## ISSN 2008 - 7462



نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

(علمی - پژوهشی)

شماره پیاپی: ۱٤

١	بررسی میکروساختار و خواص سایشی پوشش کامپوزیتیAl/Al <sub>s</sub> Ti ایجاد شده
	به کمک الکترود توپودری
	افسانه انصاری -امیرحسین کوکبی - سید حمیدرضا مداح حسینی
٩	بررسی رفتار فشار شبه استاتیکی قوطیهای پرشده با کامپوزیت فومی Al-Si-SiC-xFe
	محمدجواد نيري – محمدجواد خواجه على – سيد محمد حسين ميرباقري
۲0	تاثير دماي سنتز بر خواص فوتو كاتاليستي نانوذرات تيتانيا تهيه شده به روش سولوترمال
	عماد خاکسار – مهدی شفیعی آفارانی – عبدالرضا صمیمی
٣٥	تحولات ریزساختاری در طی جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی فولاد
	زنگ نزن آستنیتی AISI 316 به فولاد کم کربن 37St
	اميرحسين خسرواني نژاد – مرتضي شمعانيان احمد رضائيان – مسعود عطاپور
٤٧	بررسي رفتار خوردگي ايميلنت Ti-6Al-4V يوشش داده شده با نانولايه
	تانتالوم براي كاربردهاي يزشكي
	محبوبه محمودي - پیمان محمودي هاشمي - آرمان زارع بيدکي
٥٩	بررسی خواص فشاری و ریزساختاری نانو کامپوزیتهای Al-SiO تولید شده
	با امواج مافوق صوت و ریخته گری گردایی
	اكرم صالحي - ابوالفضل باباخاني - سيد مجتبي زبرجد
٦٩	ساخت و مشخصه يابي نانو كامپوزيت هاي زمينه آلومينيومي با ذرات تقويت كننده
	در سیستم Al–Zr با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی
	مسعودمشرفي فر
۸۳	ارزيابي كريستالي و فازي هيدروكسي آياتيت سنتز شده به طريق
	سا – دل با نسبت های مختلف Ca/P
	مهدی کلانتر – مریم مجاهدیان – نرگس وحیدی مهرجردی
٩٧	بر سر اثر نور دگرم ثانو به بر فتار داکتیلیته گرم آلیا: تیتانوم IM1834
	مروسی مو ور مرکباتی – سید مهدی عباسی – حسن بدری
111	د رسم . تحرب تاثير ضخامت طلا و غلظت محلول الکتر وليت در کامپوزيت.هاي

پلیمری یونی- فلزی مهران رزاقی قلعه – بهمن میرزاخانی – مهدی رئوفی

سال ۲۷، شماره ۲ بهار و تابستان ،۱۳۹۵

نشریه مهندسی متالورژی و مواد می<sub>-بنوش</sub>



**ISSN:** 2008-7462

<b>سردبیر :</b> جلیل وحدتی خاکی
م <b>دیر مسوول:</b> علی حائریان اردکانی
<b>صاحب امتیاز :</b> دانشگاه فردوسی مشهد

شماره نامه مجوز : ۱۴۸۴۲۳

هيأت تحريريه :

دکتر رسول آذری خسروشاهی	دانشيار	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
دكتر رضا باقرى	استاد	دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر جعفر جوادپور	استاد	دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علی حائریان اردکانی	استاد	مشهد، دانشگاه صنعتی سجاد
دكتر محسن حداد سبزوار	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دكتر سيد مجتبي زبرجد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز
دكتر سيد عبدالكريم سجادي	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دكتر مهدي صالحي	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دكتر محمدرضا طرقىنژاد	دانشيار	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر حسین عربی	استاد	دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دكتر مهرداد كاشفي تربتي	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دكتر عليرضا كيانىرشيد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر محمد مزینانی	دانشيار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جلیل وحدتی خاکی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

**ویراستار متن :** دکتر عطاءاله کامیابی گل

**مسوول دفتر نشریه** : تکتم هوشمند

این نشریه در کتابخانه منطقهای علوم و تکنولوژی شیراز (ISC) نمایه می شود. http://www.srlst.com **نشانی:** مشهد- دانشگاه فردوسی مشهد - دانشکده مهندسی - دفتر نشریه - صندوق پستی : ۱۱۱۱–۹۱۷۷۵ تلفن: ۳۸۸۰۶۰۲۴ پست الکترونیکی : ejour@um.ac.ir وب سایت : http:// jmme.um.ac.ir چاپ : مؤسسه چاپ و انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد

## فهرست مطالب

بررسی میکروساختار و خواص سایشی پوشش کامپوزیتی Al/Al <sub>3</sub> Ti ایجاد شده به کمک الکترود توپودری	افسانه انصاری – امیرحسین کوکبی سید حمیدرضا مداح حسینی	١
بررسی رفتار فشار شبه استاتیکی قوطیهای پرشده با کامپوزیت فومی Al-Si-SiC-xFe	محمدجواد نیری – محمدجواد خواجهعلی سید محمدحسین میرباقری	٩
تاثیر دمای سنتز بر خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیا تهیه شده به روش سولوترمال	عماد خاکسار – مهدی شفیعی آفارانی عبدالرضا صمیمی	۲۵
تحولات ریزساختاری در طی جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI ۳۱٦ به فولاد کم کربن St۳۷	امیرحسین خسروانی نژاد – مرتضی شمعانیان احمد رضائیان – مسعود عطاپور	30
بررسی رفتار خوردگی ایمپلنت Ti-6Al-4V پوشش داده شده با نانولایه تانتالوم برای کاربردهای پزشکی	محبوبه محمودی - پیمان محمودی هاشمی آرمان زارع بیدکی	47
بررسی خواص فشاری و ریزساختاری نانو کامپوزیتهای Al-SiO <sub>2</sub> تولید شده با امواج مافوق صوت و ریخته گری گردایی	اکرم صالحی - ابوالفضل باباخانی سید مجتبی زبرجد	59
ساخت و مشخصهیابی نانوکامپوزیتهای زمینه آلومینیومی با ذرات تقویتکننده در سیستم Al-Zr با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی	مسعود مشرفیفر	69
ارزیابی کریستالی و فازی هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به طریق سل-ژل با نسبت های مختلف Ca/P	مهدی کلانتر – مریم مجاهدیان نرگس وحیدی مهرجردی	۸۳
بررسی اثر نورد گرم ثانویه بر رفتار داکتیلیته گرم آلیاژ تیتانیوم IMI834	محمدهادی قوام – مریم مرکباتی سید مهدی عباسی – حسن بدری	٩٧
بررسی تجربی تاثیر ضخامت طلا و غلظت محلول الکترولیت در کامپوزیتهای پلیمری یونی- فلزی	مهران رزاقی قلعه – بهمن میرزاخانی مهدی رئوفی	))))

نشریهی مهندسی متالورژی و مواد

سال بیست و هفتم، شماره دو، ۱۳۹٥

## بررسی میکروساختار و خواص سایشی پوشش کامپوزیتی Al/Al<sub>3</sub>Ti ایجاد شده به کمک الکترود توپودری\*

افسانه انصارى ( ) امير حسين كوكبي ( ) سيد حميدرضا مداح حسيني ( )

#### چکیدہ

در این پژوهش، با استفاده از فرایند جوشکاری تحت پوشش گازهای محافظ با الکترود تنگستن (تیگ) و الکترود توپودری، پوشش کامپوزیتی مقاوم به سایش، روی آلومینیم خالص تجاری ایجاد شد. الکترودهای توپودری، به کمک دستگاه کشش سیم و نوارهای آلومینیمی و مخلوط پودرهای آلومینیم و تیتانیم تولید شانند. ریزساختار و فازهای موجود در پوشش نیز توسط آزمونهای XRD متالوگرافی و مجهز به EDS بررسی شد. آزمونهای ریزسختی سنجی و سایش انجام شد. بیشترین سختی حاصل (۳۰۰ ویکرز) حدود ۱۳ برابر فلز پایه بود. نتایج نشان داد که پوشش، شامل فازهای آلومینیم ۵، تیتانیم ۵ و همچنین بین فلزی Al<sub>3</sub>Ti بوده و حضور Al<sub>3</sub>Ti منجر به افزایش سختی و مقاومت به سایش می شود.

**واژدهای کلیدی** پوشش کامپوزیتی؛ مقاومت به سایش؛ جوشکاری تحت پوشش گازهای محافظ با الکترود تنگستن؛ الکترود توپودری.

#### Study of Microstructure and Wear Behavior of in-situ Al/Al3Ti Composite Coating on Commercial Pure Al Produced by Aluminum Cored Wires

A. Ansari A. H. Kokabi H.R. Madaah Hoseini

#### Abstract

In this study, GTAW process and cored wires were used to coat Al/Al3Ti wear resistant composite on a commercial pure Al substrate. Wire drawing process was utilized to produce the cored wires from aluminum strips and a mixture of titanium and aluminum powders. The microstructures and the present phases were investigated by metallographic, SEM equipped with EDS and XRD analysis. Moreover, the hardness and wear resistance of the samples were evaluated. A maximum microhardness value of about 300HV was measured which is 13 times higher than the hardness of the substrate material. The results showed that the coating was composed of Al, Ti as well as Al3Ti. The presence of Al3Ti led to increase in the wear resistance of the coating.

Key Words Composite Coating; Wear Resistance; GTAW; Cored Wire.

<sup>\*</sup> نسخهی نخست مقاله در تاریخ ۲۲/۹/۱۸ و نسخهی پایانی آن در تاریخ۹۳/۱۰/۱٤ به دفتر نشریه رسیده است.

<sup>(</sup>۱) نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

<sup>(</sup>۲) استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

<sup>(</sup>۳) استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

بين فلزى ألومينيمي مانند Al<sub>3</sub>Ti، ضريب انبساط حرارتی نزدیک به Al دارند و در مقایسه با سرامیکها تردی کمتری دارند. همچنین این ترکیبات دارای چگالی کم و نقطه ذوب بالا، مقاومت به اکسایش، سختی زیاد و مدول یانگ بالا هستند، در نتیجه می-توانند انتخابهای مناسب تری نسبت به سرامیکها باشند[5,7]. در پژوهشی پوشش کامپوزیتی Al/Al3Ti به روش نفوذی ساخته شده است، به این صورت که شبکهای ساخته شده از میلههای تیتانیمی روی یک قطعه ألومينيمي قرار داده شده و سپس اين مجموعه به مدت ۲۰ دقیقه داخل کوره تحت دمای ۹۸۰ درجه سانتی گراد قرار گرفته است. پس از ۲۰ دقیقه، همه تیتانیم تبدیل به Al<sub>3</sub>Ti شده است. با افزایش زمان ماندگاری در کوره و در نتیجه افزایش درصد Al<sub>3</sub>Ti، ضریب اصطکاک کاهش یافته است[8]. در تحقیقی، با استفاده از پرتو لیزر، پوشش بین فلزی مقاوم به سایش Al<sub>3</sub>Ti را روی سطح آلومینیم رسوب دهی کردند و با کاهش میزان رقت و افزایش درصد Al<sub>3</sub>Ti مقاومت به سايش افزايش يافت[9].

در این پژوهش از روش جوشکاری تحت پوشش گازهای محافظ با الکترود تنگستن به کمک الکترود توپودری برای ایجاد کامپوزیت سطحی بر روی آلومینیم خالص تجاری استفاده شد. مفتول مورد استفاده از جنس آلومینیم بوده و با هدف تشکیل فاز بین فلزی آلومیناید تیتانیم، مخلوط پودر آلومینیم و ۰3٪ وزنی تیتانیم داخل مفتول اضافه شد. ریز ساختار و ترکیب لایههای ایجاد شده به روشهای SEM میکروسکوپ نوری و XRD بررسی شد. همچنین سختی و خواص سایشی لایههای سطحی مورد ارزیابی قرار گرفت.

## مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از ورق آلومینیم خالص تجاری با ضخامت ٤ میلی متر و سطح ٦٠ در ٨٠ میلی متر به عنوان زیرلایه استفاده شد. قبل از فرایند پوششدهی، مقدمه

آلومينيم و ألياژهاي آن به دليل داشتن نسبت استحكام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی خوب، هدایت حرارتی و الکتریکی بالا، ظاهر و ویژگیهای ساخت خوب، در صنايع هوافضا، اتومبيل، ساختمان، بسته بندی و ماشینهای الکتریکی اهمیت یافتهاند. ولی کاربرد آنها به دلیل مقاومت به سایش و استحکام تسلیم پائین محدود شده است. بنابراین با اصلاحاتی در ریزساختار یا ترکیب شیمیایی لایههای سطح قطعات، می توان مقاومت به سایش آن را افزایش داد. یکی از این اصلاحات ایجاد پوششهای کامپوزیتی روی سطح است[1,2]. به منظور رسیدن به مقاومت سایشی عالی، عملیات سطحی بسیاری مانند آندایز کردن، آبکاری و رسوب دهی فیزیکی بخار به کار برده میشود؛ اما این لایههای سطحی خیلی نازک بوده و نمیتوانند بار اعمالی شدید را تحمل کنند و به راحتی با تغییر شکل زيرلايه آلومينيمي مي شكنند. بنابراين به دست آوردن پوشش ضخیم سخت روی سطح آلومینیم ضروری است[2]. روشهایی نظیر لیزر و پرتو الکترونی نیز با ذوب سطحی میتوانند لایه های آلیاژی یا کامپوزیت سطحي ضخيم با خواص مطلوب ايجاد كنند، اما به دلیل هزینه زیاد و در دسترس نبودن چندان مطلوب نمى باشند[3].

امروزه از فرایند جوشکاری تحت پوشش گازهای محافظ با الکترود تنگستن با کمک الکترود توپودری جهت ایجاد لایههای آلیاژی و کامپوزیتی سطحی استفاده میشود. این روش محدودیتهای مذکور برای روشهای دیگر را ندارد[3,4].

در طول دهه اخیر، اکثر تحقیقات روی کامپوزیتهای زمینه AI با تقویتکنندههای سرامیکی متمرکز شده است. در فرایند ساخت این کامپوزیتها محدودیتهایی نظیر اختلاف زیاد ضریب انبساط حرارتی بین زمینه آلومینیم و تقویتکنندههای سرامیکی و همچنین تردی زیاد سرامیکها وجود دارد. ترکیبات

برای از بین بردن اکسیدهای سطحی، هرگونه چربی و ذرات دیگر، زیرلایه سنباده زده شده و توسط استن به طور كامل تميز گرديد. به منظور ايجاد لايه سطحي الکترودهای توپودری به کاربرده شد. به منظور ساخت اين الكترودها، ورق ألومينيم ١٠٥٠ با ضخامت ٥/٠ میلی متر و عرض ۱۰ میلی متر را از قالبهای دستگاه کشش سیم با قطرهای ۵، ٤/٥ و ٤/١ میلیمتر عبور کرده تا سطح مقطع ورق ابتدا به حالت U و سپس به حالت 0 درآید. در حین این مراحل مخلوط پودر آلومينيم و تيتانيم داخل ورق ريخته شد. خلوص آلومینیم بیش از ۹۹ درصد و خلوص تیتانیم بیش از ۹۸ درصد بود و اندازه ذرات پودر کمتر از ۱۰۰ میکرون بود. در این تحقیق مخلوط ۲۰ درصد وزنی تیتانیم بررسی شد که سختی و مقاومت به سایش را به میزان قابل توجهی افزایش داد، اگرچه درصدهای کمتر از ٤٠ درصد وزنی در حال بررسی است که در مقالات دیگر منتشر می شود. برای مخلوط کردن پودرها از دستگاه مخلوط کن توربولا(Turbula mixer) استفاده شد. نکته قابل ذكر اين است كه قبل از ساخت الكترود، ورق آلومینیم مورد استفاده به مدت ۱ ساعت در دمای ٤٠٠ درجه سانتی گراد آنیل شد تا انعطاف پذیری لازم را به دست آورده و ضمن عملیات شکل دهی پاره نشود. شكل(۱) مراحل ساخت الكترود توپودري را نشان مي-دهد.

عملیات پوشش دهی با استفاده از فرآیند جوشکاری تحت گاز محافظ و الکترود تنگستن و الکترودهای توپودری تهیه شده انجام شد. الکترود مصرف نشدنی تنگستن-۲٪ توریم به قطر ۲/۶ میلی متر جهت ایجاد قوس به کاربرده شد. گاز محافظ مورد استفاده، گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ بود. شدت جریان، سرعت جوشکاری و میزان دمش گاز به ترتیب برابر با ۱۱۰ آمپر، ۱/۱۱ میلی متر بر ثانیه و ۱۶ لیتر بر دقیقه انتخاب گردید. در این پژوهش از جریان متناوب استفاده شد. بررسی ریزساختار به وجود آمده به کمک

XRD شناسایی شدند. همچنین میکروسختی سنجی از شناسایی شدند. همچنین میکروسختی سنجی از فازهای مختلف با استفاده از روش ویکرز و اعمال وزنه ۱۰ گرمی انجام شد. مقاومت به سایش با استفاده از تست سایش پین روی دیسک طبق استاندارد معای مروبی کردید. در این تست پین از جنس فولاد بلبرینگ ۲۱۰۰ با سختی ۲۰ راکول سی و دیسک از جنس پوشش ایجاد شده بر زیرلایه بود. پین با قطر ۵ میلی متر، طول ۵۰ میلی متر و انحنای سر پین ۱۰میلی متر و به روش متالورژی پودر ساخته شده بود. تست سایش در سرعت ۱/۰ متر بر ثانیه و نیروی اعمالی ۳۳ نیوتن و مسافت ۱۰۰۰ متر انجام شد.

#### نتايج و بحث

بررسی ریزساختار. شکل(۲) ریزساختار پوشش ایجاد شده را در بزرگنماییهای مختلف نشان میدهد. در بخشی از ساختار ملاحظه می شود که جزایر سفید رنگ در زمینه ای سیاه قرار دارند و اطراف آنها فازی خاکستری روشن دیده می شود. در قسمتهای دیگر از ساختار، فاز خاکستری روشن به صورت دندریتی ظاهر شده است. با توجه به آنالیز EDS از فازهای سفید، خاکستری روشن و خاکستری تیره که در شکل (۳) نشان داده شده است، می توان گفت فازهای سفید، تیتانیم واکنش نداده با آلومینیم میباشد که با وجود محافظت توسط گاز محافظ، مقداری نیتروژن از هوا جذب کرده است. فازهای خاکستری روشن، Al<sub>3</sub>Ti و فازهای خاکستری تیره، آلومینیم هستند. به دلیل دقیق نبودن آنالیز EDS، آزمون پراش پرتو ایکس روی نمونه انجام شد. در شکل(٤) الگوی پراش پرتو ایکس نشان داده شده است و تنها سه فاز آلومینیم α، بین فلزی Al<sub>3</sub>Ti و درصد کمی تیتانیم α شناسایی شد. بنابراین ساختار شامل زمینهای از آلومینیم است که در برخی نواحی فاز بین فلزی Al<sub>3</sub>Ti به صورت دندریتی ايجاد شده است. اين بين فلزى ها نتيجه واكنش آلومينيم موجود در زيرلايه و همچنين الكترود و پودر تیتانیم موجود در الکترود توپودری میباشد. همچنین در برخی نواحی مشاهده میشود که تیتانیم با آلومینیم به طور کامل واکنش نداده و اطراف آن فاز بین فلزی دیده میشود. با توجه به تجزیه شیمیایی EDS ممکن است در ساختار نیترید تیتانیم وجود داشته باشد، اما به

دلیل درصد پایین آن، در الگوی پراش ایکس مشخص نشده است. در تصویر با بزرگنمایی کم (شکل۲–الف)، جزایری از بین فلزی و تیتانیم در زمینه آلومینیم مشاهده میشود که نشان دهنده عدم یکنواختی ساختار است.





الكترود توپودري نهايي

ورق ألومينيم

شكلا مراحل ساخت الكترود توپودري

ورق آلومنيم Uشكل



شکل۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه پوشش داده شده؛ الف) زمینه آلومینیم و جزایر شامل تیتانیم و بین فلزی Al<sub>3</sub>Ti و دندریتهای Al<sub>3</sub>Ti، ب) تصویر بزرگنمایی شده قسمت مشخص شده در شکل الف، ج) تصویر بزرگنمایی شده قسمت مشخص شده در شکل ب، د) تصویر بزرگنمایی شده قسمت مشخص شده در شکل ج(دندریتهای Al<sub>3</sub>Ti ).



5

شکل۳ طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس(EDS) الف)مربوط به نقطهA، ب)نقطهB، ج) نقطهC مشخص شده در شکل ۲-ب.



**بررسی مقاومت به سایش.** آزمون سایش روی نمونه مسافت را برای نمونه پوشش داده شده و فلز پایه پوشش داده شده و فلز پایه آلومینیمی انجام شد. آلومینیمی نشان می دهند. ضریب اصطکاک نمونه شکلهای (٥ و ٦) نمودار ضریب اصطکاک بر حسب پوشش داده شده به طور میانگین ۰/٤۷ و فلز پایه آلومینیمی ۸/۰ میباشد. بنابراین با ایجاد پوشش توسط جوشکاری، ضریب اصطکاک کاهش یافته است. همانطور که در بخش مقدمه ذکر شد، پوشش کامپوزیتی ساخته شده به روش نفوزی دارای میانگین ضریب اصطکاک ۱۵/۰ برای سایش تحت نیروی ۱۰ نیوتن است و به ضریب اصطکاک نمونه پوشش داده شده به کمک الکترود توپودری نزدیک است[8].

نمودار کاهش وزن بر حسب مسافت در شکل(۷) آورده شده است و ملاحظه میشود که نمونه پوشش دار کاهش وزن کمتری نسبت به آلومینیم زیرلایه داشته است. به طوری که بعد از لغزش ۱۰۰۰ متر کاهش وزن نمونه پوشش دار ۲۷/۱ میلیگرم و فلز پایه آلومینیمی ۲۰۲/۸ میلیگرم بوده است. همچنین ملاحظه میگردد با افزایش مسافت کاهش وزن فلز پایه آلومینیمی نسبت به نمونه پوشش دار بیشتر افزایش یافته است، به عبارت

دیگر نرخ کاهش وزن یا نرخ سایش در زیرلایه آلومینیمی بیشتر از نمونه پوشش داده شده است. این افزایش مقاومت به سایش به طور مستقیم مربوط به وجود فازهای سخت در نمونه پوشش دار می باشد. شکل (۸) سختی فازهای مختلف را نشان می دهد. فازهای بین فلزی دارای سختی ۲۰۰ ویکرز میباشند. از فاز تیتانیم نیز سختی گرفته شده و برابر با ۱۷۵ بوده و زمینه آلومینیمی دارای سختی ۲۰ ویکرز میباشد؟ زیرا با توجه به شکل(۸)، اثر فرورفتگی سختی سنج علاوه بر آلومینیم روی برخی بین فلزیها قرار گرفته است. سختی زیرلایه یا به عبارتی آلومینیم خالص تجاری برابر با ۲۳ ویکرز است و بنابراین سختی در نمونه پوشش دهی شده تا ۱۳ برابر افزایش یافته است.



شکل۷ نمودار کاهش وزن بر حسب مسافت



175H

شكل۸ ميكروسختي فازهاي مختلف.الف) زمينه ألومينيمي ب)فاز تيتانيم ج)دندريتهاي بين فلزيAl₃Ti.

۳- وجود فازهای سخت بین فلزی در زمینه آلومینیم منجر به افزایش مقاومت به سایش نمونه یوشش جوشکاری تحت پوشش گاز محافظ الکترود دهی شده نسبت به زیرلایه آلومینیمی میشود؛ به طوری که بعد از لغزش ۱۰۰۰ متر کاهش وزن نمونه پوشش دار ٤٧/٦ میلیگرم و برای فلز پایه آلومینیم، تیتانیم و بین فلزی آلومیناید تیتانیم آلومینیمی ۲۰۲/۸ میلیگرم است. ٤- ضریب اصطکاک نمونه پوششدهی شده برابر با ۰/٤۷ است در حالی که ضریب اصطکاک زیرلایه آلومینیمی ۸/۰ میباشد.

نتيجه گيري ۱– با انجام عملیات پوششدهی با استفاده از روش تنگستن و الکترود توپودری آلومینیمی حاوی پودر آلومینیم-٤٠٪ تیتانیم، ساختاری شامل فازهای (Al<sub>3</sub>Ti) به صورت درجا تشکیل می شود. - - -۲– سختی فاز بین فلزی برابر ۳۰۰ ویکرز است و حدود ۱۳ برابر سختی زیرلایه آلومینیمی (۲۳ ويكرز) مي باشد.

مراجع

- 1. Shrestha, S., Dunn, B.D., and Dong, H., (Ed.), "Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys", Woodhead Publishing Limited, pp. 40-57,(2010).
- 2. Xu, J., Liu, W., Kan, Y., Zhong, M., "Microstructure and Wear Properties of Laser Cladding Ti-Al-Fe-B Coatings on AA2024 Aluminum Alloy", Materials and Design, vol. 27, pp. 405-410, (2006).

- Yang, R., Liu, Z., Yang, G., Wang, Y., "Study of In-situ Synthesis TiCp/Ti Composite Coating on Alloy Ti6Al4 V", *TIG Cladding*, vol. 36, pp. 349 – 354, (2012).
- Monfared, A., Kokabi, A.H., Asgari, S., "Microstructural Studies and Wear Assessments of Ti/TiC Surface Composite Coatings on Commercial pure Ti Produced by Titanium Cored Wires and TIG Process", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 137, pp. 959-966, (2013).
- Smith, A., "Discontinuous Reinforcements for Metal-Matrix Composites", handbook, Composites, ASM, vol. 21, pp.51, (1990).
- Nofar, M., Madaah Hosseini, H.R., Kolagar-Daroonkolaie, N., "Fabrication of High Wear Resistant Al/Al3Ti Metal Matrix Composite by in Situ Hot Press Method", *Materials and Design.*, vol. 30, pp.280–286, (2009).
- Abbasi Chianeha, V., Madaah Hosseini, H.R., Nofar, M., "Micro Structural Features and Mechanical Properties of Al–Al<sub>3</sub>Ti Composite Fabricated by in-Situ Powder Metallurgy Route", *Journal of Alloys* and Compounds, vol. 473, pp.127–132, (2009).
- Niu, L.B., Zhang, J.M., YANG, X.I., "In-Situ Synthesis of Al<sub>3</sub>Ti Particles Reinforced Al-based Composite Coating", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 22, pp.1387–1392, (2012).
- Uenishi K., Kobayashi K. F. "Formation of Surface Layer Based on Al<sub>3</sub>Ti on Aluminum by Laser Cladding and its Compatibility with Ceramics", *Intermetallics*, vol.7, pp. 553-559, (1999).

## بررسی رفتار فشار شبه استاتیکی قوطیهای پرشده با کامپوزیت فومی Al-Si-SiC-xFe \*

محمدجواد نیری (۱) محمدجواد خواجه علی (۲) سید محمدحسین میرباقری (۳)

#### چکیدہ

اثر آهن بر ساختار سلولی و جذب انرژی لوله های جدار نازک برنجی، پر شده با فوم های Al-7Si-3SiC-xFe تولید شده به روش متالورژی پودر، در بارگذاری فشاری تک محوری بررسی شد. نتایج نشان داد که افزایش درصد وزنی آهن تـ ۳ ٪ وزنی سـبب همگـن شـدن نسبی ساختار سلولی، افزایش چگالی و گردی حفره ها می شود. در حالیکه به دلیل تشکیل فازهای بین فلزی سوزنی Al4Fe2SI در دیواره سلولی و همچنین تشکیل حفره های انقباضی در مناطق سه گوش گسترش یافته بین حباب ها، مقـدار جـذب انـرژی طـی تغییر کمانش پلاستیک پیشرونده کاهش مییابد. همچنین، با در نظر گرفتن داده های عددی، مدلی برای پیشبینی جذب انـرژی لوله های پر شده با فومهای فاحزی بر حسب هندسه فوم و لوله و چگالی نسبی فوم ارائه و صحه سنجی شده است.

واژه های کلیدی فوم سلول بسته آلومینیوم؛ متالورژی پودر؛ ساختار جدار نازک؛ جذب انرژی.

#### Quasi Static Compressive Behavior of Al-Si-SiC-xFe Foam Filled Crash Boxes

M. J. Nayyeri M. J. Khajeh Ali S. M. H. Mirbagheri

#### Abstract

The effect of iron on the structure and absorbed energy in thin-walled brass tubes filled with Al-Si-SiCxFe foams, produced through powder metallurgy rout, during uniaxial compressive loading was evaluated. Results showed that by increasing the iron content up to 3 wt.% will increase the sphericity of the cells, foam density and homogeneity of the structure. However, the formation of  $Al_4Fe_2Si$  intermetallic and micro-shrinkage in the cell walls and edges resulted in a decrease in the magnitude of the absorbed energy. Moreover, according to experimental data, a model was developed based on the relative density of the foam along with the geometry of the foam and tube. This model was used to predict the energy absorption of foam filled tubes.

Key Words Closed Cell Aluminum Foam; Powder Metallurgy; Thin Walled Structure; Energy Absorption.

<sup>\*</sup> نسخهی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۲/۲۲ و نسخهی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱۱/۲۵ به دفتر نشریه رسیده است.

<sup>(</sup>۱) نویسنده مسئول: دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر.

<sup>(</sup>۲) دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر.

<sup>(</sup>۳) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر.

مقدمه

ستونهای فلزی منشوری جدار نازک، اجزایی کارآمد با هزینه تمام شده پایین هستند که بطور گسترده در صنايع اتومبيلسازي به منظور بالا بردن ميزان جذب انرژی در تصادفات استفاده می شوند. مطالعات زیادی چـه بصـورت عملـي و چـه بصـورت عـددي توسط محققین مختلف برای تعیین خصوصیات و ویژگی های جذب انرژی این لوله ها انجام گرفته است [5-1]. روشهای جذب انرژی با استفاده از لولههای جدار نازک در فشار تک محوره شامل کمانش پلاستیک، پارگی محوری، تـورفتگی جـانبی و فشـردگی جـانبی است [6] که منحنی نیـرو – جابجـایی ایـن سـازههـا را مشابه یکدیگر و شامل سه منطقه مجزا می سازد: ناحیه الاستیک، ناحیهای با نیروی موجی شکل (افت و خیـز) که هر موج به دلیل تشکیل یک لولا است و ناحیه انتهایی موسوم به منطقه چگالش. این در حالی است که علاوه بر نرخ کرنش، پارامترهای هندسی (طول، سطح مقطع و ضخامت جداره) تاثیر زیادی بر الگوی کمانش پلاستیک دارند. در صورتی که طول تمامی قطعات يكسان فرض شود، الگوى كمانش آكاردئونى (متقارن) بیشترین جذب انرژی را نسبت به دو الگوی نامتقارن و الماسی دارد؛ این امر به علت تغییر شکل بیشتر جدارههای لوله در تغییر شکل آکاردئونی است [6].

کل انرژی جذب شده در این فرآیند را به کمک معادله (۱) با محاسبه سطح زیر منحنی نیرو-جابجایی تا میزان کرنش موثر، میتوان بدست آورد. همچنین، نیروی متوسط له شدن (Fave) را میتوان با تقسیم کل انرژی جذب شده بر میزان کرنش موثر مطابق معادله (۲) محاسبه کرد [2,7-9].

$$E_{a} = \int_{0} F(x) dx \qquad (1)$$

$$F_{ave} = \frac{\int_{0}^{\delta_{eff}} F(x) dx}{\delta_{eff}}$$
(Y)

اگرچه ساختارهای جدار نازک از مزایایی همچون قابلیت جذب انرژی در بارهای محوری بهرهمند هستند، اما تحت بارهای چند محوره به خوبی

عمل نمی کنند [10-12]. از طرف دیگر، در حادثه ضربه، فومهای فلزی این قابلیت را دارند که در تمامی جهات بصورت پلاستیک در یک تنش نسبتاً ثابت در ناحیه بزرگی از کرنش در حالیکه در حال جذب انرژی هستند، تغییر شکل دهند. کارایی مکانیکی این فومهای فلزی به شدت تحت تاثیر ویژگیهایی چـون انـدازه و شکل حفرهها، ضخامت دیواره حفرهها و نحوه اتصال آنها است. لذا، برای بهبود جذب انرژی ساختار جـدار نازک بدون افزایش حجم و وزن قابل ملاحظه، عـلاوه بر افزایش ضخامت جداره آنها، می توان از مواد پلیمری یا متخلخل از قبیل ساختارهای لانه زنبوری یا فومهای فلزی برای پر کردن فضای داخلی آنها استفاده نمود. تحقیقات نشان می دهد که در رابطه با لولههای پر شده با فوم پليمري، ضخيم كردن جـداره لولـههـا از لحـاظ اقتصادی و میزان جذب انرژی به صرفه تر است تـا پـر کردن آنها در حالیکه در مورد قوطیهای پرشده با فـوم آلومینیومی، صرفه با پر شدن با فـوم فلـزی اسـت تـا ضخيم كردن جداره لولهها [16-13].

رفتار تغییر شکل لوله پر شده از فوم فلزی با لوله خالی متفاوت است. کمانش اولیه در مقاطع پر شده از فوم بر اساس حالتی مشابه الاستیک اتفاق میافتد که منجر به کاهش طول کمانش می شود. در نتیجه، تعداد لولاها در لوله تو پر در مقایسه با لوله توخالی به دلیل اندرکنش بین فوم و جداره لوله افزایش می یابد. همچنین، نتایج آنها نشان می دهد که تعداد لولاهای ایجاد شده با چگالی فوم افزایش پیدا می کند. همچنین نیروی لازم برای له شدن لوله نیز افزایش می یابد [17,18]. این افزایش را می توان بصورت معادله (۳) بیان کرد [8]:

 $F_{\text{total}} = F_{\text{column}} + F_{\text{foam}} + F_{\text{Interaction}} \tag{(7)}$ 

که از چپ به راست به ترتیب نیروی متوسط برای له شدن لوله توپر، لوله تو خالی، فوم و اندرکنش بین فوم و دیواره است. محققین مشاهده نمودهاند که وجود اندرکنش بین فوم و دیواره لوله، اندازه لولاها را کاهش میدهد. بنابراین، فوم داخل لوله روی تعداد لولاهای بوجود آمده اثر می گذارد و تعداد کل این لولاها با چگالی فوم ارتباط مستقیم دارد. همچنین، محققین توانستند بر اساس نتایج تجربی، معادله (۵) را برای پیشبینی نیروی لازم به منظور له نمودن لولههای تو پر ارائه دهند [19]:

 $F_{\text{total}} = 13.06\sigma_0 c_m^{\frac{1}{3}} h^{\frac{5}{3}} + c_f^2 \sigma_f + C_{\text{avg}} c_m h \sqrt{\sigma_f \sigma_0} \qquad (\bullet)$   $\sum h = c_f \overline{c_f} + c_f \overline{c_f} + c_f \overline{c_f} + c_f \overline{c_f} + c_f \overline{c_f} - c_f \overline{c_f} + c_f \overline{c_f} + c_f \overline{c_f} - c_f \overline{c_f} + c$ 

مطالعات زیادی برای درک اثر اضافه کردن عناصر بر رفتار فوم شوندگی، زه کشی، ساختار سلولها و نیز خواص مکانیکی فومها انجام گرفته است [20-22]. مشابه روش های ذوبی، در روش متالورژی پودر نیز از ذرات سرامیکی به عنوان پایـدار كننده فوم استفاده مي شود [21,23,24]. مشخص شده است کے ذرات کاربیہ سیلیسیم (SiC) در فرم آلومینیمی سبب افزایش استحکام فشاری فوم و کاهش زه کشی و نرخ رشد سلولها می شود در حالیکه اضافه شدن ألومينا (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) باعث افزايش انبساط فوم می گردد. لازم به ذکر است که تاثیر مثبت اضافه کردن ذرات سرامیکی وابسته به ترکیب شیمیایی فلز زمینه است. برای مثال، زه کشی مذاب با افزایش ترشوندگی بین ذرات و مذاب آلومینیم افسزایش می یابد. در کنار ذرات سرامیکی، از ترکیبات بین فلزی نیز می توان برای پایدار سازی فوم استفاده کرد. آهن که معمولترین و در عین حال در برخی از موارد ناخالصبی مضر در آلیاژهای آلومینیم محسوب میشود، بدلیل حلالیت کـم خود، به شکل ترکیبات بین فلزی ظاهر میشود [25,26]. از طرف دیگر، بدلیل تر شوندگی کم بین مذاب و ترکیبات بین فلزی سیستم Fe-Al-Si، می توان از این فازها برای پایدارسازی فوم استفاده کرد.

مروری بر مقالات و منابع منتشره نشان میدهد که تحقیقات زیادی در زمینه اثر آهن بر رفتار فوم شوندگی آلیاژهای آلومینیم صورت نگرفته است. به همین منظور هدف از پژوهش حاضر بررسی اثر آهن بر ساختار سلولها و اندازهگیری میزان جذب انرژی

آن طی کمانش پلاستیک قوطی های پرشده با فوم آلومینیم – سیلیسیم در فشار تک محوری است. همچنین اثر شکل و اندازه سطح مقطعهای مختلف لوله های جداره نازک علاوه بر مورفولوژی ساختار سلولی فوم بر جذب انرژی نیز مورد مطالعه و مدلسازی نسبتاً ساده ای قرار گرفته است.

## روش پژوهش

از پودر آلومینیم، سیلیسیم، کاربید سیلیسیم، هیدرید تیتانیم و آهن برای تولید فوم آلیاژی مورد نظر، مطابق جدول (۱)، استفاده شد. به منظور فهم تاثیر آهن بر رفتار فوم شوندگی و فشاری قوطیهای پر شده از فوم، پودرها مطابق جدول (۲) توزین شدند. برای رسیدن به ترکیبی یکنواخت، پودرها در مخلوط کن فولادی به مدت ۱ ساعت مخلوط و همگن شدند. به منظور بدست آوردن پیش مادهای با چگالی تئوری نزدیک به بدست آوردن پیش مادهای با چگالی تئوری نزدیک به ۱۹۹٪، از هر دو روش پرس ایزواستاتیک سرد و گرم در د. 20

جدول ۱ مشخصات پودرهای مورد استفاده در

توليد پيش ماده					
تركيب شيميايي	خلوص (%)	انداز <b>، (</b> µm)			
SiC	٩٥	۲۵>			
TiH <sub>2</sub>	٩٨	<٤٤			
Si	٩٥	<10.			
Fe	९९	<٤٤			
Al	٩٧	<7٣			

(درصد وزني)	شده	استفاده	پودرهاي	وزن	جدول ۲
-------------	-----	---------	---------	-----	--------

نمونه	TiH <sub>2</sub> (%)	Si (%)	SiC (%)	Fe (%)	Al
١	١	٧	٣	٠	مابقى
٢	١	٧	٣	١	مابقى
٣	١	٧	٣	٣	مابقى

پرس سرد منجر به تولید استوانه پودری چگال با

قطر ۲۳ میلیمتر میشود. سطوح تماس در حین پرس با استئارات روی روانکاری شد. همچنین برای رسیدن به مادهای با قابلیت فوم شوندگی بالا، پس از پرس ایزواستاتیک سرد، از پرس گرم نیز برای حذف تخلخلها با نسبت اکستروژن ۱۵/٦ استفاده شد.

به منظور بررسی اثر سطح مقطع بر میزان جـذب انرژی در فشار تک محوره شبه استاتیکی، سه لوله برنجی با ترکیب Cu-20%Zn به قطر ۱۹، ۲۲ و ۳۵ میلیمتر و سه قوطی با مقطع مربع و به ابعاد ۱۶×۱۶، ۲۰×۲۰ و ۳۰×۳۰ با ضخامت یکسان و برابر ۱ میلیمتر با نسبت ارتفاع به قطر ۱/۵، انتخاب و تـا ۷۰۰ درجـه سانتی گراد پیش-گرم شدند. پیش فوم آماده شده، به تکههای مناسب بریده و پس از قرار دادن در داخل لوله برنجي، تا تشكيل فوم در اين دما نگه داشته شد. سپس از کوره خارج و سریع در دمش هوا سرد شد. بارگذاری محوری نمونهها با سرعت فک ۲۵ میلیمتر بر دقیقه صورت گرفت. از نمودار تنش-کرنش لولههای تو خالی و پر از فوم فلزی بدست آمده از آزمون کشش برای محاسبه جذب انرژی استفاده شد. به منظور افزایش دقت آزمون و نیز بررسی تکرار یذیری آن، از هر نمونه سه عدد آماده شد و مورد آزمایش قرار گرفت. برای مشخص کردن نمونهها هـر کدام از آنها کدگذاری شد. به ایـن روش کـه هـر کـد شامل دو قسمت عددي و حروف الفباء است. عدد نشان دهنده میزان درصد وزنی آهن و حروف به ترتیب نشان دهنده شکل هندسی مقطع (C برای دایره و S برای مربع) و اندازه قـوطی (S بـرای کوچـک، M برای متوسط و L برای بزرگ) میباشد. برای مثال 3SL نشان دهنده نمونهای حاوی ۳٪ آهن با بزرگترین مقطع مربعي است.

از دو پــارامتر ریزســاختاری بـــرای مقایســـه ویژگیهای ریزساختاری فومها استفاده شد. پارامتر اول گردی مطابق معادله (٦) [٢٨]:

Roundness = 
$$\frac{4\pi A}{P^2}$$
 (٦)

که A و P به ترتیب مساحت و محیط حفرات در سطح مقطع نمونهها هستند. پارامتر گردی در

محدوده • تا ۱ تغییر می کند و با افزایش مقدار آن تا ۱، حفرات به سمت کره می روند. پارامتر دیگر ضریب فشردگی است که مطابق معادله (۷) تعریف می شود [۸]:

$$Compactness = \frac{\sqrt{\frac{4A}{\pi}}}{L}$$
(V)

که در آن L قطر بزرگ متوسط سلول است.

از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور بررسی های ریزساختاری استفاده شد. به این منظور نمونه ها پس از سنباده زنی و پولیش، با محلول نایتال ۱ ٪ اچ شدند. برای بررسی کرویت، اندازه و پراکندگی حفرات نمونه ها از ۱۰ نقطه مختلف نمونه برداری شد و میانگین نتایج گزارش شد.

## بحث و تحليل نتايج

شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پودرهای مورد استفاده به منظور ارزیابی پراکندگی، شکل و تنوع اندازه ذرات پودری را نشان میدهد. پس از پرس سرد، چگالی پیش فوم تولیدی برای نمونه های حاوی ۰، ۱ و ۳٪ آهن به ترتيب به ۲/٦٥، ۲/٦٨ و ۲/٦٣ گـرم بـر سانتىمتر مكعب رسيد. افزودن ذرات كاربيل سیلیسیم سبب بزرگ شدن سلول،ای بیشکل و کاهش میزان زهکشی دیوارههای سلولی می شود [23]. از طرف دیگر، عدم توزیع یکنواخت ذرات کاربید سیلیسیم منجر به ایجاد عیوب ساختاری و ترک خواهد شد. همانطور که در شکل (۲) دیده میشود، ذرات کاربید سیلیسیم در دیـوارههای سـلولی قـرار دارند. در صورتیکه ذرات تقویت کننده در فصل مشترک گاز – جامد حضور داشته باشند، در حین مرحله تشکیل حبابهای فوم امکان انفجار و از هم پاشیدگی این حفرهها وجود دارد. لذا، می توان نتیجه گرفت کے ذرات کاربید سیلیسیم بے دلیل پخش يكنواخت در ديواره سلولي و نه فصل مشترك گاز-جامد، نقش پایدار کننده گی دارند.



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی پودرهای استفاده شده الف) پودر آهن، ب) سیلیسیم،



شکل ۲ جداره سلولی در آلیاژهای تولیدی با درصد وزنی متفاوت از آهن الف) و ب) ۰، ج) و د) ۱ و ه) و و) ۳٪

از بیشتر شدن (ریزتر شدن) حفرهها در واحد سطح دارد. به بیان دیگر، افزایش آهن منجر به تشکیل سلولهای گردتر به همراه کاهش میزان زهکشی میشود. این پدیده به علت اثر جوانهزایی ذرات پودر آهن برای حباب است. به عبارت دیگر، با افزایش درصد وزنی آهن موجود در ساختار، مکانهای تشکیل حباب بیشتر شده و تعداد بیشتری در واحد سطح جوانه میزنند. با افزایش زمان، این حبابها رشد کرده و سبب کاهش ضخامت دیوارههای سلولی و نیز چگالی ساختار میشوند، شکل (٤). از طرف دیگر، اگرچه افزایش مقدار آهن منجر به کاهش چگالی فوم میشود اما، کاهش مدول الاستیک را نیز به همراه دارد.

یک روش موثر برای بررسی تاثیر پایدارسازی آهن، تشکیل جدارههای سلولی در حین مرحله فوم شدن است. از دادههای بدست آمده از آنالیز تصویری در جدول (۳) و شکل (۳) می توان نتیجه گرفت که با افزایش درصد وزنی آهن، کرویت و فشردگی سلولها افزایش می یابد که منجر به ساختار همگن تری می شود. همچنین، از جدول (۳) مشاهده می شود که افزایش درصد وزنی آهن منجر به کاهش مخامت جداره سلولی شده که ناشی از کاهش مقدار زه کشی است. به علاوه، تعداد سلولها در واحد سطح زاینچ مربع) برای درصد وزنی آهن ۰، ۱ و ۳٪ در هر دو مقطع مربع و دایره در جدول (۳) و شکل (٤) نشان

(Micron) Jahrankara little more	تعداد سلولها	فشردگی	گردی	كارتما
شوشط المارة ديوارة شتولي (١٠١٠٢٠١٠)	(PPI)	(%)	(%)	عة عكونه
	×۲±۵	•/V\±•/•Y	•/0Y±•/•£	0CS
V٠±٤	v۱±٥	۰/٦٥±٠/٠٣	•/£9±•/•Y	0CM
	۱۰۹±۸	•/٦١±•/•٢	•/٤٥±•/•٢	0CL
	٦٧±٧	•/٦٥±•/•٢	۰/٤٧±٠/۰۳	0SS
V∙±٤	۱۱۰±٤	۰/٧٤±٠/٠٣	۰/٥٤±٠/٠٣	0SM
	۱٦٧±٨	•/٦٥±•/•٢	•/٣٩±•/•٢	0SL
	۹۸±۸	•/V\±•/•Y	•/0•±•/•£	1CS
٤٨±٦	۱۹۰±۹	•/Vo±•/•٤	•/0•±•/•٣	1CM
	۱۹۳±٦	۰/٧٤±٠/٠٣	۰/07±۰/۰۳	1CL
	۹۸±۸	•/V•±•/•٣	•/£A±•/•Y	1SS
٤٨±٦	٥±٣٢٢	•/V•±•/•Y	•/٤٩±•/•٣	1SM
	7£777	۰/۷۱±۰/۰۵	•/0٣±•/•٣	1SL
	۱٤٠±٩	•/V٦±•/•٤	۰/٥٥±٠/٠٣	3CS
٤٠±٥	۱٦٤±٦	•/VY±•/•٣	•/0£±•/•£	3CM
	7V1±11	•/٦٩±•/•٤	•/£٦±•/•£	3CL
	۱۰٦±٥	•/٦٧±•/•٣	۰/٤٥±٠/۰۳	3SS
٤٠±٥	۱۷٦±۷	•/V•±•/•£	•/٤٨±•/•٣	3SM
	~£~±17	۰/۷۳±۰/۰۳	•/0£±•/•£	3SL

جدول ۳ دادههای آنالیز تصویری برای هر یک از نمونهها



شکل ۳ تغییرات الف) گردی و ب) فشردگی بر حسب درصد وزنی آهن موجود در آلیاژ









شکل ٤ الف) فشردگی، گردی و تعداد سلولها بر واحد سطح برای نمونههای آزمایش شده ب) اثر درصد وزنی آهن بر متوسط اندازه دیواره سلولی فوم تولید شده



#### **Quantitative Results**

Elt	Line	W%	A%
Al	Ka	59.58	67.35
Si	Ka	19.61	21.29
Fe	Ka	20.81	11.36
		100.00	100.00



شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز نقطهای طیف سنجی اشعه ایکس از فاز 16 در نمونه حاوی ۳٪ آهن

مرجع اشاره شده دارای ترکیب AlaFe<sub>2</sub>Si است. حضور این ترکیبات بین فلزی ترد و سوزنی در دیواره های سلولی منجر به تمرکز تنش و در نتیجه شکست دیواره ها می شود. این فازها در نمونه حاوی ۱.٪ آهن نیز دیده می شوند. به علاوه، همانطور که در شکل (٦) نشان داده شده است، مقداری تخلخل در فضای سه گوش بین چند حباب وجود دارد. Mukherjee تصویر میکروسکوپ الکترونی و طیف سنجی اشعه ایکس (EDS) ناحیه مشخص شده از نمونه حاوی ۳ ٪ آهن در شکل (۵) نشان داده شده است. مقایسه ترکیبات بین فلزی در سیستم Al-Si-Fe و آلیاژ حاوی ۳ ٪ آهن و نیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی، مشخص میکند که فاز لایهای موجود در ساختار، فاز تیغهای و ترد مح است [29,30]. این فاز بر اساس نتایج طیف سنجی اشعه ایکس شکل (۵) و میشوند. در مقابل، حفرات انقباضی بدلیل بیشکل بودن سبب تمرکز تنش میشوند. همچنین، برخی از آنها به عنوان منشاء ترک عمل کرده که یکنواختی تغییر شکل را کم میکنند. به دو دسته گازی و انقباضی تقسیم کردند. تخلخلهای گازی شکل کروی دارند و بدلیل انحلال هیدروژن در آلومینیم در حین انجماد تشکیل میشوند. با افزایش نرخ انجماد، این حفرات ریزتر



شکل ٦ تخلخل موجود در جداره سلولی نمونه حاوی ۱ ٪ آهن



شکل ۷ مقاطع تغییر شکل داده به ترتیب از چپ تو خالی و توپر با ۰، ۱ و ۳ ٪ وزنی آهن دایرهای الف) کوچک، ب) متوسط و ج) بزرگ و مربعی د) کوچک،ه) متوسط و و) بزرگ.

انرژی را نشان میدهد. انرژی جذب شده بر واحد

تصویر مقاطع توخالی و توپر فشرده شده در شکل (۷) نشان داده شده است. بر خلاف یافته های Jones [6]، در ساختارهای جدار نازک با مقطع دایرهای اگرچه نسبت شعاع به ضخامت لوله ها کمتر از ٤٠ است، اما لولا شدن لوله غیر متقارن (الماسی) است. این در حالی است که در لوله های پرشده از فوم حاوی ۳ ٪ آهن با مقطع دایره، تغییر شکل کاملاً متقارن است. سطح زیر منحنی تنش – کرنش تا کرنش چگالش مقدار جذب

[6]، حجم مقاطع مختلف بر حسب درصد وزنی آهـن در
 چـه فوم، در شکل (۸) نشان داده شده است.
 اما میتوان مشاهده کرد کـه مقـدار متوسط جـذب
 الی انرژی بر واحد حجم لولههای توخالی در مقاطع مربعی
 بـا کمتر از مقاطع دایرهای است شکل (۸ و ۹).



شکل ۸ مقایسه میزان جذب انرژی مقاطع مختلف تو خالی و تو پر با درصد وزنی مختلف آهن



شکل ۹ مقایسه میزان جذب انرژی لولههای توپر بادرصد وزنی آهن موجود در ساختار

در آزمون فشار تک محوره شبه استاتیک، قابلیت جذب انرژی لوله با افزایش تعداد اضلاع و گوشههای مقطع، افزایش می یابد. این امر ناشی از افزایش تعداد لولاهای پلاستیک است. نتایج مشابهی توسط محققین دیگر گزارش شده است [6,32]. از طرف دیگر، با پر شدن مقاطع با فوم، شرایط تغییر کرده و میـزان جـذب انرژی مقطع مربعی بیشتر از دایرهای میشود. بدلیل اندر كنش بين جداره لوله و فوم، مقاومت به له شدگي و جذب انرژی لولههای جدار نازک پر شده از فوم در مقایسه با لوله های توخالی تا حدود ٤٠٪ افرایش مییابد. به علاوه، این اندرکنش، طول لولا را کـاهش و در نتیجه نیروی لازم برای لـه کـردن لولـه را افـزایش میدهد. Hanssen و همکارانش نشان دادند وقتی نسبت ارتفاع به عرض قوطي با مقطع مربع شکل (۳) باشد، پر کردن آن با فوم می تواند تعداد لولاها را از ٥ برای قوطی تو خالی تا ۹ برای قوطی پر شده افزایش دهد [19]. همچنین، نتایج آنها نشان میدهد که علاوه بر ارتباط مستقیم تعداد لولاهای ایجاد شده با چگالی فوم، نیروی لازم برای لـه شـدن لولـه نیـز بـا افـزایش چگالى فوم افزايش مىيابد [15,17].

در شکل (۸) دیده می شود که فوم عاری از آهن، جذب انرژی مقطع مربعی را به ۳ MJ/m ۳ افزایش لوله با می دهد. این افزایش ۹ MJ/m ۴ بیشتر از افزایش لوله با مقطع دایرهای است. به بیان دیگر، لوله با مقطع مربعی کلا انرژی بیشتری نسبت به مقطع دایرهای در حالت خالی جذب می کند. به همین ترتیب، در فومهای حاوی ۱ و ۳ ٪ آهن، مقطع مربعی میزان جذب انرژی بیشتری نسبت به مقطع دایرهای به اندازه به ترتیب فوم، قابلیت جذب انرژی کاهش می یابد. در لولههای با فوم، قابلیت جذب انرژی کاهش می یابد. در لولههای با مقطع مربعی، اضافه شدن ۳٪ آهن منجر به افزایش مقطع مربعی، اضافه شدن ۲٪ آهن منجر به افزایش افزایش ۸۸٪ است. این به این معنا است که حضور

آهن، شکست دیواره سلولی را به تعویق انداخته و منجر به تشکیل فوم پایدارتر می شود. علاوه بر این، اضافه شدن آهن در پیش فوم، تعداد مکانهای جوانه-زنی حباب را افزایش داده و در نتیجه تعداد سلولها افزایش مییابد که منجر به کاهش چگالی فوم می شود شکل (٤).

به منظور بررسی میزان جذب انرژی بر واحد حجم لوله پر شده با فوم فلزی و تاثیر پارامترهای مختلف همچون: هندسه سلولی فوم، هندسه لوله جداره نازک و دانسیته فوم پرکننده لولهها، مدل تجربی-ریاضی ارائه شد. این مدل با توجه به عوامل ذکر شده در منابع مطالعاتی [7,3,6,8,15,17] توسعه داده شده است و بصورت معادله کلی (۸) که در بر دارنده عوامل موثر مذکور بر انرژی جذب شده است، ارایه شده و منجر به رابطه (۹) شد:

$$E_{v} = f\left(\left(\frac{\rho_{f}}{\rho_{p}}\right)^{\frac{3}{2}}, \% Fe, \frac{d}{D}, A_{m}\right)$$
(A)

که Ev میزان جذب انرژی بـر واحـد حجـم،  $rac{
ho_p}{
ho_p}$  که Ev میزان جذب انرژی بـر واحـد حجـم، چگالی نسبی،  $rac{
m d}{
m D}$  و  $m A_{
m m}$  به ترتیب نسبت قطـر متوسـط حبابها به قطر لوله و میـانگین مسـاحت تخلخـلهـا است. با استفاده از روش حداقل مجموع مربعات مدلی به بصورت معادله (۹) توسعه مییابد:

$$E_{v} = 215.9 \left(\frac{\rho_{f}}{\rho_{p}}\right)^{\frac{3}{2}} - 2.68\% Fe + 105.7 \left(\frac{d}{D}\right) - 1.35A_{m} - 20.7 \quad (\textbf{4})$$

که تطابق خوبی (%R<sup>2</sup>=88) با مدل ارائه شده توسط Raj معادله (۱۰) دارد [33]:

$$E_{v} = 78.79 \left(\frac{\rho_{f}}{\rho_{p}}\right)^{\frac{3}{2}} - 7.18 \left(\frac{d}{D}\right) - 1.89 \left(\frac{k}{k_{p}}\right) + 1.2$$
 (1 • )

متوسط مربعات از خط مبنا با پارامتر بدون بعد <sup>2</sup>R بیان می شود و در شکل (۱۰) ارایه شده است. لـذا، هرچـه مقدار عددی <sup>2</sup>R به عدد یک نزدیک تر باشد دقت مدل بالاتر خواهد بود. همانگونه که دیده مـیشـود، تطـابق نسبتاً خوبی بین دادههای پیشبینی شده و تجربی ۲۷۹. = R وجود دارد که نشان از صحت مدل حاضر دارد.

## نتيجه گيرى

در تحقیق حاضر فوم آلومینیم – سیلیسیم سلول بسته با مقادیر مختلف آهن به عنوان پایدارساز فوم به روش متالورژی پودر با موفقیت تولید شد. رفتار جذب انرژی و خواص فشاری لولههای پر شده از فوم با سطح مقطع مربع و دایره در سه اندازه کوچک، متوسط و بزرگ نشان داد که اضافه شدن آهن منجر به ساختار سلولی همگن با ضریب کرویت نزدیکتر به یک می-شود. همچنین، چگالی فوم، میزان زهکشی و ضخامت جداره سلولی با افزایش عنصر آهن، کاهش مییابند. که در آن k و k<sub>p</sub> به ترتيب انيزوترويني سلولي موجود و سلولی ایدهال است. مقادیر انرژی جذب شده بر واحد حجم برای نمونههای مختلف با توجه به مدل ارائه شده در رابطه (۹) محاسبه شد. نمودار مقادیر محاسبه شده انرژی بر واحد حجم بـر حسـب مقـادیر بدست آمده از آزمایش فشار تک محوره در شکل (۱۰) نشان داده شده است. لذا، اگر مقادیر بدست آمده از معادله (۹) در محور عمودی مشخص شود، و مقداری که از سطح زیر منحنی تنش کرنش نمونهها بدست می آید در روی محور افقی رسم شود باید محل دقیق این نقطه مختصات روی خط راست با زاویـه ٤٥ درجه قرار گیرد. لذا، اگر این روند برای تمام چگالی های مختلف فوم انجام گیرد؛ باید تمامی نقاط روی خط ٤٥ درجه قرار گیرند تا مدل ارایه شده توسط معادله (۹) با دادههای تجربی تطابق ۱۰۰٪ داشته باشد. لذا هر گونه انحراف از این خط میزان خطای مدل حاضر را بیان میکند. این خطا توسط برازش



شکل ۱۰ محاسبه مقادیر پیش بینی شده با آزمایش شده در واحد حجم فوم

MJ/m<sup>3</sup> بیشتر از میانگین افزایش انرژی جذب شده در مقاطع دایرهای بود. در ۰٪ وزنی یودرآهن، مقاطع مربع شکل ٤٤٪ بیشتر از مقاطع دایره در جذب انرژی مؤثر بودهاند. به همین ترتیب در ۱٪ و ۳٪ آهن نیز مقاطع مربع تأثير بيشترى داشتهاند اما اين تأثير كاهش یافته و اختلاف افزایش در جذب انرژی به ترتیب به ۳ MJ/m<sup>3</sup> و ۳ MJ/m<sup>3</sup> رسيده است. در تمامي اندازه-های لولهها، لوله بدون ترکیبات آهن بیشترین میزان جذب انرژی و لوله حاوی ۳ درصد وزنی آهن کمترین میزان را داشته است.

در پژوهش حاضر پیشبینی مقدار جذب انرژی بر واحد حجم، به صورت یک مدل جدید با دقت مناسب

علاوه بر این، در تمامی نمونهها مقدار جذب انرژی با افزایش مقدار آهن کاهش یافت که بدلیل حضور فازهای بین فلزی ترد ۲6 در دیـواره سـلولی اسـت. در نتیجه، حداکثر استحکام مخصوص در فوم عاری از آهن بدست می آیـد. از طـرف دیگـر حضـور حفـرات انقباضی منجر به تمرکز تنش در دیواره سلولی می شود که سبب شکست در تنش های کمتر می شود. سطح زیر منحنی در ناحیه تنش صاف در منحنی تنش – کرنش که مقدار انرژی جذب شده بر واحد حجم را نشان میدهد، با افزایش قطر لوله کـاهش یافـت. در اثـر پـر کردن لولهها با فوم فلزی بدون پودر آهن، در مقاطع مربع شکل بطور میانگین، تقریباً ۳۰ MJ/m افـزایش انرژی جـذب شـده مشـاهده گردیـد کـه ایـن مقـدار، ارائه شد که می تواند استفاده کاربردی داشته باشد.

مراجع

- 1. Abramowicz W., "Thin-walled structures as impact energy absorbers", Thin-Walled Structures, vol. 41, Issue 2-3, pp. 91-107 (2003).
- 2. Langseth M., Hopperstad O.S., Berstad T., "Crashworthiness of aluminium extrusions: validation of numerical simulation, effect of mass ratio and impact velocity", International Journal of Impact Engineering, vol. 22, Issue 9-10, pp. 829-854 (1999).
- 3. Reyes A., Langseth M., Hopperstad O.S., "Square aluminum tubes subjected to oblique loading", International Journal of Impact Engineering, vol. 28, Issue 10, pp. 1077-1106 (2003).
- 4. Tang Z., Liu S., Zhang Z., "Energy absorption properties of non-convex multi-corner thin-walled columns", Thin-Walled Structures, vol. 51, Issue 1, pp. 112-120 (2012).
- 5. Yamashita M., Kenmotsu H., Hattori T., "Dynamic axial compression of aluminum hollow tubes with hat cross-section and buckling initiator using inertia force during impact", Thin-Walled Structures, vol. 50, Issue 1, pp. 37-44 (2012).
- 6. Jones N., "Structural Impact", Cambridge University Press (1989).
- 7. Cheng Q. et al., "Energy absorption of aluminum foam filled braided stainless steel tubes under quasistatic tensile loading conditions", International Journal of Mechanical Sciences, vol. 48, Issue 11, pp. 1223-1233 (2006).
- 8. Ashby M.F. et al., "Metal Foams, A design guide", Butterworth Heinmann (2000).
- 9. Najafi A., Rais-Rohani M., "Mechanics of axial plastic collapse in multi-cell, multi-corner crush tubes", Thin-Walled Structures, vol. 49, Issue 1, pp. 1-12 (2011).

- Reyes A., Hopperstad O.S., Langseth M., "Aluminum foam-filled extrusions subjected to oblique loading: experimental and numerical study", *International Journal of Solids and Structures*, vol. 41, Issue 5–6, pp. 1645-1675 (2004).
- 11. Zarei H.R., Kröger M., "Bending behavior of empty and foam-filled beams: Structural optimization", *International Journal of Impact Engineering*, vol. 35, Issue 6, pp. 521-529 (2008).
- Zarei H.R., Kröger M., "Optimization of the foam-filled aluminum tubes for crush box application", *Thin-Walled Structures*, vol. 46, Issue 2, pp. 214-221 (2008).
- Kavi H., Toksoy A.K., Guden M., "Predicting energy absorption in a foam-filled thin-walled aluminum tube based on experimentally determined strengthening coefficient", *Materials & Design*, vol. 27, Issue 4, pp. 263-269 (2006).
- Santosa S., Wierzbicki T., "Crash behavior of box columns filled with aluminum honeycomb or foam", *Computers & Structures*, vol. 68, Issue 4, pp. 343-367 (1998).
- 15. Santosa S.P. et al., "Experimental and numerical studies of foam filed sections", *International Journal of Impact Engineering*, vol. 24, pp. 504-534 (2000).
- Santosa S.P. et al., "Experimental and numerical studies of foam-filled sections", *International Journal of Impact Engineering*, vol. 24, Issue 5, pp. 509-534 (2000).
- Seitzberger M. et al., "Experimental studies on the quasi-static axial crushing of steel columns filled with aluminium foam", *International Journal of Solids and Structures*, vol. 37, Issue 30, pp. 4125-4147 (2000).
- Zhang C.-j., Feng Y., Zhang X.-b., "Mechanical properties and energy absorption properties of aluminum foam-filled square tubes", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 20, Issue 8, pp. 1380-1386 (2010).
- Hanssen A.G., Langseth M., Hopperstad O.S., "Static and dynamic crushing of square aluminium extrusions with aluminium foam filler", *International Journal of Impact Engineering*, vol. 24, pp. 347-383 (2000).
- 20. Britan A. et al., "The effect of fine particles on the drainage and coarsening of foam", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 344, Issue 1–3, pp. 15-23 (2009).
- 21. Deqing W., Ziyuan S., "Effect of ceramic particles on cell size and wall thickness of aluminum foam", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 361, Issue 1–2, pp. 45-49 (2003).
- Kennedy A.R., Asavavisitchai S., "Effects of TiB<sub>2</sub> particle addition on the expansion, structure and mechanical properties of PM Al foams", *Scripta Materialia*, vol. 50, Issue 1, pp. 115-119 (2004).
- 23. Esmaeelzadeh S., Simchi A., Lehmhus D., "Effect of ceramic particle addition on the foaming behavior, cell structure and mechanical properties of P/M AlSi<sub>7</sub> foam", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 424, Issue 1-2, pp. 290-299, (2006).
- 24. Gergely V., Clyne T.W., "Drainage in standing liquid metal foams: modelling and experimental

observations", Acta Materialia, vol. 52, Issue 10, pp. 3047-3058 (2004).

- 25. Mondolfo L.F., "Aluminum alloys: structure and properties", London: Butterworths (1976).
- 26. Yi J.Z. et al., "Effect of Fe-content on fatigue crack initiation and propagation in a cast aluminum– silicon alloy (A356–T6)", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 386, pp. 396–407 (2004).
- 27. Baumgärtner F., Duarte I., Banhart J., "Industrialization of Powder Compact Foaming Process", *Advanced Engineering Materials*, vol. 2, Issue 4, pp. 168-174 (2000).

۲۸. خواجهعلی م.ج.، "ساخت قوطی های فومی تو پر و بررسی پارامترهای مـوثر بـر جـذب انـرژی آنهـا"، دانشـکده مهندسـی معـدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (۱۳۹۰).

- 29. Gupta S.P., "Intermetallic compound formation in Fe-Al-Si ternary system: Part I", *Materials Characterization*, vol. 49, Issue 4, pp. 269-291 (2002).
- Maitra T., Gupta S.P., "Intermetallic compound formation in Fe–Al–Si ternary system: Part II", *Materials Characterization*, vol. 49, Issue 4, pp. 293-311 (2002).
- 31. Mukherjee M., et al., "The effect of cooling rate on the structure and properties of closed-cell aluminium foams", *Acta Materialia*, vol. 58, Issue 15, pp. 5031-5042 (2010).
- Alavi Nia A., Haddad Hamedani J., "Comparative analysis of energy absorption and deformations of thin walled tubes with various section geometries", *Thin-Walled Structures*, vol. 48, Issue 12, pp. 946-954 (2010).
- 33. Raj R.E., Daniel B.S.S., "Structural and compressive property correlation of closed-cell aluminum foam", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 467, Issue 1–2, pp. 550-556 (2009).

نشریهی مهندسی متالورژی و مواد

سال بیست و هفتم، شماره دو، ۱۳۹٥

#### تاثیر دمای سنتز بر خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیا تهیه شده به روش سولوترمال\*

عماد خاکسار (() مهدی شفیعی آفارانی (۲) عبدالرضا صمیمی (۳)

#### چکیدہ

در این پژوهش تاثیر دمای سنتز بر ترکیب فاز، اندازه بلور، مورفولوژی و فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش سولوترمال بررسی شده است. نتایج نشان داد که تبلور ذرات از درون بستر ژل مانند رخ می دهد و با افزایش دمای سنتز، اندازه ذرات از ٤ تا ۸ نانومتر تغییر میکند. راندمان فوتوکاتالیستی مطلوبی در تمام نمونه ها (تا ٩٤٪) مشاهده شد. ندانو ذراتسی که در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد سنتز شدند بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی را نشان دادند. **واژه های کلیدی** سنتز، سولوترمال؛ نانوذرات دی اکسید تیتانیوم؛ فعالیت فوتوکاتالیستی.

# Effect of Synthesis Temperature on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared via Solvothermal Method

E. Khaksar M. Shafiee Afarani1 A. Samimi

#### Abstract

In this research, the effect of synthesis temperature on the phase composition, crystal size, morphology and photocatalytic activity of titanium dioxide nanoparticles prepared by solvothermal method was investigated. The results showed that the crystallinity of the particles occurs within the gel-like matrix and the particles size increases from 4 to 8 nm by increasing the synthesis temperature. All samples showed suitable photodegradiation up to 94% yield. Nano-particles synthesized at 120°C showed the highest photocatalytic activity.

Key Words Synthesis; Solvothermal; TiO<sub>2</sub> Nanoparticles; Photocatalytic Activity.

<sup>\*</sup> نسخهی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۹/۲۹ و نسخهی پایانی آن در تاریخ ۹٤/٤/۳ به دفتر نشریه رسیده است.

<sup>(</sup>۱) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان.

<sup>(</sup>۲) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان.

<sup>(</sup>۳) دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان.

روش سل-ژل روشی آسان است، اما در این روش يودر به دست آمده آمورف و عمليات حرارتي اضافي برای تبلور آن مورد نیاز است. روش سولوترمال یک روش جایگزین برای سنتز تک مرحلهای ذرات نانومتری است. در سالهای اخیر، این روش جهت سنتز اکسیدهای تک جزیی و چند جزیی فلزی، با ترکیب و مورفولوژی ویژه، در دمای پایین مورد توجه قرار گرفته است [15]. مورفولوژی ذرات، نوع فاز بلورین و شیمی سطح تیتانیای بدست آمده به روش سولوترمال مىتواند به راحتى از طريق تنظيم تركيب مواد اوليه، دما و زمان واكنش، فشار، خصوصيات حلال، دما و زمان نگهداری قابل کنترل است [16]. از جمله مزایای مهم فرایند سولوترمال می توان به همگنی شیمیایی عالی و امکان سنتز ترکیبات مختلف در دمای پايين اشاره كرد كه باعث شده فعاليت فوتوكاتاليستي محصولات سنتز شده در این روش در اکثر موارد از محصولات تجارى بالاتر باشد. دما با تاثير بر فرايند جوانه زنی و رشد، تاثیر زیادی بر ساختار، مورفولوژی و اندازه نانوذرات دارد [17].

در این پژوهش، نانوذرات تیتانیا با استفاده از محلول تترا بوتیل تیتانات در اتانول به روش سولوترمال در دماهای متفاوت سنتز شد. دمای سنتز به عنوان یکی از مهمترین پارامترهای سنتز مورد بررسی قرار گرفت و اثر آن بر ترکیب فاز، اندازه بلور و مورفولوژی مشخص گردید. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونههای مختلف تیتانیا با تجزیه نوری محلول آبی متیل اورانژ اندازهگیری شد و رابطه آنها با اندازه، مورفولوژی، تبلور و ترکیب ذرات مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت، شرایط سنتز مطابق با بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی مشخص گردید.

#### فعاليتهاي تجربي

برای سنتز نانوذرات TiO<sub>2</sub> از تترا بوتیل اورتو تیتانات (TBOT, 98%, MERCK) به عنوان پیش سازه استفاده شد. اتانول (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99.7%, JATA Co, Iran) به مقدمه

دی اکسید تیتانیوم از جمله نانوذرات اکسید فلزی است که به دلیل ویژگیهای منحصر به فرد خود مطالعات گستردهای را در حوزه نانوتکنولوژی به خود اخصاص داده است. ویژگی مهم نانوذرات دی اکسید تیتانیوم كاربردشان به عنوان فوتوكاتاليست براي تصفيه آبها و پسابهاست که به دلیل غیرسمی بودن و امکان استفاده در صنایع مختلف، می تواند در آینده نقش مهمی در کاهش آلودگیهای زیست محیطی داشته باشد. تیتانیا دارای سه شکل بلوری اصلی آناتاز، روتایل و بروکیت است. به لحاظ ترموديناميكي، روتايل پايدارترين فاز تیتانیا در فشار معمولی است و دو فاز دیگر، فازهای نيمه پايدار اين سيستم به شمار مي روند [1,2]. معمولاً در دماهای پایین، تیتانیا به شکل فاز آناتاز متبلور می-شود. با بالا رفتن دما، فاز نيمه پايدار آناتاز در يک استحاله به فاز پایدار روتایل تغییر حالت می دهد [3,4,5]. آناتاز شناخته شدهترين و كاراترين فوتوکاتالیستی است که به طور گسترده در پاکسازی و گندزدایی آب و هوا مورد استفاده قرار میگیرد [6]. شکاف نوار در آناتاز ۲/۳ الکترون ولت می باشد و در روتایل برابر با ۳ الکترون ولت است؛ بنابراین، بر اساس رابطه پلانک، طول موج معادل با این شکاف نوار برابر با ۳۸۰ تا ٤١٠ نانومتر است و این محدوده از طول موج به منطقه ماوراء بنفش مربوط میگردد [7]. به طور کلی، زمانی که نانوذرات ساختار تیتانیا نورUV را جذب كند، الكترون از نوار ظرفيت به نوار هدايت جهش مىكند. با جهش اين الكترون يك جفت الكترون- حفره ايجاد مي شود. اين جفت قادر به انجام واکنش های اکسیداسیون و احیا برای از بین بردن آلودگی های آلی جذب شده روی سطح TiO<sub>2</sub> است [8,9]. فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیا به شدت به روش-های تولید آن بستگی دارد. تکنیکهای مختلفی برای تهيه نانوساختار تيتانيا استفاده شدهاند مانند روش سولوترمال [10]، روش سل-ژل [11,12]، رسوب شيميايي بخار [13]، و تجزيه حرارتي ألكوكسيد [14].

عنوان حلال و اسيد نيتريک (HNO<sub>3</sub>, 68%, MERCK) جهت تنظیم pH استفاده شد. در ابتدا، دو محلول به طور جداگانه تهیه شد؛ برای محلول الف، 7 میلیلیتر تترا بوتیل در ۳٤ میلی لیتر اتانول حل شد، محلول ب نیز حاوی ۱۷ میلیلیتر اتانول، ۶/۴ میلیلیتر اسید نیتریک غليظ (٦٨٪) و ١/٦ ميلي ليتر آب دي يونيزه بود. محلول الف تحت همزدن مغناطیسی در دمای اتاق به صورت قطرهای به محلول ب اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد تا محلول شفاف بدست آید. در این شرایط غلظت پیش سازه در محلول۳/۰ مولار و pH=۱/۵ است. سیس، محلول به داخل محفظه اتیلنی (با ارتفاع ۱۰۰ میلیمتر و قطر داخلی ۳۰ میلیمتر) منتقل شد. محفظههای اتیلنی درون اتوکلاوهای فولادی به قطر ۳۵ میلیمتر و ارتفاع ۱۵۰ میلیمتر قرار داده شدند. اتوکلاوهای فولادی درون خشککن که قبلاً به دمای سنتز مورد نظر(٦٠–۲۲۰ سانتیگراد) رسیده بود، به مدت ۸ ساعت قرار گرفته و پس از گذشت زمانهای لازم، اتوکلاوها از خشککن خارج و در دمای محیط سرد شدند.

در نهایت، رسوب به دست آمده پس از سانتریفیوژ، ۳ مرتبه با آب مقطر شسته شد و در دمای ۸۰ سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. برای بررسی های فازی از الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. این الگو توسط دستگاه Unisantis ۱۰ میلوولت و جریان ۲۵ میلی آمپر به دست آمد. اندازه بلورکهای نانوذرات نیز از رابطه شرر بدست می آید:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\left(\theta\right)} \tag{1}$$

در این رابطه، لمطول موج اشعه ایکس (در این پژوهش ۱/۵٤ آنگسترم)، βعرض پیک (۱۰۱) آناتاز در نصف ارتفاع قله بیشینه آن، k ثابت معادله برابر ۹۶/۰ و θزاویه پراش قله پراش (۱۰۱) هستند. برای مطالعه فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات از فوتوراکتور ۳۲ طراحی و ساخته شده در دانشگاه سیستان و بلوچستان استفاده شد. شکل(۱) طرحی از این فوتوراکتور را نشان میدهد. بدین منظور ۲/۰ گرم از نانو ذرات به

۳۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۰/۰۱ گرم در لیتر اضافه شد. مخلوط فوق در فوتوراکتور قرار گرفت و هر ۱۵ دقیقه از آن نمونه گیری شد تا غلظت متیل اورانژ در آن مشخص گردد. برای تعیین غلظت متیل اورانژ در محلول با استفاده از منحنی کالیبره، از طیف سنج (B UV-Vis (UV-T 80) محل طیف سنج (B UV-Vis) (UV-T 80) مدل Spectrophotometers استفاده گردید. جهت بررسی-های ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (MIRA//TESCAN)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (MIRA) مدل (SEM) مدل (CN200 و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل (DME 95) استفاده شد.



شکل۱ فوتوراکتور و اجزای آن

#### نتايج و بحث

**بررسی ریز ساختار.** شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس نمونههای سنتز شده در دماهای متفاوت را نشان می دهد. الگوهای بدست آمده نشان می دهد در همه نمونهها فاز اصلی تشکیل شده آناتاز با شماره کارت ۷۱۳۱۰–۷۱۰–۱۰ است به جز نمونهای که در دمای خیلی پایین (۲۰ درجه سانتیگراد) سنتز شده و آمورف می باشد. همانطور که مشاهده می شود افزایش دما باعث افزایش شدت قلههای پراش می شود که دلیل آن افزایش بلورینگی و رشد دانه است. تأثیر دمای سنتز بر اندازه بلورکها در شکل (۳) آورده شده است. افزایش دما و در زمانهای ثابت، از میزان ژلها کاسته

شده و فاز متبلور بیشتری مشاهده می شود؛ تا در دمای

۲۲۰ درجه سانتیگراد اثری از ژل مشاهده نمی شود و

ذرات آگلومره میشوند. پدیدهای شبیه به این مورد در

سنتز زئوليت نيز گزارش شده است [18].

متفاوت را نشان می دهد. همانگونه که در شکل (٤) (الف و ب) به خوبی مشخص است، با افزایش دما ذرات مکعبی شکل از بستر ژل–مانند متبلور شده و رشد می کنند. همچنین، ممکن است ذرات درون محلول جوانه زده و به هم بچسبند و به صورت صفحهای غنی از ذرات تیتانیا رسوب کنند [18]. با



شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس نمونههای سنتز شده در دماهای ℃۲۲۰-۲۰



شکل۳ تاثیر دمای سنتز بر اندازه بلورکها

جدول ۱ ثابت سرعت واکنش برای نمونههای سنتز شده در دماهای متفاوت

دما (سانتیگراد)	$k_{\alpha}(\min^{-1})$	R <sup>2</sup>
٦.	•/••٣٦	•/٩٩
1	•/•189	٠/٩٩
17.	•/•710	٠/٩٩
12.	•/•1٨•	٠/٩٩
١٨٠	•/• <b>\</b> \V	٠/٩٩
22.	٠/٠١٧٤	٠/٩٩



شکل ٤ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم سنتز شده در دماهای متفاوت: الف) C° ۱۰۰ ب) C°۱۲۰۰ ج) C°۱۶۰ د) C°۱۸۰ ه) C°۲۰۰ و) C°۲۰ با بزرگنمایی بیشتر

شکل ٥ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی(AFM) : الف) توپوگرافی سطح پودر، ب) تصویر فاز، پ) تصویر ناحیه پروفایل غلظت، ت) پروفایل غلظت

شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نانو ذرات سنتز شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد را نشان میدهد. همانطور که مشاهده میشود، تصاویر از سطح پودر، نانومتری بودن ذرات بدست آمده که در تصاویر SEM و الگوهای پراش اشعه ایکس مشخص شده بود را تایید میکند.

## فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات

شکل (٦) میزان تبدیل متیل اورانژ بر حسب زمان برای نمونههای سنتز شده در دماهای متفاوت را نشان میدهد.

بالا بودن تعداد نقاط (سطوح فعال) جهت واکنش عامل اصلی در بالا بودن فعالیتهای کاتالیستی است. در اثر افزایش دما، دو مکانیسم رقابت میکنند. با افزایش دما از طرفی مقدار ژل کاهش مییابد و بلورهای جدید تشکیل شده سطوح فعال بهتری را مهیا

میکنند. از طرف دیگر اندازه بلورکها زیاد می شود و تمایل به آگلومره شدن افزایش می یابد و در نتیجه سطوح فعال کمتری بدست می آید. حاصل رقابت این دو مکانیزم متضاد باعث می شود تا دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد مکانیزم اول غالب باشد و در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد فعالیت فوتوکاتالیستی به حداکثر مقدار خود برسد. با افزایش دما و کاهش سطوح فعال، فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش می یابد.

شکل (۷) منحنی تغییرات غلظت متیل اورانژ بر حسب زمان برای نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد را نشان میدهد.

همانطور که مشاهده میشود تجزیه متیل اورانژ واکنش درجه یک است و از رابطه زیر بدست میآید:

$$Rate = -\frac{dC}{dt} = k_{\alpha}C$$
 (Y)





شکل7 میزان تبدیل متیل اورانژ بر حسب زمان در نمونههای سنتز شده در دماهای متفاوت



شکل ۷ منحنی تغییرات غلظت متیل اورانژ بر حسب زمان نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) این نمونه را نشان میدهد. همانگونه که مشاهده می شود، ذرات کروی و اندازه ذرات زیر ۱۰ نانومتر است. تصاویر TEM به خوبی اندازه ذرات محاسبه شده بر اساس الگوی XRD در شکل (۳) را تایید می کند.

**محاسبه انرژی اکتیواسیون فرایند** در سیستمهایی که فرایند جوانهزنی و رشد اتفاق میافتد کاهش انرژی اکتیواسیون منجر به فرایند سنتز کنترل شده نفوذی و در نتیجه یکنواختی در اندازه و که در آن  $k_{\alpha}$  ثابت سرعت واکنش و C غلظت متیل اورانژ است. با انتگرالگیری از رابطه (۲)، رابطه (۳) بدست میآید:  $\frac{C}{C_0} = \exp(-k_{\alpha}t)$ 

ثابت سرعت واکنش نمونهها با توجه به منحنی تغییر غلظت بر حسب زمان و جایگذاری در رابطه (۳) در جدول (۱) آمده است. همانطور که مشخص است، نمونهای که در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد سنتز شده است بالاترین ثابت سرعت واکنش را دارد. شکل (۸) شکل محصولات نهایی میگردد [19]. میزان تشکیل فاز آناتاز بر اساس رابطه آرنیوس بدست آمد که در شکل (۹) آمده است. این نمودار بر اساس شدت قله-های پراش الگوی پراش اشعه ایکس که متناسب با غلظت است رسم شد. بر اساس این نمودار، انرژی اکتیواسیون برای تشکیل فاز آناتاز TV/T7 kj/mol

بدست آمد که به خوبی با مقدار گزارش شده توسط ژانگ و همکاران مطابقت دارد [20]. با توجه به کم بودن انرژی اکتیواسیون برای این فرایند، روند جوانهزنی و رشد نسبت به سایر روشها سریعتر است که باعث شده در دمای پایین (۸۰ درجه سانتیگراد) نیز فاز آناتاز تشکیل شود.



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد



شکل ۹ نمودار آرنیوس برای تشکیل فاز آناتاز به روش سولوترمال

مراجع

دمای پایین (۱۲۰ درجه سانتیگراد) سنتز شد، بالاترین فعالیت فو تو کاتالیستی را از خود نشان داد. فاز آناتاز با اندازه بلورک ٥/٥٩ نانومتر فاز اصلي اين نمونه بود. به مناسب منجر به فعالیت فوتوکاتالیستی بالای این نمونه شده است.

#### نتيجه گيري

به طور خلاصه، نانو ذرات تيتانيا به صورت موفقیتآمیز به روش سولوترمال در دمای پایین تهیه شدند. فاز آناتاز با میزان متفاوت رشد دانه و آگلومره 🦳 نظر میرسد کم بودن اندازه بلورکها و میزان بلورینگی شدن در دماهای متفاوت به دست آمد. علاوه بر این، اکثر نمونهها عملکرد فوتوکاتالیستی مناسبی (تا ۹٤ درصد) نشان دادند. انرژی اکتیواسیون برای تشکیل فاز آناتاز ۱۷/۲۶ kj/mol به دست آمد. نمونهای که در

- 1. Hang R., Gao L., "Preparation of Nanosized Titania by Hydrolysis of Alkoxide Titanium in Micelles", Materials Research Bulletin, Vol. 37, pp. 1659-1666, (2002).
- 2. Murugan A.V., Samuel V., Ravi V., "Synthesis of Nanocrystalline Anatase TiO<sub>2</sub> by Microwave Hydrothermal Method", Materials Letters, Vol. 60, pp. 479-480, (2006).
- 3. Liqiang J., Xiaojunb S., Baifua X., Baiqib W., Weimin C., Honggang F., "The Preparation and
- Characterization of La Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and their Photocatalytic Activity", Journal of Solid State Chemistry, Vol. 177, pp. 3375-3382, (2004).
- 4. Yu J.H., Kim S.Y., Lee J.S., Ahn K.H., "In-Situ Observation of Formation of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powder in Chemical Vapor Condensation", Nanostructured Materials, Vol. 12, pp. 199-202, (1999).
- 5. Yuan Z., Zhang L., "Influence of ZnO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additives on the Anatase-to-Rutile Transformation of Nanometer TiO<sub>2</sub> Powders", Nanostructured Materials, Vol. 10, pp. 1127-1133, (1998).
- 6. Fox M.A., Dulay M. T., "Heterogeneous photocatalysis", Chemical Reviews, Vol. 93, pp. 341-357, (1993).
- 7. Kavan L., Gratzel M., Gilbert S.E., Klemenz C., Scheel H.J., "Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase", Journal of the American Chemical Society, Vol. 118, pp. 6716–23, (1996).
- 8. Yu J., Zhao X., Du J., Chen W., "Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO<sub>2</sub> anatase coating by sol-gel processing", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 17, pp. 163-171, (2000).
- 9. Yu J., Yu H., Cheng B., Zhao X., Yu J., Ho W., "The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by liquid phase deposition", The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, pp. 13871–13879, (2003).
- 10. Kim C., Moon B., Park J., Chung S., Son S., "Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in toluene by a solvothermal route", Journal of Crystal Growth, Vol. 254, pp. 405-410, (2003).
- 11. Su C., Hong B.Y., Tseng, C.M., "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide",
Catalysis Today, Vol. 96, pp. 119-126, (2004).

- 12. Yang P., Lu C., Hua N., Du Y., "Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe<sup>3+</sup> and Eu3+ ions for photocatalysis", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 794–801, (2002).
- Nakaso K., Okuyama K., Shimada M., Pratsinis S., "Effect of reaction temperature on CVD-made TiO<sub>2</sub> primary particle diameter", *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, pp. 3327–3335, (2003).
- Kominami H., Kalo J., Takada Y., Doushi Y., Ohtani B., Nishimoto S., Inoue M., Inui T., "Novel synthesis of microcrystalline titanium(IV) oxide having high thermal stability and ultra-high photocatalytic activity: thermal decomposition of titanium(IV) alkoxide in organic solvents", Catalysis Letters, Vol. 46, pp. 235–240, (1997).
- Carp O., Huisman C., Reller A., "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid* State Chemistry, Vol. 32, pp. 33-177, (2004).
- Wahi R.K., Liu Y., Falkner J.C., Colvin L., "Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with ultrahigh surface area", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 302, pp. 530–536, (2006).
- Nam W.S., Han G.Y., "Characterization and Photocatalytic Performance of Nanosize TiO<sub>2</sub> Powders Prepared by the Solvothermal Method", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 20, pp. 1149-1153, (2003).
- 18. Burggraaf A.G., "Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology", Elsevier, Amsterdam, , pp. 313, (1996)
- Mehranpour H., Askari M., Ghamsari M., "Nucleation and Growth of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", Nanomaterials, Chapter 1, (2011).
- 20. Zhang H., Banfield J.F., "Kinetics of Crystallization and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase in Nanometer-Sized Amorphous Titania", *Chemistry of Materials*, Vol. 14, pp. 4145-4154, (2002).

نشریه ی مهندسی متالوژی و مواد

## AISI ۳۱٦ تحولات ریزساختاری در طی جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI ۳۱٦ به فولاد کم کربن Stry \*

امیرحسین خسروانی نژاد<sup>(۱)</sup> مرتضی شمعانیان<sup>(۲)</sup> احمد رضائیان<sup>(۳)</sup> مسعود عطاپور<sup>(٤)</sup>

#### چکیدہ

در این مقاله به بررسی تحولات ریزساختاری اتصال غیرمشابه فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI ۳۱۶ به فولاد کم کرین Strv جوشکاری شده با روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی پرداخته شده است. جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی با سرعت چرخشی ۲۰۰ دور بر دقیقه و سرعت خطی ۵۰ میلیمتر بر دقیقه انجام شد. بررسیهای فازی توسط آزمون پراش اشعه ایکس و آزمون طیف سنجی اشعه ایکس و بررسیهای ریزساختاری توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. نتایج بررسیهای فازی در مرز اتصال شواهدی از تشکیل کاربید و ترکیبات بین فلزی را نشان نداد. بررسیهای ریزساختاری نیز نشان داد که بیشترین میزان کاهش اندازه دانهها، در ناحیه اغتشاشی سمت فولاد زنگ نزن آستنیتی رخ میدهد که دلیل آن تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته ناشی از تغییر شکل شدید همراه با دمای بالا در این ناحیه می باشد.

**واژه های کلیدی** جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی؛ اتصال غیرمشابه؛ فولاد زنگ نزن اَستنیتی؛ فولاد کم کربن.

### Microstructural Evolution during Friction Stir Welding of Austenitic Stainless Steel AISI 316 to Low Carbon Steel St 37

A.H. Khosrovaninezhad M. Shamanian A. Rezaeian M. Atapour

### Abstract

The microstructural evolution of dissimilar joining of austenitic stainless steel AISI 316 and low carbon steel St37 by friction stir welding has been investigated. Friction stir welding was carried out using a rotational speed of 600 rpm and a linear speed of 50 mm/min. The microstructure was characterized using a scanning electron microscope and optical microscopy. Also, possible phase transformations were determined using X-ray diffraction technique & electron diffraction spectroscopy. The results of phase investigations showed that no carbides and brittle phases were detected at the joined boundary. Microstructural investigations showed that the highest decrease in grain size occurred in the stir zone of the austenitic stainless steel which was attributed to discontinuous dynamic recrystallization caused by severe deformation imposed at high temperatures in this region.

Key Words friction stir welding; dissimilar joint; austenitic stainless steel; low carbon steel.

<sup>\*</sup>نسخهی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۹/۲۸ و نسخهی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱۰/۱٤ به دفتر نشریه رسیده است.

<sup>(</sup>۱) نویسنده مسئول : دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

<sup>(</sup>۲) استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

<sup>(</sup>۳) استادیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

<sup>(</sup>٤) استادیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

[6]. این روش ابتدا برای ایجاد اتصال فلزات سبک مانند آلومینیوم و منیزیم مورد استفاده قرار گرفت [7]. اما در سال های اخیر از این روش برای ایجاد اتصال فلزات با نقطه ذوب بالا مانند تيتانيم، نيكل و فولاد نيـز استفاده شده است [8]. فاضل و همكاران اتصال لب رو لب جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی (FSLW) تیتانیم خالص تجاری به فولاد زنگ نزن ۳۰۶ را بررسی نموده و به این نتیجه رسیدند که درحالتی که فولاد زنگ نـزن به عنوان لايه بالايي انتخاب شود، استحكام قابل قبول و نزدیک به استحکام تیتانیم خالص تجاری بدست مي آيد [8,9]. واتاناب و همكارانش اتصال غيرمشابه آلیاژ آلومینیوم– منیزیم به فولاد را بررسی کردنـد. آنهـا توانستند حداکثر استحکام کششی حدود ۸۲٪ استحکام آلیاژ آلومینیـوم- منیـزیم را بدسـت آورنـد. حـداکثر استحکام در حالتی بدست آمد که آلیاژ آلومینیوم-منیزیم، بهعنوان فلز نرمتر، در سمت پسرو (retreating side) قرار داشت. آنها دریافتنـد در صـورتی کـه آلیـاژ آلومينيوم- منيزيم در سمت پيشرو (advancing side) قرار گیرد، ایجاد اتصال غیر ممکن است [10]. جعفرزادگان و همکاران نیـز خــواص مکـانیکی و ریزساختار اتصال غیرمشابه فولاد زنگ نزن ۳۰٤ به فولاد کم کربن Strv را بررسی نمودند. آنها گزارش کردند که پدیده تبلور مجدد در فولاد ۳۰٤ و فولاد Strv باعث کاهش قابل ملاحظه اندازه دانه و در نتیجه افزایش سختی و استحکام در ناحیـه جـوش مـیشـود [11]. از این رو، هدف از این تحقیق ایجاد اتصال بین

فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI ۳۱٦ و فولاد کـم کـربن Strv و بررسی تحولات ریزساختاری اتصال میباشد.

## مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد زنگ نـزن آسـتینیتی AISI ۳۱۹ و فولاد کم کربن Strv به عنوان فلزات پایه استفاده شد که در جدول (۱) ترکیب شـیمیایی آنها آورده شـده است. اتصالات غیرمشابه بین فولادهای زنگ نزن آستنیتی و فولادهای کمکربن در بسیاری از کاربردهای دما بالا مانند خطوط بخار نیروگاهها، مبدلهای حرارتی، رآکتورهای هستهای و صنایع پتروشیمی کاربرد دارد. در این کاربردها بخشهایی از قطعه که در معرض دماهای پایین هستند، از فولاد کم کربن و بخشهایی که در دماهای بالاتر قرار دارند، از فولاد زنگ نزن آستنیتی ساخته میشوند [1]. دلیل استفاده از فولادهای کم کربن این است که در زیر دما و فشار معین، این فولادها به خوبی عمل نموده و از نظر اقتصادی نیز نسبت به فولادهای زنگ نزن مقرون به صرفه تر می-باشند [2].

تاکنون محققین زیادی به بررسی این اتصالات غیرمشابه با استفاده از انواع روش های جوشکاری مانند: جوشکاری قوسی تنگستن-گاز (GTAW) [1,3]، جوشکاری نقطهای مقاومتی (RSW) [4]، جوشکاری اصطکاکی (FW) [3]، جوشکاری نقطهای لیزر (LSW) [5] و جوشکاری پرتو الکترونی (EBW) [3] پرداخته-اند. در این تحقیقات، تحولات ریزساختاری، خواص مکانیکی و خواص خوردگی اتصال مورد ارزیابی قرار گرفته است.

تحقیقات انجام شده نشان میدهد که تغییرات متالورژیکی ایجاد شده سبب تشکیل فاز فریت دلتا، فاز سیگما و خوردگی مرزدانهای در فصل مشترک جوش شده و جدایش عناصر آلیاژی در حین انجماد را بدنبال دارد. علاوه براین، بدلیل تفاوت در ضریب انبساط و هدایت حرارتی، تنش حرارتی زیادی در اتصال غیرمشابه بوجود میآید. عیوب ذکر شده مربوط به حضور فاز مذاب در محل اتصال میباشد. اخیراً برای رفع این مشکلات، تحقیقات زیادی روی روش های ایجاد اتصال حالت جامد صورت گرفته است.

جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی (FSW) یکی از انواع جدید جوشکاری حالت جامد است که توسط انجمن جوشکاری (TWI) در سال ۱۹۹۱ اختراع شد

برای انجام جوشکاری، ورقهایی از فلزات پایه با ابعاد ٦ سانتي متر در ١٠ سانتي متر و با ضـخامت ١/٥ میلیمتر آماده سازی و اتصال بصورت لب به لب انجام شد. ابزار جوشکاری از جنس آلیاژ تنگستنی رنیومدار با پین مخروط ناقص در نظر گرفته شد. ابزار جوشکاری دارای قطر شانه ۱٦ میلی متر ، طول پین ۱/۲۵ میلی متر، قطر قسمت بالای پین ٤/٥ میلی متر و قطر قسمت پایین پین ۳/۵ میلیمتر بود. جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی با استفاده از دستگاه فرز و با سرعت چرخشی ۲۰۰ دور بر دقیقه و سرعت خطی ۵۰ میلیمتر بر دقیقه انجام شد. در این تحقیق و با توجه به استحکام بالاتر فولاد ۳۱٦ نسبت به فولاد Strv، فولاد ۳۱٦ در سمت پسرو و فولاد ۳۱٦ در سمت پیشرو قرار داده شد. تحقیقات نشان میدهد که در جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی سمت پیشرو دمای بالاتری را تجربه میکند. بنابراین، برای دستیابی به سیلان یکسانی از مواد در محل اتصال، فلز با استحكام بالاتر در سمت پيشرو قرار داده می شود [10,12,13]. جهت حفاظت از منطقه جوش در حین جو شکاری، دمش گاز آرگون با دبی حدود ۱۸ لیتر بر دقیقه در نظر گرفته شـد. در شـکل (۱) سطح ظاهری نمونه جوش آورده شده است. همانطور که ملاحظه میشود، سطح جـوش عـاری از

عیب میباشد. بررسی مقطع عرضی نمونه جوشکاری شده نیز عدم وجود عیب را نشان داد. دما در خط مرکزی اتصال و در سطح زیری ورق های جوشکاری شده با استفاده از ترموکوپل نوع K انعطاف پذیر اندازه گیری شد. بیشترین دما در این ناحیه ۹۰۰ درجه سانتی گراد بدست آمد.

بررسی ریزساختار مناطق مختلف در دو مرحله صورت گرفت. ابتدا سمت فولاد کم کربن Strv توسط محلول نایتال ۲٪ و سپس سمت فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI ۳۱٦ بصورت الکترولیتی در محلول آستنیتی ۲۱۹ AISI ۳۱٦ بصورت الکترولیتی در محلول مرابع این ۱۹۰۵ با میکروساز آماده سازی نمونهها، تانیه اچ و بررسی گردید. پس از آماده سازی نمونهها، NIKON - ارزیابی ریزساختاری با میکروسکوپ نوری -NIKON ارزیابی ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی روبشی -ارزیابی مینجی اشعه ایکس میکروسکوپ الکترونی روبشی سنجی اشعه ایکس میکروسکوپ الکترونی روبشی تشکیل شده در محل اتصال با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس YPERT MPD با تیوب مس پرتو ایکس ۲۰KV و ۳۰۳۸) انجام شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فلزات پایه (درصد وزنی)

Fe	Si	Mn	Мо	Ni	Cr	С	
بقيه	•/1٦	•/97	•/• \	•/•٢	۰/۰۱	•/•٩	Strv
بقيه	•/7٨	١/١	۲/٥٩	11/V	۱٦/٣	•/•0	۳۱٦



شکل ۱ سطح نمونه جو شکاری شده



شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه جوشکاری شده

مربوطه نيست، در محل آناليز طيف سنجي اشعه ايكس (EDS) انجام شد شکل (۳). همان طور که در شکل دیده می شود، فولاد Strv در سمت چپ و فولاد ۳۱٦ در سمت راست فصل مشترک قرار گرفتهاند. برای بررسی نفوذ عناصر در عرض فصل مشترک و بررسی احتمال تشكيل كاربيدها و تركيبات بين فلـزى، أنـاليز اسکن خطی و نقطهای انجام شد. آزمون طیف سـنجی اشعه ایکس، توزیع عناصر آهن، کُرم، نیکل و مولیبدن را در عرض فصل مشترک نشان می دهد. مشاهده می -شود که با حرکت از سمت فولاد Strv به سمت فولاد ۳۱٦، درصد وزنی عناصر کُرم، نیکل و مولیبدن افزایش و درصد وزنی آهن کاهش می یابد. نتایج نشان می دهـد در فصل مشترک اتصال، به دلیل بالا رفتن دما حین جوشكاري، نفوذ عناصر آلياژي اتفاق افتاده است اما تمرکز عناصر آلیاژی برای تشکیل کاربیـد و یـا سـایر محصولات بین فلزی وجود ندارد. بنابراین، به نظر می-رسد که کاربید و یا ترکیبات بین فلزی در فصل مشترک اتصال تشکیل نشده است. دلیل عدم تشکیل کاربید و ترکیبات بین فلزی این است که تشکیل این فازها در محل اتصال نیاز به قرار گیری در دمای بالا برای مدت زمان طولانی دارد که این شرایط در جوشكاري اصطكاكي اغتشاشي فولادها مهيا نمي باشد. محققان نيز در زمينه جوشكاري اصطكاكي اغتشاشي

# نتایج و بحث *تشکیل و توزیع فازها*

برای بررسی احتمال تشکیل کاربیدها و ترکیبات بین فلزی در محل اتصال، آنالیز پرتو اشعه ایکس (XRD) انجام شد که در شکل (۲) آورده شده است. با توجه به بالا رفتن دما، احتمال تشكيل فازها و تركيبات بين فلزی در محل اتصال زیاد بود. اما همانطور که در شکل (۲) دیده می شود، نتیجه پراش پرتو ایکس برای نمونههای مختلف حاکی از عدم تشکیل فازها و ترکیبات بین فلزی بوده و تنها پیکهای شناسایی شده مربوط به فازهای فریت و آستنیت میباشد. به نظر می-رسد، با وجود بالا رفتن دما حين جوشكارى، بدليل سرد شدن سریع محل اتصال، فاز دیگری غیر از آستنیت و فریت تشکیل نشده است. این در حالی است که تحقیقات صورت گرفته در زمینه اتصالات ذوبی بین فولادهای کربنی و فولادهای زنگ نزن آستنیتی، تشکیل کاربیدها و فازهای ترد را در محل اتصال نشان میدهند [1,3]. همچنین، تشکیل کاربیدهای غنی از کُرم در برخی از فرایندهای حالت جامد مانند اتصال نفوذی و جوشکاری اصطکاکی نیز گزارش شده است .[14,15]

به منظور بررسی دقیق تر محل اتصال و با توجه به اینکه اگر مقدار فاز تشکیل شده کمتر از ۵٪ باشد، دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس قادر به شناسایی فاز

همان گونه که در این شکل مشاهده می شود، در ناحیه اغتشاشی ساختار پوست پیازی (onion ring) که معمولاً در جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی آلیاژهای آلومینیوم دیده می شود، وجود ندارد. تحقیقات نشان می دهد که پوست پیازی ها بدلیل یک تغییر شدید در اندازه دانه ها و یا تغییر شدید در دانسیته رسوبات در ناحیه اغتشاشی بوجود می آیند [6]. با این وجود، در زمینه فولادها، تشکیل ناحیه پوست پیازی گزارش نشده است [11,17]. دلیل عدم تشکیل این ناحیه در فولادها می تواند مربوط به استحالههای چند شکلی (allotropic).

شکل (۵) دیاگرام فازی آهن-کربن و تغییرات ریزساختاری مربوط به فولاد کم کربن St۳۷ را در دماهای مختلف نشان میدهد.



	WL. 70						
	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4			
Fe	92.9	83.1	66.3	64.1			
Cr	2.4	8.4	16.8	18.5			
Ni	2.8	6.8	13.2	13.3			
Mo	1.9	1.8	3.5	4.7			

شکل ۳ آنالیز طیف سنجی اشعه ایکس خطی و نقطهای در طول فصل مشترک اتصال در ناحیه SZ



شکل ٤ تصویر با بزرگنمایی کم از مقطع عرضی نمونه جوشکاری شده



AISI ۳۱٦

شکل (٦) نیز نمودار شبه دوتایی سیستم آهـن-کُرم-نیکل در ۲۰۰٪ آهن و تغییرات ریزساختاری مربوط به فلز پایه، ناحیه متاثر از فرایند ترمومکانیکی و ناحیـه اغتشاشی برای فولاد ۲۱٦ AISI را نشان میدهد.

دقت شود که دیاگرامهای نشان داده شده در شکل (۵ و ٦) دیاگرامهای تعادلی میباشند. این در حالی است که در فرایند جوشکاری بدلیل سرعت سریع گرمایش و سرمایش محل اتصال، استحالهها به صورت غیرتعادلی رخ میدهند. لذا دیاگرامها تنها برای بررسی استحالههای احتمالی که در دماهای مختلف انجام میشوند آورده شده است. در ادامه، نواحی مختلف ریزساختاری مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

### فلزات يايه

شکل (۷) الف تصویر میکروسکوپ نوری از فلز پایه فولاد Strv را نشان میدهد. فولاد Strv دارای زمینه فریتی (F) با میانگین اندازه دانه ۱٤ میکرومتر و حدود ۵٪ پرلیت (P) میباشد. در این تصویر، دانههای فریت با رنگ روشن و دانههای پرلیت به رنگ تیره دیده می-شوند. شکل (۷) ب نیز تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی این فلز پایه را نشان میدهد. در این تصویر زمینه فریتی بهصورت تیره و دانههای پرلیت با رنگ روشن مشخص شده است.



شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الف) نوری و ب)الکترونی، مربوط به ریزساختار فلزپایه فولاد Strv

شکل (۸) الف و ب به ترتیب تصویر میکروسکوپ نوری و الکترونی از فلز پایه فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI ۳۱٦ را نشان میدهد. فلز پایه شامل دانههای آستنیت (A) هم محور با میانگین اندازه دانه ۳۲ میکرومتر می باشد. در این تصاویر، دانههای فریت (F) کشیده شده در جهت نورد نیز دیده می شوند .

### ناحیه متاثر از حرارت (HAZ) در سمت فولاد Strv

ناحیه متاثر از حرارت در طی FSW دچار هیچ گونه تغییر شکلی نمی شود، بنابراین مشابه ناحیه متاثر از حرارت در جوشکاری ذوبی است. با این وجود، در FSW بدلیل حرارت های ورودی کمتر، تغییرات متالورژیکی کمی در HAZ بوجود می آید. به همین دلیل ناحیه HAZ یک ناحیه باریک می باشد که در شکل (٤) نشان داده شده است. همان طور که در شکل (٩) دیده می شود، ناحیه KAZ دارای دو ناحیه ریز ساختاری مجزا می باشد که در ادامه شرح داده می

شکل (۱۰) ناحیه HAZ 1 را نشان میدهد. در این ناحیه که در نزدیکی فلز پایه St۳۷ می باشد، دانـه-

های پرلیت درشت در زمینه فریت اولیه دیده می شود. طبق دیاگرام فازی آهن-کربن شکل (۵)، این ناحیـه در معرض دمای نزدیـک بـه A۱ قـرار گرفتـه و بـه دلیـل افزایش دما، سرعت نفوذ کربن افزایش یافته و در نتیجه دانههای پرلیت اولیه رشد کردهاند.



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الف)نوری و ب) الکترونی، مربوط به ریزساختار فلز پایه فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI ۳۱٦



شکل ۹ تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار ناحیه HAZ در سمت فولاد Strv



شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الف) نوری و ب) الکترونی، از ریزساختار ناحیه HAZ 1

شکل (۱۱) قاحیه 2 HAZ را نشان میدهد. در جوشکاری ذوبی به این ناحیه، ناحیه HAZ ریزدانه جزئی گفته میشود. طبق دیاگرام فازی آهن-کربن شکل (۵) این ناحیه در معرض دمای بین A و A قرار می گیرد. در این ناحیه دانههای پرلیت به آستنیت استحاله یافته و کمی به داخل دانههای فریت اولیه رشد میکنند. سپس در طی سرد شدن، آستنیت به دانههای محدوده دمایی، دانههای فریت اولیه تحت تاثیر قرار نمی گیرند. تحقیقات انجام شده در زمینه جوشکاری ذوبی و جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی فولادها، تشکیل این ناحیه را گزارش کردهاند [11,16,18].

در این تحقیق، ناحیه متاثر از حرارت در سمت فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۱٦ به عنوان یک ناحیه مجزا مشاهده نشد. دلیل عدم مشاهده این ناحیه در فولادهای زنگ نزن آستنیتی میتواند مربوط به میزان رسانایی حرارتی کم این فولادها در مقایسه با سایر فولادها باشد. رسانایی حرارتی کم سبب میشود که حرارت نسبتاً کمی به خارج از ناحیه جوش انتقال یافته و در نتیجه نواحی اطراف جوش تحت تاثیر حرارت کمتری

قرار گیرند. بدین ترتیب، تغییرات ریزساختاری بسیار کمی در نواحی اطراف جوش اتفاق افتاده و تشخیص آن به عنوان یک ناحیه مجزا بسیار دشوار میشود. تحقیقات صورت گرفته در زمینه FSW فولادهای زنگ نون آستنیتی نیز نتایج مشابهی را نشان می دهد [11,17].



شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الف) نوری و ب) الکترونی، از ریزساختار ناحیه HAZ 2.

# ناحیه متاثر از عملیات ترمومکانیکی (TMAZ) در سمت فولاد ۳۱٦

ناحیه TMAZ ناحیه ای بسیار باریک، بین فلز پایه فولاد ۲۱۲ و ناحیه اغتشاشی در سمت فولاد ۳۱۲ می باشد شکل (٤). شکل (۱۲) ریز ساختار این ناحیه را نشان می دهد که شامل دانه های آستنیت تغییر شکل یافته است. مواد در ناحیه TMAZ نسبت به ناحیه اغتشاشی، دماها و کرنش های کمتری را تجربه می کنند. بنابراین، به نظر می رسد که در این ناحیه بازیابی دینامیکی عامل تغییر شکل دانه ها است. تحقیقات انجام شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، چگالی بالایی از نابجایی ها و مرزهای فرعی در این ناحیه را نشان می دهد که ویژگی بازیابی دینامیکی است

.[11,17,19]

همانطور که بیان شد، ناحیه TMAZ در نزدیکی ناحیه SZ قرار دارد. با حرکت از سمت ناحیه TMAZ به سمت ناحیـه SZ انتظار مـیرود کـه بـدلیل وجـود مکانیزم تبلور مجدد دینامیکی در ناحیه SZ، ریزساختاری با دانه های آستنیت تبلور مجدد یافته مشاهده شود. بنابراین، شروع ناحیه SZ می تواند شواهدی از مکانیزم تبلور مجدد در این ناحیه را نشان دهد. در شکل (۱۳) تصویری از مرز ناحیـه TMAZ و ناحیه SZ آورده شده است. در این تصویر، دانههای ریز آستنیت در مرزدانههای آستنیت اولیه دیده می شود. در این ناحیه نابجاییها در مرزدانهها تجمع یافته و از محل تجمع نابجاییها در مرزدانهها، جوانهزنی و رشد دانههای جدید آستنیت اتفاق افتاده است. این تجمع نابجایی ها در مرزدانه ها و جوانهزنی و رشد دانه های جدید، شاهدی از مکانیزم تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته است که برای فلزات با انرژی نقص چیدن کم مانند فولادهای زنگ نزن آستنیتی پیشنهاد شده است .[16,20,21]



شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الف) نوری و ب) الکترونی، از ریزساختار ناحیه TMAZ در سمت فولاد ۳۱۹

مشاهده Strv در سمت فولاد Strv مشاهده نشد. عدم تشکیل این ناحیه در سمت فولاد Strv می-

تواند مربوط به تغییر استحالههای چند شکلی در طی سیکل سرد شدن باشد که سبب تخریب ویژگیهای بازیابی دینامیکی میشود [11].

### ناحیه اغتشاشی (SZ)

ناحیه اغتشاشی یکی از نواحی اصلی جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی محسوب میشود. مواد در این ناحیه، تغییر شکل بسیار شدید همراه با حرارت نسبتاً بالایی را تجربه میکنند. این تغییر شکل و حرارت بالا زمینه را برای وقوع پدیده تبلور مجدد فراهم میسازد. در این ناحیه دانههای ریزتبلور مجدد یافته مشاهده میشود. تحقیقات نشان میدهد که مکانیزم تبلور مجدد انرژی نقص چیدن بالا مانند آلیاژهای آلومینیوم و فولادهای فریتی، مکانیزم تبلور مجدد غالب، مکانیزم تبلور مجدد دینامیکی پیوسته است. این در حالی است فولادهای زنگ نون آستنیتی، مکانیزم تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته بهعنوان مکانیزم غالب معرفی شده دینامیکی ناپیوسته بهعنوان مکانیزم غالب معرفی شده است [16,20,21].



شکل ۱۳ تصویر میکروسکوپ الف) نوری و ب) الکترونی، از مرز بین ناحیه TMAZ و SZ در سمت فولاد ۳۱۹

*الف) ناحیه اغتشاشی (SZ) در سمت فولاد Strv* را شکل (۱٤) ناحیه اغتشاشی در سمت فولاد Strv را نشان میدهد. دیاگرام فازی آهن-کربن شکل (۵) نشان میدهد که این ناحیه تا دمای بالاتر از دA حرارت می-بیند. در نتیجه، ریز ساختار فریتی-پرلیتی به ریز ساختار آستنیتی تبدیل می شود. در طی سیکل سرد شدن جوش، در محدودهی دمایی بین دمای دA و دA، دانه-شوند. در ادامهی سیکل سرد شدن و در زیر دمای دA آستنیت باقیمانده به فریت تبدیل می شود. به نظر می-رسد که بدلیل سرعت سرد شدن سریع در طی جوشکاری، پرلیت زمان کافی برای جوانه زنی و رشد نداشته است.



شکل ۱۶ تصاویر میکروسکوپ الف) نوری و ب) الکترونی، از ریزساختار ناحیه SZ در سمت فولاد St۳۷

در این ناحیه، پدیده تبلور مجدد به ریز شدن دانهها کمک میکند. میانگین اندازه دانهها در این ناحیه به ۹/۱ میکرومتر کاهش مییابد. با توجه به اینکه دما به بالاتر از A3 میرسد و ریزساختار آستنیتی تشکیل میشود، در حین تغییر شکل، تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته در این ناحیه اتفاق میافتد. با این وجود گزارش شده است که تغییر فازهای صورت گرفته در

طی سیکل سرد شدن، ویژگیهای تبلور مجدد دینامیکی در این ناحیه را از بین میبرد [11,16].

ب) ناحیه اغتشاشی (SZ) در سمت فولاد ۳۱۲. شکل (۱۵) ناحیه اغتشاشی در سمت فولاد ۳۱۶ را نشان میدهد. بدلیل تغییر شکل شدید و دمای بالا، دانه های آستنیت در این ناحیه تحت تبلور مجدد دینامیکی قرار می گیرند. همانطور که اشاره شد، بـدلیل اینکه فولادهای زنگ نزن آستنیتی، انرژی نقص چیدن کمی دارند، تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته در این ناحیه رخ میدهد. نمودار شبه دوتایی سیستم آهـن-کُرم-نیکل در ۷۰٪ آهن شکل(٦) نشان میدهد که بر خلاف فولاد Strv، در فولاد ۳۱٦ هیچگونه تغییر فازی پس از جوشکاری اتفاق نمیافتد. میانگین اندازه دانهها در این ناحیه به ٤/٩ میکرومتر کاهش مییابد. بـه نظـر میرسد که به همین دلیل فرایند تبلور مجدد در این ناحیه بطور کامل انجام شده و اندازه دانه های آستنیت نسبت به سـمت فـولاد Strv كـاهش بيشـتري داشـته است. جعفرزادگان و همکاران نیز گزارش کردهاند که اندازه دانهها در سمت فولاد زنگ نزن آستنیتی نسبت به سمت فولاد كم كربن، كاهش بیشتری داشته است .[11]



شکل ۱۵ تصاویر میکروسکوپ الف) نوری و ب) الکترونی، از ریزساختار ناحیه SZ در سمت فولاد ۳۱٦

بين فلزي مي تواند مربوط به مدت زمان بسيار كم طبق بررسی های فازی در فصل مشترک اتصال، با ورارگیری در دمای بالا باشد. ناحیه اغتشاشی در سمت وجود اینکه نفوذ عناصر آلیاژی اتفاق افتاده است، اما فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۱۶ بیشترین کاهش اندازه دانه را نشان داد که دلیل آن تبلور مجدد دینامیکی ناشبی از

نتيجه گيري

هیچگونه شواهدی از تشکیل کاربیـد و ترکیبـات بـین فلزی مشاهده نشد. دلیل عدم تشکیل کاربید و ترکیبات تاثیر همزمان تغییر شکل شدید و دمای بالا می باشد.

مراجع

- 1. Celik, A., Alsaran, A., "Mechanical and Structural Properties of Similar and Dissimilar Steel Joints", Materials Characterization, Vol. 43, pp. 311-318, (1999).
- 2. Lippold, J.C., Kotecki, D.J., "Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels", Wiley-Interscience, (2005).
- 3. Arivazhagan, N., Singh, S., Prakash, S., Reddy, G.M., "Investigation on AISI 304 Austenitic Stainless Steel to AISI 4140 low Alloy Steel Dissimilar Joints by Gas Tungsten Arc, Electron Beam and Friction Welding", Materials & Design, Vol. 32, pp. 3036-3050, (2011).
- 4. Marashi, P., Pouranvari M., Amirabdollahian S., Abedi A., Goodarzi M., "Microstructure and Failure Behavior of Dissimilar Resistance Spot Welds Between low Carbon Galvanized and Austenitic Stainless Steels", Materials Science and Engineering A, Vol. 480, pp. 175-180, (2008).
- 5. Torkamany, M.J., Sabbaghzadeh J., Hamedi M.J., "Effect of Laser Welding Mode on the Microstructure and Mechanical Performance of Dissimilar Laser Spot Welds Between Low Carbon and Austenitic Stainless Steels", Materials & Design, Vol. 34, pp. 666-672, (2012).
- 6. Mishra, R.S., Ma Z.Y., "Friction Stir Welding and Processing", Materials Science and Engineering R, Vol. 50, pp. 1-78, (2005).
- 7. Thomas, W.M., Threadgill, P.L., Nicholas E.D., "Feasibility of Friction Stir Welding Steel", Science and Technology of Welding & Joining, Vol. 4, pp. 365-372, (1999).
- 8. Fazel-Najafabadi, M., Kashani-Bozorg S.F., Zarei-Hanzaki A., "Joining of CP-Ti to 304 stainless steel using friction stir welding technique", Materials & Design, Vol. 31, pp. 4800-4807, (2010).
- 9. Fazel-Najafabadi, M., Kashani-Bozorg, S.F., Zarei-Hanzaki A., "Dissimilar lap joining of 304 stainless steel to CP-Ti employing friction stir welding", Materials & Design, Vol. 32, pp. 1824-1832, (2011).
- 10. Watanabe, T., Takayama, H., Yanagisawa, A., "Joining of aluminum alloy to steel by friction stir welding", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 178, pp. 342-349, (2006).
- 11. Jafarzadegan, M., Feng, A.H., Abdollah-zadeh, A., Saeid, T., Shen, J., Assadi, H., "Microstructural Characterization in Dissimilar Friction Stir Welding Between 304 Stainless Steel and st37 Steel", Materials Characterization, Vol. 74, pp. 28-41, (2012).
- 12. Chung, Y.D., Fujii, H., Sun, Y., Tanigawa, H., "Interface Microstructure Evolution of Dissimilar

Friction Stir butt Welded F82H Steel and SUS304", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 528, pp. 5812-5821, (2011).

- Bang, H., Bang, H., Jeon, G., Oh, I., Ro, C., "Gas Tungsten Arc Welding Assisted Hybrid Friction Stir Welding of Dissimilar Materials Al6061-T6 Aluminum Alloy and STS304 Stainless Steel", *Materials & Design*, Vol. 37, pp. 48-55, (2012).
- 14. Kurt, B., "The Interface Morphology of Diffusion Bonded Dissimilar Stainless Steel and Medium Carbon Steel Couples", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 190, pp. 138-141, (2007).
- Hascalik, A., Unal E., Ozdemir, N., "Fatigue Behaviour of AISI 304 steel to AISI 4340 Steel Welded by Friction Welding", *Journal of Materials Science*, Vol. 41, pp. 3233-3239, (2006).
- Lienert, T. J., Grimmett, B.B., Warke, R.W., "Friction Stir Welding Studies on Mild Steel", *Welding Journal*, Vol., pp. 1-9, (2003).
- Park, S.H.C., Sato, Y.S., Kokawa, H., Okamoto, K., Hirano, S., Inagaki, M., "Microstructural Characterisation of Stir Zone Containing Residual Ferrite in Friction Stir Welded 304 Austenitic Stainless Steel", *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 10, pp. 550-556, (2005).
- 18. Kou S., "Welding metallurgy", Cambridge Univ Press, (2002).
- Park, S.H.C., Sato Y.S., Kokawa H., Okamoto, K., Hirano, S., Inagaki, M., "Rapid Formation of the Sigma Phase in 304 Stainless Steel During Friction Stir Welding", *Scripta Materialia*, Vol. 49, pp. 1175-1180, (2003).
- 20. Rollett, A., Humphreys, F.J., Rohrer, G.S., "Recrystallization and Related Annealing Phenomena", *Elsevier Science*, (2004).
- Saeid, T., Abdollah-zadeh, A., Assadi, H., Malek, Ghaini F., "Effect of Friction Stir Welding Speed on the Microstructure and Mechanical Properties of a Duplex Stainless Steel", *Materials Science and Engineering*: A, Vol. 496, pp. 262-268, (2008).

## بررسی رفتار خوردگی ایمپلنت Ti-6Al-4V پوشش داده شده با نانولایه تانتالوم برای کاربردهای پزشکی<sup>\*</sup>

محبوبه محمودی (۱) پیمان محمودی هاشمی (۲) آرمان زارع بیدکی (۳)

### چکیدہ

در این تحقیق نانولایه تانتالوم با ضخامت ۲۰۰۳۱ به روش رسوب فیزیکی بخار (PVD) با پرتو الکترونی بر روی سطح زیرلایه ۲۰۰۳۲) و نمونه های بدون پوشش (Vo-In-6Al) و نمونه های بدون پوشش (Vo-In-6Al) و نمونه های با پوشش تانتالوم (Ti-6Al-4V/Ta) تحت ارزیابی قرار گرفتند. سختی و زبری سطح نمونه های با و پوشش دهی نسبت به نمونه شاهد با پوشش تانتالوم (Ti-6Al-4V/Ta) تحت ارزیابی قرار گرفتند. سختی و زبری سطح نمونه ها پس از پوشش دهی نسبت به نمونه شاهد (Ti-6Al-4V/Ta) به ترتیب از Ti-6Al-4V/Ta) تحت ارزیابی قرار گرفتند. سختی و زبری سطح نمونه ها پس از پوشش دهی نسبت به نمونه شاهد (Ti-6Al-4V/Ta) به ترتیب از Ti-6Al-4V/Ta) تحت ارزیابی قرار گرفتند. سختی و زبری سطح نمونه ها پس از پوشش دهی نسبت به نمونه شاهد (Ti-6Al-4V/Ta) به (Ti-6Al-4V/Ta) به Ti-6Al-4V/Ta) به Tre-6Al-4V/Ta) و از muno (Ti-000) به تحتی و زبری سطح نمونه ها پس از پوشش دهی نسبت به نمونه شاهد (Ti-6Al-4V/Ta) به (Ti-6Al-4V/Ta) به (Ti-6Al-4V/Ta) و از muso (Ti-000) به تحریک محینی با انجام آزمون خوردگی در محلول (Ti-6Al-4V/Ta) به (Ti-6Al-4V/Ta) به (Ti-6Al-4V) به (Ti-6Al-4V) افزایش یافت. همچنین با انجام آزمون خوردگی در محلول فیزیولوژیکی هنک مشاهده گردید که چگالی جریان خوردگی در نمونه های Ti-6Al-4V/Ta (To (To-1000) به به نوردگی تا دو برابر می باشد. پس از آزمون خوردگی با بررسی میزان مع بول و زیابی یا با به ایک (Ti-6Al-4V) به (Ti-6Al-4V/Ta) به به به نصف میزان آن ها در قبل از پوشش دهی کاهش می یابد. نهایتا، رهایش یون های ۷. الم و Ti ملطت عناصر آزاد شده پس از پوشش دهی به نصف میزان آن ها در قبل از پوشش دهی یا براسی میزان آزمون های پراس شعه ایک (XRD)، بررسیهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (MS) و آنالیز عنصری (ESS) به ترتیب برای شناسایی ازمون های پراش شعه ایک (XRD)، بررسیهای میکروسکوپ الکترونی روبشی دادند که آلیاژ ۷۰-6Al پوشش داده شده با تانتالوم با آزمون های پراش شده یا تریابی می دندانیز شکی و ارتوپدی می باشد. سرای قازها، بررسی مورفولوژی و خورس کی عالی گزینه مناسی برای کاربرد در ایمپلنت های دندانیک تولوی و زردی می باشد. و خوره های بررسی های دندانیک آلیژ رازی کی و ارتوپدی می باشد. و خوره هازگاری به می و ندی و خوره یا رازی (Su)، مانوم می و خرردی مالی می بازی در میزیان یا دادند که آلیاژ رازی کی و ارتوپی می

### Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Implant Coated with a Tantalum Nanolayer for Medical Applications

M. Mahmoodi P. Mahmoodi Hashemi A.Zare Bidoki

#### Abstract

In this study, Ti-6A1-4V alloy was coated with a 200 nm thick tantalum nanolayer using physical vapor deposition method with electron beam in order to improve its surface and corrosion properties. The surface hardness and roughness of the control sample (Ti-6A1-4V) and those with tantalum coating (Ti-6A1-4V/Ta) were assessed. After coating, the surface hardness and roughness of the samples increased from 345 HV to 371 HV and from 0.055  $\mu$ m to 0.107  $\mu$ m, respectively. Moreover, the corrosion test in Hank's solution revealed that the corrosion current density of Ti-6Al-4V/Ta decreased from 1.9  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> vs. 0.7  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> for control sample. Following the corrosion test, the release rate of V, Al and Ti ions was examined. The results showed that the concentration of the released elements was halved after coating. Finally, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray analysis (EDS) were conducted to determine the phases, microstructures, and percentage of elements in the samples, respectively. The test results indicated that tantalum-coated Ti-6A1-4V alloy has desirable corrosion resistance and excellent mechanical properties and can thus be employed in dental and orthopedic implants.

**Key Word** Tantalum; Ti-6A1-4V; Electron Beam; Physical Vapor Deposition; Corrosion Resistance; Biocompatibility; Coating.

<sup>\*</sup> نسخهی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۲/۷ و نسخهی پایانی آن در تاریخ۹٤/۱۱/۱٤ به دفتر نشریه رسیده است

<sup>(</sup>۱) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی پزشکی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

<sup>(</sup>۲) دانشجو، گروه مهندسی پزشکی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

<sup>(</sup>۳) استادیار، گروه مواد، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

آلیاژها نگرانی هایی از جمله رهایش عناصر آلومینیم و وانادیوم را دارا می باشد که آزاد شدن آن ها از ایمپلنت در دراز مدت سبب بروز مشکلات و بیماری هایی مثل آلزايمر و نوروپاتی می شود [,15]. برای حل این مشكلات، فلز زيست سازگار تانتالوم (Ta) توجه خاصي را به خود جلب كرده است[10,16,17]. اين فلز دارای ویژگیهای جذابی مثل رادیواپسیته بالا [18]، چقرمگی شکست بالا، کاریذیری بالا [19] و مقاومت به خوردگی بالا [20] می باشد. تانتالوم در بسیاری از كاربردها نظير سنسورها [21]، رزيستورهای الكتريكی، خازنها [22] استنت [23]، دريچه مصنوعي قلب [24] و تصویر برداری پزشکی [17] کاربرد چشمگیری دارد. متأسفانه كاربرد فلز تانتالوم على رغم نتايج باليني عالى دارای محدودیتهایی از جمله چگالی بسیار بالا، تخلخل حجمى پايين، مدول نسبى بالاي الاستيسيته، مشخصات اصطحکاکی پایین می باشد. به همین دلیل کاربرد روش هايي مانند كندوپاش [25] ، پرتو الكتروني [26] و كاشت يوني [27] براي ايجاد لايه هاي تانتالوم و اکسید آن بر روی زیر لایه های سیلیکونی، تیتانیوم و آلیاژهای آن گسترش یافته است.

جذب پروتئین ها روی سطوح جامد و سخت، اهمیت زیادی در زمینه های ایمپلنت های پزشکی، بیوسنسورها و بیوشیمی دارد. از این رو نانولایه تانتالوم، علاوه بر افزایش خواص آبدوستی، قادر است با جذب پروتئین سبب تسریع رشد بافت و کاهش واکنش های مضر گردد [28]. همچنین این لایه نانومتری می تواند از رهایش عناصر آلیاژی سمی نظیر وانادیوم و نیکل از آلیاژهای تیتانیومی در محیط فیزیولوژیکی ممانعت کند. در تحقیقات، مشاهده شده است که تانتالوم از طریق شکل گیری یک لایه آپاتیت در سیال شبیه سازی شده بدن (SBF) به طور بیولوژیکی با استخوان پیوند برقرار می کند [16,19]

محققین، زیست سازگاری تانتالوم را بعد از کاشت در بافت پوست موش [29] و مقاومت خوردگی عالی آن را در محیط خیلی اسیدی به اثبات مقدمه

تقاضای روز افزون ایمپلنت ها، پیشرفت های سریع در زمینهٔ بیومواد را ضروری ساخته است، از این رو در سال های اخیر، مطالعه و تحقیق در حوزه بیومواد به طور قابل توجهي افزايش يافته است [6-1]. مشخصه اصلی یک بیوماده، زیست سازگاری آن است، به این معنی که آنها نباید سمی و یا سرطان زا باشند و از لحاظ شیمیایی با سیال های بدن واکنش نامطلوب بدهند [7-9]. همچنین، باید از لحاظ مکانیکی مقاوم و دارای عمر خستگی طولانی و چگالی مناسب باشند. ایمیلنت ایده آل برای کاربردهای ارتویدی باید مدول الاستيسيته متناسب با مدول استخوان و مقاومت به خوردگی بالا داشته باشد [10-13]. در حال حاضر کاربرد ایمپلنت های فلزی مانند فولادهای ضد زنگ، آلیاژهای کبالت-کروم و آلیاژهای تیتانیوم بسیار رایج مى باشد [14]. در ميان ايمپلنت هاى فلزى موجود، کاربرد تیتانیوم و آلیاژهایش در پزشکی به دلیل خواص برجسته آن از جمله استحکام بالا، چگالی پائین، مقاومت به خوردگی بالا، خنثی بودن کامل نسبت به محيط بدن، زيست سازگاري بالا، مدول پائين و ظرفیت بالا برای پیوند برقرار کردن با استخوان و سایر بافت ها به طور چشمگیری افزایش یافته است. همچنین، با توجه به اینکه آلیاژهای Ti، مدول پائین تری (Gpa ٥٥ تا۱۱۰) در مقایسه با فولاد ضد زنگ ۲۱۰Gpa) و آلیاژهای کبالت-کروم (۲۱۰Gpa) دارند در سالهای اخیر کاربردشان افزایش یافته است [15]. فلزات و آلیاژها وقتی با مایع موجود در محیط بدن مواجه مي شوند به دليل حضور يون هاي كلريد و پروتئین ها بسیار مهاجم در معرض خوردگی قرار می گیرند. مقاومت به سایش و خوردگی پایین بعضی از مواد باعث رهایش یون های فلزی از ایمیلنت ها و ایجاد واکنش های ناخواسته آن ها در بدن می گردد. [3]. گر چه آلیاژ تیتانیوم به ویژه آلیاژ Ti-6Al-4V دارای خواص عالی از لحاظ مقاومت خوردگی و زیست سازگاری می باشد، اما کارآیی بلند مدت این رساندند [30]. همچنین در مقالات اخیر چسبندگی و تکثیر سلول بر روی سطح تانتالوم نیز مشاهده گردیده است [31]. تاکنون تحقیقات بسیاری پیرامون تشکیل لایه نازک تانتالوم بر روی زیر لایه های مختلف نظیر فولاد ضد زنگ و تیتانیوم خالص توسط روش های گوناگون انجام شده است [32]، اما گزارشی در مورد تشکیل نانولایه تانتالوم بر روی آلیاژ V4-61 Ti-6A1-4V توسط پرتو الکترونی ارائه نشده است. در این تحقیق، توسط پرتو الکترونی ارائه نشده است. در این تحقیق، برای بهبود خواص سطحی آلیاژ تیتانیوم و ارتقای خواص خوردگی آن توسط روش PVD با پرتو ناکترونی، لایه نازکی از تانتالوم با ضخامتی در حد ناومتر بر روی سطح آلیاژ V4-61 برای کاربرد در ایمپلنت های دندانپزشکی و ارتوپدی پوشش داده شد ایمپلنت های دندانپزشکی و ارتوپدی پوشش داده شد

### مواد و روش آزمایش ها

در پژوهش حاضر ابتدا زیر لایه های دایره شکل به قطر ۱۸mm و ضخامت ۲mm از آلیاژ Ti-6Al-4V (ASTM F136) آماده گردید. سپس تانتالوم ( ASTM F136) (ASTM F136) با خلوص ٪ ۹۹/۹۵ به صورت بالک با ابعاد (F560 با خلوص ٪ ۹۹/۹۵ به صورت بالک با ابعاد لایه ۲۰×۱۰×۲۰ جهت لایه نشانی بر روی سطح زیر لایه Ti-6Al-4V تهیه شد. برای داشتن یک سطح صاف و صیقلی جهت دستیابی به پوششی منظم و پیوسته که حداقل زبری را داشته باشد، قبل از شروع مملیات لایه نشانی، نمونه ها با استفاده از کاغذ سمباده با شماره ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ صیقل داده شدند و ۱۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک حاوی استون کاملاً تمیز و سپس با آب دوبار تقطیر شسته و خشک گردیدند.

**Ti-** *بوشش دهی تانتالوم بر روی سطح زیر لایه -Ti-بوشش دهی تانتالوم بر روی سطح زیر لایه دوب و 6Al-4V* تبخیر بالایی دارد برای لایه نشانی ذرات آن، روش رسوب فیزیکی بخار (PVD) انتخاب گردید و به همین منظور از بین روش های گوناگون PVD، روش پرتو الکترونی(Electron beam) به کار گرفته شد. در این تحقیق، برای انجام لایه نشانی از تفناگ الکترونی

(EDS160) با توان ۲۰۰۰۳ استفاده گردیـد و پوشـش دهی در خلأ با فشار mbar <sup>۲-</sup>۱۰×۲ انجام شـد. فرآینـد تبخیـر Ta بـا اعمـال دمـای ۲۵٬۵۲۵ بـر روی هـدف تانتالومی آغاز می گردد. در این شـرایط، دمـای محیط محفظه نیز به ۲۵٬۰۰ و فشار محفظه به mbar <sup>۵-</sup>۱۰×۹ افزایش یافت و لایه نشانی با نرخ ۲۵٬۵۲ به مدت زمان ۲۰ دقیقه انجام گرفت. در نهایت پوششی بـا ضـخامت متوسط mm ۲۰۰ بر روی سطح زیرلایه اعمال گردید.

بررسی های میکروسکوپ الکترونی. مورفولوژی سطوح نمونه Ti-6Al-4V به عنوان نمونه شاهد و نمونه های پوشش داده شده با تانتالوم(-Ti-6Al (پ ک) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (چک (پ ک) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (چک (پ ک) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنالیز عنصری پوشش اعمال شده توسط EDS ارزیابی گردید.

بررسی های میکروساختاری. الگوی پراش پرتو ایکس (Philips, X'PertPro) (XRD) با هدف شناسایی فازهای تشکیل شده در نمونه Ti-6Al-4V/Ta و نمونه شاهد با استفاده از روش گریزینگ انجام گرفت. فازهای موجود در نمونه ها به کمک نرم افزار (Panalytical Software X' Pert High score Plus) و فایل 2-PDF مشخص گردید [33].

*زبری سنجی سطوح*. زبری سطح نمونه های شاهد و Ti-6Al-4V/Ta توسط دستگاه زبری سنج سوزنی MAHR مدل M300C ساخت کشور آلمان در مقیاس میکرو طبق استاندارد مرجع ISO 4287 محیطی میکرو ارزیابی قرار گرفت. شرایط محیطی جهت انجام آزمایش در دمای °۲۰C و رطوبت %

میکروسختی سنجی. برای ارزیابی میزان سختی سطح نمونه های شاهد و Ti-6Al-4V/Ta از دستگاه میکرو سختی سنج Future Tech Crop با مدل FM700 و ساخت کشور ژاپن استفاده گردید. میکروسختی تحت بار o، gf و مدت زمان توقف o ثانیه، اندازه گرفته شد. سختی سنجی در سه نقط ه از سطح نمونه ها انجام گردید و مقدار متوسط سختی محاسبه شد.

*آزمون خوردگی*. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول فیزیولوژیکی هنک برای ارزیابی رفتار خوردگی نمونه های شاهد و Ti-6Al-4V/Ta به عنوان شاخصی برای زیست سازگاری توسط دستگاه (Autolab/Pgstat12 with FRA Module) انجام گرفت. در این آزمون سطح در تماس با الکترولیت 2 mm<sup>2</sup> انتخاب گردید. آزمون های پلاریزاسیون در یک سیستم سه الکترودی شامل پلاتین به عنوان الکترود شمارنده، الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع و نمونه ها به عنوان الکترود کار انجام گرفت.

ترکیب شیمیایی محلول هنک به عنوان الکترولیت در جدول (۱) مشاهده می گردد [34]. جهت گاز زدایی از محلول هنک، محلول قبل از انجام آزمون به مدت یک ساعت تحت دمش گاز آرگون قرار گرفته و فرآیند دمش در حین آزمون خوردگی نیز انجام شد. همچنین PH محلول در ۷/۶ و دمای ۲ ۲ ± ۳۷ ثابت نگه داشته شد. نرخ روبش در آزمون خوردگی NmV/۶ در محدوده پتانسیل ۲۰۰۳ کمتر از پتانسیل مدار باز تا ۱۰۰۰ سالای پتانسیل مدار باز و در شرایط اتمسفر آزاد انجام گرفت. در نهایت، دانسیته جریان خوردگی با روش برون یابی تافل برای هر نمونه محاسبه گردید.

*آزمون سنجش رهایش یون*. در این آزمون جهت بررسی نقش پوشش در ممانعت از رهایش عناصر آلیاژی سمی، پس از انجام آزمون پلاریزاسیون در محلول فیزیولوژیک هنک، میزان غلظت عناصر آزاد

شده مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفت. به این منظور پس از اتمام آزمون خوردگی، نمونه ها ی شاهد و -Ti bAI-4V/Ta از محلول هنک خارج گردید و محلول باقی مانده به منظور بررسی و اندازه گیری غلظت یون های رهایش یافته توسط PIC (طیف سنج نشری نوری توسط پلاسمای جفت شده القایی) (ICP-OES, توسط پلاسمای جفت شده القایی) (ICP-OES, آزمونهای آماری این مقاله توسط نرم افزار اکسل با روش One-Way ANOVA انجام شد.

## نتايج و بحث

توسعه بیومتریال های جدید برای کاربردهای درمانی یکی از دغدغه های اصلی محققان می باشد. ارتوپدی یکی از آن دسته علومی است که به منظور التیام و جایگزینی اجزاء از دست رفته به طور معمول به چنین موادی نیازمند می باشد[4-1]. در این تحقیق نانولایه تانتالوم به روش رسوب فیزیکی بخار (PVD) با پرتو الکترونی بر روی Ti-6A1-4V به منظور بهبود خواص سطحی و خوردگی زیرلایه پوشش داده شد.

با مشاهده تصاویر SEMریزساختار و مورفولوژی سطح نمونه های با پوشش Ta و بدون پوشش مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که از تصاویر SEM شکل(۱) مشاهده می گردد ذرات تانتالوم به صورت فازی کاملاً پیوسته سطح آلیاژ -Ti 6Al-4V را به طور كامل پوشانده است. نتايج حاصل از آنالیز EDS شکل (۲) نشان دهنده حضور تانتالوم در سطح آلیاژ Ti-6Al-4V می باشد. مقدار عناصر Al ،Ti و V موجود در سطح نمونه شاهد به ترتیب ۸٦/٣٣ ۸۷، مراک درصد وزنی و مقدار عناصر Al ،Ti ،Ta و مقدار عناصر ۷/۷۰ و V موجـود در سـطح نمونـه بـا پوشـش (-Ti-6Al 4V/Ta) بـه ترتيب ۲۳/۹۵، ۲۹/۸۱، ۵/۱۷ و ٤/۱۰ در صد وزنبی ملاحظه شد جدول (۲). در حقیقت با افزایش مقدار تانتالوم در سطح، مقدار سه عنصر دیگر در سطح کاهش یافته است. همچنین، از نتایج آنالیز EDS از نقاط مختلف سطح نمونه پوشـش دهـی شـده نمونه وجود دارد که می تواند سبب جلوگیری از ایجاد

مشاهده گردید که درصد وزنی عناصر نزدیـک بـه هـم می باشند. بنابراین، یکنواختی ترکیب در سراسر سطح خوردگی گالوانیک احتمالی در نمونه ها گردد [3].

تركيب	NaCl	CaCl,	KCI	MgCl <sub>v</sub> . &Hvo	NaH, PO,	KH,PO,	MgSO <sub>r</sub> vH <sub>r</sub> O	Glu cos e
غلظت (g/l)	٨	•/12	•/١•	•/•٦	•/٦	•/•٦	۰/٣٥	١

جدول ۱ ترکیب شیمیایی محلول هنک



شكل ۱ تصاوير SEM (a نمونه Ti-6Al-4V/Ta و b) نمونه SEM (a) نمونه



شكل ۲ نمودار a EDS (a EDS و b) نمونه Ti-6Al-4V/Ta و b) نمونه Ti-6Al-4V/Ta

جدول ۲ در صد وزنی (Wt%) عناصر شیمیایی نمونه های

بدون پوشش و با پوشش Ta

نمونه	Ti	Al	V	Та
Ti-9Al-4V	17/77	٧/٧٠	०/९٦	-
Ti-&Al-&V / Ta	٦٦/٨١	0/12	٤/١٠	۲۳/۹٥

مربوط به فاز تیتانیوم در زیر لایه میباشند. دامنه کم پیک های تانتالوم را میتوان با ضخامت کم پوشش تانتالوم مرتبط دانست. اختلاف و تغییر زاویه ناچیز پیک های تانتالوم کریستالی در نمونه Ti-6Al-4V/Ta نسبت به پیک های مرجع تانتالوم را می توان به انحلال جزئی هیدروژن در تانتالوم نسبت داد[36].

تغییر در مورفولوژی سطح و زبری یا صافی آن، پاسخ سلول ها و بافت را به کاشتنی تحت تأثیر قرار می دهد. پوشش های دارای تخلخل با هدف ترغیب رشد بافت و افزایش تثبیت کاشتنی ها در اثر به هم پیوستگی مکانیکی، گسترش یافته اند [37]. در جدول (۳) مقدار متوسط زبری سطح نمونه شاهد و -Ghl-i tota 4V/Ta مشاهده می گردد. از مقادیر به دست آمده عزین نتیجه گیری می شود که زبری سطح زیرلایه -Ti Ghl-4V از سوم۰۰/۰ به سر۱۰۷۷ پس از پوشش دهی با تانتالوم تغییر می یابد که این افزایش زبری می تواند باعث تسهیل لنگراندازی سلول و افزایش زیرش

نتایج به دست آمده از آزمون سختی در جدول (٤) مشاهده می شود. متوسط میکرو سختی نمونه های Ti-6Al-4V بعد از پوشش دهی از HV ۳۵۳ برای نمونه شاهد به ۲۷۱ HV برای نمونه با پوشش تانتالوم تغییر می یابد. این افزایش مقدار سختی مربوط به تبخیر تانتالوم در دمای بالای °۲۰۰۰ و سرد شدن در محفظه در دمای نسبتاً پایین °۲۰۰۰ می باشد. همچنین نفوذ متقابل تانتالوم به زیرلایه و بالعکس می تواند با ایجاد یک محلول جامد باعث افزایش سختی گردد[38].

با مقایسه تصاویر قبل و بعد از پوشش دهی شکل (a-1) و b) مشاهده می شود که شیار های سطحی پس از پوشش دهی کاهش یافته که این بدین معناست که بخشی از شیار ها توسط ذرات تانتالوم پوشش داده شده است. تفاوت در ضریب انبساط حرارتی -Ti-6Al 4V و تانتالوم می تواند منجر به یوسته شدن و تشکیل ریز ترک ها در سطح گردد. به نظر می رسد به دلیل پیش گرم شدن زیر لایه در محفظه در دمای ٤٠٠ درجه سانتیگراد هیچگونه تنش حرارتی در فصل مشترک زیر لايه و پوشش تانتالوم ايجاد نشده است كه اين خود می تواند از یوسته شدن و تشکیل ترک جلوگیری کند. علاوه بر این می بایست به این نکته توجه کرد که پس از اتمام لایه نشانی، نمونه ها با گذر زمان در دمای محفظه سرد شدند تا از تنش های حرارتی محتمل جلوگیری شود [35]. میزان کریستالیته و فازهای موجود در نمونه ها به کمک آزمون XRD بررسی گردید شکل(۳). قله های بلند (پیک) مربوط به نمونه Ti-6Al-4V/Ta در زوایای ۲۵/۵۳= ۲۵، ۳۳۸/۹۳.  $\theta$   $32/130 = \theta$   $327/70 = \theta$   $(32.7)^{2} \theta$   $(32.7)^{2} \theta$ =۲ و قله های ضعیف تر در حوالی ۲۵۵/۵۷ و ٌ۲۰/۹۷= ۲۵ آشکار گردید. با بررسی پیک های مرجع تانتالوم (۱۱۸۲–۰۰۰) در نرم افزار X' Pert High score Plus مشاهده شد که پیک مربوط به زوایای ۲۸/٦١ و ٨٨/٢٩ و ٢٨/٦١ در تانتالوم به ترتیب بسیار نزدیک به پیک های ۲۸/۹۳= ۲۵، ۲۰/۹۷ و ۲۰/۹۷ در نمونه ۲۵ Ti-6Al-4V/Ta و ۲۰/۹۷ می باشد. همچنین زوایای دیگر با دامنه نسبتاً بلند



شكل ٣ الكوى a XRD) نمونه Ti-6Al-4V/Ta و b) نمونه شاهد

جدول ۳ میزان متوسط زبری سطح نمونه های بدون پوشش و با پوشش Ta

نمونه	زبری (µm)
Ti-9Al-9V	•/•00
Ti-9Al-6V/Ta	•/\•V

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه شاهد و Ti-6AI-4V/Ta در محلول فیزیولوژیکی هنک در شکل (٤) مشاهده می شود. با بررسی نمودار ها می توان نتیجه گرفت که پتانسیل خوردگی نیز پس از پوشش دهی سطح با تانتالوم مثبت تر شده به گونه ای که از V مراحب برای نمونه شاهد به V ۲۱/۰۱ - برای نمونه با پوشش تانتالوم تغییر می یابد. تغییر در پتانسیل خوردگی، نشان دهنده ایجاد اصلاح در سطح آلیاژ شدن پتانسیل در نمونه پوشش داده شده را می توان به مدن پانسیل در نمونه پوشش داده شده را می توان به حذف یا پوشانده شدن سطح توسط لایه ای از تانتالوم مرتبط دانست. مطالعه رفتار خوردگی. تیتانیوم و آلیاژهایش به خوردگی حفره ای در شرایط های متفاوت بدن بسیار مقاوم هستند، اما در محلول های با میزان فلورید بالا هنگام پاکسازی دندانی، دستخوش خوردگی می گردند. مشخصات خوردگی یک آلیاژ، تحت تأثیر لایه غیرفعال تشکیل شده روی سطح آن و حضور عناصر آلیاژ کننده می باشد. تشکیل اکسید وانادیوم در لای فیرفعال آلیاژ V4-A11 باعث ایجاد جاهای خالی در لایه اکسیدی روی سطح آلیاژ می گردد و سبب خوردگی در ایمپلنت می گردد [15]. بنابراین تهی ایمپلنت هایی با مقاومت به خوردگی بالا برای افزایش طول عمر ایمپلنت در بدن انسان ضروری می باشد.

سط سختی سطح نمونه ها	جدول ٤ ميزان متو.
نمونه	سختی (HV)
Ti-&Al-&V	345 ± 1/1
Ti-&Al-&V / Ta	rvi±·/s



شکل ٤ منحني هاي پلاريزاسيون پتانسيوديناميک a) نمونه شاهد و b) نمونه Ti-6Al-4V/Ta

یکدیگر متفاوت می باشند. نتایج این آزمون در جـدول (٦) مشاهده می گردد. نمونه یوشش داده شده با تانتالوم قادر است با تشکیل لایه اکسید پایدار Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> به عنوان یک مانع، میزان رہایش عناصر سمی نظیر وانادیوم را در حین آزمون خوردگی به نصف کاهش دهد. همچنین میـزان رهـایش یـون تانتـالوم در نمونـه یوشش دهی شده در مقایسه با رهایش میزان یون تیتانیوم بینهایت کم و بسیار ناچیز بود. پـس مـی تـوان چنین نتیجه گرفت که نمونه Ti-6Al-4V/Ta نسبت به نمونــهTi-6Al-4V از پايــداری شــيميايی و زيسـت سازگاری بالاتری برخوردار می باشد. بنابراین نتایج حاصل از آزمایش ها نشان می دهند که آلیاژ -Ti-6Al 4V پوشش داده شده با تانتالوم با توجه به مقاومت خوردگی و خواص مکانیکی عالی که دارد، می تواند به صورت یوشش بر روی ایمیلنتهای پزشکی مورد استفاده قرار بگیرد. نتایج حاصل از آزمون خوردگی در جدول (٥) نشان داده شده است. کاهش نرخ خوردگی را می توان با افزایش میزان تانتالوم در سطح پس از انجام فرآیند پوشش دهی توضیح داد. دانسیته جریان خوردگی نیز از 2 μΑ/cm به ۲ μΑ/cm ۷۰ پس از پوشش دهی تقلیل می یابد که در نوع خود حاکی از دو برابر شدن مقاومت به خوردگی نمونه شاهد پس از پوشش دهی نمطح آن می باشد. مقدار بسیار پائین دانسیته جریان ناشی از حضور لایه سطحی مقاوم به خوردگی ناشی از حضور لایه سطحی مقاوم به خوردگی توان به پایداری مؤثر لایه 30 Ta

برای درک بهتر رفتار تخریب نمونه ها در محیط فیزیولوژیک، پس از انجام آزمون خوردگی از محلول هنک که در تماس با نمونه ها بود، به طور جداگانه ICP گرفته شد. نتایج نشان داد که غلظت یون های آزاد شده از نمونه شاهد و نمونه Ti-6Al-4V/Ta با

نمونه	OCP(mv)	$I_{com}(A/cm')$	$E_{com}(v)$	$I_{pass}(A/cm')$
Ti-&Al-&V	٣٣.	19×1"	-•/۲٩	0 • •
Ti-9Al-9V / Ta	١٨٠	٧×١٠ <sup>-٧</sup>	-•/٢١	۲0۰

جدول ٥ يارامترهاي بدست آمده از منحني يلاريزاسيون يتانسيو ديناميك نمونه ها

جدول ٦ غلظت يون هاي آزاد شده از نمونه هاي شاهد و يوشش دهي شده

نمونه	Ti	Al	V
	( <sup>ppm/</sup> cm <sup>v</sup> )	( <sup>ppm/</sup> cm <sup>v</sup> )	( <sup>ppm/</sup> cm <sup>*</sup> )
Ti-9Al-4V	•/• ٤	•/•٨	•/•٨
Ti-&Al-&V / Ta	•/•٢	•/• ٤	•/• ٤

حین آزمون خوردگی برای نمونه های با یوشش Ta به در این تحقیق به منظور بهبود خواص سطحی از جمله دلیل وجود لای**هٔ** پایدار Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> بر روی سطح به نصف گزینه مناسبی برای کـاربرد در کاشـتنی هـای پزشـکی ىاشد.

### نتيجه گيري

مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری آلیاژ -Ti-6Al کاهش می یابد. علاوه بر این، پوشش Ta سبب افزایش 4V، لایه نازکی از تانتالوم با ضـخامت ۲۰۰nm توسـط مختی و زبری سطح آلیاژ تیتانیوم می گردد. بنابراین، با روش PVD بـا پرتـو الکترونـی بـر روی سـطح آلیـاژ توجه به خواص مطلوب تانتالوم به عنوان پوشش نـانو تیتانیوم پوشـش داده شـد. مطالعـه در زمینـه رفتـار متری بر روی سطح آلیاژ تیتانیوم، این بیومواد می تواند خوردگی نمونه های Ti-6Al-4V/Ta و Ti-6Al-4V/Ta نشان داد که یوشش Ta به طور قابل ملاحظه ای، يتانسيل خوردگي را افزايش و دانسيته جريان خوردگي را کاهش می دهد. همچنین غلظت عناصر آزاد شده در

مراجع

- 1. Arnould, C., Denayer, J., Planckaert, M., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Bilayers coating on titanium surface: The impact on the hydroxyapatite initiation", Journal of Colloid and Interface Science., Vol.341, pp. 75-82, (2010).
- 2. Aubry, D., Volcke, C., Arnould, C., Humbert, C., Thiry, P.A., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Molecular functionalization of tantalum oxide surface towards development of apatite growth", Applied Surface Science., Vol.255, pp. 4765-4772, (2009).
- 3. Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., and Gogia, A.K., "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review", Progress in Materials Science., Vol.54, pp. 397-425, (2009).
- 4. Heimann, R.B., "Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic

coatings", Surface and Coatings Technology., Vol.233, pp. 27-38, (2013).

- Liu, X., Chu, P.K., and Ding, C., "Surface nano-functionalization of biomaterials", *Materials Science and Engineering:* R: Reports., Vol.70, pp. 275-302, (2010).
- Minagar, S., Berndt, C.C., Wang, J., Ivanova, E., and Wen, C., "A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces", *Acta Biomaterialia.*, Vol.8, pp. 2875-2888, (2012).
- Arnould, C., Korányi, T.I., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Fabrication of tantalum oxide/carbon nanotubes thin film composite on titanium substrate", *Journal of Colloid and Interface Science.*, Vol.344, pp. 390-394, (2010).
- Naahidi, S., Jafari, M., Edalat, F., Raymond, K., Khademhosseini, A., and Chen, P., "Biocompatibility of engineered nanoparticles for drug delivery", *Journal of Controlled Release.*, Vol.166, pp. 182-194, (2013).
- Purnama, A., Hermawan, H., Couet, J., and Mantovani, D., "Assessing the biocompatibility of degradable metallic materials: State-of-the-art and focus on the potential of genetic regulation", *Acta Biomaterialia.*, Vol.6, pp. 1800-1807, (2010).
- Balla, V.K., Bodhak, S., Bose, S., and Bandyopadhyay, A., "Porous tantalum structures for bone implants: Fabrication, mechanical and in vitro biological properties", *Acta Biomaterialia.*, Vol.6, pp. 3349-3359, (2010).
- Kalmodia, S., Goenka, S., Laha, T., Lahiri, D., Basu, B., and Balani, K., "Microstructure, mechanical properties, and in vitro biocompatibility of spark plasma sintered hydroxyapatite–aluminum oxide– carbon nanotube composite", *Materials Science and Engineering: C.*, Vol.30, pp. 1162-1169, (2010).
- Kwok, C.T., Wong, P.K., Cheng, F.T., and Man, H.C., "Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition", *Applied Surface Science.*, Vol.255, pp. 6736-6744, (2009).
- Wu, S., Liu, X., Yeung, K.W.K., Guo, H., Li, P., Hu, T., Chung, C.Y., and Chu, P.K., "Surface nanoarchitectures and their effects on the mechanical properties and corrosion behavior of Ti-based orthopedic implants", *Surface and Coatings Technology.*, Vol.233, pp. 13-26, (2013).
- Okazaki, Y., and Gotoh, E., "Metal release from stainless steel, Co–Cr–Mo–Ni–Fe and Ni–Ti alloys in vascular implants", *Corrosion Science.*, Vol.50, pp. 3429-3438, (2008).
- Choe, H.-C., Saji, V.S., and Ko, Y.-M., "Mechanical properties and corrosion resistance of low rigidity quaternary titanium alloy for biomedical applications", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.*, Vol.19, pp. 862-865, (2009).
- Arnould, C., Volcke, C., Lamarque, C., Thiry, P.A., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Titanium modified with layer-by-layer sol-gel tantalum oxide and an organodiphosphonic acid: A coating for hydroxyapatite growth", *Journal of Colloid and Interface Science.*, Vol.336, pp. 497-503, (2009).
- 17. Maho, A., Detriche, S., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Sol-gel synthesis of tantalum oxide and

phosphonic acid-modified carbon nanotubes composite coatings on titanium surfaces", *Materials Science and Engineering: C.*, Vol.33, pp. 2686-2697, (2013).

- Leng, Y.X., Chen, J.Y., Yang, P., Sun, H., Wang, J., and Huang, N., "The biocompatibility of the tantalum and tantalum oxide films synthesized by pulse metal vacuum arc source deposition", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms., Vol.242, pp. 30-32, (2006).
- Miyazaki, T., Kim, H.-M., Kokubo, T., Ohtsuki, C., Kato, H., and Nakamura, T., "Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid", *Biomaterials.*, Vol.23, pp. 827-832, (2002). 23, 827-832.
- 20. Cheng, Y., Cai, W., Zheng, Y.F., Li, H.T., and Zhao, L.C., "Surface characterization and immersion tests of TiNi alloy coated with Ta", *Surface and Coatings Technology.*, Vol.190, pp. 428-433, (2005).
- Singh, M., Srivastava, S., Agarwal, S., Kumar, S., and Vijay, Y.K., "Optical properties of d.c. magneto sputtered tantalum and titanium nanostructure thin film metal hydrides", *Bull Mater Sci.*, Vol.33, pp. 569-573, (2010).
- 22. Kaufmann, D., Mönig, R., Volkert, C.A., and Kraft, O., "Size dependent mechanical behaviour of tantalum", *International Journal of Plasticity.*, Vol.27, pp. 470-478, (2011).
- Macionczyk, F., Gerold, B., and Thull, R., "Repassivating tantalum/tantalum oxide surface modification on stainless steel implants" *Surface and Coatings Technology.*, Vol.142-144, pp. 1084-1087, (2001).
- Leng, Y.X., Sun, H., Yang, P., Chen, J.Y., Wang, J., Wan, G.J., Huang, N., Tian, X.B., Wang, L.P., and Chu, P.K., "Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering", *Thin Solid Films.*, Vol.398-399, pp. 471-475, (2001).
- Ligot, S., Godfroid, T., Music, D., Bousser, E., Schneider, J.M., and Snyders, R., "Tantalum-doped hydroxyapatite thin films: Synthesis and characterization", *Acta Materialia.*, Vol.60, pp. 3435-3443, (2012).
- Vutova, K., Vassileva, V., Koleva, E., Georgieva, E., Mladenov, G., Mollov, D., and Kardjiev, M., "Investigation of electron beam melting and refining of titanium and tantalum scrap", *Journal of Materials Processing Technology.*, Vol.210, pp. 1089-1094, (2010).
- 27. Meng, F., Li, Z., and Liu, X., "Synthesis of tantalum thin films on titanium by plasma immersion ion implantation and deposition", *Surface and Coatings Technology.*, Vol.229, pp. 205-209, (2013).
- Hemmersam, A.G., Foss, M., Chevallier, J., and Besenbacher, F., "Adsorption of fibrinogen on tantalum oxide, titanium oxide and gold studied by the QCM-D technique", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.*, Vol.43, pp. 208-215, (2005).
- 29. Matsuno, H., Yokoyama, A., Watari, F., Uo, M., and Kawasaki, T., "Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium", *Biomaterials.*, Vol.22, pp. 1253-1262, (2001).

- Bermúdez, M.-D., Carrión, F.J., Martínez-Nicolás, G., and López, R., "Erosion–corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium", *Wear.*, Vol.258, pp. 693-700, (2005).
- 31. Li, Y., Zhang, S., Guo, L., Dong, M., Liu, B., and Mamdouh, W., "Collagen coated tantalum substrate for cell proliferation", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.*, Vol.95, pp. 10-15, (2012).
- Chaneliere, C., Autran, J.L., Devine, R.A.B., and Balland, B., "Tantalum pentoxide (Ta2O5) thin films for advanced dielectric applications", *Materials Science and Engineering: R: Reports.*, Vol.22, pp. 269-322, (1998).
- 33. David, B., Pizúrová, N., Schneeweiss, O., Klementová, M., Šantavá, E., Dumitrache, F., Alexandrescu, R., and Morjan, I., "Magnetic properties of nanometric Fe-based particles obtained by laser-driven pyrolysis", *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, Vol.68, pp. 1152-1156, (2007).
- Choubey, A., Basu, B., and Balasubramaniam, R., "Electrochemical behavior of intermetallic Ti3Albased alloys in simulated human body fluid environment", *Intermetallics.*, Vol.12, pp. 679-682, (2004).
- Johnson, C. A., Ruud, J. A., Bruce, R., and Wortman, D., "Relationships between residual stress, microstructure and mechanical properties of electron beam–physical vapor deposition thermal barrier coatings", *Surface and Coatings Technology.*, Vol.108–109, pp. 80-85, (1998).
- 36. Park, K.Y., Kim, H.J., and Suh, Y.J., "Preparation of tantalum nanopowders through hydrogen reduction of TaCl5 vapor. Powder Technology"., Vol.172, pp. 144-148, (2007).
- Sun, Y. S., Chang, J.-H., and Huang, H.-H., "Corrosion resistance and biocompatibility of titanium surface coated with amorphous tantalum pentoxide", *Thin Solid Films.*, Vol.528, pp. 130-135, (2013).
- 38. Reiners, G., "ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering". 1051 Seiten, 106 Artikel, 141 Autoren, ASM International Materials Park, OH 44073-0002, USA, December 1994, £ 126.00 (ASM Members £ 95.00), ISBN 0-87170-384-X. In Europa zu beziehen durch: American Technical Publishers Ltd., 27–29 Knowl Piece, Wilbury Way, Hitchin Herts, SG4 OSX, England. Materials and Corrosion., (1996).
- Nageswara Rao, G. V. S., Hanumantha Rao, M., and Appa Rao, B. V., "Electrochemical characterization of biomedical titanium alloy Ti-35Nb-7Zr-5Ta", *International Journal of Advanced Engineering Technology.*, Vol.3, pp. 217-222, (2012).

نشریهی مهندسی متالورژی و مواد

# بررسی خواص فشاری و ریزساختاری نانو کامپوزیتهای Al-SiO<sub>2</sub> تولید شده با امواج مافوق صوت و ریخته گری گردایی\*

اكرم صالحی(۱) ابوالفضل باباخانی(۲) سید مجتبی زبرجد(۳)

### چکیدہ

در این تحقیق، نانو کامپوزیتهای آلومینیومی تقویت شده با ۰/۲۵، ۰/۲۵، و ۱/۷٪ و ۱/۷٪ وزنی نانوذرات اکسید سیلیسیم، با استفاده از دستگاه امواج مافوق صوت، تولید شدند. ریزساختار زمینه با استفاده از میکروسکوپهای نوری و SEM به همراه EDS بررسی شد و از نانوکامپوزیتهای تولید شده، آزمون فشار گرفته شد. نتایج نشان می دهد که افزودن نانوذرات سیلیس، با ایجاد مراکز جوانهزنی برای ترکیبات بین فلزی باعث اصلاح ساختار آنها و بهبود خواص محصول نهایی خواهد شد و افزودن نانوذرات سیلیس تا ۰/۰٪ وزنی، افزایش استحکام محصول نهایی را در پی دارد.

**واژه های کلیدی** نانو کامپوزیت Al-SiO<sub>2</sub>؛ امواج مافوق صوت؛ SEM؛ ریزساختار؛ استحکام فشاری.

### Investigation of compressive properties and microstructure of Al-SiO<sub>2</sub> nanocomposites produced by ultrasonic and stir casting techniques

A. Salehi A.Babakhani S.M. Zebarjad

### Abstract

In this study, it is tried to use an inexpensive and new method for fabrication of aluminum matrix nanocomposites reinforced with SiO<sub>2</sub> nano-sized ceramic particles. In this method, ultrasonic device was used for increasing wettability and dispersion of reinforcement nanoparticles within the aluminum melt. After producing aluminum nanocomosites reinforced with 0.25, 0.5, 0.75 and 1.0 wt. % SiO<sub>2</sub>, microstructure study of matrix were carried out with an optical microscope and SEM equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS). At the end, compression test were taken on produced nanocomposites. The results show that adding SiO<sub>2</sub> nanoparticles will improve structure and properties of the final product by creating nucleation center for intermetallic compounds and also increase compressive strength of produced nanocomposites than the pure Al alloy.

Key Words Al-SiO<sub>2</sub> nanocomposite; ultrasonic; SEM; microstructure; compressive strength.

<sup>\*</sup> نسخهی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱۰/۱۷ و نسخهی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱۰/۱٤ به دفتر نشریه رسیده است.

<sup>(</sup>۱) عضو گروه پژوهشی مواد جهاد دانشگاهی مشهد و کارشناس ارشد مهندسی مواد دانشگاه فردوسی.

<sup>(</sup>۲) نویسنده مسئول: دانشیار گروه مهندسی مواد دانشگاه فردوسی مشهد.

<sup>(</sup>۳) استاد گروه مهندسی مواد دانشگاه شیراز.

رضایت بخش، حین ریخته گری می باشد [11]. خواص مکانیکی کامپوزیت های زمینه فلزی به طور گسترده ای توسط ساختار و خواص فصل مشترک تقویت کننده – فلز کنترل می شود. مطالعات نشان داده است که یک فصل مشترک قوی، اجازه توزیع و انتقال نیرو از زمینه به تقویت کننده را می دهد که نتیجه آن افزایش استحکام و مدول الاستیک است، اما همان طور که اندازه ذرات تقویت کننده کاهش می یابد، بدست آوردن شرایط ترشوندگی مناسب، بسیار مشکل خواهد شد [12].

برای غلبه بر کشش سطحی، می توان از یک نیروی مکانیکی استفاده کرد و ترشوندگی را بهبود بخشید. اما در چندین کار تحقیقاتی دریافت شده است که هم زدن مکانیکی بهتنهایی نمی تواند مشکل ترشوندگی ضعیف را، زمانیکه آلیاژ زمینه در یک حالت کاملاً مذاب قرار دارد، حل کند. از این رو برای بهبود ترشوندگی ذرات تقویت کننده با مذاب، امواج آلتراسونیک اعمال شدند و چنین دریافت شد که امواج آلتراسونیک، زاویه تماس سیستم را از حالت بدون تر شوندگی به ترشوندگی، تغییر می دهد [13,14].

فرايند تركيب كردن نانوذرات با استفاده از امواج مافوق صوت که بر مبنـای روش ذوبـی بـوده و اخيـراً معرفی شدہ است، روشے مناسب برای پخش یکنواخت نانوذرات و تولید نانوکامیوزیت های زمینه فلزي مي باشد. امواج مافوق صوت به صورت موج سينوسي از ميان يک مذاب عبور کرده و سيکل انبساط ایجاد شده در اثر آن، یک فشار منفی را روی مذاب ایجاد میکند که مولکول،ا را به دور از یکدیگر می کشد. اگر موج ایجاد شده به اندازه کافی شدید باشد، سیکل انبساط ایجاد شده می تواند حفراتی را در مذاب ایجاد کند که به این فرایند، حفر وزایی گفته می شود. به خاطر نوع سینوسی موج صوتی، حبابهای گازی کوچک ایجاد شده، حالتهای متناوب انبساط و انقباض را تجربه مي كنند. اگر اندازه حباب، توان موج ایجاد شده و یا فرکانس، بیشتر از یک آستانه خاص بشوند، فرايند حفره زايي گذرا، ايجاد مي شود [15-17]. مقدمه

کامپوزیت های زمینه فلزی به طور گسترده ای در سال های گذشته مطالعه شده اند و برای کاربردهایی همچون هوافضا و صنایع نظامی از آن ها بهره گرفته شده است [3-1]. با به کارگیری کامپوزیت های زمینه فلزی، خواص مکانیکی جالبی مانند مدول ویژه بالا، استحکام بالا، مقاومت خزشی دمای بالا و چگالی پایین را می توان بدست آورد [4].

معمولاً برای افزایش استحکام تسلیم و نهایی فلز از میکروذرات سرامیکی به عنوان فاز تقویت کننده استفاده می شود اما استفاده از این ذرات میکرونی، انعطاف پذیری کامپوزیت های زمینه فلزی را کاهش می دهد. از این رو در سال های اخیر تلاش شده است که از نانوذرات سرامیکی برای استحکام بخشی زمینه های فلزی استفاده شود [5]. در این راستا پنگ [6] اشاره کرده است که با افزودن نانوذرات تقویت کننده به آلیاژهای آلومینیومی، مقاومت خزشی دمای بالا و عمر خستگی بهبود خواهد یافت.

به تازگی چندین روش مانند آلیاژسازی مكانيكى، نانوزينترينگ، أبكارى الكتريكى، ريختەگرى، و رسوب لیزر، برای ساخت نانوکاموزیت،ای زمینه فلزی استفاده شده است که به خاطر صرف وقت و انرژی بالا، بسیار پر هزینه هستند [7]. در این میان، ریخته گری به عنوان یک روش ساخت در حالت مذاب، توانایی ساخت محصولات با شکل های پیچیده را دارد، بنابراین تولید یک نانو کامپوزیت با پراکنـدگی يكنواخت نانوذرات تقويتكننده به روش ريخته گـرى، بسیار مقرون به صرفه خواهد بود [8,9]. در روش های ریختهگری، پراکنده کردن یکنواخت نانوذرات در مذاب، به خاطر ویسکوزیته بالای مذاب، ترشوندگی ضعیف نانوذرات با زمینه فلزی و نسبت سطح به حجم بالای آن ها، بسیار سخت است و این مسائل منجر به آگلومراسیون و خوشهای شدن نانوذرات در مذاب مى شود [10].

ترشوندگی فاز سـرامیکی جامـد و زمینـه فلـزی مـذاب، شــرط ضـروری بــرای ایجــاد یــک پیونــد در این فرایند، حبابها مدت زیادی پایدار نیستند و فشار ایجاد شده در مراحل بعدی باعث در خود فروپاشی حبابها می شود. این اتفاق، می تواند یک محیط غیرمعمولی را برای واکنشهای شیمیایی ایجاد کند. لحظه انفجار را نقطه داغ می نامند که می تواند به طور مقطعی دمایی تا حدود ۲۵۰۰۰ و فشار ۲۰۰۰ را ایجاد کند که به طور مؤثری نانوذرات را در فلزات آلیاژی پراکنده کرده و تر شوندگی آن ها را افزایش می دهد. از امواج مافوق صوت حتی می توان به عنوان یک عامل حذف کنده حر [18,19].

تاکنون تحقیق جامعی در جهت تولید نانو-کامپوزیت Al-SiO<sub>2</sub> با کمک امواج مافوق صوت و ریخته گری گردابی و همچنین بررسیهای ریزساختاری آنها صورت نگرفته است. از این رو هدف از انجام تحقیق حاضر، تولید نانو کامپوزیت آلومینیومی تقویت شده با درصدهای وزنی مختلف نانوذرات سیلیکا به روش ریخته گری و مطالعه ریزساختار و خواص فشاری آنها میباشد.

## روش آزمایش

آلیاژ آلومینیوم (BS1490) LM2، محصول شرکت تولیدی و صنعتی آلیاژسازان نقش جهان، با ترکیب نشان داده شده در جدول (۱) به عنوان ماده زمینه انتخاب شد که قابلیت ذوب مناسب، به خاطر درصد بالای سیلیسیم، از ویژگیهای آن میباشد.

برای انتخاب یک تقویت کننده مناسب برای نانو کامپوزیت آلومینیومی، فاکتورهای مهمی مانند چگالی، ترشوندگی و واکنش پذیری شیمیایی در دماهای بالا بایستی در نظر گرفته شود [20]. بر این اساس از نانوذرات اکسیدسیلیسیم، محصول شرکت US

Research آمریکا با خلوص بیشتر از ۹۸٪، ، به عنوان فاز تقویت کننده استفاده شد. پراکندگی نانوذرات و محاسبه اندازه آن ها با معلق سازی در محلول 20%NH<sub>3</sub>-50%H<sub>2</sub>O و با استفاده از دستگاه اندازه-گیری ذرات CORDOUAN مدل VASCO 3 ساخت کشور فرانسه، با استفاده از نور لیزر با طول موج nm 10% انجام گرفت (شکل ۱).



شكل ۱ منحنى اندازه نانوذرات اكسيد سيليسيم.

نمونه های نانوکامپوزیتی با مقادیر ۲/۰، ۰/۰، ۰/۷۵ و ۱ درصد وزنی نانوذرات اکسید سیلیسیم تولید شدند. برای این منظور، ابتدا شمش آلیاژی در کورهای با دمای C°۲±۰۸۰ ذوب شد و برای افزایش ترشوندگی نانوذرات سرامیکی، ۳/۵ درصد وزنی آلیاژ 50wt%Al-50wt%Mg به مذاب اضافه شد. سپس ب توجه به درصد وزنی لازم برای هر نمونه، نانوذرات SiO<sub>2</sub> به مذاب اضافه شدند و مذاب بـا سـرعت ۷۰۰ دور بر دقیقه و با استفاده از تکنیک ریختهگری گردابی، هم زده شد. بررسی سطح مذاب در این مرحله نشان می داد که مقداری از نانوذرات بدون اینکه وارد مـذاب شوند روی سطح انباشته شدهاند. از ایـن رو پـس از اینکه مذاب به مدت کافی (۳±۱۵ دقیقه) به کمک همزن مکانیکی هم زده شد، پروب دستگاه آلتراسونیک مدل BANRY شکل (۲) وارد مذاب شده و با فرکانس ۲۰kHz به مدت ۱۰–۱۰ دقیقه مذاب را متلاطم کرد ت فرايند ترشوندگي و پخش نانو ذرات در مذاب آليـاژي را بیش از پیش بهبود ببخشد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ زمینه.

Al	Pb	Zn	Mg	Mn	Cu	Fe	Si	عنصر
باقيمانده	۰/۱٥	1/27	•/٢٣	•/12	۰/۸۳	١/١٦	۸/٦٢	درصد وزني



هوای آزاد سرد شد. به منظور مشاهده ریـز سـاختار و توزيع نانوذرات اکسيد سيليسيم در نمونههاي نانوكامپوزيتي حاصل، بررسي هاي ميكروسكوپي توسط میکروسکوپ نےوری Olympus و میکروسکوپ الكتروني روبشي (LEO 1450VP (35kV انجام گرفت. براي مشاهده ساختار توسط ميكروسكوب الكتروني روبشی، نمونهها مانت شده و پس از سنبادهزنی و يوليش، توسط لايهاي از طلا يوشش داده شدند. سيس برای انجام آزمون فشار، دستگاه (ZWICK (Z250) و با سرعت حرکت فک ۳/۱ mm/min مورد استفاده قرار گرفت و هر آزمون دو بار در دمای اتاق تکرار شد.



نتايج و بحث بررسی های ریز ساختاری. به منظور انجام بررسی های ریزساختاری، نمونه ای از آلیاژ آلومینیوم غیرکامپوزیتی (پس از ذوب شدن و قبل از انجام فرایند کامیوزیت سازی) و همچنین نمونه ای از نانو کامپوزیت های تولید شده با استفاده از امواج مافوق صوت، توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفتند (شکل۳). همانطور که از مقایسه تصاویر بدست آمده در شکل (۳) دیده می شود، ریز ساختار آلیاژ پس از انجام فرایند کامپوزیت سازی، بهطور کامل تغيير كرده است.



شکل ۳ بررسیهای میکروسکوپی نوری از ریزساختار الف) آلياژ آلومينيوم اوليه، پس از ذوب شدن و قبل از كاميوزيت سازى، ب) نانو كاميوزيت Al-0.5wt%SiO2.

ليوبو و جبي [21] نشان دادند كه آلياژهاي آلومینیمی که در ساختارشان آهن وجود دارد، چنانچـه در دمایی نزدیک به دمای تشکیل ترکیبات بینفلزی حاوی آهن، مجدداً ذوب شوند، آهن موجود در زمینه می تواند با آلـومینیم و سیلیسـیم، ترکیبـات بـین فلـزی مختلفی تشکیل دهد. همچنین شبستری [۲۲] نشان داد كه هرچه مقدار آهن موجود در زمينه آلياژ آلومينيم بیشتر باشد دمای تشکیل ترکیبات بین فلزی، بیشتر مى شود (شكل ٤).



با توجه به شکل (٤) و با در نظر گرفتن اینکه آلیاژ مورد استفاده در این تحقیق، حداقل ۱/۱۹٪ وزنی آهن در زمینه خود دارد، دمای تشکیل ترکیبات بین فلزی در این آلیاژ بالاتر از ۲°۲۰ خواهد بود. به منظور بررسی ترکیبات بینفلزی ایجاد شده، ساختار آلیاژ در دو حالت مختلف مورد بررسی قرار گرفت:

اَلیاژ در دمای ℃۱۰+±۱۰۰ ذوب شد و سپس بـه مـدت ۲۰ دقیقـه توسـط همزنـی کـه بـرای فراینـد کامپوزیتسازی طراحی شده بود، هم زده شد.

آلیـاژ در دمـای C°۱۰±۱۰۰ ذوب شـد و سـپس ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید سیلیسیم به آن اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد.

زمانی که آلیاژ تحت فرایند I قرار گرفت، ساختارهای بین فلزی به صورت تیغههای بسیار بزرگ و خشن دیده شدند (شکل ۵). علت این امر به این نکته برمی گردد که فرایند تشکیل ترکیبات بین فلزی در آلیاژهای آلومینیم-سیلیسیم بوسیله مکانیزم های جوانه-زنی و رشد کنترل می شود. در این آزمایش، فرایند رشد، فرایند غالب بوده و باعث شده است با گذشت زمان، اندازه تیغهها بزرگتر شود. این ترکیبات بین فلزی ناشی از حضور آهن که ساختارهای تیغهای شکل درشت و خشن دارند، باعث افت خواص مکانیکی آلیاژ شده و به عنوان یک ساختار مضر در آلیاژهای آلومینیمی مطرح می شوند [۳۲و ۲۶].



نتیجـه بررسـی میکروسـاختار بدسـت آمـده از آزمایش Πکه محصـول آن کامپوزیـت آلـومینیم + ۰/۰ درصد وزنی نانو ذرات اکسید سیلیسیم است، در شکل

(٦) نشان داده شده است.



شکل ٦ اشکال مختلف ترکیبات بین فلزی ناشی از حضور آهن در نانو کامپوزیت تولید شده با ۰/۰٪ وزنی نانوسیلیس.

کیکو [25] و همکارانش برای بررسی نقش نانوذرات در اصلاح ساختار آلیاژهای آلومینیومی، نانوذرات SiC در اصلاح ساختار آلیاژهای آلومینیومی، مافوق صوت به مذاب آلیاژ آلومینیوم A356 اضافه کردند. آنها نشان دادند که این نانوذرات باعث کاهش مادون انجماد در آلیاژ مربوطه شده و این قابلیت را دارند که به عنوان مراکز جوانهزنی جهت اصلاح ساختار آلیاژ آلومینیوم عمل کنند. از اینرو پیش بینی میشود نانوذرات اکسید سیلیسیم استفاده شده در این تحقیق، مانند مراکز جوانهزنی در زمینه آلیاژ آلومینیم عمل کرده و فازهای تشکیل شده را اصلاح کردهاند.

در حین انجماد آلیاژهای آلومینیومی تقویت شده با نانوذرات اکسیدی، به خاطر نفوذ گرمایی و هدایت حرارتی پایینتر نانوذرات در مقایسه با زمینه، جوانه-زنی فاز آلومینیوم در فاصله دورتری از نانوذرات (جایی که دما کمتر است) آغاز می شود. این عمل منجر به غنی شدن مذاب اطراف نانوذرات تقویت کننده، از سیلیسیوم و سایر عناصر موجود در مذاب، خواهد شد. بنابراین سطوح نانوذرات تقویت کننده می توانند به عنوان زیرلایه های مناسبی برای جوانه زنی فازهای موجود در زمینه، عمل کنند. فرایند اصلاح ساختارهای بین فلزی با تغییر دادن تیغه های درشت اولیه به اشکال مختلف ستاره ای، سوزنی و چندوجهی (پلی هدرال) انجام می شود. این اشکال بوجود آمده از ترکیبات بین فلزی حاوی آهن، نه تنها خواص مکانیکی آلیاژ را کاهش نمی دهند بلکه به عنوان یک فاز سخت و با پایداری حرارتی بالا عمل کرده و از افت استحکام و سختی آلیاژ در دمای بالا جلوگیری می کنند [۲۲].

در شکل (۷) نتیجه آنالیز EDS دو ساختار مختلف از ترکیبات بینفلزی ناشی از حضور آهن در نانوکامپوزیت آلومینیومی تولید شده، نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود با اینکه یکی از آنها ساختار سوزنی و دیگری ساختار چندوجهی دارد، هر دو ترکیب یکسانی را نشان می دهند.



شکل ۷ آنالیز EDS از یک ترکیب بین فلزی ولی با دو شکل مختلف، الف) چندوجهی و ب) سوزنی.

EDS درصد وزنی عناصر بدست آمده از آنایز EDS شکل (۷-الف)، در جدول(۲) آورده شده است. باب بررسی مقادیر نشان داده شده در جدول (۲)، پیشینی می شود فازهای بینفلزی موجود در نمونههای نانوکامپوزیتی ساخته شده که اغلب ساختار چندوجهی دارند، نشان دهنده ترکیب Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> می باشند.

جدول ۲ ترکیب شیمیایی فاز Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>.

Si	Fe	Al	عنصر
١٤	٣٤	01	درصد وزني

پس از انجام بررسی های میکروسکوپی نوری، برای بررسی حضور و همچنین نحوه پراکندگی نانوذرات اکسید سیلیسیم، نمونه های نانوکامپوزیتی تولید شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۸).



شکل ۸ پراکندگی نانو ذرات اکسید سیلیسیم در زمینه نانو کامپوزیت Al-0.5wt%SiO<sub>2</sub> تولید شده.

همان طور که دیده می شود، نانوذرات به خوبی در زمینه پراکنده شدهاند. اگرچه تعدادی نانوذرات خوشهای شده در زمینه دیده می شود که با افزایش درصد وزنی فاز تقویت کننده، همان طور که در شکل (۹) نشان داده شده است، مقدار آن ها بیشتر می شود. عقیده بر این است که فرایند حفرهزایی گذرای ایجاد شده در اثر امواج مافوق صوت، باعث فروپاشی شدید میکرو حفرات گازی اطراف خوشههای نانوذرات می شود، خوشه ها را می شکند و نانوذرات را در زمینه پراکنده می کند. بعلاوه، حفرهزایی گذرا، لایه گازی را از سطح نانوذرات خارج کرده و ترشوندگی بین نانوذرات و زمینه را به طور مؤثری به بود می بخشد [27].

بررسی خواص فشاری. شکل (۱۰) منحنی های تسنش-کسرنش فشاری آلومینیوم غیرکامپوزیتی و نمونه های نانوکامپوزیتی تولید شده با درصدهای وزنی مختلف از نانوذرات سیلیکا و جدول (۳) ، نتایج

شکل ۹ خوشهای شدن نانو ذرات SiO2 در زمینه نانو کامپوزیت



شکل ۱۰ منحنیهای فشاری آلیاژ آلومینیوم غیر کامپوزیتی و نانو کامیوزیتهای Al-SiO<sub>2</sub>.

همان طور که دیده میشود تمام نمونه های نانو کامپوزیتی، استحکامی به مراتب بیشتر از آلیاژ آلومینیوم اولیه دارند. این افزایش استحکام، ناشی از عواملی مانند حضور نانوذرات سرامیکی در زمینه، تولید نابجایی در اثر عدم انطباق مدول الاستیک و ثابت انبساط حرارتی زمینه و فاز تقویتکننده، انتقال نیرو از زمینه به فاز تقویتکننده و همچنین مکانیزم

استحکام بخشی اوروان می باشد [2]. اما مقدار افزایش استحکام در نمونه های مختلف متفاوت است، به طوریکه با افزایش نانوذرات سیلیکا تا ۰/۰ درصد وزنی، استحکام به طور صعودی افزایش می یابد اما در مقادیر فاز تقویت کننده بیشتر (۰/۷۰ و ۱/۰ درصد وزنی)، استحکام نمونه ها کمتر شده است.

بر اساس رابطه هولومان (σ=kε<sup>n</sup>)، با کاهش توان كارسختى، نرخ كارسختى افزايش مى يابد. طبق نتايج نشان داده شده در جدول (۳) می توان دید که کارسختی نمونههای تولید شده، با افزایش درصد فاز تقویت کننده تا ۰/۰٪ وزنی افزایش و سیس کاهش یافتهاند. به نظر می رسد تغییرات مشاهده شده در رفتار کارسختی و استحکام فشاری نمونه های تولید شده، ناشی از خوشهای شدن نانوذرات و افزایش تخلخل در اثر كاهش قدرت دستگاه امواج مافوق صوت (به خاطر افزایش ویسکوزیته مذاب در درصدهای وزنی بالای فاز تقويت كننده) مي باشد. در مقادير بيشتر فاز تقويت كننده، فرايند أكلومره شدن، مقدار نانوذرات مؤثر در زمینه را کاهش میدهد و از آنجایی که، مكانيزم استحكام بخشي اوروان يكي از مهمترين مكانيزم ها در افزايش استحكام نانوكاموزيت ها می باشد، استحکام نهایی نمونه کاهش خواهد یافت [7]. مظاهری [3] نیز در کار تحقیقاتی خود نشان داد که با افزایش مقدار فاز تقویت کننده، میکرو حفرات موجود در محصولات نانوكاميوزيتي افزايش مي يابد كه می تواند کاهش خواص فشاری محصول نهایی را در يى داشته باشد.

کار سختی (n)	تحکام فشاری (MPa) توان	فاز تقويت كننده (wt%) اس	نمونه
•/٣٣٩٢	۳۲۱		١
•/7922	٤٣٧	•/٢٥	٢
•/٢٤٦٢	٤٥٣	•/0	٣
•/٢٥٦٨	٤٠٥	•/\0	٤
•/۲٦٩١	٤٠٣	١/•	٥

جدول ۳ نتایج حاصل از برسی رفتار فشاری و کارسختی نمونههای تولید شده.

تخلخل به خاطر کاهش قدرت دستگاه آلتراسونیک که ناشی از افزایش ویسکوزیته مذاب میباشد، استحکام کاهش مییابد، بهطوریکه استحکام نمونه تقویت شده با ۱۰/۰٪ وزنی نانوذرات SiO<sub>2</sub> نسبت به نمونه تقویت شده با ۰/۰٪ وزنی نانوذرات SiO<sub>2</sub>، ۱۱٪ کاهش را نشان داد.

## تشکر و قدردانی

از جناب آقای مهندس محمدصادق ابروی، عضو گروه پژوهشی مواد جهاد دانشگاهی مشهد، به خاطر راهنمایی هایشان در جهت پیشبرد این طرح، تقدیر و تشکر می گردد. نتيجه گيري

مراجع

- Park, J., Lee, S., Lee, M., Rhee, C., "Dispersion of ultrafine SiC particles in molten Al-12Si alloy", *Trans. Nonferrous Met.* Soc.China, Vol. 21, pp. s33-s36, (2011).
- Prater, T., "Friction Stir Welding of Metal Matrix Composites for use in aerospace structures", *Acta Astronautica*, Vol. 93, pp. 366-373, (2014).
- 3. El-Kady, O., Fathy, A., "Effect of SiC particle size on the physical and mechanical properties of extruded Al matrix nanocomposites", *Materials & Design*, Vol. 54, pp. 348-353, (2014).
- Karimzadeh, F., Rastar, V., Enayati, M.H., "Thermal Stability and Mechanical Properties of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Produced by Mechanical Milling and Hot-Pressing", Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, Vol. 1, (2012).
- Li, X., Yang, Y., Cheng, X., "Ultrasonic-assisted fabrication of metal matrix nanocomposites", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, pp. 3211 3212, (2004).
- Peng, L.M., Zhu, S.J., "Creep of metal matrix composites reinforced by combining nano-sized dispersoids with micro-sized ceramic particulates or whiskers (review)", Vol. 18, pp. 215-254, (2003).
- 7. Yu, H., "Processing Routes for Aluminum based Nano-Composites", Worcester, M. Sc. Thesis, (2010).
- Saberi, Y., Zebarjad, S.M., Akbari, G.H., "On the role of nano-size SiC on lattice strain and grain size of Al/SiC nanocomposite", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 484, pp. 637-640, (2009).
- Hashim, J., Looney, L., Hashmi, M.S.J., "Metal matrix composites: production by the stir casting method", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 92-93, pp. 1-7, (1999).
- 10. Yang, Y., Lan, J., Li, X., "Study on bulk aluminum matrix nano-composite fabricated by ultrasonic

dispersion of nano-sized SiC particles in molten aluminum alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 380, pp. 378–383, (2004).

- 11. OH, S.Y., Cornie, J.A. and Russell, K. C., "Wetting of Ceramic Particulates with Liquid Aluminum Alloys: Part II. Study of Wettability", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 20A, pp. 533-541, (1989).
- Hashim, J., Looney, L., Hashmi, M.S.J., "The wettability of SiC particles by molten aluminium alloys", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 119, pp. 324-328, 2001.
- Zhou, W. and Xu, Z. M., "Casting of SiC Reinforced Metal Matrix Composites", *Journal of Materials* Processing Technology, Vol. 63, pp. 358-363, (1997).
- Donthamsetty, S. and Rao. D, N., "Investigation on mechanical properties of A356 nanocomposites fabricated by ultrasonic assisted cavitation", *Journal of Mechanical Engineering*, Vol. 41, pp. 121-129, (2010).
- Sanchez, M.C.T., "Generation of heterogeneous cellular structures by sonication", United Kingdom, ph. D. Thesis, (2008).
- Borgonovo, C., "Aluminum Nano-composites for Elevated Temperature Applications", Worcester, M. Sc. Thesis, (2010).
- 17. Wang, J., He, Z.S., Wu, J.H., Wan, Z.P., "Effect of Ultrasonic Wave on Melt Foaming Process of Aluminum Foam", *Advanced Materials Research*, Vol. 97-101, pp. 227-230, (2010).
- Suslick, K. S., Didenko, Y., Fang, M., "Acoustic cavitation and its chemical consequences", *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, Vol. 357, pp. 335-353, (1999).
- 19. Suslick, K. S., "The chemical and physical effects of ultrasound", *Scientific American*, pp. 80-86, (1989).
- 20. Bo, L., Xiaoguang, Y. and Hongjium, H.,"Microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-Fe alloys prepared by semi-solid formation", *china foundry journal*, Vol. 8, pp. 424-431, (2011).
- Ji, S., Yang, W., Gao, F., Watson, D., Fan, Z., "Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al–Mg–Si–Mn and Al–Mg–Si diecast alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 564, pp. 130-139, (2013).
- ۲۲. سعید شبستری، "سینتیک تشکیل ترکیبات بین فلزی در آلیاژهای آلومینیوم"، نشریه مهندسی متالورژی، شماره ۱۱، ۱۵–۱۲،(۱۳۸۰).
- ۲۳. علیرضا دمان، علی شفیعی، مسعود امامی قمی، سعید شبستری، "بررسی نقش بهسازی ریز ساختار و خواص آلیاژ A413"، مجله مهندسی مکانیک، شماره ٤٤، ٤٠-٤٨، (١٣٨٤).
- ۲٤. حسین یدالله تبار، سعید شبستری، حسن ثقفیان و محمود شهبازی، "بررسی تاثیر ارتعاش، جوانه زایی و بهسازی بر ساختار و خواص مکانیکی آلیاژ آلومینیوم A380"، نشریه دانشکده فنی، شماره ۸، ۱۰۹۱–۱۰۹۳، (۱۳۸٦).
- Cicco, Michael P. De., Turng, Lih-Sheng., Li, Xiaochu., Perepezko, John H., "Nucleation Catalysis in Aluminum Alloy A356 Using Nanoscale Inoculants", *Metallurgical and materials transactions A*, Vol. 42A, pp. 2323-2330, (2011).

- ۲٦. احسان پرشید فرد، محسن قنبری حقیقی و سعید شبستری، "بررسی ریز ساختار حاصل ازشکل-دهی نیمه جامـد آلیاژ Al-Si9-Fe4-Mn2 تهیه شده به روش تبلور مجدد و ذوب جزیی ساختار تغییـر فـرم یافتـه"، ریختـه گـری، شماره ۹٤، ۱۳۸۸، ۳۱–۳۸.
- 27. Li, X., Yang, Y., Weiss, D., "Ultrasonic Cavitation Based Dispersion of Nanoparticles in Aluminum Melts for Solidification Processing of Bulk Aluminum Matrix Nanocomposite: Theoretical Study, Fabrication and Characterization", Transactions American Foundrymens SOCIETY, pp. 249-260, (2007).
- Sajjadi, S.A., Ezatpour, H.R., Beygi, H., "Microstructure and mechanical properties of Al–Al2O3 micro and nanocomposites fabricated by stir casting", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, pp. 8765-8771, (2011).
- 29. Tsunekawa, Y., Suzuki, H., Genma, Y., "Application of ultrasonic vibration to in situ MMC process by electromagnetic melt stirring", *Materials & Design*, Vol. 22, pp. 467-472, (2001).
- Mazaheri, A., Ostadshabani, M., "Investigation on mechanical properties of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reinforced aluminum matrix composites", *composite materials*, Vol. 45, pp. 2579-2586, (2011).

## ساخت و مشخصهیابی نانو کامپوزیتهای زمینه آلومینیومی با ذرات تقویت کننده در سیستم Al-Zr با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی\*

#### چکیدہ

در این پژوهش نانوکامپوزیت زمینه آلومینیومی تقویت شامه با نانوذرات اکسیاری و ذرات بین فالزی در سیستم Al-Zr با روش آسیاکاری مکانیکی به صورت درجا تولیا و بهینه سازی شار. آسیاکاری مخلوط پودری حتی در زمان های طولانی منجر به تولیا. فازه ای بین فالزی در سیستم Al-Zr نمی شود. درحالی که در جریان عملیات حرارتی پس از آسیاکاری و انجام واکنش بین اجزای ایسن مخلوط پودری، فازهای Al<sub>3</sub>Zr و Al<sub>2</sub>O3 تشکیل می شوند. با انجام عملیات پرس سرد و تفجوشی بواسطه حضور فازهای Al<sub>3</sub>Zr و Al<sub>2</sub>O3 سختی به HV افزایش و نرخ سایش نمونه های تولیاد شاره بطور قابل ملاحظهای کاهش یافت.

**واژدهای کلیدی** کامپوزیت زمینه آلومینیومی، Al<sub>3</sub>Zr، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، آسیاکاری مکانیکی، عملیات حرارتی، پرس سرد، سایش

### Production and Characterization of an Aluminum Based Nanocomposite Reinforced With Particles from the Al-Zr System by Means of Mechanical Alloying Process

#### M. Moshrefifar

### Abstract

In this study, an aluminum matrix nanocomposite reinforced with oxide nanoparticles as well as intermetallic particles in the Al-Zr system was produced and optimized through mechanical milling. Results revealed that even long milling times of the powder mixture would not lead to the production of intermetallic phases in the Al-Zr system. This is while  $Al_3Zr$  and  $Al_2O_3$  phases form during subsequent heat treatment after milling by the implementation of the relevant reactions between the powder mixture components. After cold pressing and sintering, the hardness increased to 98 HV due to the presence of  $Al_3Zr$  and  $Al_2O_3$  phases. In addition, the wear resistance of the bulk samples decreased significantly.

Key Words Nanocomposite, Al<sub>3</sub>Zr, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mechanical Alloying, Heat Treatment, Cold pressing, Wear.

<sup>\*</sup> نسخهی نخست مقاله در تاریخ۹۲/۱۲/۱۹ و نسخهی پایانی آن در تاریخ ۹٤/۱۱/۲۷ به دفتر نشریه رسیده است.

<sup>(</sup>۱) نویسنده مسئول: مربی، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد
کامیوزیت های زمینه فلزی Metal Matrix (MMCs) Composites) با زمینه آلیاژهای سبک از قبیل آلومینیوم و منیزیم و تقویتشده بـا ذرات سـرامیکی از قبیل کاربید سیلیسیوم، آلومینا و زیرکونیا را می توان به عنوان دستهای از مواد پیشرفته در نظر گرفت که دارای وزن كم، استحكام بالا، مدول الاستيسيته بالا، ضريب انبساط حرارتی کم و مقاومت سایشی مناسب میباشند. معمولاً ترکیبی از این خـواص بـه تنهـایی در یک ماده ساده یافت نمی شود [1]. هدف از ساخت مواد كامپوزيتي زمينه فلـزي بـا استفاده از ذرات تقويت كننده سراميكي، تركيب

خواص مطلوب فلزات و سرامیکها میباشد. افرودن ذرات ديرگداز سخت با مدول الاستيسيته بالا به زمينه فلزی منعطف، مادهای را نتیجه میدهد که خواصی بينابين ذرات سـراميكي و آليـاژ زمينـه داشـته باشـد. فلزات، ترکیب خوبی از خواصبی چون استحکام و انعطاف پذیری دارند ولی در برخی مواقع صلابت کمی داشته در حالی که سرامیکها سخت و ترد می باشیند. در میان ذرات سرامیکی، زیرکونیا هم مستثنا نبوده اما عدم ترشوندگی آن با آلومینیوم باعث بروز مشکلاتی می گردد. زیرکونیا ماده دیر گدازی است که دمای ذوب آن در حدود ۲٦۸۰ درجه سانتیگراد می باشد. زیر کونیا دارای خـواص مناسبی از قبیـل پایـداری در برابـر شوکهای حرارتی، نقطهی ذوب بالا و پایداری ترموديناميكي بالامي باشد تنها مشكل زيركونيا، تغییرات آلوتروپیکی آن در درجه حرارتهای گوناگون میباشد. زیرکونیا تا دمای زیر ۱۱۷۰ درجه سانتیگراد پايدار بوده و داراي ساختار مونوكلينيك مي باشد [2,3].

# مواد و روش انجام آزمایشها

در این پژوهش، جهت آلیاژسازی مکانیکی، از پودرهای آلومینیـوم و اکسـید زیرکونیـوم (خلـوص ./۹۹/۹) اســــتفاده شـــد. پــودر ألومينيــوم از شــركت متالورژی پودر خراسان و پودر زیرکونیا از شرکت آلدریچ آمریکا تهیـه شـد. انـدازه و شـکل ذرات پـودر مقدمه

آلومینیوم و آلیاژهای آن به دلیل برخورداری از خواص مطلوبی مانند چگالی پایین، مقاومت در برابر خوردگی بالا و نسبت استحکام به وزن قابل قبول، کاربرد زیادی در صنایع مختلف دارنـد. در عـین حـال، آلومینیـوم و آلیاژهای آن دارای نقاط ضعفی نظیر سختی و مقاومت به سایش پایین نیز هستند. همچنین، به دلیل کاهش خواص مکانیکی آلومینیوم و آلیاژهای آن در دمای بالا، استفاده از این مواد در کاربردهایی که همراه با اعمال سیکلهای حرارتی باشد، با محدودیتهایی مواجه است. این نقایص موجب ایجاد محدودیت در کاربرد آلومينيوم و آلياژهاي آن شده و به همين دليل تحقيقات زیادی در جهت رفع این مشکلات صورت گرفته است [1]

در سالهای اخیر تولید و کاربرد کامپوزیت، ای زمينه آلومينيومي كه با ذرات سراميكي تقويت شدهانـد. به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا و مقاومت سایشی و پایداری حرارتی مناسب در دماهای بالا مورد توجه قرار گرفته است. از معروفترین گروههای كاميوزيت، الماي زمينه آلومينيومي مي توان به كاميوزيتهاى Al-B<sub>4</sub>C ، Al-SiC ، Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و -Al-B<sub>4</sub>C ZrO<sub>2</sub> اشاره نمود. این کامپوزیتها در بسیاری از صنایع مانند هوافضا، خودروسازی و صنایع نظامی کاربرد دارند. نتایج تحقیقات حاکی از آن است که در صورت استفاده از ذرات تقویت کننده با ابعاد نانومتری، خواص مذکور به نحو چشمگیری افزایش مییابد. عـلاوه بـر این، کوچک شدن اندازه دانههای زمینه کامپوزیت تا زیر ۱۰۰ نانومتر یا به اصطلاح نانوساختار شدن زمینه كامپوزيت، نيز موجب بهبود قابل ملاحظ ، خواص أن مى شود [1,2].

هدف پژوهش حاضر، ساخت نانوكامپوزيت زمينه آلومینیومی تقویت شده با نانوذرات اکسیدی و ذرات بین فلزی در سیستم Al-Zr با روش آسیاکاری مكانيكي ميباشد.

آلومینیوم در جدول(۱) آمـده اسـت. در الگـوی پـراش پرتو ایکس پودرهای فوق هیچگونه فاز ثانویه مشـاهده نشد.

جدول ۱ اندازه و شکل ذرات پودر آلومینیوم

ماده اوليه	اندازه ذرات ( <b>µm</b> )	شکل ذرات
آلومينيوم	<\	کشیده و نامنظم

درصد وزنی مخلوط پودری Al-ZrO<sub>2</sub> به نحوی انتخاب شد که در صورت انجام واکنش مناسب بین اجزاء، نانوکامپوزیت زمینه آلومینیمی حاوی ترکیبات بینفلزی نانومتری در سیستم Al-Zr و اکسید آلومینیم باشد. به همین دلیل، پودر مواد اولیه با درصدهای وزنی ۵۰-۰۰ با یکدیگر مخلوط شدند. به منظور بررسی امکان تولید فاز بینفلزی از اکسید زیرکونیوم و آلومینیوم در زمینه آلومینیوم به صورت درجا، مخلوط پودرهای آلومینیوم و زیرکونیا تحت عملیات آسیاکاری و عملیات حرارتی در اتمسفر آرگون قرار گرفت.

به منظ ور مطالعه تحولات شیمی فیزیکی و تغییرات فازی مواد از دستگاه Model DTA (سمطاد از دستگاه (STA504) استفاده گردید. محدوده ی دمایی مورد استفاده بین ۲۵ تا ۱٤۰۰ درجه سانتیگراد و نرخ افزایش دما ۱۷ درجه بر دقیقه تنظیم شد. با توجه به نمودارهای بدست آمده دمای مناسب جهت عملیات حرارتی انتخاب گردید. عملیات آسیاکاری در اتمسفر گاز آرگون و در دمای محیط انجام گرفت. در تمام آزمایش ها تعداد گلوله ها ۵ عدد و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به ۱ و سرعت چرخش محفظه ۵۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شد. جهت بررسی تحولات ساختاری و بنییرات مورفولوژیکی در مخلوط پودری حین آسیاکاری، بعد از گذشت بازه های زمانی معین مقدار آمری و آورده و

کدگذاری شد. پودرهایی که به مدت زمان مناسب تحت فرآیند آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفته بودند در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت زمان ۲۰ دقیقه عملیات حرارتی شدند. در ابتدا به منظور جلوگیری از اکسید شدن چند گرم از نمونه های پودری شکل در یک فویل فولاد زنگنزن با ابعاد ۳ در ۳ سانتیمتر ریخته، فویل به طور کامل بسته شد تا هوای موجود تا حد امکان خارج گردد. لازم به ذکر است که نمونه ها پس از عملیات حرارتی در هوا سرد شدند.

پراش پرتو ایکس یکی از روش های اساسی برای تعيين اندازه دانه در مواد نانوساختار مياشد. میکروسکوپ،ای الکترونے عبوری ہم می توانند تصویر مستقیمی از دانه ها و توزیع اندازه آنها ارائه دهند ولي به دليل احتمال هميوشاني دانه ها امكان خطا در تعیمین اندازه دانه وجرود دارد. اعتبار نتایج میکروسکوپهای الکترونی عبوری منوط به چگونگی توصيف ريزساختار تمام نمونه توسط لايه نازكي از آن است. در مقابل، روش های غیرمستقیم بر مبنای پهن شدن قله های پراش در الگوی پراش پرتو ایکس، مزایایی از جمله بزرگتر بودن سطح و حجم نمونه مورد بررسی و سهولت نمونه سازی را در بر دارند. علاوه بر این، تعیین کرنش شبکه اغلب تنها از طریق XRD امکان پذیر است. در این پژوهش از رابطه ويليامسون- هال [4,5] براي تعيين اندازه دانههاي کریستالی استفاده شد:

 $\beta\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2\epsilon\sin\theta \tag{1}$ 

در این رابطه β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن است. اگر دادههای مربوط به cosθ بر حسب sinθ برای چندین پیک XRD در زوایای مختلف رسم شود، باید بر روی یک خط راست واقع شوند. از روی شیب آن خط می توان کرنش(ع) و از روی عرض از مبدا آن اندازه دانه (D) را تعیین کرد. آزمایش های سایش با استفاده از یک دستگاه سایش رفت و برگشتی انجام

گرفت. جهت تعیین نیروی مناسب بـرای انجـام ایـن تست، آزمون بارپذیری روی نمونے آلومینیوم خالص انجام شد و برطبق آن بار ۱۰ نیوتن انتخاب شد. آزمون سایش تحت بار ۱۰ نیوتن و سرعت خطی ۱۶/۰ متر بر ثانيه انجام گرفت. قبل از انجام آزمايش، نمونهها و سوزن ساینده به دقت ۰/۱ میلی گرم توزین شدند. مسافت لغزش تا ۵۰۰ متر بوده و کاهش وزن نمونه هـ ا پس از طی مسافت های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ٤۰۰ و ۵۰۰ متر، اندازه گیری شد. ضرایب اصطکاک متوسط نیز در مورد هر نمونه تعیین شد. به منظور بررسی تکراریـذیری، تمـام آزمـون.های سایشی دو مرتبه تکرار شده و میانگین نتایج آن ها گزارش شد. در مورد هر نمونه، ذرات سایشی به طور جداگانه جمع آوری شدند. نمودارهای ضرایب اصطکاک بر حسب مسافت لغزش به طور همزمان به وسیله دستگاه سایش و با استفاده از رابطه ۲ ترسیم شد:

$$\mu = \frac{F}{N} \tag{(7)}$$

در این رابطـه F نیـروی اصـطکاکی و N نیـروی عمودی اعمال شده از طـرف سـوزن سـاینده بـر روی نمونه است. همچنین از رابطه (۳) جهت محاسبه نـرخ سایش (W<sub>R</sub>) نمونههای نانوکامپوزیتی استفاده شد:

$$W_{R} = \frac{M}{L} \tag{(7)}$$

که در ایـن رابطـه M میـزان کـاهش وزن نمونـه (mg) پس از پایان هر آزمون و L مسافت سـایش (m) است. از هر نمونه، ده مرتبـه آزمـون سـختی سـنجی و ریزسختی سنجی انجام شد و میانگین آنها ثبت گردید.

## نتايج و بحث

بررسی تغییرات فازی در حین آسیاکاری شکل (۱) و (۲) الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط بـه نمونه مورد نظر را پـس از گذشـت ۱۵ و ۵۰ سـاعت

آسیاکاری نشان میدهند. در الگوی مربوط به نمونه پس از ۱۵ ساعت آسیاکاری، قلههای پراش آلومینیوم و اکسید زیرکونیوم مشاهده می گردد. با افزایش زمان آسیاکاری از شدت قلههای پراش آلومینیوم و اکسید زیرکونیوم به مرور کاسته و بر پهنای آنها افـزوده شـد. این افزایش پهنا به دلیل ریز شدن اندازه دانهها تا گستره نانومتری و افزایش کرنش های الاستیک داخلی م\_\_\_\_اشـد [6]. بعـد از گذشـت ٥٠ سـاعت از زمان آسیاکاری، برخی از قله های پراش در الگوی پراش كاملاً محو شدند (شكل (٢)). اين يديده مي تواند بدليل حل شدن در شبکه آلومینیوم یا شکسته شدن ساختارها و تبدیل آن به ذرات نانومتری و توزیع در زمینـه و یـا تبديل أن به حالت أمورف باشد [٤و٥]. اما نكته بسيار مهم قابل استنتاج از شکل (۱) این است که به نظر می رسد در جریان آسیاکاری مخلوط پودری Al-ZrO<sub>2</sub>، واکنشی میان اجـزا رخ نـداده و فـازی کـه حـاکی از واکنش میان اجزا باشد تشکیل نگردیده است. به نظر می رسد دلیل عدم تشکیل فاز ترکیبات بین فلزی در سیستم Al-Zr در جریان آسیاکاری، عدم تأمین انرژی اکتیواسیون مورد نیاز جهت تشکیل این فازها است. از طرف دیگر، این فازها دارای ساختار بسیار پیچیده و پیوندهای کوالانسی میباشند که این عوامل باعث افزودن به دشواري واکنش میان اجزای تشکیل دهنده آن حین آسیاکاری می گردد.

## بررسی اندازه دانهها پس از آسیاکاری

ابتدا این بررسی را در مورد نمونه آسیاکاری شده به مدت ۱۵ ساعت انجام میدهیم. در مورد آلومینیوم به دلیل روی هم افتادن پیک قلههای پراش آن با زیرکونیا، امکان انجام این محاسبات وجود ندارد؛ لذا قلههای پراش موجود در زوایای مختلف برای اکسید زیرکونیوم انتخاب گردید.



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس از مخلوط پودری Al-ZrO<sub>2</sub> پس از آسیاکاری به مدت ۱۰ ساعت



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس از مخلوط پودری Al-ZrO<sub>2</sub> پس از آسیاکاری به مدت ۵۰ ساعت



شکل ۳ نمودار Bcosd بر حسب sinb برای پیکهای اکسید زیرکونیوم پس از ۱۵ ساعت آسیاکاری

سپس نمودار βCosθ بر حسب Sinθ برای این قله های بهترین خط گذرنده از نقاط موجود طبق رابطـه (۱) پراش رسم شد. اندازه دانهها توسط عرض از مبدا تعیین گردید. عرض از مبدا بهترین خط گذرنده برابر با

۱۰/۰۰۱۸ بوده که از این طریق اندازه دانههای اکسید زیرکونیوم پس از ۱۵ ساعت آسیاکاری به ۷۷ نانومتر می رسد (شکل (۳)). در ادامه، این بررسی در مورد نمونه آسیاکاری شده به مدت ۵۰ ساعت نیز صورت گرفت. عرض از مبدا بهترین خط گذرنده ۷۰۰/۰۰ و اندازه دانه در این نمونه ۲۵ نانومتر تعیین شد (شکل (٤)). همانگونه که ملاحظه می شود، در اثر افزایش زمان آسیاکاری، اندازه دانههای زیرکونیا از ۷۷ نانومتر به ۲۵ نانومتر کاهش می یابد.

آلیاژسازی مکانیکی باعث تغییر شکل پلاستیکی ذرات و پدیده کارسختی نیز می شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی منجر به کاهش اندازه دانه پودر و در نهایت افزایش سختی می شود.

### عملیات حرارتی پودر آسیاب شدہ

جهت بررسی امکان تشکیل ترکیبات بینفلزی در جریان عملیات حرارتی بعدی، مخلوط پودری آسیاب شده تحت عملیات حرارتی در اتمسفر معمولی در دمای <sup>0</sup>۰۰۷ به مدت ۱ ساعت قرار گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس از این پودر در شکل (۵) مشاهده می گردد. الگوی پراش مخلوط پودری آسیاب شده پس

از عملیات حرارتی شامل قلههای پراش اکسید آلومينيوم، اکسيد زيرکونيوم و ترکيب بين فلـزي Al<sub>3</sub>Zr است. منفى تر بودن انرژى آزاد تشكيل ايـن فازهـا در دمای عملیات حرارتی علت تشکیل آنها میباشد. با استفاده از رابطه ويليامسون- هال [٤,٥] محاسبات اندازه دانه های فازهای ZrrAl و orAlr مطابق با عرض از مبداهای به دست آمده از روی قلههای پراش الگوی پراش پرتو ایکس نمونه عملیات حرارتی شده، به ترتیب ٤٣ و ٩٣ نانومتر بدست آمد. اندازه دانه در شرایط مختلف به طور خلاصه در جدول(۲) آمده است. می توان این گونه استنباط کرد که انرژی حاصل از برخورد گلولهها به ذرات پودر حین انجام فرآیند آسیاکاری، انرژی اکتیواسیون لازم برای انجام واکنش را كاهش مى دهد [7,10]. هدف اصلى از استفاده از اين مخلوط پودری در حقیقت حذف کلوخه ها و خوشه-های نانوذرات از طریق گنجاندن نانوذرات مجزا در داخل یک زمینه فلزی است. این مسئله باعث خواهد شد تا نیروی جاذبه بین نانوذرات کاهش یافته و به توزيع يكنواخت نانوذرات در فرآيند ساخت كاميوزيت نيز كمك شود.



شکل ٤ نمودار βCosθ بر حسب Sinθ برای پیکهای اکسید زیرکونیوم پس از ٥٠ ساعت آسیاکاری



شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس از مخلوط پودری Al-ZrO<sub>2</sub> پس از آسیاکاری به مدت ۱۵ ساعت و عملیات حرارتی در دمای ۷۰۰۰<sup>C</sup>

	ZrO <sub>2</sub>	$ZrO_2$	Al <sub>3</sub> Zr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
زمان آسیاکاری (ساعت)	١٥	٥.	١٥	١٥
كرنش (شيب نمودار)	•/••£٩	•/••1٣	•/••77	•/•111
عرض از مبدا	•/••1٨	•/•• OV	•/••٣٢	•/••10
اندازه دانه (نانو متر )	VV	۲٥	٤٣	٩٣

جدول ۲ اندازه دانه ذرات در شرایط مختلف

مسیرهای طولانی وجود نداشته باشد و واکنش تسهیل شود. با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس، انجام آسیاکاری تا مدت زمان ۵۰ ساعت تنها باعث کاهش ارتفاع قلههای پراش آلومینیوم و اکسید زیرکونیوم و افزایش پهنای آنها شده که گویای کاهش اندازه دانه و افزایش کرنشهای الاستیک داخلی ذرات پودر در اثر نانومتری و نیز افزایش چگالی عیوب کریستالی سبب تسریع در سینتیک واکنشها می گردد [6]. در اثر برخورد گلولهها به پودر در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، انرژی مکانیکی آنها به ذرات پودر انتقال یافته و تغییر شکل پلاستیکی شدیدی در ذرات پودر به وجود می آید. این تغییر شکل باعث ایجاد عیوب کریستالی به ویژه نابجاییها در شبکه می گردد. با افزایش چگالی مطابق با نتایج حاصل و منابع مطالعه شده می توان این گونه استنباط کرد که حین انجام فرآیند آسیاکاری پرانرژی، در اثر نیروهای ضربهای و برشی شدید ناشی از گلولههای آسیاب، خوشههای نانوذرات از بین رفته و نانوذرات به صورت مجزا در زمینه پودر حاصله توزیع خواهند شد. توزیع یکنواخت نانوذرات در زمینه پودر سبب افزایش فاصله بین نانوذرات و در نتیجه کاهش نیروی جاذبه بین آنها خواهد شد. همچنین انرژی حاصل از برخورد گلولهها به ذرات پودر، انرژی اکتیواسیون لازم برای انجام واکنش را کاهش میدهد شکستهای مکرر ذرات پودر و جوش خوردن مجدد آنها، سطح تماس ذرات واکنش دهنده افزایش مییابد. این مسأله باعث میشود نیازی به انجام نفرذ در

$$\Delta G_{Zr}^0 = -8308.60 + 11.23T \tag{11}$$

بر این اساس، تغییرات انرژی آزاد گیبس معادله (٤) طبق رابطه زیر خواهد بود:

$$\Delta G_{\rm T}^{0} = 3\Delta G_{Zr}^{0} + 2\Delta G_{\alpha-{\rm Al}_2{\rm O}_3}^{0} - 4\Delta G_{{\rm Al}}^{0} \qquad (17)$$
$$-3\Delta G_{Zr{\rm O}_2}^{0} = -176.603 + 54.63{\rm T}$$

با در نظر گرفتن  $G\Delta'_{T}$  برابر با صفر، دمای معادله (۱۲) برابر با ۲۹٦۰ درجه سانتیگراد خواهد شد. بررسیهای ترمودینامیکی نشان می دهد که با توجه به اینکه تغییرات انرژی آزاد گیبس  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> خیلی کمتر از Al<sub>3</sub>Zr ازرژی آزاد گیبس در Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub> خیلی کمتر از Al<sub>3</sub>Zr می باشد، می توان نتیجه گرفت که اولویت است. بنابراین، می توان واکنش کلی قابل انجام در سیستم Al-ZrO<sub>2</sub> را با استفاده از فعال سازی مکانیکی به صورت واکنش زیر نوشت [15]: (۱۳) Al-3ZrO<sub>2</sub> + 3Al<sub>3</sub>Zr

## بررسیهای کالریمتری

در کاربردهای علمی و تکنول وژیکی، پرس و تفجوشی ذرات پودری نانوساختار اجتناب ناپذیر است. از سوی دیگر، مواد نانوساختار به علت دارا بودن دانسیته مرزدانه بالای از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند. گزارشات متعددی مبنی بر رشد چشمگیر دانههای برخی مواد نانو ساختار در دماهای بالا و حین تفجوشی انتشار یافته است. بنابراین، مطالعه پایداری حرارتی ترکیبات نانوساختار از اهمیت ویژهای برخوردار است.

در شکلهای(٦) و (٧) منحنیهای آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) نمونه حاوی ۵۰ درصد ZrO<sub>2</sub> قبل و بعد از فعالسازی مکانیکی ارائه شده است. لازم به ذکر است که نرخ گرمایش در این منحنیها ۷۷ درجه سانتیگراد بر دقیقه میباشد. مطابق با شکل (٥)، یکی از این سه قله مشاهده شده به صورت گرماگیر بوده که در حوالی<sup>C °</sup> ۲۰۰۰ وجود دارد و متناظر با ذوب آلومینیوم نابجایی ها، ساختارهای سلولی و در مرحله بعد دانه های فرعی ایجاد شده و در نهایت به دانه های اصلی تبدیل می شوند. این مکانیزم منجر به کاهش اندازه دانه ها می شود [12,14]. به موازات این اتفاقات در ساختار آلومینیوم، اکسید زیرکونیوم نیز در حین آسیاکاری خرد شده و در زمینه آلومینیوم پراکنده می گردد. در نهایت، ساختار ظریفی از آلومینیوم و اکسید زیرکونیوم بدست می آید. پدیده های یاد شده انجام واکنش احیای اکسید زیرکونیوم توسط آلومینیوم را در حین عملیات حرارتی فراهم می آورد.

واکنش قابل انجام در سیستم Al-ZrO<sub>2</sub> را می توان به صورت زیر در نظر گرفت:

$$4\mathrm{Al} + 3\mathrm{ZrO}_2 \to 2\alpha - \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3 + 3[\mathrm{Zr}] \tag{(1)}$$

$$xAl + y[Zr] \rightarrow Al_x Zr_v$$
 (0)

با در نظر گرفتن دیاگرام فازی دوتاییAl-Zr، اگر مقدار Al بیش از ٤٧ درصد وزنی باشد، ترکیب Al<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub> به صورت Al<sub>3</sub>Zr خواهد بود. با افزایش کسر حجمی ماده تقویتکننده در کامپوزیت، میزان Zr افزایش خواهد یافت. بنابراین رابطه (٥) را میتوان به شکل زیر نوشت:

$$3Al + [Zr] \rightarrow Al_3 Zr \tag{7}$$

ارتباط بین تغییرات انرژی آزاد گیبس فازهای -α Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Al·ZrO، ۲۵ و Al<sub>3</sub>Zr با دما و با توجه به دادههای ترمودینامیکی طبق روابط زیر خواهد بود:

$$\Delta G^0_{\alpha-Al_2O_2} = -1765285.5 + 329.24T \qquad (V)$$

$$\Delta G_{ZrO_2}^0 = -1082151.4 + 198.52T \tag{A}$$

$$\Delta G_{Al_2Zr}^0 = -251.383 + 319.40T \tag{9}$$

$$\Delta G_{A1}^{0} = -5609.90 + 11.35T \tag{(1)}$$

است. این در حالی است که قله های پاراش گرمازای دیگری در حوالی ۱۰۰۰ و ۱۳۵۰ درجه سانتیگراد وجود دارد.



شکل ٦ نمودار آنالیز حرارتی مربوط به مخلوط پودر آلومینیوم و زیرکونیا آسیاکاری نشده



شکل ۷ نمودار آنالیز حرارتی مربوط به مخلوط پودر آلومینیوم و زیرکونیا آسیاکاری شده

نتایج بررسی های محققین نشان می دهد که فرآیند اکسیداسیون ذرات پودر آلومینیم در طی مراحل متعدد و پیچیدهای صورت می گیرد [16,18]. علت این موضوع، وجود پوسته اکسیدی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر روی ذرات پودر آلومینیم گزارش شده است؛ به گونهای که بعد از ذوب آلومینیم داخل پوسته، به دلیل ممانعت از تماس مذاب با اتمسفر توسط این پوسته، فرآیند اکسیداسیون به تعویق می فتد. نتایج بررسی های آنالیز حرارتی نیز نشان می دهد که این فرآیند تا دماهای بالاتر از 2° باعث پارگی پوسته و تراوش آن به خارج از پوسته شود. این موضوع یه خوبی در نتایج کالریمتری مربوط به نمونه آسیاکاری نشده نیز مشاهده می شود (شکل ۱).

حسنی و همکاران [16,17] نشان میدهد که بعد از پاره شدن پوسته سرامیکی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و اکسیداسیون مذاب، بلافاصله پوسته اکسیدی جدید تشکیل شده مانع از اکسیداسیون مابقی آلومینیم می شود. لذا، این امکان وجود دارد که با افزایش مجدد دما و انبساط مذاب، پارگی پوسته جدید تکرار شده و اکسیداسیون دیگری رخ دهد که این پدیده در منحنیهای کالریمتری ارائه شده در مقاله در دمای <sup>O</sup> ۱۳۰۰ به خوبی نشان داده شده است.

در مورد نمونه آسیاکاری شده و شکل (۷)، در اینجا نیز قلهی مربوط به ذوب آلومینیوم در دمای تقريبي <sup>°°</sup> ۳۳۰ مشاهده مي شود. البته با اين تفاوت كه بلافاصله پس از ذوب آلومینیوم، قلهی گرمازای دیگری در دمای<sup>°°</sup>۰۰۰ وجود دارد که به مراتب کمتر از قلـهی مشاهده شده در نمونه آسیاکاری نشده است و بیانگر انجام واکنش است. دمای شروع واکنش در این نمونه °c است که بسیار کمتر از نمونه آسیاکاری نشده است. نتایج بررسی ها در این زمینه نشان می دهد که تنش موجود در پوسته سرامیکی به شدت می تواند انسجام و استحکام آن و در نتیجـه مقاومـت در برابـر انبساط مذاب را تحت تاثیر قرار داده و باعـث کـاهش آن شود [18]. بـا توجـه بـه ايـن موضـوع، بـه خـوبي مشخص مي شود كه استحكام پوسته با انجام فعالسازي مکانیکی به شدت کاهش می یابد، به گونهای که دیگر در برابر انبساط مذاب نمی تواند نقش محافظ را ایف كند. بر این اساس، بعد از فعالسازی مكانیكی بلافاصله بعد از ذوب، پوسته پاره شده و اکسیداسیون رخ می دهد. از دیگر تفاوتهای جزئی بین شکل های (٦) و (۷) می توان به بزرگتر بودن قله واکنش گرماگیر در نمونه آسیاکاری نشده اشاره کرد که می توان علت این امر را نزدیکی قله واکنش ترکیب بینفلزی و تولید Al<sub>3</sub>Zr به قله ذوب آلومينيوم دانست. با انجام عمليات حرارتی بر روی نمونه آسیاکاری شده در دمای  $^{\circ}$ .۷۰۰

فصل مشترک مذاب –جامد بین آلومینیوم مذاب و ZrO<sub>2</sub> جامد شکل می گیرد. اتم های آلومینیوم در این شرایط توانایی واکنش با ZrO<sub>2</sub> و تشکیل Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و تولید زیرکونیوم فعال در فصل مشترک را دارند. مهمترین پارامترهای کنترلکننده این اتفاقات عبارتند از دما، سطح 2rO<sub>2</sub> در تماس با آلومینیوم و مباحث مربوط به ترشوندگی آلومینیوم و ZrO<sub>2</sub> نتایج مطالعات نشان می دهد که آلودگی های سطحی فاز ZrO<sub>2</sub> نقش بسیار مهمی در انجام واکنش ذکر شده دارد [15].

همانگونه که ذکر شد، با انجام واکنش (٤)، زیرکونیوم فعال ایجاد شده و در نتیجه آن و با توجه به ماهيت گرمازا بودن واكنش، شاهد افزايش دما به صورت موضعی هستیم. بنابراین، در شرایطی که دما در ناحيه واكنش به طور قابل توجهي افزايش يافته است، اتمهای زیرکونیوم میتوانند به راحتی نفوذ کـرده و بـا آلومینیـوم واکـنش دهنـد و در نهایـت ترکیـب Al<sub>3</sub>Zr حاصل شود. علت كاهش دماي واكنش در اثر آلیاژسازی مکانیکی این است که این فرآینـد منجـر بـه ايجاد حجم بالايي از عيوب ساختاري، جاهاي خالي، مرزدانه و فاز آمورف در ذرات پودر می شود. همچنین، برای نفوذ اتمی از میان موارد مذکور نیاز به انرژی اکتیواسیون بسیار کمتری بوده و بنابراین به عنوان مسیرهای با سرعت نفوذ بالا شناخته شدهاند. علاوه بـر این، آلیاژسازی مکانیکی باعث افزایش سطح تماس ذرات به طرز چشمگیری میشود بنابراین، سینتیک انجام واكنش بالارفته و واكنش راحت تر انجام می گر دد.

با توجه به مطالب ارائه شده، چنانچه فعالسازی مکانیکی قبل از فرآیند تفجوشی صورت نگیرد، آلومینیم ذوب شده و بدون هیچگونه تغییری پس از سرد شدن به حالت اولیه باز می گردد. لذا برای تولید کامپوزیت، نیاز به فعالسازی و فراهم نمودن مقدمات لازم جهت شرکت آلومینیم مذاب در این فرآیند وجود دارد.

## تهیه قطعات از پودرهای نانوکامپوزیتی

برای ارزیابی خواص فیزیکی، مکانیکی و کاربرد صنعتی مواد نانوساختار، نیاز به تولید پودر و سپس به کارگیری روش های مناسب جهت تبدیل پودر به قطعه می باشد. بنابراین، یک مرحله فشرده سازی برای تبدیل پودر به قطعه لازم است. تمام روشهایی که در متالورژی پودر برای فشردهسازی استفاده می شود برای مواد نانوساختار هم قابل اجرا است. فشردهسازي موفقیتآمیز پودرهای نانوساختار کار آسانی نیست، زیرا در عین اینکه بایـد محصـولی متـراکم و عـاری از تخلخل حاصل شود، باید از رشد دانه جلوگیری شود. از آنجا که خواص منحصر به فرد مواد نانوساختار به شدت تحت تأثير تخلخل، تـرک و عـدم پيوسـتگي در ماده می باشد، تولید محصول با کمترین تخلخل و با چگالی نزدیک به مقدار تئوری و در عین حال پایداری ساختار نانو، در خواص این مواد تأثیر بسزایی دارد. به منظور بررسی خواص نانوکامپوزیت تولیدی، سعی شد از پودرهای تولیدی به نحوی قطعه تولید شود. برای حصول این منظور ابتدا عملیات پرس سرد تحت فشار ۲۲۵ مگایاسکال و سیس عملیات تفجوشی در دمای °۰ ۷۰۰ انجام شد.

### بررسى سختي نمونەھاي نانوكامپوزيتى

شکل (۸) تغییرات سختی نمونه نانوکامپوزیتی ساخته شده پس از ۵۰ ساعت آسیاکاری در مقایسه با آلومینیوم خالص را نشان میدهد. همانطور که مشاهده می شود، با ایجاد ذرات فاز تقویت کننده (فازهای ترکیب بین فلزی Al<sub>3</sub>Zr و Al<sub>2</sub>Cl)، سختی نمونه نانوکامپوزیتی افزایش یافته است. افزایش سختی به دلیل حضور ذرات سرامیکی، توسط قانون مخلوطها نیز تأیید می شود [19,20]. سختی نمونه نانوکامپوزیتی در حدود ۹۸ ویکرز بوده که بیش از سه برابر سختی آلومینیوم خالص (۳۳ ویکرز) می باشد. سخت به زمینه آلومینیومی، کاهش اندازه دانههای آلومینیوم تا گستره نانومتری و نیز توزیع یکنواخت ر ذرات ثانویه با فاصله کم بین آنها میباشد که همگی منجر به ایجاد موانع متعدد در مقابل حرکت نابجاییها میشوند [21,23].



شکل ۸ سختی نمونههای نانوکامپوزیتی و آلومینیوم خالص

بررسی رفتار سایشی نمونههای نانوکامپوزیت

طولی بودن نمونه، از آزمون سایش لغزش رفت و برگشتی استفاده شد. آزمون سایش تحت بار ۱۰ نیوتن و سرعت سایش ۸/۱۶ m/s و مسافت سایش ۵۰۰ متر انجام شد. آزمون سایش روی دو نمونه شامل نمونه آلومینیومی خالص و نمونه نانوکامپوزیتی انجام گرفت. شکل های (۹) و(۱۰) نمودارهای ضریب اصطکاک آلومینیوم خالص و نمونه نانوکامپوزیت پس از ۰۰ ساعت آسیاکاری را نشان میدهند. نکته قابل توجه در شکل های (۹) و(۱۰) نوسانات زیاد در ضریب اصطکاک است. این نوسانات ناشی از چسبیدن و جدا شدن مکرر ذرات سایش روی سطح سایش است که باعث افزایش و کاهش نیروی درگیر میان سوزن ساینده و سطح قطعه می شود.

جهت بررسی رفتار سایشی نانوکامپوزیت با توجه به



شکل ۹ نمودار تغییرات ضریب اصطکاک آلومینیوم خالص بر حسب مسافت طی شده



شکل ۱۰ نمودار تغییرات ضریب اصطکاک نانو کامپوزیت برحسب مسافت طی شده



شکل ۱۱ نمودار مقایسهای کاهش وزن حاصل از آزمایش سایش بر حسب مسافت طی شده برای فلز پایه و نمونه نانوکامپوزیت

نکته مشترک در نمودارهای ضریب اصطکاک این است که در ۱۰۰ متر اولیه ملاحظه میشود که ضریب اصطکاک به مرور افزایش یافته است و سپس با رسیدن به مقدار مشخصی، روند ثابتی را پی می گیرد. مشاهده روند افزایشی ناشی از حذف تدریجی لایه اکسیدی از سطح نمونه و افزایش اثر مولفه چسبان در ضریب اصطکاک و نیز افزایش تعداد ذرات سایشی است که بین سطوح در گیر به دام افتاده و سایش خراشان را در ادامه باعث می گردد.

با مقایسه نمودار ضریب اصطکاک در شکل های (٩) و(١٠) ملاحظه می شود که انجام فرآیند آسیاکاری و ساخت نانوكامپوزيت و ايجاد ذرات تقويتكننده باعث کاهش ضریب اصطکاک شده است. میانگین ضریب اصطکاک برای نمونه های فلز پایه و نمونه نانوكامپوزيت به ترتيب ٦/٠ و ١/٢٠ بدست آمـد. بـه منظور بررسی دقیق تر رفتار سایشی و تاثیر ایجاد ذرات تقویت کننده، از نمودار مقایسهای کاهش وزن نمونه ها در حین آزمایش سایش استفاده شد. با در نظر گرفتن نمودار مربوط به کاهش وزن فلز پایه، مشاهده می شود که سایش در کل مسافت حالت ناپایدار داشته و رونـد صعودی کاهش وزن در مسافتهای بالا نیز مشاهده می شود. به عبارت دیگر، طبق رابطه (۱٤) افزایش ضريب اصطكاك (K) و كاهش سختى (H) باعث افزایش نرخ سایش (k) و کاهش مقاومت سایشی می-گردد. افزایش سختی در نمونه نانوکامپوزیتی می تواند

به عنوان یک راه حل برای بهبود خواص سایشی مطرح باشد [24]. در ب

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{H}}{\mathbf{H}} \tag{12}$$

مطابق با شکل (۱۱)، کاهش وزن مربوط به نمونه کامپوزیت نسبت به آلومینیوم خالص کمتر است. همچنین، ملاحظه می شود که رفتار سایشی این نمونه از ابتدا سایش پایدار است که با نتایج حاصل از تحقیق Miyajim تطابق دارد [25]. ذرات تقویت کننده به دلیل تحمل بیشتر بار اعمالی و تاثیر بر توقف سیلان پلاستیک و چسبندگی زمینه باعث کاهش شدید در نرخ سایش و حذف کامل رفتار سایش ابتدایی (سایش آبندی) شده است. این مطلب با در نظر گرفتن سختی بالاتر این نمونه نسبت به فلز پایه قابل توجیه است. نتایج نشان دادند که انطباق خوبی بین نرخ سایش محاسبه شده از دو رابطه (۳) و (۱۶) وجود دارد.

نرخ سایش برای فلز پایه mg/m برای ارم ۲۹۶ ۳۶/۰۰ و برای نانوکامپوزیت ۲۰۸۸ mg/m ۱۰۸ بدست آمد. ذرات تقویت کننده سرامیکی به عنوان حامل نیرو عمل میکنند و به علت سختی بسیار بالایشان کاهش بسیار زیادی در نیروی مستقیم میان سوزن ساینده فولادی و زمینه آلومینیومی ایجاد میکنند، بدین ترتیب باعث بهبود فوقالعاده در خواص سایشی میشوند.

**نتیجهگیری** ۱- پـس از عملیـات حرارتـی مخلـوط پـودری

ترکیب بینفلزی Al <sub>3</sub> Zr و Al <sub>2</sub> O3، سختی	آسیابشده، فازهای اکسید آلومینیوم، اکسـید
نمونـه نانوکـامپوزیتی در حـدود ۹۸ ویکـرز	زیرکونیوم و ترکیب بین فلزی Al <sub>3</sub> Zr تشکیل
رسید که بیش از سه برابـر سـختی آلومینیـوم	شد.
خالص (۳۳ ویکرز) میباشد.	۲- چنانچه فعالسازی مکانیکی قبـل از فرآینـد
٤- نتـايج آزمـون سـايش حـاكي از تـأثير قابـل	تفجوشى صورت نگيرد، ألـومينيم ذوب
ملاحظه حضور فازهـای Al <sub>3</sub> Zr و Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> در	شده و بدون هیچگونه تغییری پـس از سـرد
کاهش نرخ سایش قطعات تولیـد شـده بـود.	شدن به حالت اولیه باز میگردد. لـذا بـرای
نرخ سایش برای فلـز پایـه mg/m ۰/۰۶۹۶ و	تولید کامپوزیت نیاز بـه فعالسـازی و فـراهم
برای نمونـه نانوکـامپوزیتی mg/m ۰/۰۱۰۸	نمودن مقدمات لازم جهت شـركت ألـومينيم
بدست آمد.	مذاب در این فرآیند وجود دارد.
	۳با ایجاد ذرات فاز تقویت کننده، یعنی فازهای

مراجع

- Miracle, D.B,. "Metal Matrix Composites-from Science to Technological Significance,", *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 65, pp. 2526-2540 ,(2005).
- Ozdemir, I., Ahrens S., Mucklich S., Wielage B, "Nanocrystalline Al–Al<sub>x</sub>O<sub>xp</sub> and SiC<sub>p</sub> Composites Produced by High-Energy Ball Milling", *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 205, pp. 111-118,(2008).
- 3. Brandes , E.A., Brook G.B ,. "Smithells Light Metals HandBook,", Utterworth-Heinemann, Oxford , (1998).
- Williamson, K., Hall W.H", X-ray Line Broadening from Field Aluminium and Wolfram, "Acta Metall, Vol.10, pp. 31-210, (1953).
- Markmann, J., Yamakov, V., Weissmuller, J., "Validating Grain Size Analysis from X-ray Line Broadening : A Virtual Experiment", *Scr. Mater*, Vol. 59, pp 15-18, (2008).
- Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling", Prog. Mater Sci., Vol. 46, pp. 1-184,(2001).
- Akacs, L,. "Self-Sustaining Reactions Induced by Ball Milling", *Prog. Mater Sci.*, Vol. 47, pp. 355-414,(2002).
- Botta, W.J., Tomasi, R., Pallone, E.M.J.A., Yavari, A.R ,. "Nanostructured Composites Obtained by Reactive Milling ,"Scr. Mater., Vol. 44, pp. 1735-1740., (2001)
- Smolyakov, V.K., Lapshin, O.V., Boldyrev, V.V,. "Macroscopic theory of mechanochemical synthesis in heterogeneous systems,"*Int. J. Self Propag. High Temp.* Synth., Vol. 16, pp. 1-11., (2007)
- Butyagin, P,. "Mechanochemical Synthesis :Mechanical and Chemical Factors," J. Mater. Synth. Process .Vol. 8, pp. 205-211,(2007).

- Kommel, L., Kimmari, E,. "Solid phase's transformations in boron carbide based composites during heat treatment", Solid State Phenomena, Vol. 138, pp. 175-180, (2008)
- Witkin, D.B., Lavernia, E.J., "Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling", *Prog. Mater Sci.*, Vol. 51, pp. 1-60, (2006).
- 13. Xun, Y., Lavernia, E.J., Mohamed, F.A., "Synthesis of nanocrystalline Zn-22 Pct Al using cryomilling," *Metall. Mater. Trans.* A, Vol. 35, pp. 573-581, (2004).
- Enayati, M.H., Aryanpour, G.R., Ebnonnasir, A ,. "Production of Nanostructured WC–Co powder by ball milling," *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.*, Vol. 27, pp. 159-163, (2009)
- Hegue Zhu, Jing Min, "In Situ fabrication of) Al<sub>2</sub>O+Al<sub>3</sub>Zr)/Al composites in an Al-ZrO<sub>2</sub> system", Nanjing ,PR China, (2010).
- Hasan, S., Panjepour, M., Shamanian, M., Ghaei, A., "A Tension Analysis During Oxidation of Pure Aluminum Powder Particles :Non-isothermal Condition", *Oxidation of Metals*. Vol.82, pp.209-224, (2014)
- Hasani S , Panjepour M , Shamanian M, "Non-Isothermal Kinetic Analysis of Oxidation of Pure Aluminum Powder Particles", Oxidation of Metals .Vol.81, pp.299-313, (2014).
- Hasani, S., Panjepour, M., Shamanian, M., "The Oxidation Mechanism of Pure Aluminum Powder Particles," Oxidation of Metals .Vol.78, pp.179-195, (2012)
- 19. German, R.A ,. "Sintering Theory and Practice", John Wiley & Sons Inc ,. New York, (1996).
- Fang, F, Agrawal, D.K, Roy, R, Angerer, P, Skandan, G, "The Microwave Sintering of Nanophase MgO, TiO<sub>2</sub> and Cu Metal Powders", Proceedings in Sintering, Penn State University, Pennsylvania, USA, (2003).
- Panda S.S., Upadhyaya A., Agrawal D., "Microwave Sintering of Aluminum Alloys", J. Mater. Sci., Vol. 42, pp. 966-978, (2007).
- Rahimian, M,. Parvin, N,. Ehsani, N,. "Investigation of Particle Size and Amount of Alumina on Microstructure and Mechanical Properties of Al Matrix Composite Made by Powder Metallurgy," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 1038-1031, (2010)
- 23. Dieter, G.E ,. "Mechanical Metallurgy", third edition , McGraw-Hill, (1976).
- 24. Gwidon S .. "Wear : Materials , Mechanisms and Technology", John wiley, New York, (2005)
- Miyajima T., Iwai Y., "Effects of Reinforcements on Sliding Wear Behavior of Aluminum Matrix Composites", Wear, Vol. 255(1-6), pp.606-616, (2003).

#### ارزیابی کریستالی و فازی هیدروکسی آیاتیت سنتز شده به طریق سل-ژل با نسبت های مختلف Ca/P\*

مهدی کلانتر (۱) مریم مجاهدیان (۲) نرگس وحیدی مهرجردی (۳)

#### چکیدہ

در این مطالعه با استفاده از مواد اولیه پنتا اکسید فسفر (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) و کلسیمنیترات چهار آبه (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,4H<sub>2</sub>O) و به کارگیری روش سل -ژل سنتز پودر هیدروکسی آپاتیت با سه نسبت مولی متفاوت کلسیم به فسفر (Ca/P) معادل ۱/۱، ۱۰ او ۱/۱ انجام گرفته است. نتایج پراش پرتوی اشعه ایکس (XRD) نشان می دهد که بالاترین شدت قله پراش برای فازهای هیدروکسی آپاتیت و بتا-تری کلسیم فسفات (β-(TCP) متعلق به پودر سنتز شده با نسبت ار حرار = 1/1 می باشد. وجود این دو فاز به طور همزمان در پودر سنتز شده باعث شده تا یک بیوسرامیک دو فازی با قابلیت استخوان سازی مناسب ایجاد شود. با عملیات حرارتی در دمای براش هیدروکسی آپاتیت کراد، شدت قلههای پراش بیوسرامیک دو فازی با قابلیت استخوان سازی مناسب ایجاد شود. با عملیات حرارتی در دمای براش هیدروکسی آپاتیت کراد، شدت قلههای پراش فاز β-تری کلسیم فسفات (20)، در هر سه نمونه افزایش یافته و از شدت قلههای پراش هیدروکسی آپاتیت کاسته می شود به طوری که برای نمونه با ۲۰۵–200، فاز غالب β-تری کلسیم فسفات خواهد بود. نتایج مشاهدات میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) در بزرگنمایی بالا بخوبی ذرات نانو هیدروکسی آپاتیت در مقیاس ۱۰ الی ۲۰۰ نانومتر را نشان داده و در بزرگنمایی پایین خوشه هایی از نانو ذرات مشاهده می شود. نتایج مطالعات ارزیابی زیست فعالی نشان می دهد که با افزایش نسبت ۲۵/۹، میزان آپاتیت تشکیل شده روی سطح افزایش می یابد که نتیجه آن زیست فعالی بالاتر بیومتریال می باشان می دهد که با افزایش نسبت ۲۵/۹، میزان آپاتیت تشکیل شده روی سطح افزایش می یابد که نتیجه آن زیست فعالی بالاتر بیومتریال می باشد.

**واژدهای کلیدی** هیدروکسی آپاتیت؛ سل –ژل؛ کلسیناسیون – تفجوشی؛ ساختار فازی و میکروسکوپی؛ زیست فعالی.

#### Crystal and Phase Evolution of Sol-Gel Derived Hydroxyapatite Synthesis with Various Ca/P Ratios

M. Kalantar M. Mojahedian M. N. Vahidi

#### Abstract

Hydroxyapatite due to its biocompatibility and chemical and biological affinity with bone tissue is used for orthopedic implant, dental implant, oral and maxillofacial surgery and as a coating film on metal or alloy implants. In this study, hydroxyapatite powders were synthesized with three different ratios of Ca/P = 1.6, Ca/P = 1.5 and Ca/P = 1.67 using sol-gel method and utilizing P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O as starting materials. The X-ray diffraction (XRD) results reveal that the highest peak of hydroxyapatite and  $\beta$ -TCP, a biphasic bioceramic with high ability of ossification, are found for the hydroxyapatite powder synthesized with Ca/P=1.6. Microstructural studies at high magnifications reveal a uniform distribution of hydroxyapatite nanoparticles (10-400 nm) while at low magnifications only clusters of nano-particles could be detected. The peak intensity of the  $\beta$ -TCP phase is increased after applying the sintering heat treatment for all three ratios of Ca/P. By increasing the Ca/P ratio from 1.5 to 1.6, the grain size of the sintered samples increased and the morphology of the microstructure became coarser. The biocompatibility evaluation of the synthesized hydroxyapatite indicate that increasing the ratio of Ca/P will increase the volume and rate of apatite formation on the surface of the sintered samples.

Key Words Hydroxyapatite; Sol-gel; Calcination, phase analysis; microstructure; Sintering; Bioactivity.

<sup>\*</sup> نسخهی نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۳/۲۹ و نسخهی پایانی آن در تاریخ ۹٤/۸/۱۸ به دفتر نشریه رسیده است.

<sup>(</sup>۱)نویسنده مسئول: دانشیار دانشکده مهندسی معدن و متالورژی- دانشگاه یزد.

<sup>(</sup>۲) دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی بافت، دانشکده علوم فنون نوین دانشگاه تهران.

<sup>(</sup>۳)دانشجوی کارشناسی ارشد سرامیک- دانشگاه علم و صنعت ایران.

با سایر روش ها، یودر تولید شده با روش سل-ژل ریزتر و حتی در ابعاد نانو و با ساختار آمورف بوده که قابليت تفجوشي و كريستاليزه شدن نيز دارد[23-22]. در مقایسه با سایر ترکیبات کلسیم فسفات، حلالیت هیدروکسی آپاتیت بلورین و استوکیومتری Ca/P=۱/٦۷ در آب خالص بسیار کم است و در صورت حل شدن آن در آب، محلول قلیایی با PH=۷–۹ ایجاد می نماید. در فرآيند سنتز هيدروكسي آياتيت به روش سل-ژل، تاثیر پارامترهای زیادی بر روی کیفیت پودر سنتز شده از جمله نوع تركيبات اوليه مورد استفاده به عنوان حامل های فسفر و کلسیم، دما، pH، سرعت همزدن محلول، نسبت Ca/P در محلول اولیه (سل)، نوع و مقدار عامل ژلهای کننده و واکنش گرها، زمان پیر شدن، شرایط کلسیناسیون و پخت (دما، زمان و اتمسفر) مورد بررسی قرار گرفته است[28-21]. نسبت Ca/P تاثیر زیادی بر ترکیب فازی و ریزساختار و در نتیجه خواص هيدروكسي آپاتيت بدست آمده به خصوص زیست سازگاری و زیست فعالی آن دارد. در یک کـار تحقیقاتی سنتز ہیدروکسے آپاتیت بے روش رسوب دهمی با استفاده از مواد اولیه کربنات کلسیم، هيدروفسفات كلسيم و هيدروفسفات أمونيم انجام گرفته؛ نتایج این تحقیق نشان داده است که برای نسبت مـولى Ca/P=1، انـدازه كريسـتالهـا ٥٠ نـانومتر و بـا افزایش این نسبت اندازه ذرات تـا ۲۰۰ نـانومتر مـی-رسد[29]. در کار دیگری سنتز هیدروکسی آیاتیت با استفاده از فرآیند سل-ژل و مواد اولیه نیترات کلسیم با آب تبلور و تری اتیل فسفات C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)PO با نسبت مولى مختلف از Ca/P انجام گرفته است[30] . مطابق نتایج بدست آمده، فقط در نسبت ۱/٦٧ می توان به خلوص بالایی از هیدروکسی آپاتیت رسید. در یک مطالعه با استفاده از مواد اولیـه مشـابه بـا كـار قبلـی و روش سل-ژل، رابطه بین دما، pH، سرعت هـم زدن و زمان پیر نمودن محلول (سل) از یک طرف و نسبت Ca/P حاصله در محصول هیدرولیز شده (ژل)از طرف دیگر، مورد بررسی قرار گرفته است[31]. مطابق نتایج مقدمه

قسمت اصلى بافت استخواني بدن انسان را هيدروكسي آپاتيت با فرمول شيميايي Ca<sub>10</sub>(PO4)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> تشكيل می دهد. به همین دلیل، استفاده از ایمیلنت های ساخته شده از هیدروکسی آپاتیت پیوند مستحکمی با بافت استخوان برقرار مي كند. هيدروكسي آپاتيت عـلاوه بـر کاربرد در ایمیلنت های اورتویدی، به علت زیست سازگاری و ترکیب شیمیایی و بیولوژیکی مشابه با بافت استخوان، در ايمپلنتهاي دنداني، جراحي فک و صورت, پوشـش روی کاشـتنی هـای بـدن بخصـوص ایمپلنتهای فلزی یا آلیاژی و بعضی داروها نیز کاربرد دارد[5-1]. علاوه بر این، این ترکیب می تواند برای جایگزینی بافتهای استخوانی از دست رفته یا ترمیم آن، انسان استفاده شود [6-8]. ترکیب شیمیایی هیدروکسی آپاتیت دلیل اصلی مقاومت در برابر انحلال یا تحلیل رفتن آن در محیطهای فیزیولوژیکی است. به طوری که ایمپلنتهای هیدروکسی آپاتیتی پس از چند سال قرار گیری در بدن، تقریباً به همان صورت اولیه باقى مى مانند[12-9]. نانوكريستالى بودن ھيدروكسي آپاتیت در استخوان می تواند نقش مهمی در زیست فعالی آن داشته باشد. بر همین اساس سنتز نانوپودر-های هیدروکسی آپاتیت با سطح ویژه بالا مبنای کارهای تحقیقاتی قرار گرفته است[21-13]. در حقیقت سرامیک های Hydroxy Apatite)HA) با اندازه ذرات نانومتری وظایف بیومتریالی خود را بهتـر انجـام داده و از استحکام بالاتری برخوردار خواهند بود. تا کنون روش های زیادی مثل رسوب دهی شیمیایی [15] ،واکنش ہیـدروترمال یـا ہیـدرولیز [16] سـنتز مکـانو شىميايى[17] اسپرى درايىنگ [18] آلياژسازى مكانىكى [19]، رسوب دادن فراصوتي [20] و سل- ژل [22-21] برای تولید نانو یودر HA مورد استفاده قرار گرفته است. سل-ژل یک فرآیند شیمیایی تر بوده که امکان ورود ألودگي به أن پايين است اما از عيوب أن مي توان به حساسیت فرآیند، زمان بر بودن، عدم امکان تولید صنعتی و هزینه بالای آن اشاره نمود. در مقایسه

یابد. این امر به دلیل دور شدن از نسبت استوکیومتری می باشد که بر خواص بیوشیمیایی آن اثر گذار است[32]. هدف از این تحقیق در مرحله اول، تولید نانو پودر هیدروکسی آپاتیت از طریق فرآیند سل-ژل و با استفاده از مواد اولیه اکسید فسفر و نیترات کلسیم در سه نسبت استوکیومتری مختلف از Ca/P بوده و در مرحله بعدی، ارزیابی ریزساختار و خواص زیست سازگاری نمونههای تفجوشی شده جهت رسیدن به نسبت بهینه از Ca/P به عنوان یک بیومتریال نسبت بهینه از Ca/P به عنوان یک بیومتریال حاصله، با کنترل شرایط فوق می توان به فاز خالص هیدروکسی آپاتیت رسید، در غیر این صورت فازهای ناخالص مانند 2(PO4) CaO و CaO و CaO و CaO در محصول ظاهر می شوند. با افزایش دمای محلول، نسبت PCA در محصول به نسبت استوکیومتری خود یعنی 1/٦٧ نزدیک می شود و خلوص هیدروکسی آپاتیت افزایش می یابد. در یک فرآیند رسوب دهی (شیمی تر) مشاهده شده است که با کاهش نسبت مولی PCA به مقادیر کمتر از ۱/٦٧، بی نظمی ساختاری هیدروکسی آپاتیت سنتز شده افزایش می



شکل ۱ فلوچارت مربوط به سنتز هیدروکسی آپاتیت به روش سل- ژل



شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) پودرهای سنتز شده به روش سل−ژل و کلسینه شده. در دمای °۲۰۰ به مدت ۳ ساعت با نسبت های مولی مختلف از Ca/P

۳ ساعت در دمای C° ۱۱۰۰ مـورد تـفجوشـی قـرار گرفتند.

پودر سنتز شده و نمونه های تفجوشی شده مورد آنالیز پراش اشعه ایکس (RA, α-Co, XRD) (mA, α-Co, XRD) مورد آنالیز پراش اشعه ایکس ۲۵ که ۷۵ که (گرفته تا تغییرات فازی بر حسب نسبت Ca/P و بواسطه عملیات حرارتی مورد ارزیابی قرار گیرد. برای ارزیابی عملیات حرارتی مورد ارزیابی قرار گیرد. برای ارزیابی بیواکتیویته و زیست سازگاری، نمونهی قرصی تف بیواکتیویته و زیست مازگاری، نمونه می قرصی تف جوشی شده به مدت ۲۱ روز در محیط شبیه ساز بدن جوشی شده به مدت ۲۱ روز در محیط شبیه ساز بدن دمونه دیمان که می از گرفته و برای هر نمونه آنالیز XRD، مشاهدات میکروسکوپی و آنالیز Simulation bold انجام گرفت.

### نتايج و بحث

سنتزو کلسیناسیون با نسبت های مختلف از *Ca/P* شکل(۲) الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای کلسینه شده از ژلهای با نسبت مولی مختلف از Ca/P را نشان می دهد. مطابق شکل فوق، برای هر سه نوع پودر کلسینه شده، فاز کریستالی غالب هیدروکسی آپاتیت بوده و بالاترین شدت قله پراش برای این فاز متعلق به نمونه A1.6 می باشد. همینطور در این نمونه با نسبت TCP(Tri-calcium phosphate) می باشد. و فاز متعلق به بطور قوی تری ظاهر شده است. وجود همزمان دو فاز هیدروکسی آپاتیت و بتا تری کلسیم فسفات در پودر منتز شده بیانگر تولید بیوسرامیک دو فازی (BCP) با خواص ویژه مواد و روش انجام آزمایش ها

در این تحقیق، سنتز پودر هیدروکسی آپاتیت با نسبت-های مولی مختلف از Ca/P به روش سل-ژل انجام گرفته است. مطابق فلوچارت در شکل (۱) پنتـااکسـید فسفر (P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>,Merck) و نیترات کلسیم متبلور (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O,Merck) به طور جداگانه در اتانول خـالص حـل شـده و بـا روش هـای مكـانیكی و اولتراسونیکی هر کدام به مدت ۱ ساعت همگن سازی شدند. در مرحله بعد، محلول ۰/۵ مولار پنتا اکسید فسفر به آرامی و به صورت قطرهای به محلول با غلظت متفاوت ٥/٦، ١/٦٧ و ١/١ مـولار از نيتـرات كلسيم كه به شدت در حال به هم خوردن بود اضافه گردیده و محلول به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه مورد تلاطم و همگن سازی قرار گرفت. از محلول نیترات کلسیم با غلظت های متفاوت به منظور بدست آوردن محصولی با نسبت های مولی متفاوت از Ca/P معادل ١/٥ (نمونه H1.5)، ١/٦ (نمونه H1.6) و ١/٦٧ (نمونه) H1.67) استفاده شده است. برای تبدیل محلول به ژل، محلول شفاف به دست آمده در یک محفظه ی بسته به مدت ٤٨ ساعت در دمای اتاق نگهداری شده (aging) و ژل به دست آمده به مدت ۲٤ ساعت در دمای ۲۰°C در خشک کن، رطوبت زدایی گردید. ژل بدست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای C<sup>°</sup>۰۰ کلسینه شده تا مواد آلي و فرار آن خارج شوند. در مرحك مي بعد، قرص هایی با شعاع ۱۰ میلیمتر با استفاده از دستگاه پرس با فشار MPa ۰/۱۵ تهیه شده و به مدت

می باشد. در حقیقت، هیدروکسی آپاتیت با پایداری بالاتر و بتا-تری کلسیم فسفات با قابلیت انحلال پذیری بالاتر باعث شده تا قابلیت استخوانسازی افزایش یابد[4]. شدت قلههای پراش در نمونه H1.5 در مقایسه با دو نسبت دیگر ضعیف تر بوده و می توان گفت که کریستالیز اسیون به خوبی انجام نگرفته است و این نمونه حاوی مقدار زیادی فاز آمورف است. دلیل این مشاهده میتواند مربوط به کاهش غلظت یون فعال کلسیم با تحرک پذیری بالا باشد.

با محاسبه میزان بلوری شدن (X<sub>c</sub>) پودر های کلسینه شده با استفاده از معادله لاندی(Landi) [23] (معادله ۱) نیز می توان بخوبی پایین تر بودن درجه کریستالیزاسیون نمونه 11.5 را مشاهده نمود. به طوری که مطابق جدول (۱) میزان فاز آمورف برای نمونه مای 11.6 به 24٪ می رسد در حالی که برای نمونه های H1.6 و 14.6 ماز بلوری بیشتری تشکیل شده است و فاز آمورف به ترتیب به ۳۳ و ۲۱ درصد می رسد. به همین دلیل حضور فازهای تری کلسیم فسفات برای این دو نسبت از Ca/P محسوس تر است.

$$X_{c} = 1 - \frac{V_{112/300}}{I_{300}}$$

در رابطه فوق V<sub>112/300</sub> دره یا شکاف شدت اشعه X تفرق یافته بین صفحات (HA(112 و (300) و KA ا<sub>300</sub> شدت قله پراش مربوط به صفحه (300) HA می باشد.

جدول ۱ درجه بلوری پودرهای کلسینه شده در دمای C°۰۰ به مدت ۳ ساعت با نسبت های مولی Ca/P مختلف

H1.67	H1.6	H1.5	نسبت Ca/P
۰/۵۹	•/94	•/01	درجه بلوري شدن

شکل(۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بـرای نمونه H1.6 را نشان می دهد. در شکل فوق، می تـوان رسـوبات سـوزنی شـکل از هیدروکسـی آپاتیـت را

مشاهده نمود. در این شکل ذرات نانو هیدروکسی آپاتیت در مقیاس ۱۰ الی ۲۰۰ نانومتر بخوبی دیده می-شوند. این ذرات با آگلومره شدن خوشههایی از ذرات نانو، شکل گرفتهاند.



شکل ۳ تصویر میکروسکوپی پودر هیدروکسی آیاتیت در نمونه H1.6

عملیات حرارتی

شکل(٤) الگوی پراش اشعه ایکس برای قرص های پرس شده با فشار MPa ۰/۱۰ و تفجوشی شده در دمای C°۱۱۰۰۰ به مدت ۳ ساعت با نسبت های مولی مختلف از Ca/P را نشان می دهد. همانطور که از این شکل پیداست، با تفجوشی نمودن نمونهها، شدت قلههای یراش فازهای TCP-α و Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)2 کاهش یافته اما شدت قلههای پراش فاز TCP-β در هر سه نمونه افزایش می یابد به طوری که کامپوزیتی از هیدروکسی آپاتیت و TCP-β شکل می گیرد. می توان نتیجه گرفت که در ضمن فرآیند پخت، فاز TCP-α به TCP-β تبديل شده است [۲۵-۲۵]. فاز غالب در نمونه H1.5 بعد از يخت، TCP-β بوده در حالي که در حالت كلسيناسيون ( C °۲۰۰ ) فاز غالب هيدروكسي آپاتیت می باشد. این مشاهدات با نتایج بدست آمده در کارهای تحقیقاتی دیگر که پایداری فاز TCP-β در دمای پخت بالاتر از C ۸۰۰° را بررسی نمودهاند مطابقت خوبي دارد[40-33].

با توجه به نتایج می توان گفت که با فشردگی پودر به صورت قرص و پخت در دمای بالاتر نسبت به دمای فرآیند کلسیناسیون، فرآیند نفوذ تسریع یافته و شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی لازم برای تبدیل فاز آمورف به فاز پایدار β–TCP فراهم می گردد. در این حین، فاز نیمه پایدار ۵–TCP به فاز پایدار β–TCP نیز تبدیل می شود. فاز اصلی در نمونه H1.67 بعد از پخت HA بوده و شامل مقدار اندکی فاز β-TCP می باشد. از سوی دیگر با انجام فرآیند پخت در نمونه H1.5، اسوی دیگر با انجام فرآیند پخت در نمونه H1.5، تواند به دلیل تبدیل مقداری از فاز هیدروکسی آپاتیت فقیر از کلسیم(Ca-deficient hydroxyapatite) به β– TCP و CaO مطابق واکنش (۲) باشد:

### $Ca_{10}(PO_4)6(OH)_2=3Ca_3(PO_4)_2+CaO+H_2O$ (Y)

وجود فاز CaO در الگوی پراش اشعه ایکس نیز میتواند به همین دلیل باشد. لازم به ذکر است که تحت شرایط کلسیناسیون، تغییرات انرژی آزاد واکنش فوق منفی میباشد.

می توان اندازه کریستالیتها در نمونههای هیدروکسی آپاتیت را بر اساس رابطه شرر(Scherrer) تخمین زده و مقایسه کرد [٤١]: d = 0.9λ

wcosθ

که در این رابطه b قطر کریستالیت (nm)، ۸ طول موج اشعه ایکس (nm)، ۷ پهنای قله پراش اصلی در نیمه ارتفاع بر حسب رادیان و  $\theta$  زاویه قله پراش اصلی است. در این تحقیق از آند کبالت با طول موجی برابر با mn ۱۷۹۹ استفاده شده است. همچنین، زاویه پراش قله پراش اصلی هیدروکسی آپاتیت در همه حالات برابر با °۵/۸۱ است. جدول(۲) پهنای قله پراش اصلی در نیمه ارتفاع (۷) و اندازه کریستالیت های بدست آمده (b) از پودرهای کلسینه شده و قرص های تف-جوشی شده را در نسبت های Ca/P مختلف نشان می-دهد.

همانطور که از جدول (۲) پیداست، برای هر سه نسبت مولی از Ca/P، ساختار نانومتری در نمونههای

كلسينه و تفجوشي شده حاكم مي باشد. همچنين، در هر سه نسبت مولی از Ca/P، پـس از پخـت در دمـای ۲۰۰۰°C به مدت ۳ ساعت، قطر کریستالیتها افزایش پيدا كرده است. دليل اين افزايش مربوط به فرآيند رشد دانه و کاهش مرزها به دلیل تراکم ذرات و بالاتر بودن دمای تفجوشی نسبت به دمای کلسیناسیون میباشد. کمترین افزایش برای نمونے H1.5 مے باشد کے مے تواند به دلیل تبدیل قسمتی از HA به فاز TCP-β باشد. البته کریستالیتهای HA تبدیل نشده موجود در سیستم با افزایش دما رشد خواهند کرد. جدول(۳) شدت قله پراش صفحات (211) در فاز هیدروکسی آیاتیت را نشان می دهد. همان طور که نشان داده شده است، با انجام فرآیند یخت، شدت قلههای پراش اصلی فاز هیدروکسی آپاتیت برای دو نمونه H1.6 و H1.67 افزایش یافته است؛ به طوری که برای نمونه H1.67 شدت قله پراش تفرق یافته به بیش از دو برابر نسبت به حالت قبل از پخت افزایش یافته است. این نتیجه بیانگر کریستاله شدن فاز آمورف و همچنین رشد دانه-های هیدروکسی آیاتیت می باشد. در نمونه H1.5، فرآیند کاملاً متفاوت است و شدت قلـههـای پـراش هیدروکسی آپاتیت پـس از پخـت کـاهش یافتـه و در مقابل، رشد چشمگیری از فاز β-TCP مشاهده می شود (پیشرفت واکنش ۲). دلیل این تفاوت مشاهده شده در نمونه H1.5، که در آن نسبت مولی Ca/P = 1.5 می باشد، برابری نسبت مولی Ca/P با نسبت مورد نیاز برای تری کلسیم فسفات (Ca/P = 3/2) بوده و شرایط برای تشکیل این ترکیب نسبت به هیدروکسی آیاتیت که در آن Ca/P = 10/6 = 1/66 است مساعدتر است.

با افزایش نسبت کلسیم به فسفر تا ۱/٦، مورفولوژی ریزساختار نمونههای هیدروکسی آپاتیت تفجوشی شده درشتتر شده و اندازه دانههای کریستالی افزایش مییابد جدول(۲).

قرص تفجوشی شده در نسبتهای مولی مختلف از Ca/P .					
اندازه کریستالیت ها (nm)	پهنای قلههای پراش (رادیان)	نمونه	Ca/P		
٤١	•/•• ٤١	پودر كلسينه شده	111.5		
٤٩	•/••٣٤	قرص تفجوشي شده	п1.5		
٦٢	•/•• ٢٧	پودر كلسينه شده	111.6		
7	•/••٢•	قرص تفجوشي شده	п1.0		
٤٩	•/••٣٤	پودر كلسينه شده	Ш1 67		
٦٢	•/•• ٢٧	قرص تفجوشي شده	H1.07		

جدول ۲ پهنای قله پراش اصلی در نیمه ارتفاع و اندازه کریستالیتهای HA در نمونههای پودر و

جدول۳ مقایسه شدت قله پراش صفحات (211) در پودرهای کلسینه شده در دمای ۲۰۰<sup>°</sup>C به مدت ۳ ساعت و

H1.67	H1.6	H1.5	
777	۷٥٥	٥٨٨	پودر كلسينه شده
1521	١١٢٣	۳۱۳	قرص تفجوشي شده

قرص های تفجوشی شده در دمای C°۱۱۰۰به مدت ۳ ساعت



شکل ٤ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونههای قرصی با نسبت های مولی مختلف از تفجوشی شده در دمای ۲۰۰۰۵ به مدت ۳ ساعت.

پخت نمونه H1.5، شدت قله های پراش هیدروکسی آپاتیت کاهش یافته و در مقابل تشکیل چشمگیر فاز EDX دیده می شود. در همین راستا، آنالیز EDX برای نقاط A و B بر روی تصویر میکروسکوپی(٥-الف) بخوبی همین موضوع را تایید می نماید. لازم به ندکر است که آنالیز EDX برای نقاط A و B به ترتیب مطابقت خوبی با ترکیب فاز آپاتیت و دانه های کریستالی هیدروکسی آپاتیت در نمونه تف جوشی شده نتایج میکروسکوپی نیز تاییدکننده این موضوع بوده به طوری که مطابق شکل(۵) ریزساختار برای نمونه تفجوشی شده H1.6 درشت تر از نمونه 1.5 میباشد که می تواند به دلیل حضور بیشتر یونهای فعال کلسیم با ضریب نفوذ بالاتر باشد. یکنواختی و فشردگی خوبی در تصاویر میکروسکوپی مشاهده می-شود و هیچگونه ترکی در زمینه بیومتریال هیدروکسی آپاتیت دیده نمی شود. مطابق آنچه از قبل گفته شد، با نتیجه آن واکنش سریعتر و بهتر ماده بیومتریال در تماس با بافت طبیعی بدن می باشد. در این صورت، زیست فعالی و زیست سازگاری افزایش یافته و در صورت استفاده به عنوان ایمپلانت (implant)، دوره درمان کاهش یافته و التهاب کمتری ایجاد خواهد شد. وجود حفرهها در تصویر میکروسکوپی شکل (۸-الف) نشانه حل شدن هیدروکسی آپاتیت در یک قسمت از سطح و مناطق برجسته بیانگر شکل گیری رسوب آپاتیت بر روی سطح می باشد. ایجاد سطح حفرهدار مطابق شکل (۸-ب) نشانه ای از نرخ بالاتر انحلال نمونه نسبت به رسوب آپاتیت است. دارد. شکل (٥- ب و ج) جدول (٤).

رفتار زيست فعالى

جهت ارزیابی خاصیت زیست فعالی، نمونه های تف-جوشی شده در محلول SBF برای مدت زمان متف اوت غوطهور شده و سطح آنها از نظر مورفولوژی و ترکیب مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان می دهد که با قرارگیری نمونه ها در محلول شیه سازی شده بدن، لایه هایی از آپاتیت بیولوژیک به واسطه جایگزینی یون کربنات بجای فسفات، 2(OH)<sub>x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x-6</sub>(PO4)<sub>x-1</sub>) بر روی (نواحی سفید رنگ و شبه کروی در شکل (۲)) بر روی





شکل ٥: الف)ریزساختار SEM از نمونه تفجوشی شده H1.5 ب و ج) آنالیز EDX برای نقاط A و B

Au	Ca	Р	0	عناصر
				درصد وزنی
٥/٨٩	22/92	۱۸/۲۹	٤٨/٩	А
11/AA	۲۸/٤	10/12	٤٣/٨٦	В
-	۲۸/٦	19/28	०१/९٦	A-بر مبنای۱۰۰٪ بدون در نظر گرفتن عنصر طلا
_	37720	17/22	٤٩/٧٧	B-بر مبنای۱۰۰٪ بدون در نظر گرفتن عنصر طلا

جدول ٤ أناليز تركيب عناصر در نقاط A و



(ب)



(الف)



شکل ٦ تصاویر SEM از نمونههای غوطهور شده در محلول SBF به مدت ٢١ روز برای نمونههای الف: H1.5 ب: H1.6 ج: H1.6r؛ نواحی سفید رنگ و شبهکروی نشان دهنده رسوبات آپاتیت بیولوژیک بر روی سطح نمونههای هیدروکسی آپاتیت میباشد.



شکل ۷ شماتیکی از نحوه شکل گیری آپاتیت بر روی سطح در محلول شبیهسازی شده بدن انسان [٤٣].



شکل ۸ تصاویر SEM حاکی از وجود الف: ناهمواری و ب: حفرهها بر روی سطح نمونههای مورد تست زیست فعالی در محلول SBE.

- نتیجه گیری ۱- فاز کریستالی غالب در هر سه نوع پودر کلسینه شده، هیدروکسی آپاتیت بوده و بالاترین شدت قله پراش برای این فاز متعلق به پودر با نسبت پراش برای این فاز متعلق به پودر با نسبت، فاز β-Ca/P میباشد؛ در ضمن برای این نسبت، فاز β-TCP یه طور قویتری ظاهر میشود، به پایداری بالاتر و بتا-تری کلسیم فسفات با قابلیت انحلال پذیری بالاتر به طور همزمان در پودر سنتز شده باعث شده تا بیوسرامیک دو فازی با خواص ویژه بخصوص قابلیت استخوان سازی ایجاد شود. ۲- اندازه کریستالیت ها با استفاده از تفرق اشعه X و
- مشاهدات میکروسکوپی در بزرگنمایی بالا اندازه-گیری شده و به خوبی ذرات نانو هیدروکسی آپاتیت در مقیاس ۱۰ الی ٤٠٠ نانومتر مشاهده شده و در بزرگنمایی پایین خوشههایی از ذرات نانو مشاهده میشود.
- ۳- شدت قله پراش فاز α-TCP، 2(PO<sub>4</sub>) PO<sub>3</sub> با تف جوشی نمونهها کاهش یافته اما شدت قله پراش
   فاز β-TCP در هر سه نمونه افزایش می یابد
   بطوریکه برای نمونه با ۵/۱=Ca/P، فاز غالب β-

TCP خواهد بود در حالیکه قبل از تفجوشی فاز غالب هیدروکسی آپاتیت خواهد بود. ٤- قطر کریستالیتها در نمونههای تفجوشی شده نسبت به پودر کلسینه شده بالاتر بوده و با افزایش

- نسبت Ca/P تا ۱/٦ افزایش اندازه دانههای کریستالی محسوس تر بوده و مورفولوژی درشت-تری از ریزساختار مشاهده می شود.
- ٥- نتایج مطالعات ارزیابی زیست فعالی نشان میدهد که با قرارگیری نمونهها در محلول شبیهسازی شده که با قرارگیری نمونهها در محلول شبیهسازی شده ردن، لایههایی از آپاتیت بیولوژیک به واسطه حای خسفات، دa10 جایگزینی یون کربنات به جای فسفات، دa20 ور)
  دمان کرد؛ با افزایش نسبت هیدروکسی آپاتیت تشکل میگیرد؛ با افزایش نسبت میدروکسی آپاتیت تشکیل شده روی سطح نمونههای افزایش نسبت وبه هم افزایش یافته به طوری که برای نمونه با نسبت پیوسته که حفرههای ریز و درشت در بین آنها وجود دارد حاصل میشود. این نتیجه بیانگر زیست و به هم فعالی مناسب میباشد (انجام همزمان دو فرآیند فعالی مناسب میباشد (انجام همزمان دو فرآیند انحلال هیدروکسی آپاتیت و شکلگیری رسوب آپاتیت و شکلگیری رسوب آپاتیت.

مراجع

1. Hench L.L., Wilson J., "An introduction to bio-ceramics", World Scientific, Singapore, (1993).

- Burg K.J.L, Porter S, Kellam J.F, "Biomaterial development for bone tissue engineering", *Biomaterials*, Vol. 21, pp. 2347-2359, (2000).
- 3. Dash A.K, Cudworth G.C, "Therapeutic applications of implantable drug delivery systems", *J. Pharmacol. Toxicol. Method*, Vol. 40, pp. 1-12, (1998).
- 4. Suchanek W, Yoshimura M, "Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants", *Journal of Materials Research.*, Vol. 13, pp. 94-117, (1998).
- 5. Elliott J.C, "Structure and chemistry of the apatite and other calcium orthophosphates", *Elsevier*, *Amsterdam*, (1994).
- Gros R.Z. L, "Calcium phosphates in oral biology and medicine", Monographs in Oral Science, Vol. 15, Karger. Bassel, (1991).
- 7. Elliot J.C, Murugan R, Ramakrishna S, "Studies in inorganic Chemistry", Elsevier, Amsterdam, (1994).
- Lavemia C, Schoenung J.M, "Calcium phosphate ceramics as bone substitutes", *Ceramic Bulletin.*, Vol. 70, pp. 95-100, (1991).
- Wijs F. D, Lange L.D, Putter G.L, Wijngaard C.V, Groot D, "Hydroxylapatite blocks for correction of resorption defects in the frontal area of the partly edentulous maxilla", pp.235-24 in Vincenzini, *Ceramics in Clinical Applications*, Elesvier, Amesterdam, (1987).
- Ramselaar M. M, Driessens A, Klak F.C.M, Wijn W.D, Van J.R, "Rates and tissue interactions", Journal of Materials Science., Vol. 2, pp. 63-70, (1991).
- Hench L.L, "Bioceramics: from concept to clinic", *journal of the American Ceramic Society*. Soc., Vol. 74, pp. 1487-510, (1991).
- 12. Groot D, "Biocompatibility of clinical implant materials", Vol. 1, CRC Press, Boca Ratoan, (1981).
- Geros R.Z.L, "Calcium phosphates in Oral biology and medicine", Chap. 6, in H.M Myers Ed., Karger, Basel, pp.154-157, (1991).
- LeGeros R.Z, "Biodegradation and bioresorption of calcium phosphate ceramics", *Clinical Materials*, Vol. 14, pp. 65-88, (1993).
- 15. Saeri M.R, Afshar A, Ghorbani M, Ehsani N, Sorrell C.C, "The wet precipitation process of hydroxyapatite", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 4064-4069, (2003).
- Liu H.S, Chin T.S, Lai L.S, Chiu S.Y, Chiu K.H, Chuang K.H, Change C.S, Lui M.T, "Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method", *Ceramic International*, Vol. 23, pp. 19-25, (1997).
- Toriyama M, Ravaglioli A, Krajewski A, Celotti G, Piancastelli A, "Synthesis of hydroxyapatitebased powders by mechano-chemical method and their sintering", *Journal of the European Ceramic Society.*, Vol. 16, pp. 429-436, (1996).

- 18. Luo P, Nieh T.G, "Synthesis of ultrafine hydroxyapatite particles by a spray dry method", *Materials science and Engineering: C.*, Vol. 3, pp. 75-78, (1995).
- Silva C.C, Pinheiro A.G, Deoliveira R.S, Goes J.C, Aranha N, Deoliveira L.R, Sombra A.S.B, "Properties and invivo investigation of HP nanocrystalline obtained by mechanical alloying", *Materials science and Engineering:C*, Vol. 24, pp. 549-554, (2004).
- Yuncao L, Bozhang C, Hung J.-F, "Synthesis of HP nanoparticles in ultrasonic precipitation", pp. 1-4, (2005).
- Kim I.S, Kumta P.N, "Sol-gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder", materials science and Engineering: B., Vol. 111, pp. 232-236, (2004).
- 22. Liu D.M, Yang Q, Troczynski T, Tseng W. J, "Structural evolution of sol–gel-derived hydroxyapatite Biomaterials", Vol. 23, pp. 1679-1687, (2002).
- 23. Landi E, Tampieri A, Celotti G, Sprio S, "Densification behavior and mechanisms of synthetic hydroxyapatites", *Journal of the European Ceramic Society.*, Vol. 20, pp. 2377-2387, (2000).
- 24. Bogdanovicience I, Beganskiene A, Suadu K, "Calcium hydroxyapatite ceramics prepared through aqueous sol-gel processing", *Materials Research Bulletin.*, Vol. 12, pp. 203-212, (2006).
- Pang Y.X, Bao X, "Influence of temperature, ripening time and calcinations on the morphology and crystallinity of hydroxyapatites nanoparticles", *Journal of the European Ceramic Society*. Soc., Vol. 23, pp. 1967-1704, (2003).
- 26. Warng F, Li M, Liu Y.P, Qi Y.X, "A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanoparticles", *Mater. Letters*, Vol. 59, pp. 916-919, (2005).

۲۷ فتحی م، حنیفی آ، روحانی اصفهانی س. ا، "ساخت، مشخصه یابی و ارزیابی مقایسه ای زیست فعالی هیدروکسی آیاتیت نانوساختار"، استقلال-مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۰، شماره ۲، پاییز، صفحه ۱–۱۲، (۱۳۹۰).

- 28. Bezz G, Gelott G, "A novel sol gel technique for hydroxyapatite preparation", *Material Chemistry and Physics*, Vol. 78, pp. 816-824, (2003).
- 29. Shiha W.-J, Chena Y.-F, Wang M.-C, Hona M.-H, "Crystal growth and morphology of the nano-sized hydroxyapatite powders from CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub> by hydrolysis method", *J. of Crystal Growth*, Vol. 270, pp. 211-218, (2004).
- Hsieh M.-F, Perng L.H, Chin T.-S, Perng H.-G, "Phase purity of sol-gel derived hydroxyapatite ceramic", *Biomaterials*, Vol. 21, pp. 2601-2607, (2001).
- Eshtiagh-Hosseini H, Housaindokht M.R, Chahkandi M, "Effects of parameters of sol-gel process on the phase evolution of soil-gel derived hydroxyapatite", *Material Chemistry and Physics*, Vol. 106, pp. 310-316, (2007).
- Lioua S.-C, Chena S.-Y, Leeb H.-Y, Bowc J.-S, "Structural characterization of nano-sized calcium deficient apatite powders", *Biomaterials*, Vol. 25, pp. 489-196, (2004).

- Kokubo T, Takadama H, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?", *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 2097-2915, (2006).
- 34. Dorozhkin S.V, Epple M, "Biological and medical significance of calcium phosphates", *Angewandte Chemie International Edition.*, Vol. 41, pp. 3130-46, (2002).
- 35. Roeder R.K, Converse G.L, Kane R.J, Yue W, "Hydroxyapatite-reinforced polymer biocomposites for synthetic bone substitutes" *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society.*, Vol. 60, pp. 38-45, (2008).
- 36. Stevens M.M, "Biomaterials for bone tissue engineering", *Materials Today*, Vol. 11, pp. 18-25, (2008).
- 37. Anderson J.M, Shive M.S, "Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres", *Advanced Drug Delivery Reviews*., Vol. 28, pp. 5-24, (1997).
- Ghannam A, "Bone reconstruction: from bioceramics to tissue engineering", *Expert Review of Medical Devices*, Vol. 2, pp. 87-102, (2005).
- Vallet-Regi M, Gonzalez-Calbet J.M, "Calcium phosphates as substitution of bone tissues", *Progress in Solid State Chemistry.*, Vol. 32, pp. 1-31, (2004).
- 40. Dorozhkin S.V, "Calcium orthophosphates", *journal of materials Science.*, Vol. 42, pp. 1061-95, (2007).
- 41. Cullity B.D, "Elements of X-ray diffraction", 2<sup>nd</sup> ed., Addison-Wesley publishing, (1977).
- 42. Muller F.A, Helebrant A, Strand J, Griel P, "Biomimetic apatite formation chemically treated titanium", Biomaterials, Vol. 25, pp. 1187, (2004)
- Xingdong Z, Pin Z, Jianguo Z, Weiqun C, Choung W, "A study of hydroxyapatite ceramics and its osteogenesis in bioceramics and the human body", *Elsevier applied science*, London, Vol. 7, pp. 1287, (2004).

نشىريەي مهندسى متالورژى و مواد

سال بیست و هفتم، شماره دو، ۱۳۹٥

## بررسی اثر نورد گرم ثانویه بر رفتار داکتیلیته گرم آلیاژ تیتانیوم IMI834 \*

محمدهادی قوام (۱) مریم مرکباتی (۲) سید مهدی عباسی (۲) حسن بدری (٤)

### چکیدہ

در این پژوهش داکتیلیته گرم آلیاژ IMI834 پس از نورد گرم اولیه و ثانویه در دماهای ۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و نرخ کرنش ۱.۰ بر ثانیه مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بررسیها نشان داد که این آلیاژ در حالت نورد گرم اولیه در دماهای ۸۰۰-۹۰۰ درجه سانتیگراد، داکتیلیته اندکی دارد و در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد افت داکتیلیته گرم مشاهده می شود. پس از نورد گرم ثانویه، در کلیه شرایط، داکتیلیته افزایش یافته و همچنین هیچگونه افت داکتیلیته مشاهده نشد. بویژه در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، داکتیلیته گرم از ۲۱٪ در حالت نورد گرم اولیه به ۹۵٪ در حالت نورد گرم ثانویه افزایش یافت.

واژه های کلیدی: آلیاژ IMI834؛ داکتیلیته گرم؛ نورد گرم؛ آزمون کشش گرم.

### The Effect of Second Hot Rolling on the Hot Ductility Behavior of IMI834 Alloy

M. Molakabati D. Mobasi H. Dadili	M.H. Ghavam	M. Morakabati	S.M. Abbasi	H. Badril
-----------------------------------	-------------	---------------	-------------	-----------

#### Abstract

The hot ductility of IMI834 alloy in two conditions of first hot rolling and second hot rolling has been studied by conducting tensile tests with a strain rate of  $0.1 \text{ s}^{-1}$  and temperature range of 800–1000 °C. In first hot rolling condition, IMI834 alloy showed little hot ductility in the temperature range 800-900 °C and ductility loss occurred at 850 °C. In second hot rolling condition, hot ductility increased at all temperatures and ductility loss is not occurred. Especially at 900 °C, hot ductility increased from 31% in first hot rolling to 95% in second hot rolling.

Key Words IMI834 Alloy; Hot Ductility; Hot Rolling Hot Tensile Test.

<sup>\*</sup> نسخهی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱۲/۱ و نسخهی پایانی آن در تاریخ ۹٤/۷/۲۹ به دفتر نشریه رسیده است.

<sup>(</sup>۱) کارشناس ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران.

<sup>(</sup>۲) نویسنده مسئول: استادیار ، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران.

<sup>(</sup>۳).دانشیار ، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران.

<sup>(</sup>٤) محقق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران.

مقدمه

آلیاژ تیتانیوم IMI834 از جمله آلیاژهای تیتانیم شبه آلفا است. خواص منحصر به فرد این آلیاژ از قبیل استحکام کششی ۱۰۳۰ مگاپاسکال در دمای محیط، خواص خزشی فوقالعاده تا دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد و مقاومت به خستگی مناسب، شـرایط کـاربرد آن را در دیسکها و پرهها برای قطعات فشار بالای کمپرسورها در موتورهای جت پیشرفته فراهم کرده است[3-1]. به علت شکل پذیری ضعیف آلیاژهای تیتانیوم در دمای محیط، استحکام بالا در دماهای نسبتاً بالا و حساسیت بالای تنش سیلان به دما، فرآیند ساخت این آلیاژها نسبت به فلـزات صنعتی دیگـر پیچیـدهتـر اسـت[4]. عملیات ترمومکانیکی یکی از مهمترین مراحل تولید آلیاژهای تیتانیوم است. فرآینـد ترمومکـانیکی در آلیـاژ IMI834 همچون ساير آلياژهاي تيتانيوم، شامل دو مرحله تغییر شکل گرم است که در مرحله اول ساختار ریختگی در ناحیه تکفاز بتا شکسته شده و در مرحله دوم قطعه کار گرم شده در ناحیه دوفازی آلفا- بتا (و يا تكفاز بتا) تحت تغيير شكل گرم قرار مي گيرد[7-5]. لذا، بررسي رفتار داكتيليته گرم اين آلياژ جهت تعيين شرایط مناسب و نامناسب تغییر شکل گرم اهمیت زيادي دارد.

بر اساس مطالعاتی که روی رفتار کشش گرم آلیاژهای تیتانیوم صورت گرفته است [11-8]، آلیاژهای تیتانیوم آلفا- بتا و آلیاژهای شبه آلفا، رفتار داکتیلیته گرم مشابهی دارند، به طوری که در هر دو دسته از این آلیاژها افت داکتیلیته گرم مشاهده می شود. فوجی و همکارش [8] در آلیاژ ۲۱64 در محدوده دمایی دوفازی مشاهده مردهاند. به صورت کلی در آلیاژهای تیتانیومی که ۲-کردهاند. به صورت کلی در آلیاژهای تیتانیومی رخ داده است. دارند، افت داکتیلیته گرم بیشتری رخ داده است. دامکرو گر [12,13] نشان داده است که رفتار افت

داکتیلیته ناشی از استحاله آلفا به بتا و ایجاد ریزساختار لایهای آلفا– بتا و یا در آلیاژهای نیوبیومدار فاز عدسی شکل 'α است. همچنین، گزارش شده است که ساختارهای ویدمن اشتاتن به همراه آلفای مرزدانهای دلیل کاهش داکتیلیته گرم هستند[9].

تاکنون مطالعات زیادی بر روی رفتار تغییر شکل گرم آلیاژ IMI834 صورت گرفته است. وانجارا و همکارانش [7,14] به بررسی رفتار تغییر شکل گرم و تحولات ساختاری حاصل از فشار گرم پرداختـهانـد و دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد را به عنوان شرایط مناسب تغییر شکل گـرم بـر شـمردهانـد. وو و همكارانش [18—15] وقوع فرآيندهاي ترميم ديناميكي و استاتیکی در حین فشار گرم و رفتار سیلان حاصل از فشار گرم را بررسی کردهاند. آنها بـر ایـن باورنـد کـه بیشترین مقدار تبلور مجدد دینامیکی ممکن در ناحیه دو فازی و دماهای نزدیک به دمای استحاله بتا رخ می-دهد و در ناحیه تک فاز بتا سهم بازیـابی دینـامیکی در فرآیندهای ترمیم بیشتر از تبلور مجدد دینامیکی است. وانگ و همکارانش [19] ریزساختار حاصل از فشار گرم را بررسی و تشکیل مرزهای فرعی و بازیابی ریزساختار را در اثر افزایش نـرخ کـرنش را گـزارش كردهاند. بالاسوندار و همكارانش [20] نقشه فرآينـد حاصل از فشار گرم آلیاژ IMI834 را ارائه کردهاند که طبق این نقشه دماهای ۹۹۰–۱۰٤ درجـه سـانتیگراد و نرخ کرنشهای ۰۱.۰۱.۰۱ بر ثانیه به عنوان بهترین شرایط کار گرم با بازده ٤٤٪ شناخته شده است. همچنین، دماهای ۸۵۰–۹۰۰ درجه سانتیگراد در نرخ کرنش ۰/۱ بر ثانیه و دماهای ۸۵۰–۹۵۰ درجه سانتیگراد در نرخ کرنش ۱ بر ثانیـه بـه عنـوان منـاطق ناپايداري سيلان معرفي شدهاند. با اين وجود، تـاكنون رفتار این آلیاژ در شرایط کشش گرم بررسی نشده است. بدین منظور و با توجه به نقش پررنگ تنشهای کششی در حین انجام فرآیندهای ترمومکانیکی، در این پژوهش رفتار داکتیلیته گـرم آلیـاژ IMI834 در شـرایط مختلف دمایی مطالعه شده است. تاثیر عملیات نورد گرم ثانویه بر رفتار داکتیلیته و تحولات ساختاری نیز

مورد بررسی قرار گرفته است.

## مواد و روش تحقیق

در این پژوهش رفتار داکتیلیته گرم آلیاژ تیتانیوم شبه آلفای IMI834 با ترکیب شیمیایی -IMI834 الفای 3.0Zr-0.65Nb-0.5Mo-0.2Si مرود بررسی قرار گرفت. آزمون کشش گرم بر روی دو تسمه از این آلیاژ در دو شرایط مختلف انجام گرفت: پـس از نـورد گرم اولیه در ناحیه تک فاز بتا و پس از نورد گرم ثانویه در ناحیه دو فازی آلفا-بتا. در شکل (۱) نمودار فازى تيتانيوم- ألومينيـوم و نيـز تـاثير عناصـر أليـاژى پایدارساز آلفا و بتا بر روی نمودار فازی ارائه شده است. بدین منظور شمش این آلیاژ پس از دو مرحله ذوب در کوره ذوب قوسی تحت خلاء (VAR) و همگن سازی در ناحیه تک فاز بتا تحت عملیات نورد گرم اولیه قرار گرفت. سپس نمونههای کشش گرم مطابق استاندارد ASTM-E8 در جهت نورد از آن تهیه شدند. ابعاد نمونه کشش و شکل شمایی آن در شکل (۲) نشان داده شده است. پس از تهیه و آماده سازی، نمونهها به مدت ۱۰ دقیقه در دماهای ۷۵۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد به فاصله دمایی ۵۰ درجه سانتیگراد

پیش گرم شده و در همان دما و در نرخ کرنش ۰/۱ بـر ثانیه تا وقوع شکست تحت بار کششی قرار گرفتند. جهت بررسی تاثیر کار گرم ثانویه روی رفتار داکتیلیته گرم آلیاژ، نورد گرم در ناحیه آلفا-بتا انجام شد. نمونه-هایی برای انجام آزمایش در دماهای ۸۰۰، ۸۵۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد از تسمه نورد گرم ثانویه شده، تهیه و مورد ارزیابی قرار گرفتند. در هر دو حالت، نمونهها بلافاصله پس از شکست برای بررسی های متالوگرافی در آب کوئنچ شدند. پس از شکست، یک قسمت از نمونهها مورد بررسی شکستنگاری قرار گرفت و قسمت دیگر نمونهها نیز جهت بررسی، ای ریزساختاری در راستای کشش از وسط بریده شدند. تمونهها پـس از پـوليش در محلـول -60%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%H<sub>2</sub>O-10%HF حكاكي شيميايي شده و تحت بررسیهای ریزساختاری قرار گرفتند. جهت تعیین مکانیزمهای ترمیم حاکم بر کار گرم، با استفاده از روش استاندارد E-562 به بررسی کسر حجمی فازهای آلفا و بتا يرداخته شد.



شکل ۱ نمودار فازی تیتانیوم- آلومینیوم به همراه تاثیر عناصر آلیاژی مختلف روی نمودار [۲۸]



شکل ۲ شکل شمایی و ابعاد استاندارد نمونه کشش (برحسب میلیمتر)

شکل (۳) ریزساختار آلیاز IMI834 پس از نورد گرم اولیه در ناحیه تکفاز بتا را نشان می ده .. همانطور که مشاهده می شود ریزساختار بطور کامل بتای استحاله یافته به صورت ساختار ویدمناشتاتن و لایه های پی در پی آلفا و بتا است. در این شرایط، به علت انجام نورد گرم در ناحیه تکفاز بتا، امکان تشکیل فاز آلفای نورد گرم اولیه ۳۵۰ میکرومتر محاسبه شد. البته همانطور که در شکل (۳) قابل مشاهده است، دانه های تبلور مجدد یافته با اندازه دانه کوچکتر از ۱۰۰ میکرومتر نیز وجود دارند. بعضی از دانه ها در جهت نورد کشیده شده و طول آنها بزرگتر از ۸۰۰ میکرومتر هستند.



شکل ۳ ریزساختار حاصل از نورد گرم اولیه در ناحیه تکفاز بتا

شکل (٤) ریزساختار حاصل از نورد گرم ثانویه در ناحیه دوفازی آلفا-بتا و ٤٠ درجه سانتیگراد پایین تر از دمای استحاله بتا را نشان می دهد. از آنجایی که نورد گرم در پایین تر از دمای استحاله بتا انجام گرفته است، در این شرایط در مقایسه با نورد گرم اولیه شکل (۳)،

علاوه بر بتای استحاله یافته در ریزساختار، ألفای هـم-محور نیز قابل مشاهده است. فاز آلفای هممحور در اثر کار گرم در دماهای پایینتر از دمای استحاله بتا (ناحیه دو فازی) تشکیل می شود و معمولاً دارای انـدازه دانـه کوچکتر از دانههای بتای استحاله یافته است. وجود این فاز تشویق کننده تبلور مجدد دینامیکی است. در مطالعه رفتار فشار گرم آلیاژ IMI834 گزارش شده است که در دماهای نزدیک به دمای استحاله بتا (۱۰۰۰ و ۱۰۲۵ درجه سانتیگراد) به علت تشکیل فاز آلفای هممحور، امکان وقوع تبلور مجدد دینامیکی نسبت به ناحیه تک فاز بتا بیشتر است[7]. در این شرایط، تبلـور مجدد دینامیکی منجر به ریز شدن اندازه دانه در قسمت عمدهای از ریزساختار شده است. میانگین اندازه دانه های تبلورمجدد یافته در این حالت ۷۷ میکرومتـر و میـانگین انـدازه دانـه کـل سـاختار ۱۹۷ میکرومتر است. البته تعدادی دانه کشیده شده در جهت نورد به بزرگی ۸۰۰ میکرومتر نیز هنوز قابل مشاهده است. به این ترتیب میانگین اندازه دانه از ۳۵۰ میکرومتر در حالت نورد گرم اولیـه بـه ۱۹۷ میکرومتـر یس از نورد گرم ثانویه کاهش یافت.



شکل ٤ ریزساختار حاصل از نورد گرم ثانویه در ناحیه دوفازی آلفا-بتا

### نتايج و بحث



شکل ۵ ریزساختار آلیاژ پس از نورد گرم اولیه پس از ۱۰ دقیقه نگهداری در دماهای: الف) ۸۰۰ درجه سانتیگراد؛ ب) ۸۵۰ درجه سانتیگراد؛ ج) ۹۰۰ درجه سانتیگراد و د) ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و قبل از انجام آزمون کشش گرم

شکل (۵) ریزساختار پس از ۱۰ دقیقه نگهداری در دمای آزمون کشش گرم و قبل از اعمال کرنش را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش دما کسر حجمی فاز بتا افزایش می یابد. در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد شکل (۵ الف) کسر حجمی فاز بتا بسیار اندک است. با افزایش دما به ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه افزایش می یابد، اما همچنان درصد اندکی از ریزساختار را تشکیل می دهد. با افزایش دما به ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد شکل (۵ د) فاز بتا کسر حجمی قابل توجهی سانتیگراد شکل (۵ د) فاز بتا کسر حجمی قابل توجهی از ریزساختار را به خود اختصاص داده است.

شکل (٦) نمودار کسر حجمی فازهای آلفا و بتا در شرایط مختلف پیش گرم را نشان میدهد. همانطورکه مشاهده می شود در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد تنها ٥٪ فاز بتا در ریز ساختار وجود دارد. با افزایش دما تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد، کسر حجمی فاز بتا افزایش مییابد، اما همچنان کسر اندکی از ریز ساختار را به خود اختصاص داده است. با افزایش دما به ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، کسر حجمی فاز بتا به دما به ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، کسر حجمی فاز بتا به



شکل ٦ نمودار کسرحجمی فاز بتا بر حسب دمای پیش گرم

در شکل (۷ الف و ب) به ترتیب مقایسه بین نمودارهای کاهش سطح مقطع و ازدیاد طول نسبی حاصل از کشش گرم در دماهای ۸۰۰ ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و نرخ کرنش ۱/۰ بر ثانیه را در شرایط قبل و پس از نورد گرم آورده شده است. مشاهده می شود که داکتیلیته گرم پس از نورد گرم تانویه افزایش قابل توجهی داشته است. کاهش سطح مقطع در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد از ۳۱٪ قبل از نورد گرم ثانویه به ۹۵٪ پس از نورد گرم ثانویه افزایش قابل توجهی یافته است. افت داکتیلیته گرم در دمای مال درجه سانتیگراد پس از نورد گرم ثانویه افزایش



شکل ۷ معایسه مودارهای الف) کاهش سطح معطع و ب) ازدیاد طول قبل و بعد از نورد گرم در دماهای مختلف

فوجی و همکارانش داکتیلیته گرم آلیاژ Ti64 را در سه حالت ریختگی (VAR)، آهنگری شده در ناحیه بتا و نورد شده در ناحیه آلفا- بتا مورد مقایسه قرار دادند [8]. مشاهدات آنها نشان داد که در نمونه نورد شده در ناحیه آلفا– بتا با ساختار هممحور ریزدانه، داکتیلیته افت نکرده است. اما در نمونه های ریختگی با دانههای درشت، اقت داکتیلیته شدیدی در محدوده دمایی ۷۵۰-۹۳۰ درجه سانتیگراد مشاهده شده است. داکتیلیته نمونه آهنگری شده در ناحیه بتا، کمی بالاتر از نمونه ریختگی بوده است، که به اندازه دانه ریز تر نسبت داده شده است. آنها اعتقاد دارند که نواحی نزدیک به مرز در نمونه ریختگی نسبت به تـنش.هـای کششی حساس تر از نمونه آهنگری شده (با اندازه ریزتر) می باشد. طبق گزارش آنها، در حالت ریختگی یا کار گرم شده در ناحیه تکفاز بتا، استحاله ترجیحی آلفا به بتا در نزدیک آلفای مرزدانهای رخ میدهد که علت آن تمرکز عناصر پایدارساز بتا نزدیک به آلفای

مرزدانهای میباشد. در نمونه نورد شده در ناحیه آلفا-بتا، این حساسیت وجود ندارد و افت داکتیلیته مشاهده نمی شود.

بهبود داکتیلیته گرم در اثـر نـورد گـرم ثانویـه در دماهای پایینتر و دماهای بالاتر در ناحیه دو فازی را از دو دیدگاه مختلف میتوان تحلیل کرد:

در دماهای پایینتر ناحیه دوفازی (۸۰۰–۹۰۰ درجه سانتیگراد) بهبود داکتیلیته را می توان به ریزدانه شدن نسبت داد. دره داکتیلیت کرم مشاهده شده در نمونههای حاصل از نورد گرم اولیه میتواند به انقباض شبکه کریستالی در اثر ایجاد فاز بتا و موضعی شدن کرنش در فصل مشترک دو فاز آلفا و بتا نسبت داده -شود [۱۳]. در اثر فرآیند نورد گرم ثانویه و ریزدانه شدن فاز بتا و در نتیجه افزایش مساحت مرزدانهها، مرزدانههای واقع شده در فصل مشترک فازهای آلف او بتا نیز بسیار کاهش می یابد. در نتیجه کرنش موضعی در فصل مشترک فازهای آلفا و بتا که در شـرایط نـورد گرم اولیه منجر به افت داکتیلیت گرم در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد می شد در شرایط نورد گرم ثانویه وجود نداشته و لذا داكتيليت ب صورت ييوسته ب افزایش دما افزایش مییابد. علاوه بر آن، در حالت نورد گرم ثانویه، سیلان لایههای آلفا با مکانیزمهای خم شدن و کروی شدن دینامیک، ایجاد ترکهای مرزدانه-اي را نسبت به حالت نورد گرم اوليـه بـه تـاخير مـي-اندازد؛ و لذا نقش موثری بر بهبود داکتیلیت در حالت نورد گرم ثانویه دارد.

در دماهای بالاتر ناحیه دوفازی (۱۰۰۰ درجه سانتیگراد)، افزایش داکتیلیته را تنها می توان به ریزدانگی حاصل از نورد گرم ثانویه نسبت داد. این افزایش داکتیلیته تنها در نمودار کاهش سطح مقطع شکل (۷ الف) قابل مشاهده است. از آنجاییکه دمای تغییر شکل بالاست، کارپذیری آلیاژ در هر دو حالت نورد گرم مناسب است و لذا درصد ازدیاد طول بالایی در هر دو حالت مشاهده می شود.



شکل ۸ ریزساختار آلیاژ پس از نورد گرم اولیه پس از کشش گرم در دماهای: الف) ۰۰۰ ب) ۰۸۰۰ ج) ۹۰۰ و د) ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و نرخ کرنش ۰/۱ بر ثانیه

ساختار را به خود اختصاص می دهد و به علت انرژی نقص چیدن بالای این فاز [15]، بازیابی دینامیکی در این شرایط تغییرشکل یکی از مکانیزمهای ترمیم است و بنابراین در این شرایط تبلورمجدد دینامیکی به صورت کامل رخ نخواهد داد. همانطور که در شکل (۸ - د) مشاهده می شود، ساختارهای گردن بندی شکل در اثر کشش گرم در این شرایط مشاهده می شود که در اثر مضرس شدن و تورم مرزدانه ها در این ساختار، امکان ایجاد دانههای تبلورمجدد فراهم میشود. ساختار گردن بندی در اثر فشار گرم آلیاژ IMI834 در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد، نرخ کرنش ۱ بر ثانیه و کـرنش حقیقی ۸/۰ نیز گزارش شده است [7]. دانهها در کرنشهای کم، شکل اولیه خود را حفظ میکنند. با ادامه تغییر شکل، دانه ها کشیده شده و مرزهای مضرس ايجاد مىشوند؛ با افزايش بيشتر تغيير شكل، دانههاى تبلورمجدد در مرزدانههای قبلی جوانهزنی میکنند. به عبارت دیگر تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته رخ می-دهد.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حاصل از شکستنگاری نمونـههای کشـش در دماهـای ۸۰۰-

ریزساختار و سطح شکست نمونههای کشیده شده در دماهای مختلف می تواند به شناسایی رفتار داکتیلیته گرم و مکانیزم شکست کمک کند. شکل (۸) ريزساختار نواحي نزديک به ناحيه شکست آلياژ پس از نورد گرم اولیه در دماهای مختلف کشش گرم را نشان میدهد. با توجه یه شکل (٦) در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، ریزساختار شامل کسر حجمی بالایی از فاز آلفا با استحكام بالا مى باشد. پاسخ فاز ألف به اعمال کرنش در این شرایط دمایی ایجاد ترکهای مرزدانهای است. در واقع آلیاژ در حالت پس از نورد گرم اولیه، در این شرایط دمایی، از کارپذیری مناسبی برخوردار نبوده و در برابر اعمال کرنش مقاومت نموده و منجر به ترکهای مرزدانهای میشود شکل (۸ الف). با افـزایش دما به ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد، کسر حجمی فاز بتا افزایش می یابد. اما به علت اندازه نسبتاً بزرگ دانهها در حالت پس از نورد گرم اولیـه (۳۵۰ میکرومتـر) در فصل مشترک فازهای آلفا و بتا کرنش موضعی ایجاد مى شود. همچنين، عدم تطابق شبكه كريستالي منجر به افزایش کرنش موضعی می گردد. از آنجایی که فاز بتا (با شبکه کریستالی BCC) کسر حجمی بالایی از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد آلیاژ پس از نورد گرم اولیه در شکل (۹) ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود، در دماهای ۲۰۰۰–۹۰۰ درجه سانتیگراد، ترکهای مرزدانهای شدیدی مشاهده می شوند که نشان دهنده شکست ترد در این شرایط است. سطوح شکست در این شرایط به صورت کاملاً مسطح بوده و ریز حفرات ناشی از شکست نرم در این شرایط مشاهده نمی شوند. در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد شکل (۹ د)، شکست کاملاً نرم است و هیچگونه سطوح مسطح شکست مشاهده نمی شود که در تطابق با داکتیلیته ی بسیار بالا در این شرایط است.

شکل (۱۰) ریزساختار حاصل از کشش گرم نمونههای نورد گرم ثانویه شده در دماهای ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در کرنش حقیقی ۲/۰ را نشان میدهد. همانطورکه مشاهده می شود، در دماهای ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد شکل (۱۰ الف تا ج)، لایههای بتا در اثر تغییر شکل دچار خمیـدگی، اعوجـاج و یـا شكست مى گردند. خميدگى لايهها با افزايش دما شدیدتر شده و در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد شکل (۱۰ ج) دانههای کروی جدیدی شکل می گیرند که به وقوع فرآيند کروی شدن ديناميک نسبت داده میشـود. گزارش شده است که شکسته شدن لایهها در اثر تغییر زاویه مرزهای فصل مشترک آلفا/ آلفا یا آلفا/ بتا رخ مىدهد[21]. همچنين گزارش شده است كـه خمـش و یا چرخش لایه ها منجر به افزایش فعالیت سیستم های لغزش شده و در نتیجه در منحنی های سیلان منجر به نرم شدن مي گردد[22].

نمودار تغییرات استحکام حداکثر با افزایش دما برای نمونههای کشش گرم قبل و پس از نورد گرم ثانویه در شکل (۱۱) با یک دیگر مقایسه شدهاند. همانطورکه مشاهده می شود، استحکام حداکثر در اثر نورد گرم ثانویه کاهش می یابد که متعاقب آن، داکتیلیته گرم افزایش می یابد و رفتار ترد و نیمه ترد آلیاژ به رفتار نرم تغییر می یابد. بنابراین، کاهش استحکام حداکثر را می توان به خم شدن لایه ادر برخی موارد به

تشکیل باندهای برشی [16] و در برخی موارد به تبلور مجدد دینامیکی ناشـی از کـروی شـدن دینامیـک [23] نسبت داده میشوند.

فرآیند کروی شدن دینامیک به طور کلی طی سه مرحله زیر انجام می شود [24]. تشکیل عیوب پر انرژی در بین لایه های آلفا، جدا شدن لایه های آلفا از یکدیگر و تبدیل به دانه های ایزوله آلفا و در نهایت کروی شدن دانه های آلفا. نیروی محرکه کروی شدن توسط تشکیل عیوب پر انرژی تامین می شود. این عیوب پر انرژی ممکن است مرزهای با زاویه کم، مرزهای با زاویه بالا و یا باندهای برشی باشند [25,26]. به نظر می رسد باندهای برشی، نیروی محرکه لازم برای کروی شدن دینامیک در پژوهش حاضر را تامین میکنند.

با افزایش دما به ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد شکل (۱۰ د)، دانههای تبلور مجدد دینامیکی مشاهده می-شوند. در واقع مکانیزم حاکم بر فرآیند تغییر شکل با افزایش دما از دماهای پایین تر در ناحیه دوفازی (۸۰۰-۹۰۰ درجه سانتیگراد) به دماهای بالاتر در ناحیه دوفازی (۱۰۰۰ درجه سانتیگراد) از خمش لایهها به تبلور مجدد دینامیکی تغییر میکند. این مکانیزمها اخیراً در پژوهشی که روی فشار گرم آلیاژ IMI834 منتشر شده است نیز گزارش شده است [۲۷]. کروی شدن مشاهده شده که آن را نوعی تبلور مجدد دینامیکی دینامیک در دماهای ۹۲۵ تا ۹۷۵ درجه سانتیگراد مشاهده شده که آن را نوعی تبلور مجدد دینامیکی دینامیکی ناپیوسته در دماهای ۹۸۰ تا ۱۰۲۰ درجه سانتیگراد در این پژوهش گزارش شده است.

بنابراین، باید به این نکته توجه کرد که تبلور مجدد دینامیکی مشاهده شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد با کروی شدن دینامیکی در دماهای پایین تر (که در برخی موارد به تبلور مجدد دینامیکی نسبت داده می شود[23]) متفاوت است. در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تبلور مجدد دینامیکی به معنای ریز شدن دانه بتای استحاله یافته که مجموعهای از لایههای آلفا و بتا است، می باشد. اما کروی شدن دینامیکی در دماهای به دانه کروی آلفا می باشد.



شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح شکست آلیاژ پس از نورد گرم اولیه پس از کشش گرم در دماهای: الف) ۰۰۰، ب) ۰۵۰، ج) ۰۰۰ و د) ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و نرخ کرنش ۰/۱ بر ثانیه



شکل ۱۰ ریزساختار آلیاژ پس از نورد گرم ثانویه پس از کشش گرم با نرخ کرنش ۰/۱ بر ثانیه در کرنش حقیقی ۰/۲ در دماهای: الف) ۰۰۰، ب) ۰۵۰ ج) ۹۰۰ و د) ۱۰۰۰ و د) ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۱۱ تغییرات استحکام حداکثر با دمای تغییرشکل قبل و پس از نورد گرم ثانویه
شکست کاملاً متفاوت از حالتهای قبلی است. در این

حالت اثری از ریز حفرات در ریز ساختار مشاهده نمی-

شود، بلکه فرآیندهای ترمیم دینامیکی موجب شکست نرم شده است. در این شکل تعداد زیادی دانههای

تبلور مجدد دینامیکی با اندازه دانههای کوچکتر از ۲۰

نمونهها پس از نورد گرم ثانویه پس از کشش گرم در

دماهای مختلف و نرخ کرنش ۰/۱ بر ثانیه را نشان می-

دهد. گلوئی شدن در دمای ۹۰۰ درجـه سانتیگراد با

مقایسه نمای کلی سطوح شکست در دماهای ۹۰۰ و

۱۰۰۰ درجه سانتیگراد نیز قابل تشخیص است. نمای

کلی سطوح شکست در دماهای ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه

سانتیگراد شکل های (۱۳ الف و ب) در مقایسه با

دماهای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد شکل های (۱۳

ج و د) به علت کاهش سطح مقطع کمتر، تقریباً ترد به

نظر میرسد. اما در تصویر با بزرگنمایی بالاتر از سطح

شکست نمونههای ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد شکل-

های (۱۳ ه و و)، اثری از مشخصه های شکست ترد

مانند ترکهای مرزدانهای و سطوح کاملاً مسطح

مشاهده نمی شود. در این حالت ریز حفرات که از جمله

مشخصههای شکست نرم می باشند، مشاهده می شود.

شکل (۱۳) تصاویر حاصل از شکستنگاری

میکرومتر مشاهده میشود.

شکل (۱۲) ریزساختار ناحیه شکست نمونهها پس از نورد گرم ثانویه پس از آزمون کشش گرم در دماهای مختلف را نشان میدهد. همانطور که در شکل (۱۲ الف) مشاهده می شود، در اثر کشش گرم در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، ریز حفراتی در ریز ساختار ایجاد شدهاند. ترک مرزدانهای در این حالت نسبت به نورد گرم اولیه بسیار کاهش یافته است و تنها در مقطع شكست مشاهده مي شود. با توجه به شكل (٥)، كاهش سطح مقطع در این شرایط ٥٧٪ است. این نشان دهنده شكست تقريباً نرم مرياشد و مطابق با مشاهدات ریزساختاری در این شرایط میباشد. در اثر کشش گرم در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد شکل (۱۲ - ب)، ریزحفرات افزایش یافته و اثری از وجود ترکهای مرزدانهای نیست. با توجه به شکل (٥)، کاهش سطح مقطع در این حالت به ۷۵٪ رسیده و شکست نرم از طریق ایجاد ریزحفرات رخ داده است. با افزایش دما به ۹۰۰ درجه سانتیگراد شکل (۱۲ – ج)، شکست کـاملاً نرم بوده و کاهش سطح مقطع به ۹۵٪ میرسد. در این شرایط مشاهده می شود که ریز حفرات در مقطع شکست (که سطح مقطع آن بسیار کاهش یافته است) كاملاً به يكديگر متصل شدهاند و به هـم پيوسـتن أنهـا سبب شکست گردیـده اسـت. در اثـر کشـش گـرم در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد شکل (۱۲- د)، مکانیزم

شکل (۱۲ – د)، مکانیزم
 شکل (۱۲ – د)، مکانیزم
 شکل (۲۰ – د)، مکانیزم
 شک

شکل ۱۲ ریزساختار آلیاژ پس از نورد گرم ثانویه پس از کشش گرم با نرخ کرنش ۰/۱ بر ثانیه در ناحیه شکست در دماهای: الف) ۸۰۰، ب) ۶۸۰۰ ج ۹۰۰ و د) ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۱۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حاصل از شکست نگاری آلیاژ پس از نورد گرم ثانویه پس از کشش گرم با نرخ کرنش ۰/۱ بر ثانیه در دماهای: الف) ۸۰۰ ب) ۸۵۰ ج) ۹۰۰؛ د) ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد؛ ه) ۸۰۰ درجه سانتیگراد بزرگنمایی بالاتر و و) ۸۵۰ درجه سانتیگراد بزرگنمایی بالاتر

نتیجه گیری ۱) پس از نورد گرم اولیه آلیاژ، داکتیلیت ه گرم آن در دماهای ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد نسبتاً اندک ۳) بود. در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد کمترین میزان داکتیلیته گرم مشاهده شد. در حالی که با انجام نورد گرم ثانویه در کلیه شرایط، داکتیلیته گرم افزایش یافته و اثری از افت داکتیلیته مشاهده نشده است.

> ۲) بهبود داکتیلیته گرم در اثـر نـورد گـرم ثانویـه بـه ریزدانه شدن ساختار و کاهش حساسیت مرزدانه-ها به کرنش های اعمالی و نیز عدم موضعی شـدن

کرنش در اثر وقوع استحاله فازی نسبت داده می-شود.

- ۳) کارپذیری در اثر نورد گرم ثانویه افزایش یافته و کشش گرم در دماهای ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد منجر به خمیده شدن و کروی شدن دینامیک لایههای آلفا میشود. این پدیدهها منجر به کاهش استحکام حداکثر و بهبود داکتیلیته گرم میشوند.
- داکتیلیته در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در هر دو شرایط نورد گرم اولیه و ثانویه بالاست.

مراجع

- 1. Boyer R., Welsch G., Collings E.W., "Materials properties handbook: Titanium alloys", *ASM International*, USA, pp. 439-444, (1994).
- Singh N., Prasad N., Singh V., "On the occurrence of dynamic strain aging in near-alpha alloy Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30, pp. 2547-2549, (1999).

- Omprakash C.M., Satyanarayana D.V.V., Kumar V., "Effect of primary α content on creep and creep crack growth behaviour of near α-Ti alloy", *Materials Science and Technology*, Vol. 27, pp. 1427– 1435, (2011).
- Lia L.X., Raoa K.P., Louc Y., Peng, D.S., "A study on hot extrusion of Ti–6Al–4V using simulations and experiments", *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol. 44, pp. 2415–2425, (2002).
- Polmear J., "Light alloys from traditional alloys to nanocrystals", *Fourth edition, Elsevier*, Melbourne, pp. 299-366, (2006).
- Weiss I., Semiatin S.L., "Thermomechanical processing of alpha titanium alloys- an overview", Materials Science and Engineering A, Vol. 263, pp. 243-256, (1999).
- Wanjara P., Jahazi M., Monajati H., Yue, S., "Influence of thermomechanical processing on microstructural evolution in near-α alloy IMI834", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 416, pp. 300-311, (2006).
- 8. Fujii H., Suzuki H.G., "A model for ductility loss at intermediate temperature in an alpha+ beta titanium alloy", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 24, pp. 1843-1846, (1990).
- 9. Rath B.B., Damkroger B.K., Imam M.A., Edwards G.R., "Report of Agency of the United States Government", pp. 1-18, (1994).
- Suzuki H.G., Eylon D., "Hot ductility of titanium alloy: a challenge for continuous casting process", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 243, pp. 126–133, (1998).
- Suzuki H.G., Eylon D., "Hot ductility of titanium alloys- a comparison with carbon steels", *ISIJ International*, Vol. 33, pp. 1270-1274, (1993).
- Damkroger B.K., "Investigation of high temperature ductility losses in alpha-beta titanium alloys", Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Washington, pp. 1-417, (1988).
- Damkroger B.K., Edwards G.R., Rath B.B., "A model for high temperature ductility losses in α-β titanium alloys", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 18, pp. 483-485, (1987).
- Wanjara P., Jahazi M., Monajati H., Yue S., Immarigeon J.-P., "Hot working behaviour of near-α alloy IMI834", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 396, pp. 50-60, (2005).
- 15. Vo P., Jahazi M., Yue S., "Recrystallization during thermomechanical processing of IMI834", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 39, pp. 2965-2980, (2008).
- 16. Vo P., Jahazi M., Yue S., Bocher P., "Flow stress prediction during hot working of near-α titanium alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 447, pp. 99-110, (2007).
- Vo P., Jahazi M., Yue S., "Recrystallization during beta working of IMI834", Advanced Materials Research, Vol. 15-17, pp. 965-969, (2007).
- Vo P., "Flow and microstructure development of a near-alpha titanium alloy during thermomechanical processing", Ph.D. Thesis, Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, Montreal, Canada, pp. 1-181, (2009).

- Wang X., Jahazi M., Yue S., "Substructure of high temperature compressed titanium alloy IMI 834", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 434, pp. 188-193, (2006).
- Balasundar I., Raghu T., Kashyap B.P., "Modeling the high temperature deformation behaviour of a near alpha titanium alloy with bi-modal microstructure", *Materials Science Forum*, Vol. 710, pp. 533-538, (2012).
- 21. Weiss I., Froes F., Eylon D., Welsch G., "Modification of alpha morphology in Ti-6Al-4V by thermomechanical processing", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 17, pp. 1935-1947, (1986).
- Roy S., Suwas S., "The influence of temperature and strain rate on deformation response and microstructural evolution during hot compression of a titanium alloy Ti-6Al-4V-0.1B", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 548, pp. 110-125, (2012).
- Pilehva F., Zarei-Hanzaki A., Ghambari M., Abedi H., "Flow behavior modeling of a Ti-6Al-7Nb biomedical alloy during manufacturing at elevated temperatures", *Materials and Design*, Vol. 51, pp. 457-465, (2013).
- 24. Salishchev G.A., Zerebtsov S., Mironov S.Y., Semiatin S.L., "Formation of grain boundary misorientation spectrum in alpha-beta titanium alloys with lamellar structure under warm and hot working", *Materials Science Forum*, Vol. 467-470, pp. 501-506, (2004).
- 25. Furuhara T., Poorganji B., Abe H., Maki T., "Dynamic recovery and recrystallization in titanium alloys by hot deformation", *JOM*, Vol. 59, pp. 64-67, (2007).
- 26. Poorganji B., Yamaguchi M., Itsumi Y., Matsumoto K., Tanaka T., Asa Y., et al., "Microstructure evolution during deformation of a near-α titanium alloy with different initial structures in the two-phase region", *Scripta Materialia*, Vol. 61, pp. 419-422, (2009).
- Balasundar I., Raghu T., Kashyap B., "Modeling the hot working behavior of near-α titanium alloy IMI 834", *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 23, pp. 598-607, (2013).
- 28. Flower H.M., "Microstructural development in relation to hot working of titanium alloys", *Mater. Sci. Technol.*, Vol. 6, pp. 1082-1092, (1990)

#### بررسی تجربی تاثیر ضخامت طلا و غلظت محلول الکترولیت در کامپوزیتهای پلیمری یونی- فلزی\*

مهران رزاقي قلعه('') بهمن ميرزاخاني<sup>(۲)</sup> مهدي رئوفي<sup>(۳)</sup>

#### چکیدہ

كامپوزیتهای پلیمر یونی- فلزی از جمله مواد هوشمندی هستند كه اخیراً در صنایع مختلف كاربردهای گستردهای یافتهاند. این دسته از كامپوزیتها، كامپوزیتهای لایهای فلزی پلیمری بوده كه ساخت آنها از تكنولوژی پیچیدهای برخوردار است. این كامپوزیتها نسل جدیدی از مواد هوشمند هستند كه در محركها استفاده می شوند. هدف از تحقیق حاضر ساخت یك كامپوزیت پلیمر یونی- فلزی با استفاده از لایه نشانی و بررسی تأثیر متغیرهای مختلف بر خواص و ساختار آن است. بدین منظور پس از تهیه ورق پلیمر پلی وینبلیدین فلورید متخلخل، پوششی از طلا با ضخامت نانومتری بر روی ورقه نازك آن به روش كندوپاش ایجاد گردید. در ادامه به كمك روش الكتروپلیتیگ با استفاده ثل از محلول پروپیلن كربنات، پیرول و نمك تری فلوئورومتان سولفونیمید لیتیوم، در شرایط كاملاً كنترل شده پلی پیرول برروی طلا نشانده شد. میكروسكوپ الكترونی جهت بررسی كیفیت پوشش و آنالیز طیف سنجی مادون قرمز برای برررسی ساختار و شناسایی تركیبات پلیمر استفاده افزایش ضخامت یونش طلا، ضخامت بر دوی ورقه نازك آن به روش كندوپاش ایجاد گردید. در ادامه به كمك روش الكتروپلیتینگ با استفاده از محلول پروپیلن كربنات، پیرول و نمك تری فلوئورومتان سولفونیمید لیتیوم، در شرایط كاملاً كنترل شده پلی پیرول برروی طلا نشانده شد. میكروسكوپ الكترونی جهت بررسی كیفیت پوشش و آنالیز طیف سنجی مادون قرمز برای برررسی ساختار و شناسایی تركیبات پلیمر استفاده افزایش ضخامت پوشش طلا، ضخامت پوشش و بلی پیرول بیشتر شده و كیفیت سطحی آن بهتر میگردد. همچنین شرایط بهینه الكتروپلیتینگ

**واژههای کلیدی** پلیمرهای الکترواکتیو؛ کامپوزیتهای پلیمری یونی- فلزی؛ لایه نشانی.

# Experimental Study on the Effect of Gold Thickness and Concentration of the Electrolyte Solution of Ionic Polymer-Metal Composites (IPMC)

M. Razaghi B. Mirzakhani M. Raufi

#### Abstract

Ionic polymer metal composites have recently been extensively used in various industries. These are a new generation of smart materials for fabrication of actuators. IPMC is a layered polymer-metal composite processed using advanced technology. The objective of this project is the production and processing of polypyrrole-gold-polyvinylidene fluoride (PVDF) composite. The porous PVDF membranes were first sputtered with gold as a conductive layer. The solution of propylene carbonate, pyrrole and lithium triflouromethane sulfonamide salt was employed as an electrolyte for electroplating of poly pyrrole on the gold layer under controlled conditions. The composite layers along with the influence of temperature, current and time of electroplating, electrolyte concentration and thickness of the gold layer on the characteristics of the IPMC were investigated using SEM and FTIR techniques. The results indicated that the thickness of poly pyrrole layer increased with an increase in the thickness of the gold layer and electroplating duration. Meanwhile, the optimum condition of electroplating was obtained in the sample containing 0.1 molar of pyrrole and lithium triflouromethane sulfonamide salt temperature of -25 °C.

Key Words Electro active polymers; Ionic polymer–metal composite (IPMC); Polyvinylidene fluoride (PVDF); gold coating; Polypyrrole

<sup>\*</sup> نسخهی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱۲/۱۰ و نسخهی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱۰/۱٤ به دفتر نشریه رسیده است.

<sup>(</sup>۱) نویسنده مسئول: کارشناسی ارشد مهندسی مکاترونیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک.

<sup>(</sup>۲) استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک.

<sup>(</sup>۳) استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک.

polymer-metal composite) مشــــهور

می باشند. کامپوزیت های پلیمری فلزی یونی در برش مقطع عرضی شبیه به یک ساندویچ با لایههای الکترود در خارج و ماتریس پلیمری در مرکز می باشند. همچنین، در این روش انعطاف پذیری بیشتری در انتخاب مواد الکترود مانند فلزات پلاتین، پالادیوم، نقره، طلا، کربن و گرافیت وجود دارد.

(IPMC)

پلیمرهای الکترواکتیو پلیمرهای رسانای چند لایه میباشند که در ساخت آنها از پلی وینیلیدین فلورید (PVDF) و پلی پیرول (PPY) استفاده شده و با ولتاژی در حدود کمتر از ۲ ولت جابجایی پیدا میکنند [5].

پليمرهاي الكترواكتيو، پليمرهاي رساناي چند لایه می باشند که با ولتاژی در حدود ۱ ولت دچار جابجایی میشوند. پلیمرهای رسانا، مواد آلی با قابلیت هدایت الکتریکی میباشند. ساختار اساسی محرکههای پلیمر رسانا، مشابه یک ساندویچ متشکل از دو نوار پلیمر با الکترولیت بین آنها میباشد. نوارهای پلیمر همانند الكترودهاي سلولهاي الكتروشيميايي عمل میکنند. هنگامی که پتانسیلی به الکترودها اعمال شود، اکسایش در آند و احیا در کاتد رخ میدهد. برای حفظ تعادل بارهای الکتریکی، یونها به داخل و خارج از پليمر و الكتروليت منتقل مىشوند. تورم و انبساط، زمانی اتفاق میافتد که یونهای اضافی وجود داشته باشد و انقباض زمانی روی میدهد که یونها حذف شده باشند. خم شدن پلیمر ساندویچی هنگامی که الکترود متورم و منقبض می شود در شکل (۱) نشان داده شده است [3,6].



شکل ۱ نمایش شماتیک از سه حالت پلیمرهای چند لایه

مقدمه

با پیشرفت سریع علم مواد در علوم و صنایع مختلف، مواد هوشمند مختلفی به سرعت توسعه یافتهاند که در بسیاری از تجهیزات مورد استفاده قرار می گیرند. مواد هوشمند اصطلاحاً به موادی گفته می شود که می توانند با درک محیط و شرایط اطراف خود نسبت به آن واکنش مناسب نشان دهند. پلیمرها نیز از این قضیه مستثناء نمی باشند و می توانند در برابر محرکهای مستثناء نمی باشند و می توانند در برابر محرکهای معناطیسی، عکس العمل های الکتریکی و میدانهان دهند[1]. پلیمرهای اکتیو، پلیمرهای هوشمندی هستند که در پاسخ به محرکهای خارجی مانند میدان الکتریکی، PH، میدان مغناطیسی و نور عکس العمل نشان داده و تغییر شکل یا اندازه می دهند [2].

واود مدن واكتيو ( EAP))، موادی می باشند كه با جریان الكتریكی (EAP))، موادی می باشند كه با جریان الكتریكی تحریک می شوند [2,3]. این مواد با توجه به مكانیزم تحریک، به دو نوع پلیمرهای الكترواكتیو الكترونی و پلیمرهای الكترواكتیو یونی طبقه بندی می شوند. بطور خلاصه می توان گفت كه پلیمرهای الكترواكتیو الكترونی توسط میدان الكتریكی و نیروهای كولن تحریک می شوند و پلیمرهای الكترواكتیو یونی با حركت و انتشار یون و مواد مزدوج خود تغییر شكل پیدا می كنند[4].

پلیمرهای الکترواکتیو در مقایسه با آلیاژهای حافظه دار، سرعت پاسخ بالاتر، چگالی کمتر و حالت ارتجاعی بیشتری داشته و همچنین نسبت به سرامیکهای الکترواکتیو، دارای چگالی و ولتاژ تحریک کمتری میباشند [3].

پلیمرهای الکترواکتیو یونی شامل دو الکترود و یک الکترولیت در داخل خود هستند. بزرگترین مزیت این مواد این است که آنها به ولتاژهای پایین حدود ۱ ولت نیز پاسخ میدهند. پلیمری که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته، از نوع الکترواکتیو یونی میباشد و به کامپوزیتهای پلیمری فلزی یونی ( ionic کامپوزیتهای پلیمری فلزی یونی برای دامنه وسیعی از کاربردهای مختلف از جمله بکارگیری در نیروی محرکه هیدرودینامیک، شناورسازی و بالههای پرواز مورد استفاده قرار می گیرند. از کاربردهای مهم این مواد در صنعت مکاترونیک می توان به ساخت گریپرهای رباتیکی، کاهندههای اختلال، لباسهای مخصوص فضانوردی و غواصی، عملگرهای تجهیزات نجومی، آنتنها و رادارهای با قابلیت انبساط و حسگرهای بویایی اشاره کرد [6].

هدف از این پژوهش، ساخت و بررسی ساختار یک کامپوزیت پلیمر یونی – فلزی است. بدین ترتیب که پوشش پلیمر یونی ایجاد شده بروی یک فلز از نظر فصل مشترک و ساختار میکروسکوپی مورد مطالعه قرار می گیرد. همچنین، بررسی پارامترهای موثر و شرایط بهینه ساخت کامپوزیتهای پلیمری فلزی یونی مورد تحقیق قرار می گیرد.

کامپوزیت ساخته شده چند لایه بوده که در شکل (۲) تصویری از آن نمایش داده شده است.

روش آزمایش



شکل ۲ شماتیکی از ساختمان کامپوزیت پلیمری فلزی – یونی

مواد آزمایشگاهی مورد استفاده

ورق نازک متخلخل پلی وینیلیدین فلوریـد از شـرکت

میلی پور با قطر منافذ ۰/٤۵ میکرون و ضخامت ۱۰۰ میکرون، پروپیلن کربونات (PC) از شرکت مرک، نمک تری فلوئورومتان سولفونیمید لیتیوم (LiTFSI) از شرکت سیگما- آلدریچ و پیرول (Pyrrole) از شرکت مرک تهیه شدهاند.

کامپوزیتهای پلیمری فلزی یونی در نظر گرفته شده در تحقیق حاضر شامل یک لایه پلیمر متخلخل به ضخامت ۱۰۰ میکرون در وسط است که دو طرف آن به روش کندوپاش پوشش طلا داده شده است. عمل پوشش دهی توسط یک دستگاه کندوپاش به نام کمل پوشش دهی توسط یک دستگاه کندوپاش به نام کندوپاشی تحت فشار خلاءِ اولیه ۱۰۰ تور و جریان کرفت. گرفت.

لایه پلی پیرول نشان داده شده در شکل (۲) از طریق یک محلول الکترولیت به روش الکتروپلیتینگ روی پوشش طلای ایجاد شده مینشیند. ترکیب محلول مورد استفاده به عنوان الکترولیت شامل پروپیلن کربنات، نمک تری فلوئورومتان سولفونیمید لیتیوم، پیرول و آب است [7,8]. برای دستیابی به حالت بهینه در لایه نشینی، غلظتهای متفاوتی از نمک و پیرول در نظر گرفته شد.

در تحقیق حاضر، غلظتهای ۰/۱ مولار و ۰/۰۰ مولار به عنوان یکی از متغیرهای لایه نشانی پلی پیرول در نظر گرفته شد. بدین منظور، درصد ترکیبات مورد نیاز از محلول الکترولیت حاوی نمک تری فلوئورومتان سولفونیمید لیتیوم، پیرول و پروپیلن کربنات برای هر نمونه محاسبه و برای انجام آزمایش آماده شده است. برای لایه نشانی پلی پیرول از روش الکتروشیمیایی الکتروپلیتینگ استفاده گردید. در این

روش، لایه نشینی مواد به کمک جریان الکتریکی انجام می گیرد. در این روش با استفاده از عبور جریان الکتریکی از محلول الکترولیت و الکترودهای آند و





شکل ۳ ظرف بشر حاوی محلول الکترولیت و الکترود کار و الکترود ناظر

فرآیند لایه نشانی ۳ نمونه، به روش الکتروپلیتینگ به مدت زمان ٤ ساعت انجام گرفت. سایر شرایط الکتروپلیتینگ در جدول (۱) آورده شده است. سپس، این نمونهها مورد آزمایش قرار گرفته تا شرایط بهینه برای ساخت نمونه کامپوزیت فلزی – یونی بدست آید.

بعد از پایان لایه نشانی، نمونه با استون شسته شده و در داخل محلول ۰/۱ مولار پروپیلن کربنات و نمک تری فلوئورومتان سولفونیمید لیتیوم قرار داده شده تا نمک به داخل آن نفوذ کرده و جذب آن شود. پس از آنکه کامپوزیتهای پلیمری فلزی یونی طبق شرایط ارائه شده در جدول (۱) ساخته شدند، بوسیله آزمایشهای FTIR و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند.

جدول ۱ نمونههای لایه نشینی شده با شرایط آزمایش شده

زمان لايه نشانی(hr)	دمای لایه نشانی(C°)	غلظت محلول الكتروليت (مولار)	زمان اسپاترینگ طلا (دقیقه)	نمونه
٤	۲۰ - تا ۲۵	•/1	٣/٥	١
٤	۲۰ - تا ۲۵	•/1	٤١٥	٢
٤	-70 5-70	•/•0	٣/٥	٣

متخلخل، هم بر خواص پوشش نهایی و هم بر ویژگیهای کامپوزیت پلیمری فلزی یونی ساخته شده تأثیر بگذارد. با افزایش ضخامت پوشش طلا، مقاومت الکتریکی کاهش یافته و در نتیجه پتانسیل افزایش می-یابد و این سبب میشود که چگالی جریان کاهش یابد؛ و در نهایت باعث کاهش ناهمواریهای سطحی شده و سطح یکنواخت تر میشود [11].

بررسی پوشش پلی پیرول پوششدهی پلی پیرول به روش الکتروپلیتینگ روی پوشش طلای پلی وینیلیدین فلورید از طریق فرآیند اکسایش – احیا صورت گرفته است. در جدول (۲) مقایسه پلی پیرول سیگما آلدریچ و پلی پیرول مرجع مقایسه یلی پیرول سیگما آلدریچ و پلی میرول مرجع در لایه نشان داده شده است. در این مقاله دو عامل موثر در لایه نشانی پلی پیرول یعنی غلظت محلول و ضخامت پوشش طلا مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۲ مقایسه پلی پیرول مرجع و پلی پیرول سیگما

پلی پیرول سیگما	پلی پیرول
آلدريچ	مرجع
<b>١٥٤٤ و ١٤٥٨</b>	۱٥٤٢ و ١٤٥٨
1717	1771
1175	1177
1.5.	1.51
٩.٧	٩٠٨
	پلی پیرول سیگما آلدریچ ۱۵۱۵ و ۱۵۵۸ ۱۳۱۳ ۱۱۷۶ ۱۰٤۰ ۹۰۷

# تأثير غلظت محلول

غلظت نمک و پیرول در محلول الکترولیت یکی از عوامل موثر در لایه نشانی به روش الکتروپلیتینگ میباشد. برای لایه نشانی پلی پیرول، دو غلظت متفاوت ۱/۰ و ۰/۰۵ مولار نمک و پیرول در محلول الکترولیت مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر می-باشد که مقدار غلظتهای انتخاب شده در این تحقیق براساس فعالیت های انجام شده در مقالات می باشد. نتايج و بحث

**پوشش دهی طلا.** پوشش طلا بر روی پلی وینیلیدین فلورید توسط دستگاه کندوپاش و برای دو نمونه به مدت زمانهای ۳/۵ و ۶/۵ دقیقه انجام گرفت. اندازه ذرات طلا در حد نانومتر و ضخامت طلای پوشش داده شده در حد میکرون است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی عرضی از نمونههای پوشش داده شده برای مدت زمانهای ۳/۵ دقیقه و ۶/۵ دقیقه در شکل (٤) نشان داده شده است.



(الف)



شکل ٤ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برش عرضی از نمونههای (الف) ۳/۵ و (ب) ٤/۵ دقیقه با مقیاس ۲٦/۷ میکرون

با مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع و عرض نمونه های (آ) و (ب)، ضخامت پوشش طلا برای نمونه (آ) حدود ٤ میکرون و برای نمونه (ب) حدود ٦ میکرون است. این تفاوت در ضخامت پوشش بدلیل تفاوت در زمان کندوپاش در دو نمونه است. به نظر میرسد که ضخامت فلز پوشش داده شده روی دو طرف ورق پلی وینیلیدین فلورید همانطور که در جدول (۱) نشان داده شده است، نمونههای ۱ و ۳ در تمامی پارامترها، بجز غلظت محلول، شرایط یکسانی دارند. برای مقایسه نمونهها نیز از روشهای طیف سنجی و تصاویر میکروسکوپی نمونههای ۱ و ۳ آورده شده است. لازم به ذکر است که منظور از علامت (-) نداشتن آن عدد موجی، نمی باشد، بلکه منظور آن است که در آن عدد موجی، قدرت جذب کمتر بوده و ضعیف می باشد. همچنین، در شکل (۵) طیف FTIR (که واحد آن (<sup>۱-</sup>m) بوده) برای نمونههای ۱ و ۳ مقایسه شده است.

جدول ۳ مقایسه عدد موجیهای نمونههای ۱ و ۳

			. •)	•
گمارش	نمونه ۳	نمونه ۱	پلى پيرول	رديف
C=C كششى	1022	1022	1027	١
C=C كششى	1501	1201	1201	۲
C-N كششى	-	١٣١٣	1771	٣
N-H خمشی	1.5.	-	1.2.	٤
C-H خمشی	-	۸۹٦	٩٠٨	٥



شکل ۵ طیف FTIR برای نمونههای ۱، ۳و پلی پیرول

طبق جدول (۳)، نمونـه ۱ و نمونـه ۳ در عـدد مـوجی ۱۵٤٤ و ۱٤٥٨ طيفهای مشابهی با پلی پيـرول مرجـع

دارند که نشان دهنده وجود گمارش C=C کششی می باشد. نمونیه ۱ دارای طیف ۱۳۱۳ بوده که نشان دهنده گمارش C-N کششی است. در حالی که نمونه ۳ در عدد موجی ۱۰٤۰ که گمارش N-H خمشی می باشد دارای پیک میباشد. نمونه ۱ عـدد مـوجی مشـابهی بـا پلی پیرول مرجع در ۸۹٦ داشته و دارای گمارش C-H خمشی میباشد. از مقایسه طیفهای نمونههای ۱ و ۳ با طیفهای پلی پیرول مرجع می توان دریافت کـه هـر دو نمونه دارای طیفهای مشابهی هستند و ایـن نشـان دهنده آن است که پوشش پلی پیرول بر روی نمونهها و تحت هر دو غلظت تشکیل شده است. به نظر مىرسد تفاوت اين نمونهها به ضخامت لايه پوشـش و مورفولوژی ساخت آنها مربوط شود. به همین جهت تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونههای ۱ و ۳ تهیه شده که در شکل (۲) و شکل (۷) نشان داده شده است. تصاویر به ترتیب ابتدا از سطح و سـپس از برش عرضي نمونهها تهيه گرديد.







شکل ٦ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) نمونه ۱و (ب) نمونه ۳



(الف)



(ب) شکل ۷ تصویر برش عرضی میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) نمونه ۱ و (ب) نمونه ۳

با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی شکل (٦) و شکل (٧)، میتوان لایه پلی پیرول تشکیل شده بر روی پلی وینیلیدین فلورید پوشش داده شده با طلا را مشاهده نمود. لایه پلی پیرول نمونه ۱ نسبت به نمونه ۳ متراکم تر است زیرا غلظت محلول الکترولیت برای نمونه ۳ کمتر بوده و لذا تخلخل بیشتری در ساختار این نمونه دیده میشود. همچنین، از تصویر شکل (٧) ضخامت پوشش برای نمونه ۱، حدود ۱۲ میکرومتر و برای نمونه ۳، حدود ۱۰ میکرومتر است. بنابراین با افزایش غلظت پیرول و نمک در محلول الکترولیت، تراکم و ضخامت پوشش پلی پیرول بیشتر میشود.

**تأثیر ضخامت طلا بر لایه نشانی پلی پیرول** زیرلایههای با جنس و سطح مختلف، خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی ایجاد میکنند و همچنین زیرلایـه

می تواند بر ساختار سطح مشترک الکترود-الکترولیت نیز اثر بگذارد [11].

۱ شکل (۸) تصویر عدد موجی FTIR نمونههای ۱ و ۲ را نشان داده و در جدول (٤) عدد موجیهای قوی این نمونهها آورده شده است.



شکل ۸ مقایسه طیف FTIR برای نمونههای ۱ و ۲

ن ع معایسه عدد موجبی تموجبی او ا	۔ول ٤	٤ مق	مقايسه	عدد	موجى	نمونههاي	۱	و	۲
----------------------------------	-------	------	--------	-----	------	----------	---	---	---

گمارش	نمونه ۲	نمونه ۱	پلى پيرول	رديف
C=C كششى	-	1022	1027	١
C=C كششى	-	1501	1201	۲
C-N كششى	-	١٣١٣	וויו	٣
N-H خمشی	1.5.	-	1.51	٤
C-H خمشی	۸۹٦	۸۹٦	٩٠٨	٥

طبق جدول (٤)، نمونه ۱ در عدد موجی های ۱۵۵۲ و ۱٤٥٨ دارای گمارش C=C کششی میباشد. نمونه ۱ عدد موجی ۱۳۱۱ گمارش C-N کششی داشته درصورتی که نمونه ۲ در عدد موجی ۱۰٤۰ دارای گمارش H-N خمشی است. هر دو نمونه دارای گمارش H-C خمشی میباشند. بنابراین، در هر دو نمونه ۱ و۲ لایه پلی پیرول تشکیل گردیده است. در شکل (۹)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح و شکل (۱۰) تصویر مقطع عرضی از نمونه های ۱ و ۲ نشان داده شده است.





(ب) شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع (الف) نمونه ۱ و (ب) نمونه ۲

با توجه به شکل (۹) و شکل (۱۰) با مقایسه ساختار پلی پیرول در دو نمونه، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح نمونه ۱، ساختار درشت تری را نسبت به نمونه ۲ نشان میدهد. این تفاوت بیانگر تأثیر زیرلایه بر لایه نشینی میباشد. با افزایش ضخامت پوشش طلا، مقاومت الکتریکی کاهش یافته و در نتیجه پتانسیل افزایش مییابد و این سبب میشود که چگالی جریان کاهش یابد؛ و در نهایت باعث کاهش ناهمواریهای سطحی شده و سطح یکنواخت تر می-شود [11-9].

# نتيجه گيرى

در این پژوهش برروی کامپوزیتهای پلیمری فلزی یونی چند لایه متشکل از پلیمر پلی وینیلیدین فلورید

و پلی پیرول تحقیق شد. با توجه به نتایج بدست آمده متغیرهای موثر در ساخت یک کامپوزیت های پلیمری فلزی یونی شناسایی و تأثیرات آنها بررسی شده است و نتایج کلی زیر حاصل گردید.





(ب) شکل ۱۰ تصویر برش عرضی میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) نمونه ۱ و (ب) نمونه ۲

- ۸. غلظت محلول الکترولیت از عوامل مهم در لایه نشانی در ساخت کامپوزیت میباشد. افزایش غلظت تا مقدار لازم تأثیر بسزایی در لایه نشانی دارد. علت آن هم این است که با افزایش غلظت محلول الکترولیت، درصد ترکیبات پیرول و نمک افزایش یافته و در نتیجه پوشش یکنواخت تر و حفره کمتر بوجود میآید.
- ۲. با توجه به مقایسه طیفهای FTIR نمونهها و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی
   گرفته شده از نمونهها، نتیجه می شود که غلظت ۰/۱ مولار تأثیر بیشتری در ساختار پلی پیرول و پوشش-دهی آن دارد.

و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات پلی پیرول، بهترین مدت زمان در این آزمایشات ٤/٥ دقیقه بود که بیشترین ضخامت پوشش طلا را داشته است.

- ۳. با افزایش ضخامت زیرلایه طلاT مقاومت الکتریکی
  کاهش یافته و در نتیجه پتانسیل افزایش یافته و
  باعث یکنواختی سطح پوشش شده و کاهش
  حفرههای آن می شود.
  ۶. با توجه به ضخامت طلا در فعالیتهای پیشین و
  بررسی تأثیر طلا در ساختار پلی پیرول نشانده شده
  - مراجع
- Goldak J., Chakravarti A., Bibby, M., "A new finite element model for welding heat sources", *Metallurgical Transactions B*, Vol. 15, pp. 229-305, (1984).
- Tzou H.S., Lee H.J., "Smart materials, precision sensor/actuators, Smart structures, and structronic systems", *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, Vol. 11, pp. 367-393, (2004).
- Bar-Cohen Y., "Biomimetic actuators using electroactive polymers (EAP) as artificial muscles", CRC Press, California, USA, (2000).
- 4. Bar-Cohen Y., "Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality, Potential and challenges", SPIE Press, Vol. PM98, (2001).
- 5. Bar-Cohen Y., "Biomimetics biologically inspired technologies", CRC Press, California, USA, (2006).
- Shahinpoor M., Kim K., "Ionic polymer-metal composites: IV. industrial and medical applications", *Smart Materials and Structures*, Vol. 14, pp. 197–214, (2005).
- Han G., Conducting G.S., "Polymer electrochemical actuator made of high-strength three-layered composite films of polythiophene and polypyrrole", *Sensors and Actuators B*, Vol. 99, pp. 525–531, (2004).
- 8. Wu Y., Alici G., Spinks G.M., Wallace G.G.," Fast three layer polypyrrole bending Actuators for high speed applications", *Synthetic Metals*, Vol. 156, pp. 1017–1022, (2006).
- Alici G., Huynh N.N., "Performance quantification of conducting polymer actuators for real applications: a micro gripping system", IEEE/ASME Transactions on Mechatronics, Vol. 12, No. 1, (2007).
- 10. Eisazadeh H., "Studying the characteristics of polypyrrole and its composites", *World Journal of Chemistry*, Vol. 2.2, pp. 67-74, (2007).
- Gaihrea B., Alici G., Geoffrey M., Cairney M., "Synthesis and performance evaluation of thin film PPY-PVDF multilayer electroactive polymer actuators", *Sensors and Actuators A*, Vol. 165, pp. 321– 328, (2011).
- 12. Yao Q., Alici G., Spinks G.M., "Feedback control of tri-layer polymer actuators to improve their positioning ability and speed of response", *Sensors and Actuators A*, Vol. 144, pp. 176–184, (2008).

# CONTENTS

Study of Microstructure and Wear Behavior of in-Situ Al/Al3Ti Composite Coating on Commercial pure Al Produced by Aluminum Cored Wires	A. Ansari - A. H. Kokabi Madaah Hoseini	1
Quasi Static Compressive Behavior of Al-Si-SiC- xFe Foam Filled Crash Boxes	M. J. Nayyeri - M. J. Khajeh Ali S. M. H. Mirbagheri	9
Effect of Synthesis Temperature on Photocatalytic Activity of TiO <sub>2</sub> Nanoparticles Prepared via Solvothermal Method	E. Khaksar – M. Shafiee Afarani1 A. Samimi	25
Microstructural Evolution during Friction Stir Welding of Austenitic Stainless Steel AISI 316 to Low Carbon Steel St 37	A.H. Khosrovaninezhad M. Shamanian - A. Rezaeian M. Atapour	35
Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Implant Coated with a Tantalum Nanolayer for Medical Applications	P. Mahmoodi Hashemi -M. Mahmoodi A.Zare Bidoki	47
Investigation of compressive properties and microstructure of Al-SiO <sub>2</sub> nanocomposites produced by ultrasonic and stir casting techniques	A. Salehi - A.Babakhani S.M. Zebarjad	59
Production and Characterization of an Aluminum Based Nanocomposite Reinforced With Particles from the Al-Zr System by Means of Mechanical Alloying Process	M. Moshrefifar	69
Crystal and Phase Evolution of Sol-Gel Derived Hydroxyapatite Synthesis with Various Ca/P Ratios	M. Kalantar - M. Mojahedian M. N. Vahidi	83
The Effect of Second Hot Rolling on the Hot	M.H. Ghavam - M. Morakabati	97
Ductility Behavior of IMI834 Alloy	S.M. Abbasi - H. Badri1	
Experimental Study on the Effect of Gold Thickness and Concentration of the Electrolyte Solution of Ionic Polymer-Metal Composites (IPMC)	M. Razaghi - B. Mirzakhani M. Raufi	111



Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

**General Director:** A. Haerian Ardakani **Editor-Chief : J.** Vahdati Khaki **Published:** Ferdowsi University of Mashhad

#### **Editorial Board:**

R. Azari khosroshahi	Associate professor	Sahand University of Technology
R. Bagheri	Professor	Sharif University of Technology
J. Javadpour	Professor	Iran University of Science & Technology
A. Haerian Ardakani	Professor	Sadjad University of Technology
M. Haddad Sabzevar	professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. M. Zebarjad	professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. A. Sajjadi	professor	Ferdowsi University of Mashhad
M. Salehi	Professor	Isfahan University of Technology
M. R. Torroghinejad	Associate professor	Isfahan University of Technology
H. Arabi	Professor	Iran University of Science & Technology
M. Kashefi Torbati	professor	Ferdowsi University of Mashhad
A. R. Kiani Rashid	professor	Ferdowsi University of Mashhad
M. Mazinani	Associate Professor	Ferdowsi University of Mashhad
J. Vahdati Khaki	Professor	Ferdowsi University of Mashhad

Text Editor: A. kamyabigol

Administrative Director: T. Hooshmand

Journal of Metallorgical and Materials Engineering Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, P. O. Box. 91775-1111, Mashhad, I.R.IRAN Tel: +98 51 38763301; Fax: +98 51 38806024; Email: ejour@um.ac.ir Web site: http://jmme.um.ac.ir

# ISSN 2008-7462



Ferdowsi University of Mashhad

# JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

(Journal of School of Engineering)

Serial No. 14

Study of Microstructure and Wear Behavior of in-Situ	I
Al/Al <sub>3</sub> Ti Composite Coating on Commercial pure Al	
Produced by Aluminum Cored Wires	
A. Ansari - A. H. Kokabi - Madaah Hoseini	
Quasi Static Compressive Behavior of Al-Si-SiC-xFe	9
Foam Filled Crash Boxes	
M. J. Nayyeri - M. J. Khajeh Ali - S. M. H. Mirbagheri	
Effect of Synthesis Temperature on Photocatalytic Activity of TiO <sub>2</sub>	25
Nanoparticles Prepared via Solvothermal Method	
E. Khaksar - M. Shafiee Afarani1- A. Samimi	
Microstructural Evolution during Friction Stir Welding of	35
Austenitic Stainless Steel AISI 316 to Low Carbon Steel St 37	
A.H. Khosrovaninezhad - M. Shamanian - A. Rezaeian - M. Atapour	
Conversion Bahavian of T: (A1 4V Jumlant Coated with a	47
Corrosion Benavior of 11-0AI-4V Implant Coated with a	4/
M. Mahmaadi, D. Mahmaadi Hashami A. Zara Didaki	
M. Manmoodi -P. Manmoodi Hashemi A.Zare Bidoki	
Investigation of compressive properties and microstructure of	59
Al-SiO, nanocomposites produced by ultrasonic and	
stir casting techniques	
A. Salehi - A.Babakhani - S.M. Zebarjad	
	(0)
Production and Characterization of an Aluminum Based	09
Nanocomposite Reinforced With Particles from the	
Al-Zr System by Means of Mechanical Alloying Process	
M. Moshrefifar	
Crystal and Phase Evolution of Sol-Gel Derived Hydroxyanatite	83
Synthesis with Various Ca/P Ratios	00
M Kalantar - M Mojahedian - M N Vahidi	
Wi. Kalantai - Wi. Wojanedian - Wi. W. Vandi	
The Effect of Second Hot Rolling on the Hot Ductility	97
Behavior of IMI834 Alloy	
M.H. Ghavam - M. Morakabati - S.M. Abbasi - H. Badril	
Experimental Study on the Effect of Cold Thickness and	111
Concentration of the Electrolyte Solution of Ionia	
Polymer-Metal Composites (IPMC)	
M Razaghi - R Mirzakhani - M Raufi	

Vol. 27, No. 2 Spring & Summer 2016