظور بهبود کیفیت محصولات مورد توجه محققان قرار گرفته است بهینه سازی فرمولاسیون کودهای شیمیایی با استفاده از فناوری نانو می باشد. اما کاربرد این فناوری تا به امروز تنها به استفاده از نانو مواد ثانوی به منظور افزایش ضریب جذب یا پوشش دار کردن کود شیمیایی با استفاده از نانو مواد لایه های پلیمری نازک برای آزاد سازی هدفمند مواد غذایی صورت پذیرفته است [۱]. در این مقاله با رویکردی جدید، تاثیر خریداری کود نیترات کلسیم بوسیله آسیاکاری مکانیکی در میزان جذب کلسیم توسط محصول گوجه فرنگی مورد بررسی قرار گرفته است.

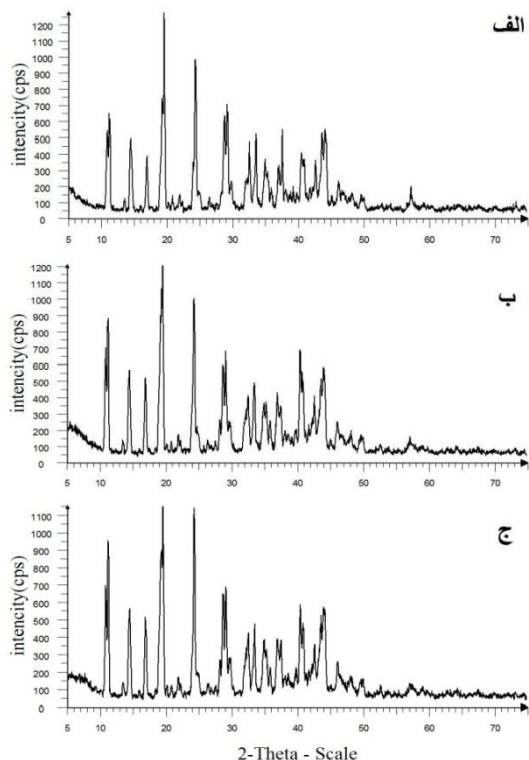
شرح و توضیح

کودهای شیمیایی ترکیبات غیرآلی هستند که با فرم و غلظت های مناسب فرموله شده اند و به منظور افزایش رشد گیاه و میوه های آن مورد استفاده قرار می گیرند. این کودها معمولاً به صورت خاک کاربرد (جهت جذب به وسیله ریشه های گیاه) یا محلول پاشی (برای جذب از طریق برگ ها) به مصرف می رسند.

ازت (N)، فسفر، پتاسیم، گوگرد، کلسیم و منیزیم از عناصر پرمصرف گیاه هستند که می توانند توسط کودهای شیمیایی در دسترس گیاهان قرار بگیرند [۲]. بسته به نوع مواد غذایی درصد بسیار بالایی از عناصر بکار رفته در کودهای شیمیایی قابل جذب توسط گیاهان نیست، که این امر نه تنها موجب اتلاف شدید منابع می شود بلکه مخاطرات زیست محیطی قابل ملاحظه ای نیز به همراه خواهد داشت.

در میان عناصر ذکر شده کلسیم دارای اهمیت بسزایی در رشد گیاهان و افزایش کیفیت محصول است. کلسیم یکی از عناصر مهم جهت رشد و توسعه ریشه بوده و برای

تصاویر SEM و XRD نمونه های آماده شده در شکل های ۲ و ۳ نشان داده شده اند.

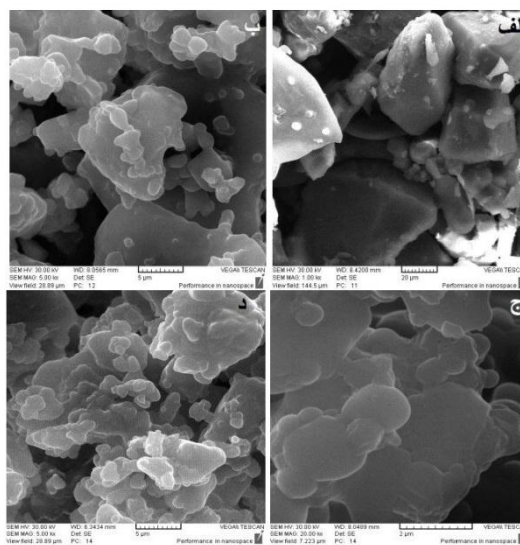


شکل ۳: تصاویر XRD نمونه های نیترات کلسیم، الف) بدون آسیاکاری، ب) آسیاکاری به مدت 7min، ج) آسیاکاری به مدت 2min

پس از آسیاکاری مقادیر مساوی از دو نوع پودر باهم ترکیب شده و در غلظت های ۳ و ۵ درصد در آب حل شدند. محلول حاصل به مدت بیست دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت. دو نمونه محلول هم با همان غلظت های ذکر شده در بالا، اما با نیترات کلسیم آسیا نشده تهیه شدند. پس از آن ۱۵ بوته گوجه فرنگی برای آزمایش در نظر گرفته شد. هر کدام از محلول های آماده شده بر روی سه بوته در شرایط یکسان محلول پاشی شدند. بر روی سه بوته نیز به عنوان نمونه های شاهد هیچ محلول پاشی ای صورت نگرفت. سپس میزان کلسیم جذب شده توسط میوه گوجه فرنگی اندازه گیری شد. نتایج این اندازه

قندانی، محیط خشک یا مرطوب آسیاکاری و... اشاره کرد. طی تست های به عمل آمده برای شرایط متفاوت آسیاکاری سعی شد شرایط بهینه برای آسیاکاری بدست آورده شود. پارامترهای مورد بررسی برای یافتن شرایط بهینه شامل زمان آسیاکاری، سرعت آسیاکاری، استفاده از محیط های مرطوب و خشک و بررسی تاثیر اتمسفر آرگون در واکنش مواد در طی فرآیند آسیاکاری بوده است. در نهایت دو دسته از پارامترها انتخاب شدند و نیترات کلسیم در چندین نوبت تحت آنها آسیا شدند:

برای نمونه اول زمان آسیاکاری ۷ دقیقه، سرعت چرخش موتور اصلی ۱۲۲ دور بر دقیقه، و برای نمونه دوم زمان آسیاکاری ۲ دقیقه، سرعت چرخش موتور اصلی ۱۷۵ دور بر دقیقه انتخاب شد. همچنین برای هر دو نمونه جنس قندانی از تفلون، اتمسفر هوا، محیط خشک، نسبت جرم گلوله به پودر (BRP) ۲۵:۱ و گلوله های فولادی متفاوت با قطرهای ۴، ۷، ۱۴ و ۱۸ میلی متر در نظر گرفته شد.



شکل ۲: تصاویر SEM نمونه های نیترات کلسیم، الف) خردایش اولیه در مقیاس 20μm، ب) و ج) آسیاکاری به مدت 7min در مقیاس های 5μm و 2μm، د) آسیاکاری به مدت 2min در مقیاس 5μm

گیری ها در جدول ۱ و نمودار میانگین جذب کلسیم در محصول گوجه رنگی نیز در شکل ۴ نشان داده شده است.

جدول ۱: میزان کلسیم جذب شده در گوجه فرنگی با محلول پاشی های متفاوت

ردیف	میزان کلسیم جذب شده	نوع محلول پاشی	ردیف	میزان کلسیم جذب شده	نوع محلول پاشی
۱	۰/۶۵ %	۰/۰۳ آسیا شده	۹	۰/۳ %	۰/۰۳ پاشی
۲	۰/۷۶ %	۰/۰۳ آسیا شده	۱۰	۰/۲۸ %	۰/۰۳ پاشی
۳	۰/۷۹ %	۰/۰۳ آسیا شده	۱۱	۰/۲۷ %	۰/۰۳ پاشی
۴	۰/۷۴ %	۰/۰۳ آسیا شده	۱۲	۰/۴ %	۰/۰۵ پاشی
۵	۰/۱۶ %	شاهد	۱۳	۰/۴۵ %	۰/۰۵ پاشی
۶	۰/۱۲ %	شاهد	۱۴	۰/۴ %	۰/۰۵ پاشی
۷	۰/۱۳ %	شاهد	۱۵	۰/۷ %	۰/۰۳ آسیا شده
۸				۰/۵ %	۰/۰۳ آسیا شده

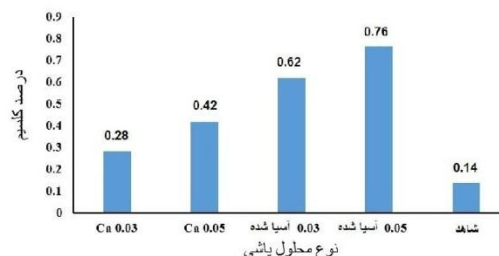
بعلاوه همانگونه که از تصاویر XRD شکل ۳ مشخص است هیچ گونه تغییری در ترکیب ساختاری عناصر رخ نداده است. از طرفی یکی از روشهای جذب در گیاهان از طریق روزنه ها، شکاف ها و منافذ اپیدرم و فضاهای بین سلولی صورت می گیرد که در آن کاهش سایز ذرات میتواند باعث افزایش جذب مواد معدنی شود. بنابراین می توان اینگونه نتیجه گرفت که میزان جذب بالاتر کلسیم به علت شکستن پیوند های مولکولی و کاهش سایز ذرات معلق صورت پذیرفته است.

نتیجه گیری

کاهش سایز ذرات کود شیمیایی نیترات کلسیم به طور مستقیم در بهبود کیفیت محصول گوجه فرنگی موثر است. مشاهده شده است که آسیاکاری نیترات کلسیم بدون آنکه باعث تغییرات ساختاری در آن شود تنها بواسطه خردایش آن، سبب افزایش مواد جذب شده توسط گیاه می گردد و میزان جذب کلسیم را به طور قابل ملاحظه ای افزایش می دهد.

مرجع ها

- [۱] محمد رضا نادری، عبدالرزاق دانش شهرکی؛ «کاربرد فناوری نانو در بهینه سازی فرمولاسیون کودهای شیمیایی»؛ مجله فناوری نانو، سال ۱۰، شماره ۴، تیر ۱۳۹۰، صفحه ۲۱
- [2] Bryan G. Hopkins, Jeffrey C. Stark, Dale T. Westermann, Jason W. Ellsworth; "Nutrient Management Efficiency authors"; ASA-CSSA-SSSA (2005).
- [3] Johnson, R.S and J.H. LaRue; "Peaches, plums and nectrines-Growing and handling for fresh market"; Univ. of California Division of Agriculture and Natural Resources (1989) 69-81.
- [4] G.Peyvast, J.A.Olfati, P.Ramezani-Kharazi and S.Kamari-Shahmaleki; "Uptake of calcium nitrate and potassium phosphate from foliar fertilization by tomato"; iJournal of Horticulture and Forestry Vol. 1(1) pp. 007-013 (2009).



شکل ۴: نمودار متوسط کلسیم جذب شده در محصول گوجه فرنگی

همانطور که از نمودار شکل ۴ مشخص است میزان کلسیم جذب شده در گوجه فرنگی در حالت محلول پاشی با کود آسیا شده نسبت به محلول پاشی با کود آسیا نشده افزایش قابل توجهی را نشان می دهد.

Abstract

Considering the importance of nanotechnology in various industries, this thesis was conducted in two main parts: one of them in the field of agricultural applications and the other one is in tributary of nanocomposites.

For the first part that has conducted in collaboration with the department of Agriculture of University of Shahrood, calcium nitrate fertilizer was milled mechanically. Then the effect of calcium nitrate fertilizer preparation was studied on the amount of calcium absorption in tomatoes and peaches, as two sample plants. The results were very promising and the amount of calcium absorption and the shelf life were increased significantly.

The purpose of the second part was synthesis of Al-Al₂O₃ and Al-SiC nanocomposites with high mechanical strength which were also as light as aluminum. To do this, Al₂O₃ and SiC industrial powders were milled at different times by making a use of a high-energy planetary ball mill to achieve different distribution in the size of nanoparticles. Then, the milled samples were added to the Aluminum matrix, with the same volume percent of Aluminum and were milled mechanically during equal times. Finally, the Vickers hardness test has investigated the effect of reinforcing phase milling time on the hardness of Aluminum-based nanocomposites. These researches have indicated that the milling of reinforcing phase, has a considerable effect on the hardness of Aluminum-based nanocomposites especially in its early hours.

Key word: Nanoparticles, Size, Industry, Mechanical milling, Calcium nitrate, Nanocomposites, Aluminum, Alumina, Silicon carbide.



دانشگاه شاهرود

University of Shahrood

Faculty of Physics

Investigation of Size Effect in Industrial Application of Nanoparticles

Sadegh Soltani

Supervisor:

Dr. Hamid Haratizadeh

September 2015