

## فهرست

- ۱- مقدمه ..... ۲
- ۱-۱- کروم ..... ۲
- ۱-۱-۱- تاریخچه ی کروم ..... ۳
- ۱-۱-۲- تهیه و کاربرد کروم ..... ۴
- ۲-۱- مهم ترین اکسیدهای کروم ..... ۶
- ۱-۲-۱- کروم(VI) اکسید ..... ۶
- ۲-۲-۱- پتاسیم دی کرومات ..... ۷
- ۳-۲-۱- کروم(IV) اکسید ..... ۹
- ۳-۱- نمودار پوربه ..... ۱۱
- ۴-۱- میکرو الکترونیک ..... ۱۵
- ۵-۱- خواص مغناطیسی ..... ۱۷
- ۱-۵-۱- طبقه بندی مواد از لحاظ مغناطیسی ..... ۱۷
- ۱-۱-۵-۱- مواد دیامغناطیس ..... ۱۸
- ۲-۱-۵-۱- مواد پارامغناطیس ..... ۱۹

- ۱۹-۱-۵-۳- مواد فرو مغناطیس ..... ۱۹
- ۲۲-۱-۵-۴- مواد آنتی فرومغناطیس ..... ۲۲
- ۲۳-۱-۵-۵- مواد فری مغناطیس ..... ۲۳
- ۲۴-۱-۶- فناوری نانو یا فناوری ساخت مولکولی ..... ۲۴
- ۲۴-۱-۶-۱- اهمیت ذرات در ابعاد نانو ..... ۲۴
- ۲۵-۱-۶-۲- روش‌های ساخت در فناوری نانو ..... ۲۵
- ۲۶-۱-۷- مکانوشیمی ..... ۲۶
- ۲۸-۱-۷-۱- تئوری‌ها و مدل‌ها در مکانوشیمی ..... ۲۸
- ۲۸-۱-۷-۱- تئوری نقطه داغ ..... ۲۸
- ۲۹-۱-۷-۲- مدل پلاسمای خمیر گدازه یا مدل ماگما-پلاσμα ..... ۲۹
- ۲۹-۱-۷-۳- مدل کروی ..... ۲۹
- ۳۰-۱-۷-۴- تئوری جابجایی و فونون ..... ۳۰
- ۳۱-۱-۷-۵- تئوری مراکز فعال کم عمر ..... ۳۱
- ۳۱-۱-۷-۶- مدل ضربه ..... ۳۱
- ۳۲-۱-۷-۲- فعال سازی مکانیکی ..... ۳۲
- ۳۴-۱-۷-۳- سینتیک واکنش‌های مکانوشیمی ..... ۳۴
- ۳۵-۱-۷-۴- مزایای روش مکانوشیمی ..... ۳۵

۸-۱- نانوذرات مغناطیسی ..... ۳۵

۱-۸-۱- رابطه مغناطیس پذیری با اندازه ذرات ..... ۳۶

۲-۸-۱- تغییرات تأثیرپذیری مغناطیسی نسبت به دما ..... ۳۸

## ۲- بخش تجربی ..... ۳۹

۱-۲- مواد و تجهیزات ..... ۳۹

۱-۱-۲- مواد ..... ۳۹

۲-۱-۲- تجهیزات ..... ۴۰

۲-۲- کلیات ..... ۴۰

۳-۲- تهیه‌ی کروم(III) هیدروکسید ..... ۴۱

۴-۲- تهیه‌ی کروم(IV) اکسید ..... ۴۲

۲-۴-۲- استفاده از پتاسیم دی کرومات و کروم(III) هیدروکسید ( $S_1$ ) ..... ۴۲

۳-۴-۲- تهیه‌ی کروم(IV) اکسید به روش هیدروترمال ( $S_2$ ) ..... ۴۳

۴-۴-۲- استفاده از روش حرارتی ( $S_3$ ) ..... ۴۴

۵-۲- تهیه‌ی فلز کروم با استفاده از کروم(VI) اکسید و اسید اگزالیک دو آبه ( $S_4$ ) ..... ۴۶

## ۳- نتایج و بحث ..... ۴۸

۱-۳- کلیات ..... ۴۸

۲-۳- طیف‌های IR ..... ۵۱

- ۵۲ ..... ۱-۲-۳- بررسی طیف IR نمونه‌ی S<sub>۱</sub>
- ۵۳ ..... ۲-۲-۳- بررسی طیف IR نمونه‌ی S<sub>۲</sub>
- ۵۴ ..... ۳-۲-۳- بررسی طیف IR نمونه‌ی S<sub>۳</sub>
- ۵۵ ..... ۴-۲-۳- بررسی طیف IR نمونه‌ی S<sub>۴</sub>
- ۵۷ ..... ۳-۳- الگوهای پراش اشعه ایکس
- ۵۷ ..... ۱-۳-۳- بررسی الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی S<sub>۱</sub>
- ۵۹ ..... ۲-۳-۳- بررسی الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی S<sub>۲</sub>
- ۶۰ ..... ۳-۳-۳- بررسی الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی S<sub>۳</sub>
- ۶۱ ..... ۴-۳-۳- بررسی الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی S<sub>۴</sub>
- ۶۲ ..... ۴-۳- بررسی منحنی‌های پسماند مغناطیسی (VSM)
- ۶۳ ..... ۱-۴-۳- بررسی منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ی S<sub>۱</sub>
- ۶۴ ..... ۲-۴-۳- بررسی منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ی S<sub>۲</sub>
- ۶۶ ..... ۳-۴-۳- بررسی منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ی S<sub>۳</sub>
- ۶۷ ..... ۴-۴-۳- بررسی منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ی S<sub>۴</sub>
- ۶۸ ..... ۵-۳- تعیین اندازه ذرات با استفاده از تصاویر SEM
- ۶۹ ..... ۱-۵-۳- بررسی تصویر SEM نمونه‌ی S<sub>۱</sub>
- ۷۱ ..... ۲-۵-۳- بررسی تصویر SEM نمونه‌ی S<sub>۲</sub>

۷۳ ..... ۳-۵-۳- بررسی تصویر SEM نمونه‌ی S<sub>۳</sub>

۷۴ ..... ۳-۵-۴- بررسی تصویر SEM نمونه‌ی S<sub>۴</sub>

۷۶ ..... ۳-۶- نتیجه‌گیری

۷۹ ..... فهرست منابع و مآخذ

## فهرست شکل‌ها

۴	شکل ۱-۱- تصویری از سرب کرومات
۱۴	شکل ۲-۱- نمودار پوربه ترکیبات کروم
۱۸	شکل ۳-۱- جهت‌گیری اسپین‌ها
۲۲	شکل ۴-۱- یک نمونه از حلقه پسماند مغناطیسی مواد فرومغناطیس
۳۰	شکل ۵-۱- مراحل مختلف تنش سایشی ضربه ای
۳۲	شکل ۶-۱- ویژگی عمل سایشی مکانوشیمی
۳۳	شکل ۷-۱- منحنی آسایش برای جامدات فعال شده
۳۴	شکل ۸-۱- دوره‌های یک واکنش مکانوشیمی
۴۹	شکل ۱-۳- نمودار پوربه کروم (IV) اکسید
۵۲	شکل ۲-۳- طیف FT-IR نمونه ی S <sub>۱</sub>
۵۳	شکل ۳-۳- طیف FT-IR نمونه ی S <sub>۲</sub>
۵۴	شکل ۴-۳- طیف FT-IR نمونه ی S <sub>۳</sub>
۵۵	شکل ۵-۳- طیف FT-IR نمونه ی حاصل بعد از ۵ دقیقه سایش
۵۶	شکل ۶-۳- طیف FT-IR نمونه ی S <sub>۴</sub> که بعد از ۶ ساعت سایش حاصل شد
۵۸	شکل ۷-۳- الگوی XRD نمونه ی S <sub>۱</sub>
۵۸	شکل ۸-۳- الگوی XRD کروم (IV) اکسید خالص
۶۰	شکل ۹-۳- الگوی XRD نمونه ی S <sub>۲</sub>
۶۱	شکل ۱۰-۳- الگوی XRD نمونه ی S <sub>۳</sub>
۶۲	شکل ۱۱-۳- الگوی XRD نمونه ی S <sub>۴</sub>
۶۴	شکل ۱۲-۳- نمودار VSM نمونه ی S <sub>۱</sub>
۶۵	شکل ۱۳-۳- نمودار VSM نمونه ی S <sub>۲</sub>
۶۶	شکل ۱۴-۳- نمودار VSM نمونه ی S <sub>۳</sub>
۶۸	شکل ۱۵-۳- نمودار VSM نمونه ی S <sub>۴</sub>
۷۰	شکل ۱۶-۳- تصویر SEM نمونه ی S <sub>۱</sub>

۷۱	شکل ۳-۱۷ - پراکندگی ذرات نمونه ی $S_1$
۷۲	شکل ۳-۱۸ - تصویر SEM نمونه ی $S_2$
۷۲	شکل ۳-۱۹ - پراکندگی ذرات نمونه ی $S_2$
۷۳	شکل ۳-۲۰ - تصویر SEM نمونه ی $S_2$
۷۴	شکل ۳-۲۱ - پراکندگی ذرات نمونه ی $S_2$
۷۵	شکل ۳-۲۲ - تصویر SEM نمونه ی $S_4$
۷۵	شکل ۳-۲۳ - پراکندگی ذرات نمونه ی $S_4$

## فهرست جدول‌ها

۳۹	جدول ۱-۲- مواد استفاده شده در این پژوهش
۴۰	جدول ۲-۲- تجهیزات استفاده شده
۴۳	جدول ۳-۲- اطلاعات حاصل از طیف FT-IR، نمودار VSM و معادله‌ی شرر
۴۳	جدول ۴-۲- داده‌های پراش اشعه ایکس نمونه S <sub>۱</sub>
۴۴	جدول ۵-۲- اطلاعات حاصل از طیف FT-IR، نمودار VSM و معادله‌ی شرر
۴۴	جدول ۶-۲- داده‌های پراش اشعه ایکس نمونه S <sub>۲</sub>
۴۵	جدول ۷-۲- اطلاعات حاصل از طیف FT-IR، نمودار VSM و معادله‌ی شرر
۴۵	جدول ۸-۲- داده‌های پراش اشعه ایکس نمونه S <sub>۳</sub>
۴۶	جدول ۹-۲- اطلاعات حاصل از طیف FT-IR، نمودار VSM و معادله‌ی شرر
۴۷	جدول ۱۰-۲- داده‌های پراش اشعه ایکس نمونه S <sub>۴</sub>
۷۷	جدول ۱-۳- مقایسه‌ی نمونه‌های کروم (IV) اکسید تهیه شده
۷۸	جدول ۲-۳- اطلاعات مربوط به نمونه‌ی S <sub>۴</sub> (کروم فلزی)





## ۱- مقدمه

### ۱-۱- کروم

کروم یکی از عناصر جدول تناوبی است که با نماد Cr نمایش داده می‌شود و عدد اتمی آن ۲۴ می‌باشد. از خصوصیات قابل توجه فلز کروم می‌توان، سختی آن، براق بودن و رنگ خاکستری آن را نام برد، همچنین این فلز به سختی قابل جوش خوردن به فلزات دیگر است و در برابر اکسید شدن، مقاوم است. نام کروم از یک واژه‌ی یونانی به نام کروما<sup>۱</sup> گرفته شده است، که به معنای رنگ می‌باشد، و این نام‌گذاری به این علت می‌باشد که ترکیبات کروم، رنگ‌های متفاوتی ایجاد

---

1. Chroma

می‌کنند [۱]. کروم، بیست و یکمین عنصر فراوان در پوسته‌ی زمین بشمار می‌رود. این عنصر در طبیعت به صورت عنصر آزاد وجود ندارد و همیشه از سنگ معدن کرومیت<sup>۱</sup> تهیه می‌شود. [۲].

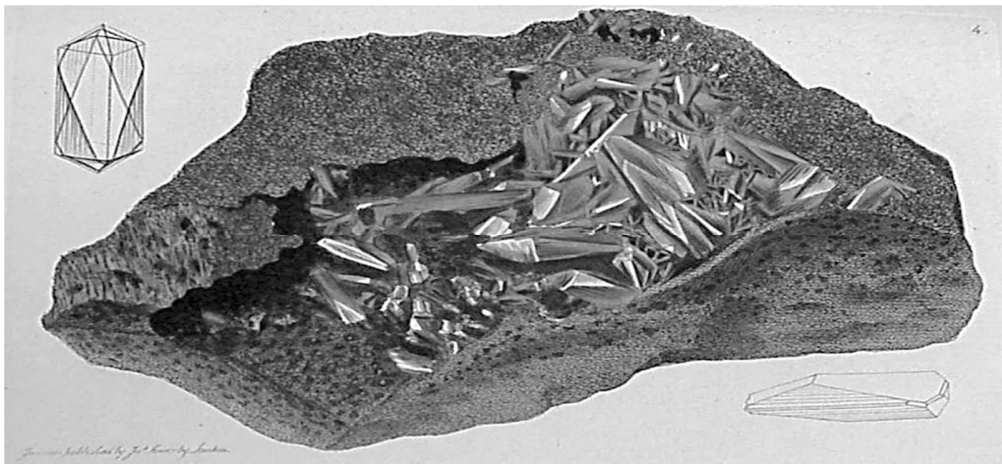
کروم به طور طبیعی از ۳ ایزوتوپ پایدار  $^{52}\text{Cr}$ ،  $^{53}\text{Cr}$  و  $^{54}\text{Cr}$  تشکیل شده است که فراوان‌ترین آن‌ها  $^{52}\text{Cr}$  می‌باشد، که فراوانی طبیعی آن ۸۴٪ است. ایزوتوپ‌های کروم از نظر وزن اتمی، در محدوده‌ی بین ۴۳amu ( $^{43}\text{Cr}$ ) تا ۶۷amu ( $^{67}\text{Cr}$ ) قرار دارند. ۱۹ رادیو ایزوتوپ برای این عنصر شناخته شده است، که پایدارترین آن‌ها  $^{50}\text{Cr}$  است که نیمه عمری بیشتر از ۲ سال دارد و هم‌چنین  $^{51}\text{Cr}$  که نیمه عمر آن ۲۸ روز می‌باشد، مابقی ایزوتوپ‌های رادیواکتیو آن از نیمه عمری کمتر از ۲۴ ساعت برخوردارند که نیمه عمر اکثر آن‌ها کمتر از ۱ دقیقه است [۳].

### ۱-۱-۱- تاریخچه‌ی کروم

جان گوتلوب لمن<sup>۲</sup> در سال ۱۷۶۱ در کوه‌های اورال ماده معدنی نارنجی-قرمز رنگی پیدا کرد که نام آن را سرب قرمز سیبریایی نهاد. گرچه او به اشتباه آن را ترکیب سرب با آهن و سلنیوم انگاشت، آن ماده معدنی در حقیقت سرب کرومات<sup>۳</sup> (شکل ۱-۱) بود.

پیتر سیمون پالاس<sup>۴</sup> در سال ۱۷۷۰ این ماده معدنی سربی قرمز رنگ (سرب قرمز سیبریایی) را در همان مکانی که لمن قبلاً دیده بود، مشاهده کرد که خصوصیات مفید زیادی داشت. از جمله این خصوصیات کاربرد آن به عنوان رنگدانه در تولید رنگ بود که استفاده از این ویژگی به سرعت توسعه یافت. رنگ زرد درخشانی که از کروکوئیت ساخته شد به یک رنگ بسیار رایج تبدیل شد.

- 
1. Chromite
  2. Johann Gottlob Lehmann
  3. Lead Chromate
  4. Peter Simon Pallas



شکل ۱-۱- تصویری از سرب کرومات

سال ۱۷۹۷ نیکولاس لوویس واکوئیلین<sup>۱</sup> نمونه‌هایی از سنگ معدن کروکوئیت را پیدا کرد. او با مخلوط کردن کروکوئیت و هیدروکلریک اسید موفق به تهیه کروم(VI) اکسید شد. سال ۱۷۹۸ واکوئیلین متوجه شد که با حرارت دادن این اکسید در کوره‌های ذغالی می‌توان کروم فلزی به دست آورد. او موفق به شناسایی مقدار کمی کروم در سنگ‌های قیمتی از جمله یاقوت و زمرد شد. در طول دهه اول قرن نوزدهم از کروم بیشتر به عنوان سازه‌ای در رنگ‌ها استفاده می‌شد، اما امروزه عمده کاربرد آن در آلیاژهای فلزی است و مابقی موارد استفاده آن در صنایع شیمیایی، مواد نسوز و صنایع پایه است [۲،۱].

### ۱-۱-۲- تهیه و کاربرد کروم

فلز کروم را در دو شکل تولید می‌کنند:

الف) به صورت کروم-آهن<sup>۲</sup>

---

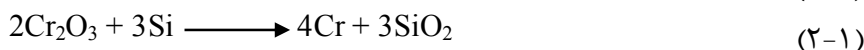
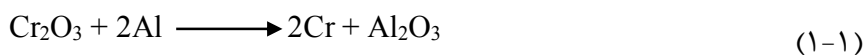
1. Nicolas-Louis Vauquelin  
2. Ferrochrome

کروم-آهن را از طریق احیای کرومیت و با استفاده از زغال سنگ، در کوره‌ها تولید می‌کنند. برای تولید گونه‌ای از کروم-آهن که کربن کم‌تری داشته باشد، به جای زغال سنگ، از آهن-سیلیسیوم<sup>۱</sup> استفاده می‌کنند. این آلیاژ را به عنوان یک ماده‌ی افزایشی بکار می‌برند تا کروم استیلی تهیه کنند، که در مقابل زنگ زدگی مقاوم هستند و سختی بیش‌تری دارند.

(ب) به صورت فلز کروم خالص

فلز کروم را از طریق احیای کروم(III) اکسید تولید می‌کنند. کروم(III) اکسید را با استفاده از کرومیت تهیه می‌کنند. ابتدا کرومیت را با استفاده از ذوب قلیایی و در مجاورت هوا اکسید می‌کنند تا به سدیم کرومات تبدیل شود. سپس با استفاده از کربن آن را احیا می‌کنند، تا به کروم(III) تبدیل شود.

کروم(III) اکسید را می‌توان با استفاده از فلز آلومینیوم (واکنش ۱-۱) و یا سیلیسیوم (واکنش ۲-۱) احیا کرد و آن را به فلز کروم تبدیل کرد [۳].



کروم به علت سختی و مقاومت در مقابل زنگ‌زدگی، گستره‌ی وسیعی از کاربردها را دارد. بیش‌ترین کاربرد فلز کروم در زمینه‌ی تولید آلیاژهای غیر آهنی می‌باشد. از فلز کروم به عنوان یک فلز خالص، کم‌تر استفاده می‌شود، زیرا قابلیت چکش‌خواری کمی دارد. هم‌چنین در کارخانه‌های فولاد، فلز کروم همراه با نیکل، به عنوان یک عامل زنگ زدگی به‌کار می‌رود. امروزه کروم به عنوان یک ماده‌ی بسیار مهم در فولاد محسوب می‌شود [۴].

برای اینکه از فلز کروم به عنوان یک عامل ضد زنگ استفاده شود باید یک لایه‌ی نازک از کروم بر روی سطح فلزات قرار می‌گیرد. این کار با استفاده از روش آبکاری انجام می‌شود. برای این

---

1. Ferrosilicon

کار، کروم(III) اکسید را در سولفوریک اسید غلیظ حل می‌کنند تا یک محلول الکترولیتی که شامل یون‌های کروم باشد را تهیه کنند. با استفاده از این محلول می‌توان سطح بسیاری از فلزات را با کروم پوشاند. فلزات آبکاری شده هم در مقابل زنگ زدگی مقاومند و هم می‌توانند به عنوان یک ماده‌ی زینتی به کار روند. هرچند برای اینکه یک لایه‌ی محافظ کیفیت کافی را دارا باشد باید ضخامت کافی را داشته باشد، ولی سطح نازکی از کروم می‌تواند قابلیت بالایی در مقابل زنگ زدگی داشته باشد [۵].

## ۱-۲- مهم‌ترین اکسیدهای کروم

اتم کروم می‌تواند حالت‌های اکسایش متفاوتی به خود بگیرد، مثل: (I)، (II)، (III)، (IV)، (V) و (VI) که از بین آن‌ها حالت‌های اکسایش (III) و (VI) متداول‌ترین آن‌ها هستند، در حالی که حالت‌های اکسایش (I)، (IV) و (V) بسیار کمیابند. از بین اکسیدهای مختلف کروم، حالت‌های اکسایش (VI) و (IV) به علت کاربردهایی که دارند از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۶].

### ۱-۲-۱- کروم(VI) اکسید

کروم(VI) اکسید یک ترکیب معدنی با فرمول  $\text{CrO}_3$  می‌باشد. این ترکیب در واقع ماده‌ی بدون آب کرومیک اسید می‌باشد که در بازار به این نام شناخته می‌شود. این ترکیب جامدی به رنگ قرمز تیره می‌باشد که به مقدار فراوان در آب حل شده و هیدرولیز می‌شود و بیش‌ترین مصرف آن به عنوان ماده‌ی اولیه در صنایع آب کاری می‌باشد.

کروم(VI) اکسید را از طریق واکنش سدیم کرومات و یا سدیم دی کرومات با اسید سولفوریک (۱-۳) می‌توان تهیه کرد [۷].



این جامد شامل زنجیره‌های چهار وجهی می‌باشد که به کروم متصلند و از رئوس به هم پیوند دارند. اتم‌های کروم در مرکز قرار دارند و دو اتم اکسیژن با دو مرکز نزدیک به هم به اشتراک گذاشته می‌شوند، دو اتم اکسیژن دیگر فقط به یک اتم کروم متصلند و به اشتراک گذاشته نشده‌اند. بنابراین نسبت استوکیومتری بدست آمده ۱ به ۳ می‌باشد.

کروم(VI) اکسید در دمای بالای ۱۹۷ درجه‌ی سانتی‌گراد تجزیه می‌شود و با از دست دادن اکسیژن در نهایت به  $Cr_2O_3$  تبدیل می‌شود. طبق واکنش (۴-۱):



این ماده در واکنش‌های آلی به عنوان یک اکسنده به کار می‌رود. در این واکنش‌ها با استفاده از کروم(VI) اکسید، الکل‌ها را به کتون‌ها و آلدهیدها تبدیل می‌کنند.



کروم(VI) اکسید بسیار سمی، خورنده و سرطان‌زا می‌باشد. این ماده نمونه‌ی مهمی از کروم با ظرفیت (VI) می‌باشد که یک ماده‌ی سمی برای محیط زیست محسوب می‌شود. با توجه به اینکه کروم (III) یک ماده‌ی مضر نمی‌باشد، از کاهنده‌هایی استفاده می‌شود که کروم (VI) را به کروم (III) تبدیل کنند [۸،۶].

## ۱-۲-۲-پتاسیم دی کرومات

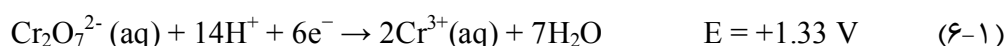
پتاسیم دی کرومات<sup>۱</sup> که در برخی کتب به عنوان اکسو آنیون‌ها دسته‌بندی می‌شود، بیشتر به عنوان یک عامل اکسید کننده در آزمایشگاه‌ها و صنایع مختلف به کار می‌رود. مشابه دیگر ترکیبات کروم که دارای ظرفیت (VI) می‌باشند، این ترکیب نیز یک عامل بالقوه کاملاً مضر برای سلامت انسان بشمار می‌رود. پتاسیم دی کرومات دارای شبکه‌ی یونی جامد و به رنگ

---

1. Potassium dichromate

قرمز- نارنجی روشن می‌باشد. این ترکیب هم‌چنین با نام‌های پتاسیم بی‌کرومات<sup>۱</sup> و نمک دی‌پتاسیم<sup>۲</sup> شناخته می‌شود [۹].

پتاسیم دی‌کرومات یک اکسید کننده محسوب می‌شود. نیم واکنش کاهش آن به این صورت واکنش (۶-۱) است:



در شیمی آلی، پتاسیم دی‌کرومات در مقایسه با پتاسیم پر منگنات، یک اکسید کننده‌ی ضعیف‌تر به حساب می‌آید. برای اکسید کردن الکل‌ها، اغلب از پتاسیم دی‌کرومات استفاده می‌شود که الکل‌های نوع اول را به آلدئیدها تبدیل می‌کند و اگر این عمل همراه با حرارت و تحت رفلاکس انجام شود، محصول حاصل کربوکسیلیک اسید خواهد بود. این در حالی است که اگر این اکسایش به وسیله‌ی پتاسیم پر منگنات صورت گیرد، محصول فقط کربوکسیلیک اسید می‌باشد. الکل‌های نوع دوم در اثر اکسایش به وسیله‌ی پتاسیم دی‌کرومات تبدیل به کتون می‌شوند، به عنوان مثال منتون<sup>۳</sup> در اثر اکسایش منتول<sup>۴</sup> به وسیله‌ی اسیدی کردن دی‌کرومات به دست می‌آید. الکل‌های نوع سوم به وسیله‌ی پتاسیم دی‌کرومات اکسید نمی‌شوند [۶، ۱۰].

پتاسیم دی‌کرومات کاربردهای گسترده‌ای دارد از قبیل:

۱. سنجش اتانول

۲. آزمایش سولفور دی‌اکسید

۳. آزمایش نقره

۴. صنعت عکاسی و چاپ

---

1. Potassium bichromate  
2. Dipotassium salt  
3. Menthone  
4. Menthol



۵. صنعت چرم‌سازی

۶. تمیز کردن ظروف آزمایشگاهی [۶].

### ۱-۲-۳- کروم (IV) اکسید

کروم (IV) اکسید جامدی به رنگ مشکی سبز و با فرمول  $\text{CrO}_2$  یکی از مهم‌ترین مشتقات کروم می‌باشد. این ماده بخاطر داشتن خاصیت مغناطیسی، به عنوان ماده‌ی اصلی در نوارهای مغناطیسی به کار می‌رود. البته با افزایش محبوبیت و استفاده از لوح‌های فشرده، تولید کروم (IV) اکسید مقداری کاهش یافته است، هرچند استفاده از این ماده هنوز هم در نوارهای اطلاعاتی شرکت‌های تجاری کاربرد فراوان دارد [۱۱].

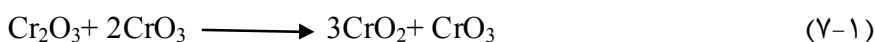
کروم (IV) اکسید بلوری برای اولین بار در سال ۱۹۵۶ توسط نورمن سنتز شد، که به وسیله‌ی تجزیه‌ی کروم (VI) اکسید در حضور آب در دمای  $800\text{K}$  و فشار  $200\text{MPa}$  بدست آمد. بلورهای مغناطیسی که بدست آمدند مانند رنگدانه‌های مغناطیسی بودند که قبلاً در نوارهای ضبط استفاده می‌شدند. تا اینکه در سال ۱۹۶۰ به صورت تجاری تولید شد و در تولید نوارهای مغناطیسی به کار رفت [۱۲].

بر خلاف اکسیدهای آهن اسفنجی شکلی که در نوارهای مغناطیسی عادی به کار می‌روند، اکسیدهای کروم که به صورت کامل شکل گرفته‌اند، می‌توانند به صورت هموار و چگال به صورت یک پوشش مغناطیسی پراکنده شوند و باعث ایجاد نوارهای صوتی با پارازیت بسیار اندک می‌شوند. کروم (IV) اکسید از سال ۱۹۸۵ در نوارهای اطلاعاتی به کار برده شد. به منظور توسعه‌ی رنگدانه‌های مغناطیسی برای ذخیره‌ی اطلاعات، کروم (IV) اکسید اولین ماده‌ای بود که قابلیت

ذخیره‌ی اطلاعاتی بیش‌تر از مگه‌میت<sup>۱</sup> را داشت. کم بودن مقاومت در تغییر شکل این اکسید در مقابل میدان مغناطیسی (مگنتوستریکشن<sup>۲</sup>) باعث می‌شود که بتوان این نوارها را بارها و بارها پخش پخش کرد [۱۳].

به دلیل پایین بودن دمای کوری<sup>۳</sup> ( $T_C = 392 \text{ K}$ )، کروم (IV) اکسید اجازه می‌دهد تا فرایند کپی برداری از اطلاعات صوتی و تصویری با سرعت خیلی بالایی انجام شود. در تحقیقات بعدی دانشمندان توانستند با استفاده از ناخالص کردن (دوپه کردن) و یا جذب بعضی از عناصر نادر مانند رودیوم در ساختار بلوری، و یا به وسیله‌ی بهتر کردن نسبت طول به عرض این ترکیبات توانستند مقدار مغناطیس این مواد را به طور قابل توجهی افزایش دهند [۱۴].

از میان چندین واکنش شیمیایی برای تولید کروم (IV) اکسید، تنها روشی که در فرایندهای صنعتی کاربرد دارد، استفاده از روش هیدروترمال است. در این روش مخلوطی از دو ترکیب کروم (VI) اکسید و کروم (III) اکسید را درون اوتوکلاو در دمای ۳۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار ۳۰۰ بار قرار می‌دهند. این فرایند شامل واکنش دو جزئی می‌باشد، که به صورت واکنش (۷-۱) می‌باشد. که باعث تشکیل ذرات ریز باریک می‌شود [۱۵].



همانند دی‌اکسیدهای برخی از فلزات مانند تیتانیوم (IV) اکسید و منگنز (IV) اکسید،

ساختار بلور کروم (IV) اکسید نیز به صورت روتیل<sup>۴</sup> می‌باشد.

---

1.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$   
 2. Magnetostriction  
 3. Curie  
 4. Rutile

در سال ۱۹۸۴ تقاضا برای رنگدانه‌های مغناطیسی در حدود ۵۰۰۰۰ تن بوده است، که تقریباً ۱۰٪ آن را کروم(IV) اکسید شامل می‌شد. معروف‌ترین تولیدکننده‌های کروم(IV) اکسید شرکت‌های دیو پونت<sup>۱</sup> ایالات متحده و بی ای اس اف<sup>۲</sup> آلمان می‌باشند [۱۶].

### ۱-۳- نمودار پوربه<sup>۳</sup>

برای رفتار فلزات در حالت محلول، یکی از مهم‌ترین یافته‌ها در مورد خوردگی، مربوط به کارهای آقای پوربایکس و نقش او در توسعه‌ی نمودارهای تعادل ترمودینامیکی (E و pH) و نمودارهای پوربه می‌باشد. در نمودارهای پوربه ممکن است گستره‌ی وسیعی از اطلاعات به صورت ساده و فشرده وجود داشته باشد. زمانی که نمودارهای پوربه ارائه شدند و بعد از اینکه فواید و محدودیت‌های یک چنین نمودارهایی مشخص شد، اطلاعات ارزشمندی در مورد پدیده‌ی خوردگی حاصل شد. انتخاب شرایط برای محافظت کاتدی و آندی به صورت ساده در نظر گرفته شد و بسیاری از پیچیدگی‌ها حذف شدند.

شرایطی که برای بررسی گونه‌های بازدارنده بررسی می‌شد کارایی بیشتری پیدا کرده است. این نمودارها و محاسبات بقدری دقیق هستند که آزمایش‌هایی که مربوط به خوردگی هستند، ممکن است با همان کارایی برابر طراحی بشوند.

فرایندهای خوردگی هم پدیده‌های شیمیایی و هم پدیده‌های الکتروشیمیایی را درگیر می‌کند. در سال ۱۹۲۳ ایوانس<sup>۴</sup> مشاهده کرد که اگر دو نمونه از آهن به وسیله‌ی یک گالوانومتر به هم متصل شده و در دو محلول پتاسیم کلرید فرو برده شوند، و سپس به وسیله‌ی یک غشای

---

1. Du Pont  
2. BASF  
3. Pourbaix  
4. Evans

نفوذپذیر از همدیگر جدا شوند، اگر جریانی از هوا به صورت حباب در یکی از این محلول‌ها وارد شود، جریان الکتریکی بین نمونه‌ی هوا داده شده، که نقش کاتد را دارد، و نمونه‌ای که هوا داده نشده است، که نقش آند را دارد و خورده می‌شود، برقرار می‌گردد. همچنین اگر نمونه‌ای از آهن و نمونه‌ای از یک فلز دیگر ( مس، روی و یا منگنز) به صورت بالا به همدیگر متصل باشند، عبور جریان الکتریکی هم‌چنان مشاهده می‌شود. تحت این شرایط، اگر آهن به مس متصل باشد نقش کاتد را دارد و خورده می‌شود، در حالی که اگر منگنز و روی به آهن متصل شوند، نقش آند را خواهند داشت و با خورده شدن از آهن محافظت خواهند کرد. بنابراین لازم است وقتی که در مورد واکنش‌های خوردگی بحث می‌شود نه تنها ترمودینامیک‌های شیمیایی، بلکه همچنین ترمودینامیک‌های الکتروشیمیایی نیز بررسی شوند.

روندی که برای رسم نمودارهای پوربه طی می‌شود، مستقیماً و بوسیله‌ی محاسبات کامپیوتری انجام می‌شود. از طرف دیگر وقتی از اطلاعات نمودارهای پوربه در محلول‌های واقعی استفاده می‌کنیم باید فرض‌های خاصی را در ذهن خود ایجاد کنیم. اولین آن فرض تعادل است. زمانی که نمودارهای پوربه، نمودارهای تعادلی هستند، هیچ اطلاعاتی در مورد سینتیک واکنش‌های فرضی نمی‌دهند. اطلاعات سینتیکی می‌تواند به صورت آزمایشگاهی به دست بیاید. فرض دیگر این است که محصولات واکنش‌ها شناخته شده‌اند و اطلاعات انرژی آزاد هر گونه‌ی جامد و یونی برای شرایط دمایی و فشار وارد، شناخته شده‌اند. فرض شده است که pH محلول، درون جسم به خوبی سطح فلزات که واکنش‌ها در حال انجام است، شناخته شده و ثابت می‌باشد. دما و فشار ثابت می‌باشند و معمولاً فرض می‌شود که به ترتیب ۲۹۸K و ۱atm هستند. اگر اطلاعات ترمودینامیکی در دسترس باشند و یا قابل تخمین باشند، نمودارهای پوربه ممکن است برای دماهای دیگر نیز محاسبه شوند. معمولاً زمانی که خواص ترمودینامیکی به صورت غیر محسوس وابسته به فشار