

## ارزیابی روابط جریان یابی دوغاب‌های آبی نانوذرات زیرکینا

فریبا ظرافتی شجاع<sup>۱</sup>، هودسا مجیدیان<sup>۲\*</sup>، لیلا نیکزاد<sup>۳</sup>

۱ کارشناسی ارشد پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، گروه کامپوزیت و نانوپودر، تهران، ایران

۲ استادیار، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، گروه کامپوزیت و نانوپودر، تهران، ایران

۳ استادیار، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، گروه کامپوزیت و نانوپودر، تهران، ایران



تاریخ دریافت:  
۹۷/۰۸/۱۵

تاریخ پذیرش:  
۹۷/۱۰/۱۵

چکیده

در این پژوهش تلاش شد تا دوغاب‌های آبی نانوذرات زیرکینا در pHهای مختلف تهیه و رفتار جریان‌یابی آنها بررسی شود. مقدار ماده جامد، ۴۰٪ وزنی انتخاب شد و دوغاب‌ها بدون افزودنی تهیه شد. در این پژوهش مقدار pH از ۳ تا ۸ تغییر داده شده و رفتار جریان‌یابی (تنش برشی بر حسب سرعت برشی و گرانیروی بر حسب سرعت برشی) بررسی شد؛ همچنین گرانیروی تئوری با استفاده از روابط موجود، محاسبه و با گرانیروی تجربی مقایسه شد. بر اساس روابط تئوری، مقادیر گرانیروی بالایی برای دوغاب‌های زیرکینا پیش‌بینی شد؛ در حالی که در واقعیت دوغاب‌ها گرانیروی کمتر و رفتار ایده‌آل‌تری را از خود نشان دادند. همچنین نتایج نشان داد با افزودن پراکنده‌ساز دولاپیکس CE64، رفتار دوغاب زیرکینا، نیوتنی‌تر شد. ضرایب جریان‌یابی محاسبه شده نیز ثابت کرد که در  $pH=4$  و با استفاده از دولاپیکس می‌توان به شرایط بهتری از جریان‌یابی و روانسازی رسید و پایداری دوغاب را افزایش داد.

دوغاب زیرکینا، جریان‌یابی، ثابت هاگینز، افزودنی، ضریب سیالیت

واژگان کلیدی

## ۱) مقدمه

## ۱(۱) دوغاب زیرکینیا

زیرکینیا پایدار شده با ایتریا یکی از گسترده ترین مواد الکترولیتی است که به دلیل خواص عالی مانند هدایت حرارتی پایین، مقاومت به شوک حرارتی خوب، هدایت یونی بالا، ضریب انبساط حرارتی بالا، کاربردهای حرارتی، مکانیکی و الکتریکی خوبی دارد و در پیل های سوختی، پوشش های سد حرارتی، سنسورها، و دیگر کاربردهای دما بالا استفاده می شود. پوشش زیرکینیا پایدار شده با ایتریا مقاومت به اکسید شدن، خوردگی و شوک حرارتی بالایی را بر روی زیر لایه فراهم می کند. به منظور به دست آوردن پوششی با کیفیت بالا لازم است تا گرانول هایی با ویژگی هایی مانند چگالی ظاهری خوب، سیالیت مناسب، توزیع اندازه گرانول ها، شکل مناسب (توخالی و توپر) و سایر پارامترهایی نظیر این موارد تولید شود. به این منظور در ابتدا پودر زیرکینیا پایدار شده با ایتریا به صورت دوغاب مناسب برای تزریق در اسپری درایر آماده می شود و پارامترهای موثر بر روی این پایداری مورد ارزیابی قرار می گیرد [۱-۴]. بنابراین تهیه دوغابی مناسب از نظر پایداری و ماندگاری، یکی از چالش های رسیدن به پوشش یکنواخت و با کیفیت است.

کاربرد دوغاب های زیرکینیا در صنایع مختلفی گسترده شده است که از آن جمله می توان به کامپوزیت ها، صنایع دیرگداز، پوشش ها و غیره اشاره کرد. در خصوص دیسپرس یا پراکنده کردن ذرات زیرکینیا در آب مطالعاتی دیده می شود. به منظور تهیه دوغاب مناسب و پایدار باید شرایطی را فراهم کرد تا ذرات به صورت کاملاً یکنواخت در سراسر فاز مایع پراکنده و معلق بمانند و رسوب نکنند [۵]. از این رو افزودنی های مختلفی مانند تایرون، داروان و یا پلی اکریلات ها برای تهیه دوغاب های آبی زیرکینیا بررسی شده است. رسیدن به شرایط دیسپژن کامل (پراکندگی یا تعلیق) بدون استفاده از افزودنی ها امکان پذیر است ولی با مشکلاتی مانند رسوب نسبی ذرات درشت و زمان ماندگاری کم دوغاب همراه می باشد [۶]. در این پژوهش تلاش شد تا دوغابی پایدار از نانوذرات زیرکینیا پایدار شده با تغییر شرایط pH تهیه شود.

## ۲(۱) پارامترهای جریان یابی [۷-۱۱]

ویژگی جریان یابی یک دوغاب به ساختار فیزیکی آن بستگی دارد. این ساختار با عواملی از قبیل اندازه ذرات، توزیع و شکل آن ها، کسر حجمی جامد و نیروهای بین ذره ای کنترل می شود. با ارزیابی رفتار جریان یابی، می توان پایداری یک دوغاب را بررسی کرد. پارامترهای رئولوژی دوغاب ها را می توان با مدل معادله هرشل - بالکلای اندازه گیری کرد [۷]:

$$\tau = \tau_0 + k (\dot{\gamma})^n \quad (1)$$

در این مدل،  $\tau$  تنش برشی،  $\tau_0$  تنش تسلیم،  $k$  ضریب ثابت یا سازگاری،  $\dot{\gamma}$  سرعت برشی و  $n$  ضریب رفتار سیالیت است.  $n$  رفتار

جریان یابی را توصیف می کند و معیاری از رفتار رقیق شدن برشی است. هرچه  $n$  بیشتر باشد و  $\tau_0$  و  $k$  کمتر باشد، رفتار جریان یابی دوغاب بهتر خواهد بود.

گرانروی نسبت تنش برشی اعمالی به سرعت جابجایی مایع است و اگر این پاسخ در تمام سرعت های برشی اعمال شده، رابطه ای خطی باشد، مایع نیوتنی تلقی می شود ولی نوسانات و تلاطم های موجود در ساختار مایع، موجب ایجاد نوساناتی در رفتار رئولوژی آن می شود. در مورد سوسپانسیون های کلوییدی با ذرات صلب، گرانروی سوسپانسیون تابعی از سرعت برشی، زمان، گرانروی و چگالی مایع، شعاع، غلظت و چگالی ذرات و انرژی حرارتی خواهد بود. اگر ذرات باردار باشند، پارامترهای بیشتری مانند بار ذرات، ثابت دی الکتریک مایع و استحکام یونی نیز دخیل می شود. در سوسپانسیون های کلوییدی با مایع و ذرات یکسان در دما، فشار و سرعت برشی ثابت، متغیرها به دو دسته ی مقدار ماده جامد و برهمکنش میان ذرات تقسیم می شوند.

مدل های مختلفی برای بیان رابطه میان گرانروی با این پارامترها بیان شده است. به عنوان مثال، ساده ترین رابطه، رابطه انیشتن  $(\eta_r = 1 + 2.5\phi)$  است که تنها در خصوص مقدار کسر جامد کمتر از ۳ صادق است؛ رابطه ی بچلور  $(\eta_r = 1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2)$  از رابطه انیشتن جامع تر می باشد ولی برای دوغاب های با مقدار حجمی جامد کمتر از ۱۰٪ صادق است. روابط پیچیده تر دیگری نیز هستند که تأثیر آگومره ها، بار ذرات، انرژی برهمکنش میان ذرات و ... را در نظر می گیرد؛ اما به صورت تئوری و تخمینی بوده و کمتر در خصوص نانوذرات صادق می باشند. در این پژوهش از رابطه جامع تر کریگر - دافرتی برای تخمین گرانروی تئوری استفاده شد (رابطه ۲) [۸].

$$\eta_r = (1 - \phi / \phi_{max})^{-2.5} \quad (2)$$

رابطه دیگری برای بیان گرانروی دوغاب ها وجود دارد که با معرفی ثابت هاگینز ( $K'_H$ ) همراه است. ثابت هاگینز داده ای در مورد پتانسیل برهمکنش میان ذرات است. هرچه ثابت هاگینز بیشتر باشد، برهمکنش میان ذرات دوغاب کمتر است. در این رابطه،  $\phi$  کسر حجمی ماده جامد است. با داشتن گرانروی دوغاب، می توان  $K'_H$  را محاسبه کرد [۷، ۹].

$$\eta_r = 1 + \eta\phi + \eta^2 K'_H \phi^2 \quad (3)$$

هدف از انجام این پژوهش بررسی رفتار رئولوژی دوغاب های آبی زیرکینیا و محاسبه روابط تئوری جریان یابی است. دوغاب های زیرکینیا بدون افزودنی و تنها با تغییر pH تهیه شدند تا تنها تأثیر شرایط اسیدی - بازی و بار سطحی ذرات بررسی شود. ارزیابی این پارامترها کمک می کند تا علت پایداری و برهنش های تئوری میان ذرات زیرکینیا در دوغاب بهتر درک شود.

## ۲) فعالیت های تجربی

## ۱(۲) مواد اولیه

در این پژوهش از نانوزیرکینیا ژاپنی تثبیت شده با ۳٪ مولی ایتریا (شرکت تجاری توسو) با خلوص بیش از ۹۹٪ برای تهیه دوغاب

البته پایداری بسیار کمی داشت و ذرات سریعاً ته نشین می‌شدند. اندازه‌گیری pH با pH متر (Titrimo DMS 716, Metrohm, Switzerland) انجام شد.

### ۳(۲) رفتار جریان یابی

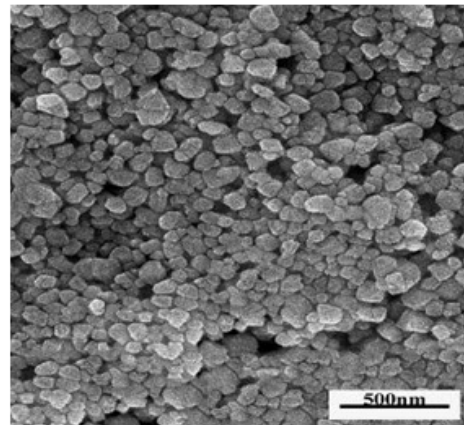
برای تعیین رفتار جریان یابی دوغاب‌ها، نمودار تنش برشی-سرعت برشی و گرانیوی دوغاب‌ها با استفاده از دستگاه رئومتر Physica MCR301 شرکت آنتون پار در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری رفتار جریان یابی، ابتدا سرعت برشی  $500 \text{ s}^{-1}$  به مدت ۳ دقیقه به دوغاب‌ها اعمال شد تا هرگونه برهمکنش میان ذرات بی تأثیر شود و ساختارهای داخلی احتمالی شکسته شود. سپس سرعت برشی از  $0.1 \text{ s}^{-1}$  تا  $1000 \text{ s}^{-1}$  افزایش داده شد. در تمامی نمونه‌ها تلاش شد تا بلافاصله پس از تهیه دوغاب، آزمایش رئومتری انجام شود، زیرا برخی از نمونه‌ها پایداری نداشته و ممکن بود پس از گذشت چندین ساعت رسوبی تشکیل شود که خطای زیادی به بار می‌آورد.

در نهایت برای تخمین مقدار بیشینه ماده جامد ( $\rho_{\max}$ )، دوغاب‌هایی با مقادیر بیشتر ماده جامد (زیرکنیا) تهیه شد. با افزایش ماده جامد، گرانیوی دوغاب نیز افزایش یافت به طوری که دوغاب تهیه شده با بیش از ۵۵٪ زیرکنیا گرانیوی بسیار بالا و حالت خمیری داشت که اندازه‌گیری گرانیوی آن مشکل بود. به این ترتیب مقدار بیشینه ماده جامد ( $\rho_{\max}$ ) در محاسبات تئوری برابر با ۰/۵۵ در نظر گرفته شد.

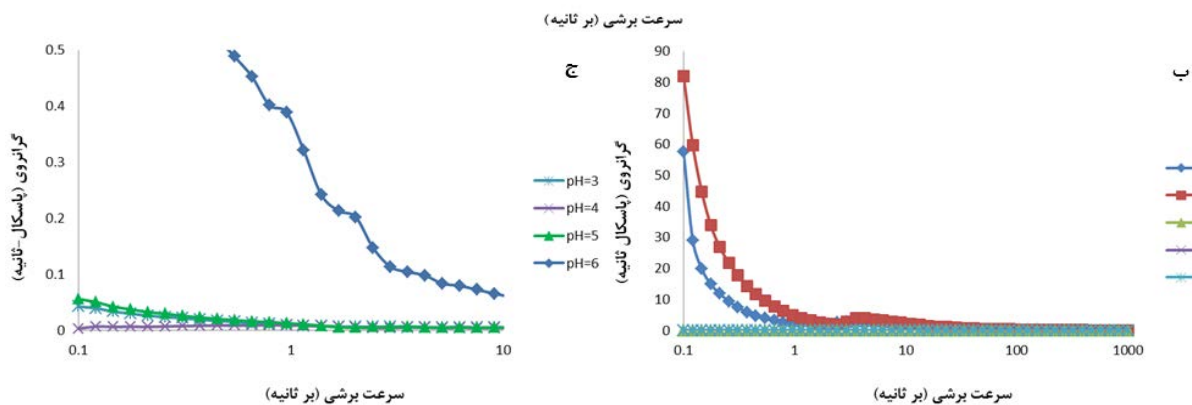
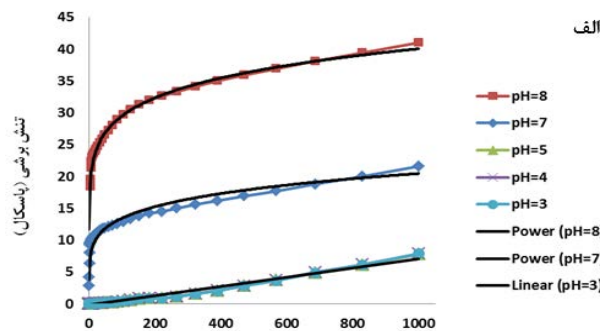
استفاده شد. شکل ۱ تصویر ریزساختار پودر اولیه را نشان می‌دهد که ذرات یکنواخت بوده و متوسط اندازه آن‌ها در حدود ۷۰ نانومتر برآورد می‌شود.

### ۲(۲) تهیه دوغاب

برای تهیه دوغاب زیرکنیا، ابتدا پودر زیرکنیا به تدریج به آب افزوده و به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی مخلوط شد. سپس دوغاب حاصل، ۱۵ دقیقه اولتراسونیک شد تا آگلومره‌های احتمالی آن شکسته شود. زمان ۱۵ دقیقه با توجه به شرایط ظاهری دوغاب و اندازه‌گیری گرانیوی ریزشی برآورد شد. درصد ماده جامد، ۴۰ درصد وزنی انتخاب شد. pH دوغاب‌ها با افزودن NaOH و HCl، تنظیم شد. pH دوغاب اولیه بدون تنظیم pH، حدود ۶ مشاهده شد که



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوپودر زیرکنیا



شکل ۲: (الف) تنش برشی و (ب و ج) گرانیوی دوغاب‌های تهیه شده با ۴۰٪ وزنی زیرکنیا



### ۳) نتایج و بحث

#### ۱۳) مقایسه گرانروی تجربی و تئوری

نمودار گرانروی و تنش برشی بر حسب سرعت برشی دوغاب های زیرکینایی تهیه شده در pH های مختلف در شکل ۲ الف تا ج نشان داده شده است. رئولوژی دوغاب ها با ۴۰٪ وزنی ماده جامد زیرکینیا نشان داد که دوغاب های تهیه شده در pH برابر با ۸ و همچنین ۷ بیشترین گرانروی و تنش برشی را دارند و تنش برشی و گرانروی دوغاب های تهیه شده در pH اسیدی از pH بازی کمتر است. داده های دوغاب های اسیدی بسیار نزدیک به هم بوده و نمودار آنها بر روی هم قرار دارند که تشخیص آنها کمی مشکل می باشد. برای سهولت در تشخیص نمودارها، بزرگنمایی بیشتر نمودار گرانروی نیز در شکل ۲ ج آورده شده است. دیده می شود که کمترین تنش برشی و گرانروی مربوط به دوغاب تهیه شده در pH=۴ بود. رفتار دوغاب های بازی، رقیق شدن برشی و دوغاب های اسیدی تا حدود زیادی نیوتنی بود.

همچنین بررسی وابستگی رفتار دوغاب ها به زمان (تیکسوتروپی) از سرعت برشی ۱۰۰۰ تا ۱ بر ثانیه بررسی شد و از آنجا که منحنی رفت با منحنی برگشت تفاوت چندانی نداشت و هیستریزیسی در نمودارها دیده نشد، نتایج آن نشان داده نشد.

در رفتار جریان یابی دوغاب ها، کمترین گرانروی و تنش برشی نشان دهنده شرایط بهتر است. گرانروی اندازه گیری شده دوغاب های زیرکینیا در این پژوهش در سرعت برشی ۱/s، با مقدار تئوری آن که بر اساس رابطه ۲ محاسبه شده، مقایسه شد (جدول ۱). در رابطه ی ۲، مقدار  $\phi$  برابر با ۰/۴ و مقدار  $\phi_{max}$  برابر با ۰/۵۵ قرار داده شد. گرانروی دوغاب های تهیه شده در شرایط بازی از مقدار تئوری آن (۰/۶۴ Pa.s) بیشتر بود و گرانروی دوغاب های تهیه شده در شرایط اسیدی از مقدار تئوری آن کمتر بود؛ زیرا رابطه تئوری عوامل گوناگونی را که بر روی گرانروی دوغاب ها تأثیر می گذارد، در نظر نگرفته است. همچنین در رابطه تئوری وابستگی گرانروی به سرعت برشی مطرح نیست. در واقعیت نمی توان گرانروی را تنها بر حسب کسر حجمی ماده جامد

جدول ۱: گرانروی تجربی و تئوری دوغاب های زیرکینیا

pH	گرانروی (پاسکال-ثانیه)
۲	۰/۰۰۹
۴	۰/۰۰۹
۵	۰/۰۱
۶	۰/۴۰
۷	۲/۲۲
۸	۴/۹۶
مقدار تئوری	۰/۶۴

بیان نمود. نکته قابل توجه این است که رابطه ۲ پارامترهای pH و سرعت برشی را در نظر نمی گیرد با این حال مقدار گرانروی تئوری، به گرانروی دوغاب زیرکینیا در pH اولیه دوغاب (در حدود ۶) در سرعت های برشی حدود ۱ بر ثانیه نزدیک است.

#### ۲۳) ثابت هاگینز

ثابت هاگینز دوغاب های زیرکینیا با استفاده از گرانروی تئوری و تجربی و بر اساس رابطه ۳ محاسبه و در جدول ۲ آورده شده است. در رابطه ۳، مقدار  $\phi$  برابر با ۰/۴ و گرانروی تجربی در سرعت برشی ۱ بر ثانیه، از روی شکل ۲ قرار داده شد. گرانروی تئوری نیز بر اساس جدول ۱، ۰/۶۴ قرار داده شد. عدد هاگینز دوغاب اولیه ۳۰ بوده که با توجه به شرایط ظاهری ناپایدار دوغاب، مقدار کافی و مناسبی نیست. دوغاب های تهیه شده در pH اسیدی  $K_H$  بسیار بیشتری دارند که نشان می دهد برهمکنش میان ذرات آنها کم است. عدد هاگینز این دوغاب ها از مقدار تئوری آنها بسیار بیشتر است که نشان می دهد در واقعیت، برهمکنش میان ذرات دوغاب ها بسیار کمتر از پیش بینی تئوری بوده است. در واقع بر اساس مقدار گرانروی تئوری پیش بینی می شود که برهمکنش های میان ذرات در این دوغاب ها باید در حد متوسطی باشد؛ ولی واقعیت چنین موردی را نشان نمی دهد. نکته قابل توجه، کاهش عدد هاگینز دوغاب ها در pH بازی و برهمکنش های شدید میان ذرات است.

#### ۳۳) پارامترهای $\tau_0$ و $n$

جدول ۳ ضریب های اندازه گیری شده  $K$ ،  $n$  و  $\tau_0$  بر اساس رابطه ۱ را در مورد دوغاب های زیرکینایی تهیه شده نشان می دهد. این ضرایب با تطبیق دادن منحنی توانی و تخمین معادله خط تطبیق داده شده در شکل ۲ به دست آمده است. افزایش pH موجب افزایش تنش تسلیم و افزایش ضریب  $K$  و کاهش ضریب  $n$  می شود. جدول ۳ نشان می دهد در pH بازی، برهمکنش میان ذرات افزایش یافته که موجب دور شدن رفتار جریان یابی از رفتار ایده آل نیوتنی می شود.

سطوح اکسیدی وقتی در محیط آبی قرار می گیرند، با لایه ای از آب پوشانده شده و هیدراته می شوند که گروه هیدروکسیل (MOH) بر روی سطح بوجود می آید. در محیط اسیدی بار سطح ذرات زیرکینیا به دلیل جذب یون های  $H^+$ ، مثبت می شود و در محیط بازی، یون  $OH^-$  جذب سطح ذرات شده و بار منفی بر روی سطح ذرات ایجاد می شود. بنابراین خواص شیمیایی سطح ذرات توسط جذب یون های  $OH^-$  و  $H^+$  بر روی سطح تعیین می شود. پایداری ذرات در داخل دوغاب وابسته به تعداد یون های جذب شده بر روی سطح ذرات می باشد و

جدول ۲: عدد هاگینز محاسبه شده با گرانروی تجربی و تئوری دوغاب های زیرکینیا

pH	۴ و ۲	۵	۶	۷	۸	گرانروی تئوری
گرانروی	۰/۰۰۹	۰/۰۱	۰/۴	۲/۲۲	۴/۹۶	۰/۶۴
عدد هاگینز	>۷۵۰۰۰	>۶۰۰۰۰	۳۰	۰/۴۲	۰/۵۰	۹/۴

تغییر چشمگیری نداشته است، ولی نوسانات رفتاری دوغاب کاهش یافت و پایداری و ماندگاری دوغاب افزایش یافت که از نظر نگهداری و کارکرد راحت تر بود.

جدول ۵ مقدار پتانسیل زتای اندازه گیری شده دوغاب های زیرکینیا را نشان می دهد. برهمکنش های الکترواستاتیک در هر سیستمی که یون داشته باشد، وجود دارد. بار سطحی ذاتی ذرات در آب موجب ایجاد برهمکنش های دافعه میان ذرات می شود. یونیزه شدن یا تجزیه گروه های سطحی، جذب یا چسبیدن یون ها به سطح ذرات یا سازوکار تعویض یونی اساس حضور یون ها در سوسپانسیون است. گرچه مقدار بالای پتانسیل زتای دوغاب (بیشتر از ۳۰) می تواند نشانه ی پایداری آن باشد، ولی باید مقدار گرانیروی و ماندگاری دوغاب ها را نیز بررسی نمود. هر کدام از این آزمون ها، به تنهایی نمی توانند پایداری دوغاب را نشان دهند بلکه به منظور ارائه نتیجه نهایی، باید مجموعه ای از آزمون های بررسی رفتار پایداری دوغاب را بررسی کرد و با توجه به کاربرد دوغاب، در خصوص شرایط پایداری تصمیم نهایی گرفت.

با افزودن HCl به دوغاب یون های  $H^+$  جذب سطح ذرات و موجب تقویت لایه مضاعف و افزایش پتانسیل زتای ذرات می شوند و با توجه به لایه بوجود آمده اطراف ذرات دافعه الکتروستاتیکی مانع

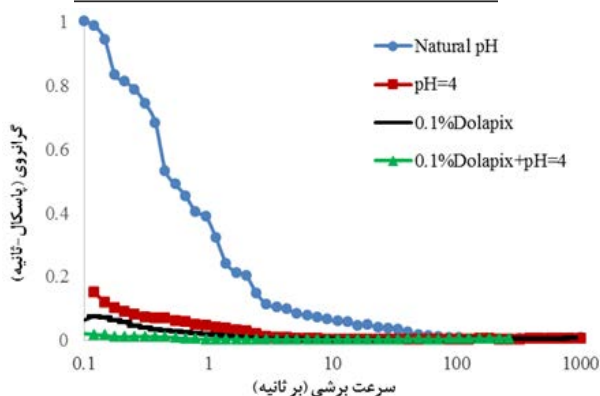
پایداری دوغاب از طریق سازوکار الکترواستاتیکی خواهد بود. اگر بار سطح ذرات کافی نباشد باید از پراکنده ساز جهت پایداری سازی دوغاب استفاده کرد [۱۲]. در این پژوهش دیده می شود که ظاهراً با استفاده از تغییر pH نیز می توان به پراکندگی مناسب و معقولی از نانوذرات زیرکینیا رسید؛ به این دلیل که تغییر pH موجب تغییر بار سطحی ذرات شده و با فراهم کردن یون های  $H^+$  در محیط، دافعه ای میان ذرات ایجاد شده که مانع از چسبیدن و آگلومره شدن آنها می شود؛ به عبارتی ایجاد بار بر سطح ذرات موجب می شود تا ذرات یکدیگر را برانند و به هم نزدیک نشوند؛ با این حال احتمال داده شد که استفاده از افزودنی و یا پراکنده ساز پایداری و ماندگاری دوغاب را می تواند افزایش دهد. شکل ۳ منحنی گرانیروی و تنش برشی دوغاب زیرکینیا را با ۰/۱٪ افزودنی دولاپیکس بدون تغییر pH نشان می دهد. برای مقایسه دوغاب زیرکینیا در pH=۴ نیز آورده شده است. همچنین رفتار دوغاب با ۰/۱٪ افزودنی دولاپیکس در pH=۴ نیز بررسی شده است. دوغاب اولیه رفتاری بسیار نامنظم و غیر تعادلی داشت که ذرات زیرکینیا از همان ابتدا رسوب می کرد و برای پراکنده نگه داشتن آنها باید به صورت مداوم همزده می شد. نوسان رفتار جریان یابی این دوغاب در شکل دیده می شود. جدول ۴ نیز تأثیر ۰/۱٪ افزودنی دولاپیکس را بر ویژگی های جریان یابی دوغاب زیرکینیا نشان می دهد. با ۰/۱٪ افزودنی یا تنظیم pH در مقدار ۴، مقدار  $\tau_0$  کمتر می شود. افزودن دیسپرزنت و تغییر pH موجب کاهش تنش تسلیم و خطی شدن نمودار می شود؛ یعنی گرانیروی کمتر شده و رفتار سیالیت بهبود می یابد. با استفاده از ترکیب دو عامل افزودنی و تغییر pH گرچه ضرایب جریان یابی دوغاب

جدول ۴: تأثیر افزودنی بر ویژگی های جریان یابی دوغاب های زیرکینیا

شرایط تهیه	$\tau_0$ (Pa)	نوع معادله	شیب خط
pH اولیه	۸۰	-	-
pH=۴	۰	خطی	۰/۰۰۶
۰/۱٪ دولاپیکس	۰	خطی	۰/۰۰۶
۰/۱٪ دولاپیکس و pH=۴	۰	خطی	۰/۰۰۶

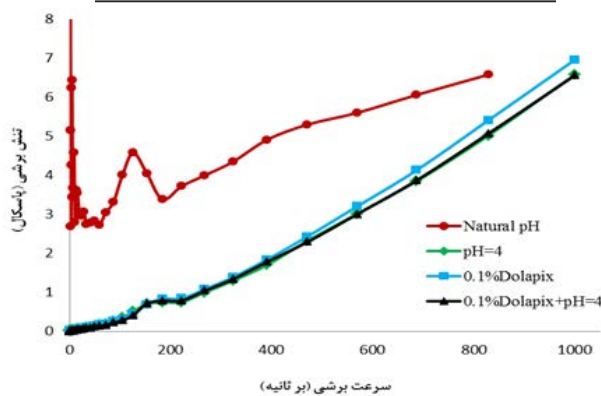
جدول ۵: پتانسیل زتای دوغاب های زیرکینیا (mV)

-۱۲	دوغاب ناپایدار اولیه
+۳۵	pH=۴
-۱۹	۰/۱٪ دولاپیکس
-۲۵	۰/۱٪ دولاپیکس و pH=۴



جدول ۳: تأثیر pH بر ویژگی های جریان یابی دوغاب های زیرکینیا

pH	معادله	$\tau_0$ (Pa)	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n
۳	خطی	۰/۰۲	۰/۰۰۷	-
۴	خطی	۰/۰۱	۰/۰۰۲	-
۵	خطی	۰/۰۱	۰/۰۰۷	-
۶	غیر قابل تطبیق دادن	-	-	-
۷	توانی	۹/۳	۵/۸	۰/۱۸
۸	توانی	۱۹/۶	۱۵/۹	۰/۱۳



شکل ۳: منحنی گرانیروی و تنش برشی دوغاب زیرکینیا با تغییر pH و همراه با افزودنی

انحراف زیادی را نشان داد. محاسبه پارامترهای تئوری نشان داد با افزایش pH تغییر رفتار از حالت نیوتنی به حالت های غیر نیوتنی و رقیق شدن برشی دیده می شود. عدد هاگینز محاسبه شده برای دوغاب ها در pH اسیدی بسیار بالا و نشان دهنده برهمکنش میان ذرات کم دوغاب بود. دوغاب های آبی زیرکینیا با ۰/۱ درصد افزودنی دولاپیکس نیز تهیه شد که حضور دولاپیکس موجب بهبود رفتار جریان یابی دوغاب شد؛ بیشترین پایداری (کمترین گرانروی و تنش تسلیم) با استفاده از افزودنی دولاپیکس به همراه تنظیم pH در مقدار ۴ به دست آمد که محاسبه ضرایب تئوری نشان داد انحراف از رفتار نیوتنی کمتر می شود. عملکرد بهتر ترکیب این دو عامل به گروه های عاملی فعال سطحی و بهبود پتانسیل زتا نسبت داده شد.

از جذب ذرات به یکدیگر می شوند. بر اساس نتایج پتانسیل زتا، دوغاب با pH برابر با ۴ بیشترین پایداری را دارد. بر اساس شکل ۲، با کاهش pH از ۴ ناپایداری تاحدودی بیشتر شد زیرا یون های اضافی داخل سیستم باعث ناپایداری دوغاب می شود. در pH های بالاتر از ۴ درصد نیز ناپایداری افزایش یافت. طبق مراجع [۱۳]، [۱۴]، با افزایش تدریجی یون  $OH^-$  و بازی شدن محیط، بارهای مثبت موجود توسط بارهای منفی خنثی می شوند و بار سطح ذرات و پتانسیل زتا صفر می گردد که به آن نقطه ایزوالکتریک می گویند. با افزایش یون  $OH^-$  و دور شدن از نقطه ایزوالکتریک انتظار می رود که پتانسیل زتای ذرات افزایش یابد. ولی با توجه به افزایش گروه هیدروکسیل بار منفی سطح ذرات YSZ افزایش یافته و پیوند هیدروژنی از جذب بین اتم H و O از گروه هیدروکسیل جذب شده روی سطح، با اتم های H و O مولکول آب موجود در دوغاب تشکیل می شوند. پل زنی میان مولکول آب و YSZ باعث می شود آگلومره هایی درشت تری در دوغاب بوجود آید و مولکول های آب بین آگلومره های تشکیل شده محبوس شوند و در نتیجه گرانروی دوغاب افزایش می یابد [۱۵-۱۷]. سایر مقالات و پژوهش ها نیز به نتایج کم و بیش مشابه با این مطالعه دست یافتند. برای مثال در یک پژوهش انجام شده [۱۳]، در pH برابر ۳ (کمتر از  $pH_{IEP}$ )، ذرات در داخل دوغاب پراکنده شده و به صورت پایدار هستند. در پژوهش فعلی در pH بهینه (۴) رسوب بسیار ناچیزی نسبت به مقادیر بدست آمده توسط سایر محققین در pH های بهینه آن ها تشکیل شد. در پژوهشی دیگر [۱۸]، به منظور تهیه گرانول، پایداری دوغاب YSZ را مورد بررسی قرار دادند. پایدارترین و روان ترین دوغاب در pH برابر با ۴ بدست آمد. قابل ذکر است که در پژوهش کنونی pH بدست آمده با نتیجه مطالعه انجام شده هم خوانی دارد.

برخلاف تصور و ظاهر پایدار دوغاب و همچنین رفتار رئولوژی عالی، حضور دولاپیکس تغییر آن چنان زیادی در مقدار پتانسیل زتا ایجاد نکرد. علت آن می تواند به ماهیت افزودنی دولاپیکس و مکانیزم استریک آن مربوط باشد و همچنین این گونه می توان تفسیر کرد که دولاپیکس با ایجاد بار منفی، بارهای مثبت سطح نانوذرات زیرکینیا (حاصل از تغییر pH) را تاحدودی خنثی می کند که موجب می شود مقدار پتانسیل زتای کمتری برای دوغاب حاوی افزودنی با تنظیم pH مشاهده شود.

#### ۴) نتیجه گیری

رفتار جریان یابی دوغاب های نانو ذرات زیرکینیا در pH های مختلف بررسی شد. در pH اسیدی، رفتار دوغاب ها به حالت نیوتنی نزدیک بود در حالی که در pH بازی، رفتار جریان یابی دوغاب زیرکینیا

[16] M.J. Readey, R.R. Lee, J.W. Halloran, A.H. Heuer, Processing and sintering of ultrafine MgO-ZrO<sub>2</sub> and (MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-ZrO<sub>2</sub> powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 73(1990) 1499-1503.

[17] A. Hanifi, M. Zazulak, T.H. Etsell, P. Sarkar, Effects of calcination and milling on surface properties, rheological behaviour and microstructure of 8mol% yttria-stabilised zirconia (8 YSZ). *Powder Technol.* 231(2012) 35-43.

[18] V. Naglieri, D. Gutknecht, V. Garnier, P. Palmero, J. Chevalier, L. Montanaro, Optimized slurries for spray drying: Different approaches to obtain homogeneous and deformable alumina-zirconia granules. *Materials.* 6(2013) 5382-5397.

## ۵) مراجع

[1] R. H. French, S. J. Glass, F. S. Ohuchi, Y. -N. Xu, W. Y. Ching, Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO<sub>2</sub>. *Physic Review B.* 49(1994), 5133-5138.

[2] F. Davar, A. Hassankhani, M.R. Loghman-Estarki, Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method. *Ceram Int.* 39(2013) 2933-2941.

[3] B. Zhang, B. Wang, C. Zhao, Microstructural effect on the radiative properties of YSZ thermal barrier coatings (TBCs). *Inter. J. Heat. Mass. Transfer.* 73(2014) 59-66.

[4] M.R. Loghman-Estarki, M. Pourbafrany, R. Shoja Razavi, H. Edris, S.R. Bakhshi, M. Erfanmanesh, H. Jamali, S.N. Hosseini, M. Hajizadeh-Oghaz, Preparation of nanostructured YSZ granules by the spray drying method. *Ceram. Int.* 40(2014) 3721-3729.

[5] S. Mueller, E.W. Llewellyn, H.M. Mader, The rheology of suspensions of solid particles. *Proc. Royal. Soc. A.* 466(2010) 1201-1228.

[6] J. Lu, I. Do, H. Fukushima, I. Lee, L.T. Drzal, Stable aqueous suspension and self-assembly of graphite nanoplatelets coated with various polyelectrolytes. *J. Nanomater.* 2010(2010) 1-11.

[7] J.S. Reed, Principles of ceramics processing, John Wiley & Sons, Inc., NewYork. 1994, 27-50.

[8] S. Cinar, Rheological behavior of oxide nanopowder suspensions, PhD thesis, Iowa State University, Iowa, 2013.

[9] K. Holmberg, Handbook of applied surface and colloid chemistry, John Wiley and Sons, Inc., USA, 2001, 350-390.

[10] S. Panda, G.C. Mohanty, R.N. Smal, A.P. Mohapatra, M.K. Nayak, A. Acharya, G.S. Roy, Evaluation of Huggins' constant, kraemer's constant and viscosity concentration coefficient of polymer PVA (Mw=125000) in distilled water, 1N NaOH and 1N KOH, *Researcher*, 2(2010) 5-9.

[11] R. Pamies, J.G. Hernández Cifre, M.C. López Martínez, J. Torre, Determination of intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles. Comparison of single-point and dilution procedures. *Colloid Polym Sci.* 286(2008) 1223-1231.

[12] S. Moghadas, A. Maghsoudipour, M. Alizadeh, T. Ebadzadeh, Investigation on rheological behavior of 8mol% yttria stabilized zirconia (8YSZ) powder using Tiron. *Ceram.Int.* 37(2011) 2015-2019.

[13] S.P. Rao, S.S. Tripathy, A.M. Raichur, Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE64. *Colloid Surf. A* 302(2007) 553-558.

[14] H. Majidian, T. Ebadzadeh, E. Salahi, Stability evaluation of aqueous alumina-zircon-silicon carbide suspensions by application of DLVO theory. *Ceram. Int.* 37(2011) 2941-2945.

[15] T. Fengqiu, H. Xiaoxian, Z. Yufeng, G. Jingkun, Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions. *Ceram. Int.* 26(2000) 93-97.