ISSN 2008 - 7462

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

دوفصلنامه علمی

شماره پیاپی: ۲۳

توسعهٔ مدل سینتیکی برای پیش‌بینی رفتار انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده به‌روش مکانیکی ۱
حسین شالچیان - هادی نصیری ابوالفضل باباخانی - معصومه ترابی پاریزی

تأثیر عملیات حرارتی انحلال بر رفتار رسوبات γ' و میکروسختی در نواحی مغزدندریت و بین دندریت سوپرآلیاژ ریختگی GTD-۱۱۱ ۱۹
سارا جعفرپور - علیرضا مشرقی - مسعود مصلایی پور - مهدی کلانتر

تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای سرامیک ZrB_2 تقویت‌شده با SiC ذره‌ای و ویسکر ۳۳
مهدی شاهدی‌اصل - زهره احمدی

ارزیابی رفتار فشاری فوم‌های فولادی تولیدشده به‌روش متالورژی پودر ۴۵
حمید سازگاران - علی‌محمد ناصریان‌نیک - محمدرضا اکبری - علی اکبری‌نژاد فوق

تحلیل حساسیت متغیرهای عملیات حرارتی بر خواص آلیاژ آلومینیم سرسیلندر به‌روش رگرسیون ۵۷
محمدجعفر شریفی - محمد آزادی - محبوبه آزادی

مقایسهٔ رفتار زیست‌فعالی داربست‌های نانوکامپوزیتی فیبروین/نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم و فیبروین/نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم حاوی یون فلوئور برای مهندسی بافت استخوان ۷۵
نرگس جوهری - حمیدرضا مداح حسینی - علی صمدی کوچکسرایی

ساخت کامپوزیت الیافی پلی‌سولفون/کیتوسان/پلی‌وینیل الکل به‌روش الکتروریسی و بررسی مورفولوژی آن ۸۵
ساناز رضایی سولگانی - مریم رسولی - زهرا شرافت

تأثیر عملیات نیتراسیون گازی بر رفتار خوردگی پوشش TiO_2 ایجادشده به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی ۹۳
حسن بختیاری‌زمانی - احسان صائب‌نوری - سیدعلی حسن‌زاده تبریزی
فاطمه سلحشوری

بررسی اثر عوامل شیمیایی و مکانیکی بر پوشش روی (Zn) آبکاری‌شده بر زیرلایهٔ فولادی ۱۲st ۱۱۱
سمیرا علائی - بهروز شایق بروجنی - احسان اکبری خراجی

تأثیر مقادیر متفاوت ZnO بر تغییرات ریزساختاری در شیشه‌های آلومینوسیلیکاتی ۱۲۵
زهرا کهربایی - سجاد ازغندی‌راد - جواد نعیم‌آبادی - مسعود توکلیان اکبری
سحر ملازاده بیدختی - محمد مزینانی

اتصال غیرمشابه فلز/پلیمر با روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای ۱۳۷
مهرداد محمودی - بهروز بیدختی - سمانه صاحبیان سقی

سال ۳۲، شماره ۱
پاییز و زمستان، ۱۳۹۹

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

ISSN: 2008-7462

سردبیر : جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسئول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز : دانشگاه فردوسی مشهد شماره نامه مجوز : ۱۴۸۴۲۳

هیئت تحریریه :

دکتر رسول آذری خسروشاهی	دانشیار	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
دکتر رضا باقری	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
دکتر محسن حداد سبزوار	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید مجتبی زبرجد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز
دکتر سید عبدالکریم سجادی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر مهدی صالحی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر محمدرضا طرقی‌نژاد	دانشیار	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر حسین عربی	استاد	دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر مهرداد کاشفی تربتی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر علیرضا کیانی‌رشید	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر محمد مزینانی	دانشیار	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 یوسف بینا – دکتر سحر ملازاده بیدختی **مسئول دفتر نشریه** : تکتم هوشمند

ویرایش و صفحه‌آرایی: عاطفه نوعی باغبان-تکتم هوشمند

این نشریه در کتابخانه منطقه‌ای علوم و تکنولوژی شیراز (ISC) نمایه می‌شود. 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

فهرست مطالب

توسعهٔ مدل سینتیکی برای پیش‌بینی رفتار انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده به‌روش مکانیکی	حسین شالچیان - هادی نصیری ابوالفضل باباخانی - معصومه ترابی پاریزی	۱
تأثیر عملیات حرارتی انحلال بر رفتار رسوبات γ' و میکروسختی در نواحی مغزدندریت و بین دندریت سوپرآلیاژ ریختگی GTD-111	سارا جعفرپور - علیرضا مشرقی مسعود مصلایی پور- مهدی کلانتر	۱۹
تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای سرامیک ZrB_2 تقویت‌شده با SiC ذره‌ای و ویسکر	مهدی شاهدی‌اصل - زهره احمدی	۳۳
ارزیابی رفتار فشاری فوم‌های فولادی تولیدشده به‌روش متالورژی پودر	حمید سازگاران - علی‌محمد ناصریان‌نیک محمدرضا اکبری - علی اکبری‌نژاد فوق	۴۵
تحلیل حساسیت متغیرهای عملیات حرارتی بر خواص آلیاژ آلومینیم سرسیلندر به‌روش رگرسیون	محمدجعفر شریفی - محمد آزادی محبوبه آزادی	۵۷
مقایسهٔ رفتار زیست‌فعالی داربست‌های نانوکامپوزیتی فیبروبین / نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم و فیبروبین / نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم حاوی یون فلوئور برای مهندسی بافت استخوان	نرگس جوهری - حمیدرضا مداح حسینی علی صمدی کوچکسرایی	۷۵
ساخت کامپوزیت الیافی پلی‌سولفون/کیتوسان/پلی‌وینیل الکل به‌روش الکتروریسی و بررسی مورفولوژی آن	ساناز رضایی سولگانی - مریم رسولی زهرا شرافت	۸۵
تأثیر عملیات نیتراسیون گازی بر رفتار خوردگی پوشش TiO_2 ایجادشده به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی	حسن بختیاری‌زمانی - احسان صائب‌نوری سیدعلی حسن‌زاده تبریزی فاطمه سلحشوری	۹۳
بررسی اثر عوامل شیمیایی و مکانیکی بر پوشش روی (Zn) آبکاری‌شده بر زیرلایهٔ فولادی st۱۲	سمیرا علائی - بهروز شایق بروجنی احسان اکبری خراجی	۱۱۱
تأثیر مقادیر متفاوت ZnO بر تغییرات ریزساختاری در شیشه‌های آلومینوسیلیکاتی	زهرا کهربایی - سجاد ازغندی‌راد- جواد نعیم‌آبادی - مسعود توکلیان اکبری سحر ملازاده بیدختی - محمد مزینانی	۱۲۵
اتصال غیرمشابه فلز/پلیمر با روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای	مهرداد محمودی - بهروز بیدختی سمانه صاحبیان سقی	۱۳۷

توسعهٔ مدل سینتیکی برای پیش‌بینی رفتار انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده به‌روش مکانیکی*

حسین شالچیان[۱]　هادی نصیری[۲]　ابوالفضل باباخانی[۳]　معصومه ترابی پاریزی[٤]

چکیده

در این پژوهش، سینتیک واکنش انحلال کنسانتره مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده به‌روش مکانیکی بررسی می‌شود. ابتدا کنسانترهٔ مدنظر در ۲حالت حضور و عدم حضور آلومینا به‌عنوان افزودنی خنثی آسیاکاری شد و پس از آن آزمون‌های انحلال در اسیدنیتریک انجام شد. به‌منظور بررسی سینتیک انحلال اصلاحاتی در چند مرحله روی مدل معمول هسته کوچک‌شونده انجام شد. در هر مرحله مدل به‌دست‌آمده برازش بهتری بر داده‌ها نشان داد و در پایان مدلی جامع به‌دست آمد که اثر عوامل مؤثر بر میزان انحلال مولیبدنیت آسیاکاری‌شده را در خود دارد. مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده نشان داد که در عدم حضور افزودنی، میزان اثر فعال‌سازی مکانیکی بر مولیبدنیت بیشتر است و حداقل میزان کاهش در مقدار انرژی فعال‌سازی انحلال برابر ۲۰درصد و ٥٦درصد به‌ترتیب برای نمونه‌های آسیاکاری‌شده به‌مدت ٤ و ٢٤ساعت به‌دست آمد. درحالی‌که حداقل میزان کاهش در مقدار انرژی فعال‌سازی انحلال برای مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده در حضور آلومینا، حدود ۳درصد و ٦درصد به‌ترتیب برای نمونه‌های آسیاکاری‌شده به‌مدت ۲ و ۱۲ساعت به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: مولیبدنیت، فعال‌سازی مکانیکی، انحلال، سینتیک، مدل‌سازی.

Development of a Kinetic Model for Predicting the Dissolution Behavior of Activated Molybdenite by Mechanical Activation

H. Shalchian　H. Nasiri　A. Babakhani　M. Torabi Parizi

Abstract

In this research, leaching kinetic of activated molybdenite was studied. Mechanical activation of molybdenite concentrate was carried out at different conditions of milling and presence of alumina. Leaching experiments were performed in nitric acid media. The classic shrinking core model was modified, in order to study the leaching kinetic of activated molybdenite. The model was developed step by step. Finally, a comprehensive model was obtained which contains the effect of important parameters on the leaching rate of activated molybdenite. The calculated values of activation energy revealed that the activated molybdenite without additive is more reactive with the minimum of 20% and 56% reduction in activation energy value after 4 and 24 hours of milling, respectively. The minimum of 3% and 6% reduction in activation energy value was obtained for the activated molybdenite in presence of alumina after 2 and 12 hours of milling, respectively.

Key Words: Molybdenite, Mechanical Activation, Leaching, Kinetic, Modeling.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۹٦/۱۰/۱۰ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۳/۲۵ می‌باشد.

(۱) دکتری مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) نویسنده مسئول: استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند. **Email:** h.nasiri85@yahoo.com

(۳) استاد گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(٤) دانش آموخته کارشناسی ارشد، امور تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه کرمان.

DOI: 10.22067/ma.v31i1.69842

مقدمه

مولیبدن در طبیعت به‌طور متداول به‌شکل کانی مولیبدنیت MoS_2 یافت می‌شود. این ترکیب مادهٔ اولیه اصلی برای تولید سایر ترکیبات مولیبدن است. فرایند متداول دراین‌زمینه ابتدا تشویه و تولید اکسید مولیبدن و سپس تولید سایر ترکیبات است. فرایند تشویه باعث تولید گازهای آلایندهٔ محیط زیست مانند SO_2 می‌شود. همچنین، در این فرایند بعضی فلزات خاص که در مقادیر کم در کنسانترهٔ مولیبدنیت وجود دارند، همراه گازهای گوگردی خارج می‌شوند. به‌عنوان مثال اکسید رنیوم و اکسید سلنیوم را می‌توان نام برد که بازیابی اولی به‌لحاظ اقتصادی و بازیابی دومی به‌لحاظ جلوگیری از آسیب‌های زیست‌محیطی دارای اهمیت است [1]. برای رفع این مشکلات فرایند پیرومتالورژیکی تشویه، می‌توان از فرایندهای هیدرومتالورژیکی استفاده کرد که علاوه بر حذف تصاعد گازهای آلاینده گوگردی، اجازهٔ بازیابی بیشتر فلزات موجود در کنسانتره را نیز می‌دهد. اما پایداری زیاد سولفید مولیبدن مشکلاتی را در این فرایند ایجاد می‌کند، زیرا انحلال آن دشوار است و به شرایط خاص نیاز دارد [2]. در این راستا مطالعاتی برای بهبود انحلال مولیبدنت انجام شده است که می‌توان به انحلال اکسیدان تحت فشار (Pressure oxidative leaching) [3-5]، انحلال در حضور عاملی اکسیدان (Oxidizing agent) [6,7] و انحلال باکتریایی (Bio leaching) [8-10] اشاره کرد. در کنار این روش‌ها، فعال‌سازی مکانیکی کانی نیز از روش‌های متداول برای بهبود انحلال است [11]. فرایند شامل انجام آسیاکاری است که علاوه بر تولید ذرات ریز، با اعمال انرژی مکانیکی باعث افزایش کرنش و عیوب شبکه می‌شود. این تغییرات در ماده باعث افزایش انرژی آزاد گیبس ذرات و در نتیجه بهبود سرعت واکنش می‌شود [12,13]. فعال‌سازی دارای چندین اثر مفید بر انحلال است که می‌توان به افزایش انحلال انتخابی، بهبود سینتیک بازیابی فلز و بهبود شرایط انحلال اشاره کرد [13]. بررسی اثر فعال‌سازی مکانیکی بر میزان انحلال مولیبدنیت توسط محققان دیگر نیز انجام شده است [14,۱۵]، اما مطالعات انجام‌شده دراین‌زمینه محدود است. به‌خصوص اگر هدف ایجاد فرایندی صنعتی برای فراوری هیدرومتالورژیکی مولیبدنیت باشد، در این حالت مطالعه سینتیک انحلال اهمیت پیدا می‌کند. از این‌رو در این تحقیق سینتیک انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی شده در دو حالت حضور و عدم حضور آلومینا به‌عنوان افزودنی بررسی شد تا علاوه بر بررسی تأثیر زمان آسیاکاری، اثر حضور افزودنی اکسیدی و خنثی نیز بر میزان فعال‌سازی مکانیکی و به‌دنبال آن نرخ انحلال مولیبدنیت بررسی شود. زیرا نتایج یکی از تحقیقات نشان داد که حضور افزودنی اکسیدی باعث کاهش زمان واکنش مکانوشیمیایی احیای مولیبدنیت می‌شود [16]. بنابراین بررسی اثر حضور این نوع افزودنی در فرایند فعال‌سازی مکانیکی و انحلال مولیبدنیت نیز اهمیت پیدا کرد. در منابع معمولاً از مدل سینتیکی هستهٔ کوچک‌شونده برای بررسی سینتیک انحلال استفاده می‌شود اما این مدل محدودیت‌هایی دارد [17]؛ از جمله این‌که این مدل برای ذرات کروی به‌خوبی استفاده می‌شود [18]، حال آن‌که دربارهٔ مولیبدنیت چنین نیست و ذرات لایه‌ای می‌باشند [19]. همچنین در این مدل غلظت اسید در طول واکنش ثابت فرض شده است اما در واقعیت چنین نیست و غلظت با زمان تغییر می‌کند. از طرف دیگر خواص فیزیکی و فاکتورهای مینرالوژیکی نیز می‌تواند پیچیدگی‌هایی را در واکنش‌های تحت کنترل شیمیایی به‌وجود آورد و نرخ واکنش را تحت‌تأثیر قرار دهد. این موارد شامل ساختار بلوری، جهت‌گیری صفحه‌ای، آخال‌ها، نابجایی‌ها و ناخالصی‌های محلول در ماده می‌باشد که باعث تغییر در فعالیت ماده و در نتیجه تغییر در نرخ واکنش می شود که معمولاً در بررسی واکنش‌های متالورژیکی از آن‌ها چشم‌پوشی می‌شود [18]. به‌خصوص درباره کانی فعال‌سازی‌شده به‌دلیل ایجاد عیوب در ساختار بلوری، این موارد تشدید می‌شود. از این‌رو، سد انرژی در مقابل انجام واکنش با گذشت زمان تغییر می‌کند. به‌عبارت دیگر انرژی فعال‌سازی با گذشت زمان افزایش می‌یابد [18,20].

وجود چنین محدودیت‌هایی اهمیت مطالعه عمیق‌تر سینتیک انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده را که دارای ذراتی با شکل نامتعارف (غیرکروی) است، آشکار می‌کند. بنابراین، هدف این تحقیق توسعهٔ مدلی مناسب و بهبود مدل سینتیکی هسته کوچک‌شونده است، به‌طوری‌که بتوان با استفاده از آن رفتار انحلال مولیبدنیت آسیاکاری‌شده را به‌درستی پیش‌بینی

کرد. در پژوهش قبلی نویسندگان [21] به‌صورت مختصر مدل انرژی فعال‌سازی لحظه‌ای برای بیان سینتیک انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده آمده است، اما در این تحقیق به‌صورت جامع و با جزئیات بیشتر با توسعهٔ مدل‌های مختلف نحوه رسیدن به مدل انرژی فعال‌سازی لحظه‌ای از مدل معمول هستهٔ کوچک‌شونده به‌صورت مرحله‌به‌مرحله بیان می‌شود.

مواد و روش تحقیق

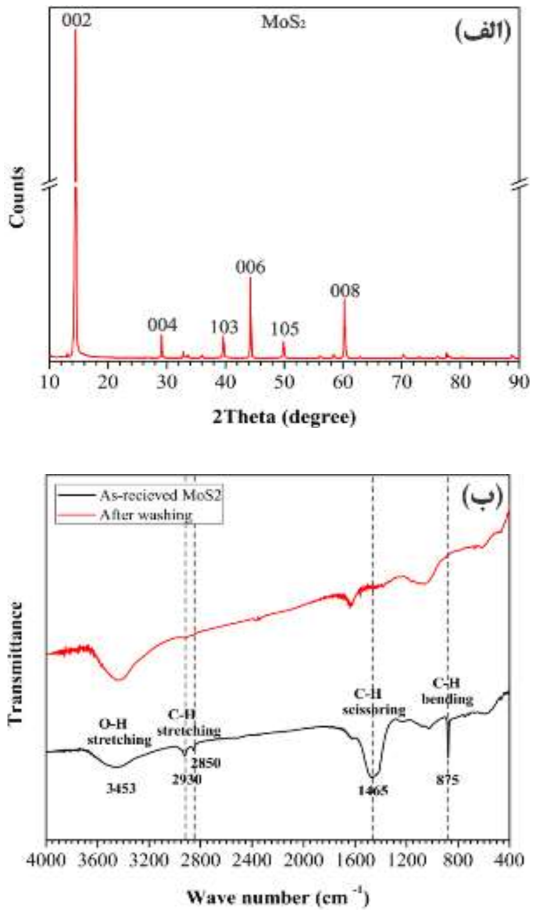
مواد اولیه. کنسانتره مولیبدنیت استفاده‌شده در این تحقیق از معدن مس سرچشمه تهیه شد. آنالیز شیمیایی این کنسانتره نشان داد که حاوی بیش از ۵۵ درصد مولیبدن است (جدول ۱). برای انجام این آنالیز از روش حملهٔ شیمیایی (Chemical attack) استفاده شد. در این روش مقدار مشخصی از کنسانتره در مخلوطی از اسید کلریدریک و اسیدنیتریک به نسبت ۳ به ۱ حل شد. پس از آنالیز محلول و تعیین غلظت عناصر در آن، با استفاده از موازنه جرم درصد وزنی عناصر به‌دست آمد. الگوی پراش پرتو ایکس کنسانتره در شکل ۱–الف آمده است.

جدول ۱ آنالیز شیمیایی کنسانتره مولیبدنیت استفاده‌شده در این تحقیق

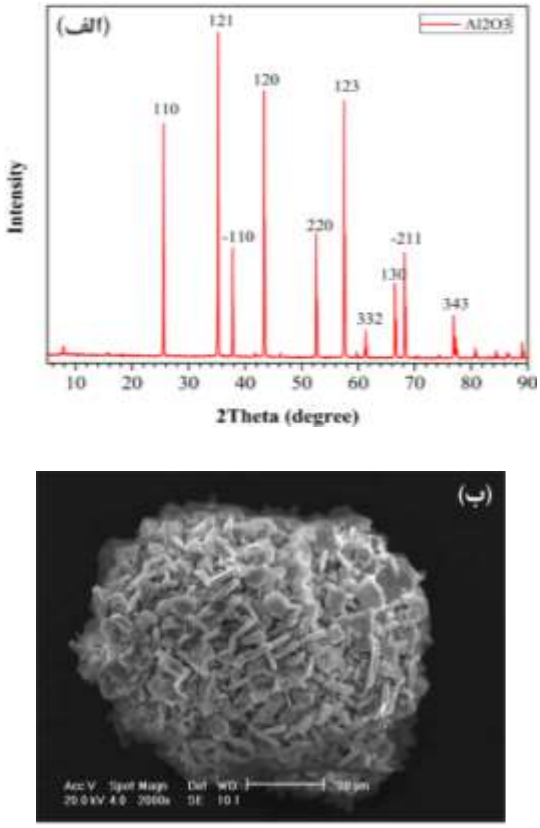
جزء	Mo	Fe	Cu	S	نامحلول
درصد وزنی	۵۵/٦	۰/۹٦	۰/۵۸	۳۸/۲۳	٤/٦۳

برای حذف روغن ناشی از فلوتاسیون بر سطح ذرات ابتدا مقداری از کنسانترهٔ مولیبدنیت در استون (با خلوص آزمایشگاهی) و در شرایط نسبت جامد به مایع ۲۰درصد و زمان ۱۵دقیقه با همزن مغناطیسی (Steroglass company) شست‌وشو شد و پس از آن با استفاده از فیلتر خلأ (Milipore-vaccum pump and filter)، عمل فیلتراسیون انجام شد. پس از ۳ مرحله شست‌وشو با استون، کیک فیلتر حاصل در شرایطی مشابه با آب مقطر شست‌وشو شد. این مرحله نیز ۳ بار انجام شد و پس از آن کیک فیلتر نهایی در دمای ۱۰۵ °C خشک شد. طیف‌های FT-IR موجود شکل ۱–ب نشان می‌دهند که پیوندهای مربوط به ترکیبات آلی در موقعیت‌های ۸۷۵، ۱٤٦۵، ۲۸۵۰ و ۲۹۳۰ حذف شده‌اند که بیانگر حذف روغن موجود در کنسانتره است.

آلومینای استفاده‌شده در آزمون‌های فعال‌سازی، با درجهٔ خلوص آزمایشگاهی تهیه شد (Sigma Aldrich) با خلوص بیشتر از ۹۸درصد). آنالیز XRD از طریق دستگاه Philips Panalytical با آندی از جنس مس و تابش K-α انجام شد و نشان داد که اکسید آلومینیوم مدنظر از نوع کوراندوم است. الگوی پراش همراه با تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) (SEM) آن در شکل ۲ آمده است.



شکل ۱ (الف) الگوی پراش پرتو ایکس کنسانترهٔ مولیبدنیت پس از حذف روغن، (ب) نتایج آنالیز FT-IR کنسانترهٔ مولیبدنیت قبل و بعد از شست‌وشو



شکل ۲ (الف) الگوی پراش و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آلومینای استفاده‌شده در این تحقیق

آزمون‌های فعال‌سازی مکانیکی

پس از حذف روغن، آزمون‌های فعال‌سازی مکانیکی در آسیای گلوله‌ای ماهواره‌ای با ظرف‌ها و گلوله‌های فولادی (Tempered chrome steel) با شماره سفارش ۵۰/۷۰۹ ساخت شرکت FRITSCH و در ۲گروه (در حضور و عدم حضور آلومینا) انجام شد که شرایط آن‌ها در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲ شرایط انجام آزمون‌های فعال‌سازی مکانیکی

شماره آزمون	زمان (ساعت)	نسبت گلوله به پودر	سرعت (دور بر دقیقه)	درصد وزنی آلومینا
۱	٤	٤٠	٣٠٠	٠
۲	٢٤	٤٠	٣٠٠	٠
۳	٢	٤٠	٣٠٠	٥٠
٤	١٢	٤٠	٣٠٠	٥٠

بررسی‌های میکروسکوپی (SEM-TEM) با دستگاه‌های ساخت شرکت Philips با ولتاژ کاری ۲۰kv و ۱۰۰kv انجام شد. نمونه‌های TEM ابتدا در اتانول توزیع شدند، سپس روی گرید قرار گرفتند و بررسی شدند.

آزمون‌های انحلال

برای بررسی سینتیک انحلال، آزمون‌های انحلال نمونه‌های فعال‌شده در شرایط مختلف (در حضور و عدم حضور آلومینا) انجام شد. در این آزمون‌ها از اسیدنیتریک آزمایشگاهی برای تهیه محلول‌های با غلظت مدنظر استفاده شد. از روش طراحی مرکب مرکزی (Central Composite Design) (CCD) که یک روش آماری شناخته‌شده است، برای طراحی فضای آزمون‌های انحلال استفاده شد [22]. بدین منظور محدودهٔ دمای بررسی‌شده بین ٣٠-٧٠ °C و غلظت اسید ۲ تا ٦برابر مقدار استوکیومتری مورد نیاز برای انحلال مولیبدنیت در اسیدنیتریک انتخاب شد. سطوح مدنظر همراه با آزمون‌های طراحی‌شده با ۲متغیر دما و غلظت اسید، به‌ترتیب در جدول ۳ و ٤ آمده است. لازم به ذکر است طراحی فوق با نرم‌افزار Design Expert 7.0 انجام شد و مقادیر$+\alpha$ و $-\alpha$ نیز با نرم‌افزار مشخص شدند.

تعیین مقدار اسید در این آزمون‌ها براساس واکنش انحلال مولیبدنیت در اسیدنیتریک انتخاب شد که در یکی از منابع به‌صورت زیر پیشنهاد شده است [23]:

$$MoS_2 + 6HNO_3 \rightarrow MoO_3.nH_2O + 2H_2SO_4 + 6NO + (1-n)\, H_2O \qquad (1)$$

اطلاعات مربوط به میزان انحلال اکسید مولیبدیک و هیدرات‌های آن نشان می‌دهد که انحلال آن کم و در حدود ۱/۸۲گرم بر لیتر برای $MoO_3.2H_2O$ و ۲/٦١گرم بر لیتر برای $MoO_3.H_2O$ است [23]. بنابراین، برای جلوگیری از فوق‌اشباع‌شدن محلول و به‌دنبال آن تشکیل رسوبات اکسید مولیبدن آبدار پس از انحلال، از ۱/۳گرم بر لیتر کنسانترهٔ مولیبدنیت در هر آزمون انحلال ا ستفاده شد. آزمون‌ها طبق فضای طراحی‌شده (جدول ٤) انجام شدند. لازم به ذکر

اســـت که به‌منظور انجام مطالعات ســـینتیکی، آزمون‌های جدول ٤ در زمان‌های مختلف (۰ تا ٦ساعت) انجام شدند.

آزمون‌های انحلال در رآکتور شیشه‌ای دوجداره با حجم ۱ لیتر، با پوشش دارای آبگرد (Water jacketed glass reactor) انجام شدند. به‌منظور کنترل دمای رآکتور و آب در گردش نیز از حمام آبگرم مجهز به پمپ و با قابلیت تنظیم دما استفاده شد. در هر آزمون پس از تهیه محلول با غلظت مشخص، دمای رآکتور در مقدار مدنظر تنظیم و پس از آن کنسانترهٔ مولیبدنیت به محلول موجود در رآکتور اضافه شد. برای انجام اختلاط در محلول، از همزن مغناطیسی استفاده شد. نتایج برخی آزمون‌های ابتدایی نشان داد که در محدوده‌ای از سرعت که ذرات کاملاً در محلول معلق‌اند، سرعت هم‌زدن اثری بر میزان انحلال ندارد. بنابراین، سرعت هم‌زدن در تمام آزمون‌ها (rpm) ۵۰۰ انتخاب شد. پس از گذشت زمان مشخص، محلول حاصل به‌مدت ۵دقیقه در سرعت (rpm) ٤۰۰۰ سانتریفیوژ شد و پس از تعیین غلظت مولیبدن در محلول، درصد انحلال محاسبه شد.

جدول ۳ سطوح مربوط به دما و غلظت اسید در طراحی آزمایش مدنظر

	سطوح متغیرها				
متغیرها	+α	۱	۰	-۱	-α
دما	۷۸	۷۰	۵۰	۳۰	۲۲
مقدار اسید* (M)	٦/۸۳ (۰/۳۳۵)	٦ (۰/۲۹٤)	٤ (۰/۱۹٦)	۲ (۰/۰۹۸)	۱/۱۷ (۰/۰۵۷)

* مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری گزارش شده است. همچنین اعداد موجود در پرانتزها غلظت محلول مدنظر را برحسب مولار نشان می‌دهند.

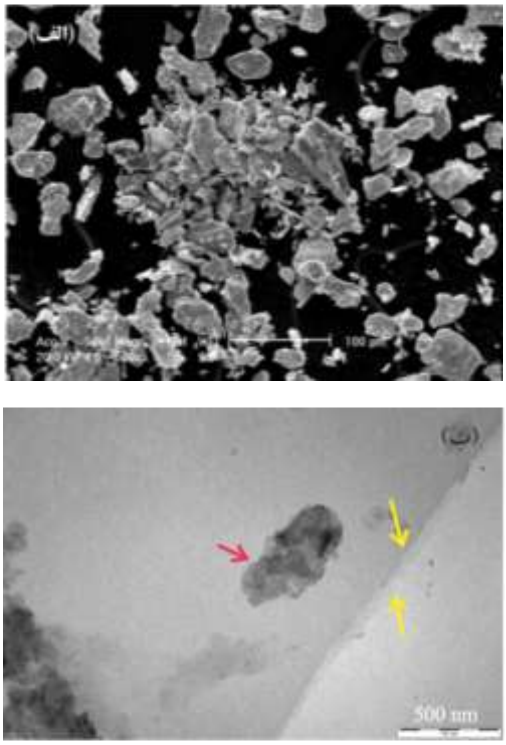
جدول ٤ آزمون‌های طراحی‌شده براساس روش CCD و با استفاده از ۲متغیر دما و غلظت اسید

شماره آزمون	دما (°C)	مقدار اسید* (M)
۱	۳۰	۲ (۰/۰۹۸)
۲	۳۰	٦ (۰/۲۹٤)
۳	۷۰	۲ (۰/۰۹۸)
٤	۷۰	٦ (۰/۲۹٤)
۵	۲۲	٤ (۰/۱۹٦)
٦	۷۸	٤ (۰/۱۹٦)
۷	۵۰	۱/۱۷ (۰/۰۵۷)
۸	۵۰	٦/۸۳ (۰/۳۳۵)
۹	۵۰	٤ (۰/۱۹٦)
۱۰	۵۰	٤ (۰/۱۹٦)
۱۱	۵۰	٤ (۰/۱۹٦)

* مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری گزارش شده است. همچنین اعداد موجود در پرانتزها غلظت محلول مدنظر را برحسب مولار نشان می‌دهند.

نتایج و بحث

تصویر SEM مولیبدنیت قبل از فعال سازی همراه با تصویر TEM نمونهٔ فعال‌شـده در عدم حضـور آلومینا در شـکل ۳ آمده است. این شکل نشان می‌دهد که در اثر فعال‌سازی هم لا یه های بسـیار نازک مولیبدنیت ایجاد می‌شـوند و هم کلوخه‌هایی از ذرات ریز تشکیل می شوند. بنابراین، توزیعی از ذرات با ابعاد مختلف وجود دارد. نتایج تحقیقات پیشـین نویسـندگان نشـان داد که در حضـور آلومینا، فعال‌سـازی مکانیکی مولیبدنیت اثر کمتری بر سـاختار آن دارد و در این حالت کانی کمتر فعال می‌شود که نتایج آن در پژوهش دیگر آمده ا ست [19]. بنابراین، پس از انجام فعال سازی مکانیکی انتظار بر این ا ست که میزان انحلال نمونه‌های فعال شده در حضـور آلومینا کمتر از ۲حالت فعال‌شـده در عدم حضـور آلومینا باشد که نتایج انحلال نیز آن را اثبات کرد که در ادامه آمده است (نقاط تجربی شکل ٤ – الف تا د).



شکل ۳ (الف) تصویر SEM مولیبدنیت قبل از فعال‌سازی، (ب) تصویر TEM نمونه فعال‌سازی‌شده در عدم حضور آلومینا (پیکان‌های زردرنگ نشان‌دهنده لایه‌های بسیار نازک مولیبدنیت و پیکان قرمز نشان‌دهنده کلوخه‌ای از ذرات ریز است)

در مطالعات سـینتیکی معمولاً از مدل های هسـتهٔ کوچک‌شـونده و برازش آن‌ها بر داده‌های انحلال اسـتفاده می‌شود و فرض بر این است که ذرات کروی‌اند [17]. ۲مدل معمول هستهٔ کوچک‌شونده به‌صورت زیر هستند:

$$1-(1-X)^{\frac{2}{3}}=kt \quad (۲)$$

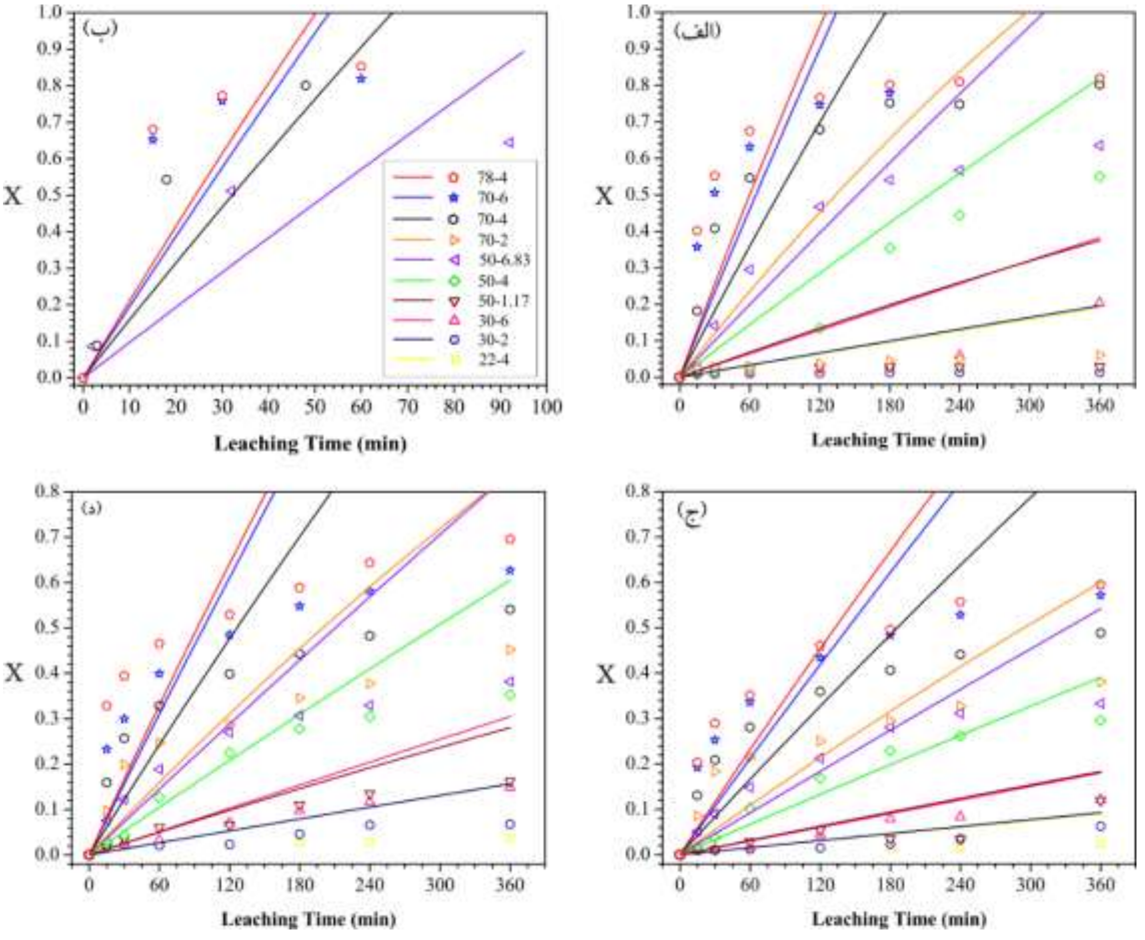
$$1-(1-X)^{\frac{1}{3}}=kt \quad (۳)$$

که X کسـر انجام واکنش و t زمان اسـت. روابط (۲) و (۳) به‌ترتیب معادلات سـرعت مربوط به کنترل نفوذی از فیلم سیال و کنترل شیمیایی را نشان می‌دهند. نحوهٔ توسعهٔ این ۲رابطه در مرجع مربوطه آمده است [17].

در منابع ذکر شده که در سیستم‌هایی که غلظت واکنش‌دهنده‌ها زیاد بوده است و ذرات از شکل هندسی متعارفی برخوردارند (ذرات کروی)، برای مطالعهٔ سرعت واکنش و بیان آن به‌صورت ریاضی مشکل چندانی وجود ندارد [18]. درصورتی‌که در این تحقیق، علاوه بر این‌که غلظت محلول‌ها نسبتاً پایین است، هندسهٔ ذرات نیز نامتعارف بوده و فرایند فعال‌سازی با لایه‌ای‌کردن ذرات این اثر را تشدید کرده است و نیز باعث افزایش میزان عیوب بلوری در کانی می‌شود [19]. بنابراین، در حین انجام واکنش، نواحی با فعالیت شیمیایی بیشتر سریع‌تر واکنش می‌دهند و نواحی با فعالیت شیمیایی کمتر باقی می‌مانند و به‌مرور واکنش نشان می‌دهند. از این‌رو، سد انرژی در مقابل انجام واکنش با گذشت زمان تغییر می‌کند. به‌عبارت دیگر انرژی فعال‌سازی با گذشت زمان افزایش می‌یابد [18,20]. بنابراین، باتوجه‌به این‌که سطوح قاعدهٔ مولیبدنیت به‌لحاظ شیمیایی غیرفعال بوده و گوشه‌ها و لبه‌ها مکان‌های فعال واکنشی است [24,25]، انتظار می‌رود ذرات دارای ابعاد مختلف، در هر ۲ حالت حضور و عدم حضور آلومینا، نرخ انحلال متفاوتی ایجاد کنند. ذرات ریزتر و نازک‌تر سریع‌تر حل می‌شوند و از بین می‌روند، درحالی‌که ذرات درشت‌تر باقی می‌مانند. همچنین، با پیشروی واکنش، غلظت اسید نیز تغییر خواهد کرد که در مدل‌های معمول هستهٔ کوچک‌شونده از جمله مدل کنترل شیمیایی، غلظت اسید در سطح ذره در حین فرایند ثابت

فرض می‌شود [17]. اما در واقعیت چنین نیست و با انجام واکنش، غلظت اسید کاهش می‌یابد که این اثر نیز بر پیچیدگی‌های مربوط به توسعهٔ مدل مناسب می‌افزاید. وجود این پیچیدگی‌ها باعث می‌شود که مدل‌های معمول هستهٔ کوچک‌شونده قادر به پیش‌بینی رفتار انحلال نباشند. بررسی‌های نویسندگان نیز نشان داد که هیچ‌کدام از این مدل‌ها برازش مناسبی بر داده‌های تجربی نداشتند که نتایج در تحقیق پیشین نویسندگان آمده است [21].

توصیف این شرایط پویا (Dynamic) به‌صورت ریاضی با درنظرگرفتن توزیعی از ذرات با میزان فعالیت و شکل متغیر بسیار سخت خواهد بود. اما می‌توان اثر عوامل را مرحله‌به‌مرحله در مدل معمول هستهٔ کوچک شونده وارد کرد. به‌عنوان مثال می‌توان فرض کرد که پیچیدگی‌های مربوط به فعال‌سازی مکانیکی به‌صورت یک مقاومت کلی در برابر واکنش و به‌عنوان سد انرژی فعال‌سازی عمل می‌کند که می‌تواند با پیشروی واکنش تغییر کند. بدین طریق اثر تغییرات در میزان فعالیت ماده به‌طور ضمنی در مدل به‌دست‌آمده وجود خواهد داشت، زیرا محدوده‌ای از مقاومت در برابر واکنش یا انرژی فعال‌سازی برای انحلال ذرات مختلف در نظر گرفته شده است [18,26,27].



شکل ٤ برازش مدل توسعه یافتهٔ متأثر از دما و غلظت اسید (رابطه ٤)، بر داده‌های حاصل از انحلال نمونه‌های فعال‌شده در شرایط مختلف: (الف) ٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ب) ٢٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ج) ٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا، (د) ١٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا

(راهنمای نمودار: عدد اول بیانگر دمای انحلال و عدد دوم مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری مورد نیاز)

بنابراین، برای توسعهٔ مدل مناسب و به‌دست‌آوردن رابطهٔ سرعت با درنظرگرفتن پیچیدگی‌های فوق، می‌توان حالات مختلف را به‌صورت مجزا و درنهایت همراه هم در نظر گرفت که به‌صورت زیر است:

۱. رابطهٔ سرعت فقط متأثر از دما و غلظت اسید باشد؛

۲. رابطهٔ سرعت فقط متأثر از دما و کسر انجام واکنش باشد؛

۳. رابطهٔ سرعت متأثر از دما، غلظت اسید و کسر انجام واکنش باشد؛

٤. رابطهٔ سرعت علاوه بر متأثربودن از دما، غلظت اسید و کسر انجام واکنش، شامل اثر سایر پیچیدگی‌های یادشده (اثرات فعال‌سازی مکانیکی) نیز باشد.

در ادامه این حالات به‌ترتیب بررسی می‌شوند.

بررسی رابطهٔ سرعت متأثر از دما و غلظت اسید

برای بررسی اثر غلظت اسید بر سرعت واکنش انحلال می‌توان از رابطهٔ زیر استفاده کرد:

$$r = \frac{dX}{dt} = k \cdot C^m \qquad (٤)$$

که در آن k ثابت سرعت بوده که طبق رابطهٔ آرنیوس تابعی از دماست، C غلظت لحظه‌ای اسید و m درجهٔ واکنش است. به‌عبارت دیگر سرعت واکنش انحلال علاوه بر دما متأثر از غلظت اسید نیز هست. غلظت لحظه‌ای اسید را می‌توان از اختلاف میزان اسید اولیه و اسید مصرف‌شده محاسبه کرد. به‌عبارت دیگر در هر لحظه، به‌اندازه کسر انجام واکنش از مقدار استوکیومتری اولیه اسید مصرف می‌شود. بنابراین، مقدار اسید مصرفی تا زمان مدنظر از حاصل‌ضرب کسر انجام واکنش در مقدار استوکیومتری اسید به‌دست می‌آید. با کم‌کردن این مقدار اسید مصرفی از کل اسید اولیه، غلظت لحظه‌ای اسید طبق رابطهٔ زیر محاسبه می‌شود:

$$C = C_0 - XC_S \qquad (٥)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه محلول، C_S غلظت استوکیومتری طبق رابطهٔ (۱) و X کسر انجام واکنش است. برای برازش این مدل بر داده‌های تجربی از روش حداقل مربعات استفاده شد. بدین صورت که ابتدا مقدار k طبق رابطهٔ آرنیوس (رابطهٔ ٦) در رابطهٔ (٤) جاگذاری شد:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \qquad (٦)$$

که k ثابت فرکانس و E انرژی فعال‌سازی واکنش است. پس از آن با انجام برازش به‌وسیلهٔ روش حداقل مربعات، متغیرهای A، E و m که متغیرهای آزاد این مدل‌اند، تعیین شدند که مقادیر آن‌ها برای ٤ حالت فعال‌سازی در جدول ٥ آمده است. پس از آن برای حل معادله و رسم منحنی X برحسب t، این معادله به‌صورت عددی و با استفاده از روش رانجه–کوتا (Runge-Kutta) مرتبه ٤ حل شد.

جدول ٥ متغیرهای آزاد (ثوابت) محاسبه‌شده پس از برازش رابطهٔ (٤) بر داده‌های تجربی ٤ حالت فعال‌سازی

ثوابت	A	E (kJ/mol)	m
٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	۱۰/۹	٤۲/۸	۰/٦
۲٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	۹/۱	۳٥/٤	۰/٥
۲ساعت فعال‌سازی با آلومینا	۹/۹	٤۲/۲	۰/٦
۱۲ساعت فعال‌سازی با آلومینا	۹/۲	۳۹/۱	۰/٦

در داده‌های مربوط به انحلال در عدم حضور آلومینا نتایج نشان داد که کلوخه‌ای‌شدن باعث ایجاد نوعی تعویق در انحلال یا رفتاری شبیه به زمان نهفتگی می‌شود که این حالت در آزمون‌های انحلال در دماها و غلظت‌های اسید کمتر به‌وضوح دیده می‌شود [21]. همچنین نتایج نشان داد که با وجود انتخاب نسبت جامد به مایع کم، بازهم در دماهای بالا مقداری از مولیبدن محلول به‌شکل ترکیبات اکسیدی رسوب می‌کند [21].

بنابراین، برای انجام برازش در حالت ۲٤ساعت بدون آلومینا، لازم است ابتدا اثر کلوخه‌ای‌شدن و رسوب‌دهی از منحنی مدنظر حذف شود. به‌همین دلیل فقط از آزمون‌های ٦/۸۳–٥۰، ٤–۷۰، ٦–۷۰ و ٤–۷۸ (برای حذف اثر کلوخه‌ای‌شدن) و زمان‌های ابتدایی استفاده شد و نیز ۲ منحنی ٦/۸۳ - ٥۰ و ٤–۷۰ به‌ترتیب به مقدار ۲۸ و ۱۲دقیقه به‌سمت

چپ منتقل شدند تا اثر کلوخه‌ای‌شدن از ۲منحنی حذف شود (شکل ٤ - ب). بنابراین، برای انجام برازش در این حالت، فقط از تعداد محدودی از نقاط استفاده شد (فقط از آزمون‌های ٦/٨٣ — ٥٠، ٤-٧٠، ٦-٧٠ و ٤-٧٨ و زمان انحلال تا ۹۰دقیقه). لازم به ذکر است که در نام‌گذاری آزمون‌ها عدد اول بیانگر دما و عدد دوم بیانگر مقدار اسید است.

نتایج حاصل از برازش مدل رابطهٔ ٤ بر داده‌های تجربی انحلال در ٤حالت فعال‌سازی مکانیکی نشان می‌دهد که برازش در همهٔ حالات نامناسب است (شکل ٤).

بررسی رابطهٔ سرعت متأثر از دما و کسر انجام واکنش

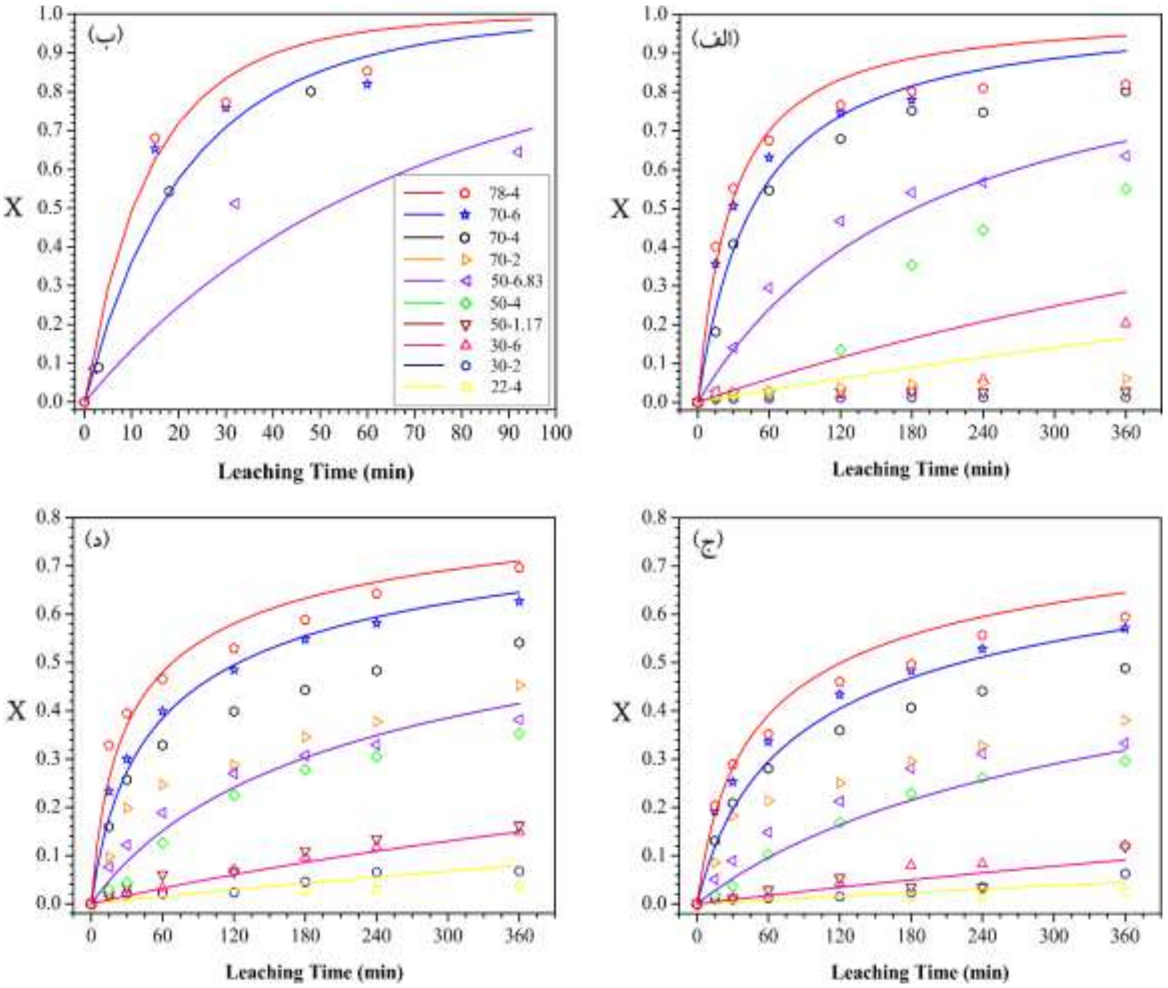
در بررسی رابطهٔ سرعت در حالت قبل شاید یکی از دلایل برازش نامناسب این است که اثر سطح انجام واکنش در رابطه در نظر گرفته نشده است. در واکنش‌های جامد-مایع هستهٔ کوچک‌شونده، در حالاتی که ذرات از شکل متعارفی برخوردارند (کروی)، می‌توان به‌راحتی از توابع ریاضی برای درنظرگرفتن تغییرات حجم و به‌تبع آن تغییرات سطح در حین انجام واکنش استفاده کرد. اما دربارهٔ مولیبدنیت با ساختار نامتعارف لایه‌ای، به‌ویژه پس از انجام فعال‌سازی مکانیکی، درنظرگرفتن چنین رابطه‌ای بسیار دشوار و شاید غیرممکن است. زیرا نمی‌توان روند مشخصی برای تغییرات اندازهٔ ذرات و به‌دنبال آن تغییرات سطح در نظر گرفت و نوشتن چنین رابطه‌ای در صورت امکان، نیازمند درنظرگرفتن فرضیات زیادی برای ساده‌سازی خواهد بود. برای حل این مشکل می‌توان فقط به این حد بسنده کرد که کسر انجام واکنش تابعی از مقدار سطح درگیر در واکنش است و با پیشروی واکنش مقدار سطح کاهش می‌یابد. بنابراین، بررسی اثر کسر انجام واکنش بر سرعت انحلال، به‌نوعی بررسی اثر سطح بر نرخ انحلال است. بدین منظور می‌توان از رابطه‌ای مانند رابطهٔ (٤) استفاده کرد، با این تفاوت که به‌جای غلظت اسید، سرعت واکنش با کسر انجام واکنش در ارتباط باشد. براساس مشاهدات (نقاط تجربی انحلال در نمودارها) می‌توان فرض کرد که سرعت واکنش متناسب با مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده در محلول و به بیان بهتر، متناسب با سطح باقی‌مانده است. پس با کاهش مقدار مولیبدنیت در محفظهٔ واکنش، سطح کل کاهش و درنتیجه سرعت انحلال نیز کاهش می‌یابد. اگر کسر انجام واکنش X در نظر گرفته شود، مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده متناسب با (1-X) است. بنابراین، می‌توان نوشت:

$$r = \frac{dX}{dt} = k \cdot (1-X)^n \qquad (٧)$$

که n درجه واکنش نسبت به مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده است. مقادیر مربوط به متغیرهای آزاد A، E و n برای ٤حالت فعال‌سازی مکانیکی در جدول ٦ آمده است. نتایج حاصل از برازش این مدل بر داده‌های تجربی انحلال در این حالت نیز در ٤حالت فعال‌سازی مکانیکی در شکل ٥ آمده است. در اینجا نیز شکل نشان می‌دهد که برازش نامناسب است، زیرا به‌دلیل نبود اثر غلظت اسید در رابطهٔ فوق، منحنی برازش‌یافته در حالات با دمای یکسان و غلظت‌های اسید متفاوت روی هم افتاده‌اند، حال آن‌که در واقع چنین نیست. به‌عنوان مثال می‌توان به آزمون‌های ٤-٥٠ و ٦/٨٣ - ٥٠ یا آزمون‌های ٤-٧٠ و ٦-٧٠ در تمام حالات فعال‌سازی اشاره کرد که در دمای ثابت ولی غلظت‌های متفاوت انجام شده‌اند و میزان انحلال در آن‌ها متفاوت است، ولی مدل برازش‌یافته (رابطه ٧) روند یکسانی برای هر ۲حالت پیش‌بینی کرده و منحنی‌های آن‌ها دوبه‌دو روی هم افتاده‌اند (شکل ٥).

جدول ٦ متغیرهای آزاد (ثوابت) محاسبه شده پس از برازش رابطه (٧) بر داده‌های تجربی ٤ حالت فعال‌سازی

ثوابت	A	E (kJ/mol)	n
٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	١٨/٤	٦٣/٦	١/٨٣
٢٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	١٥/٥	٥٣	١/٢
٢ساعت فعال‌سازی با آلومینا	٢١/٨	٧٥/٣	٣/٩
١٢ساعت فعال‌سازی با آلومینا	٢١/٧	٧٣/٥	٣/٨



شکل ۵ برازش مدل توسعه یافته متأثر از دما و کسر انجام واکنش (رابطه ۷)، بر داده‌های حاصل از انحلال نمونه‌های فعال‌شده در شرایط مختلف: (الف) ٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ب) ٢٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ج) ٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا، (د) ١٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا

(راهنمای نمودار: عدد اول بیانگر دمای انحلال و عدد دوم مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری مورد نیاز)

بررسی رابطهٔ سرعت متأثر از دما، غلظت اسید و کسر انجام واکنش

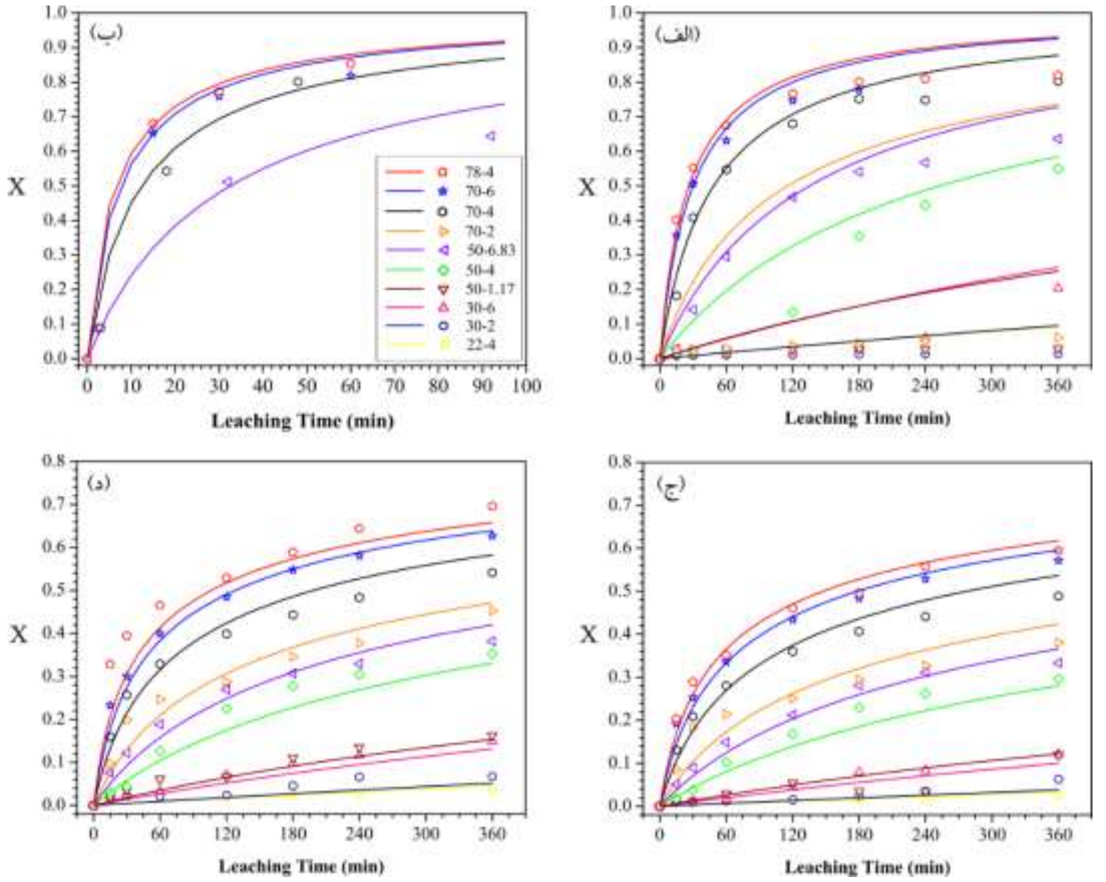
برای بررسی اثر همزمان غلظت اسید و کسر انجام واکنش می‌توان رابطهٔ سرعت را به‌شکل زیر در نظر گرفت:

$$r = \frac{dX}{dt} = k \cdot C^m \cdot (1 - X)^n \qquad (۸)$$

که در آن سرعت انجام واکنش انحلال متناسب با غلظت لحظه‌ای اسید و مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده در محفظه واکنش است. در این حالت نیز مقادیر مربوط به متغیرهای آزاد A، E، m و n پس از برازش تعیین شده و در جدول ۷ آمده است. نتایج حاصل از برازش این مدل بر داده‌های تجربی انحلال در این حالت نیز در ٤حالت فعال‌سازی مکانیکی در شکل ٦ آمده است. بررسی این شکل نشان می‌دهد که در این حالت برازش بهتری نسبت به حالات قبل به‌دست آمده است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که برای پیش‌بینی بهتر رفتار انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی شده در اسیدنیتریک، در نظرگرفتن اثر همزمان مقدار واکنش‌دهنده‌ها (غلظت اسید و مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده) در رابطهٔ سرعت لازم است.

جدول ۷ متغیرهای آزاد (ثوابت) محاسبه شده پس از برازش رابطه (۸) بر داده‌های تجربی ٤ حالت فعال‌سازی

ثوابت	A	E (kJ/mol)	m	n
٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	٢٤/٥	٧٥/٧	١/١	١/٩
٢٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	٢٣/٣	٦٨/٩	١	٢
٢ساعت فعال‌سازی با آلومینا	٢٤/٥	٧٨/٧	١	٣/٩
١٢ساعت فعال‌سازی با آلومینا	٢٤/٤	٧٧/٦	١	٣/٨



شکل ٦ برازش مدل توسعه یافته متأثر از دما، غلظت اسید و کسر انجام واکنش (رابطه ٨)، بر داده‌های حاصل از انحلال نمونه‌های فعال‌شده در شرایط مختلف: (الف) ٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ب) ٢٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ج) ٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا، (د) ١٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا

(راهنمای نمودار: عدد اول بیانگر دمای انحلال و عدد دوم مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری مورد نیاز)

توسعهٔ مدل سینتیکی انرژی فعال‌سازی لحظه‌ای

باتوجه به این‌که ذرات مختلف مولیبدنیت در حین فعال‌سازی مکانیکی هرکدام به مقدار متفاوتی فعال شده‌اند و در محصول فعال‌شده توزیعی از ذرات با میزان فعالیت متفاوت وجود دارد، بنابراین، انرژی فعال‌سازی واکنش انحلال برای هرکدام از آن‌ها با یکدیگر متفاوت است. پس در محفظه واکنش مجموعه‌ای از ذرات با مقادیر انرژی فعال‌سازی انحلال متفاوت حضور دارند که هرکدام با سرعت متفاوتی در حال

حل‌شدن است.

بدین ترتیب، انرژی فعال‌سازی کلی واکنش انحلال (مجموعه ذرات) متغیر بوده است و در هر لحظه می‌تواند تابعی از مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده در نظر گرفته شود. در فرایند انحلال مولیبدنیت فعال‌شده ابتدا ذرات فعال‌تر با سرعت بیشتر واکنش می‌دهند تا حذف شوند و ذرات با فعالیت کمتر به‌مرور و با سرعت کمتری به واکنش خود ادامه می‌دهند. بنابراین، انتظار می‌رود که مقدار انرژی فعال‌سازی انحلال تابعی از کسر انجام واکنش بوده باشد و با پیشروی واکنش و حذف ذرات فعال‌تر افزایش یابد. ساده‌ترین و مناسب‌ترین رابطهٔ بین این‌دو به‌لحاظ محاسباتی می‌تواند یک رابطهٔ خطی باشد، به‌طوری که کاهش مقدار مولیبدنیت در محفظهٔ واکنش، همراه با افزایش انرژی فعال‌سازی باشد. بدین منظور می‌توان رابطه‌ای به شکل زیر نوشت:

$$E = E^0\left(1 - \alpha(1 - X)\right) \qquad (۹)$$

که در آن α ثابت، X کسر انجام واکنش (عددی بین صفر و یک)، E^0 انرژی فعال‌سازی انحلال آخرین ذرات مولیبدنیت (مراحل نهایی انحلال) و E انرژی فعال‌سازی در هر لحظه از واکنش است که همواره کمتر یا مساوی با انرژی فعال‌سازی مراحل نهایی است:

$$\begin{cases} X < 1 & \rightarrow \quad E < E^0 \\ X = 1 & \rightarrow \quad E = E^0 \end{cases}$$

از طرف دیگر، براساس نتایج قبل مشخص شد که نرخ پیش‌روی واکنش علاوه بر دما، متناسب با مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده و غلظت اسید موجود در محلول در هر لحظه است:

$$r = \frac{dX}{dt} = k \cdot C^m \cdot (1 - X)^n \qquad (۱۰)$$

که در آن k ثابت سرعت، C غلظت لحظه‌ای اسید و n و m درجه واکنش نسبت به مقدار مولیبدنیت و غلظت اسید می‌باشند. غلظت لحظه‌ای اسید نیز طبق رابطهٔ (۵) قابل محاسبه است. مقدار k نیز طبق رابطهٔ آرنیوس (رابطهٔ ٦) در این رابطه جاگذاری شد.

با جاگذاری E از رابطهٔ (۹) می‌توان نوشت:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-\left(\left(\frac{E^0}{R}\right) - \left(\frac{E^0\alpha}{R}\right)\cdot(1-X)\right)}{T}\right) \qquad (۱۱)$$

$$\frac{E^0\alpha}{R} = b_1 \qquad (۱۲)$$

$$\frac{E^0}{R} = b_2 \qquad (۱۳)$$

$$A = e^{b_3} \qquad (۱٤)$$

با جاگذاری روابط فوق در رابطهٔ سرعت (رابطهٔ ۱۰)، معادله نهایی به‌شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{dX}{dt} = \exp\left(\frac{b_1(1 - X) - b_2}{T} + b_3\right)(1 - X)^n(C_0 - XC_s)^m \qquad (۱۵)$$

درنهایت رابطهٔ خطی بین انرژی فعال‌سازی و کسر انجام واکنش به‌صورت زیر خواهد بود:

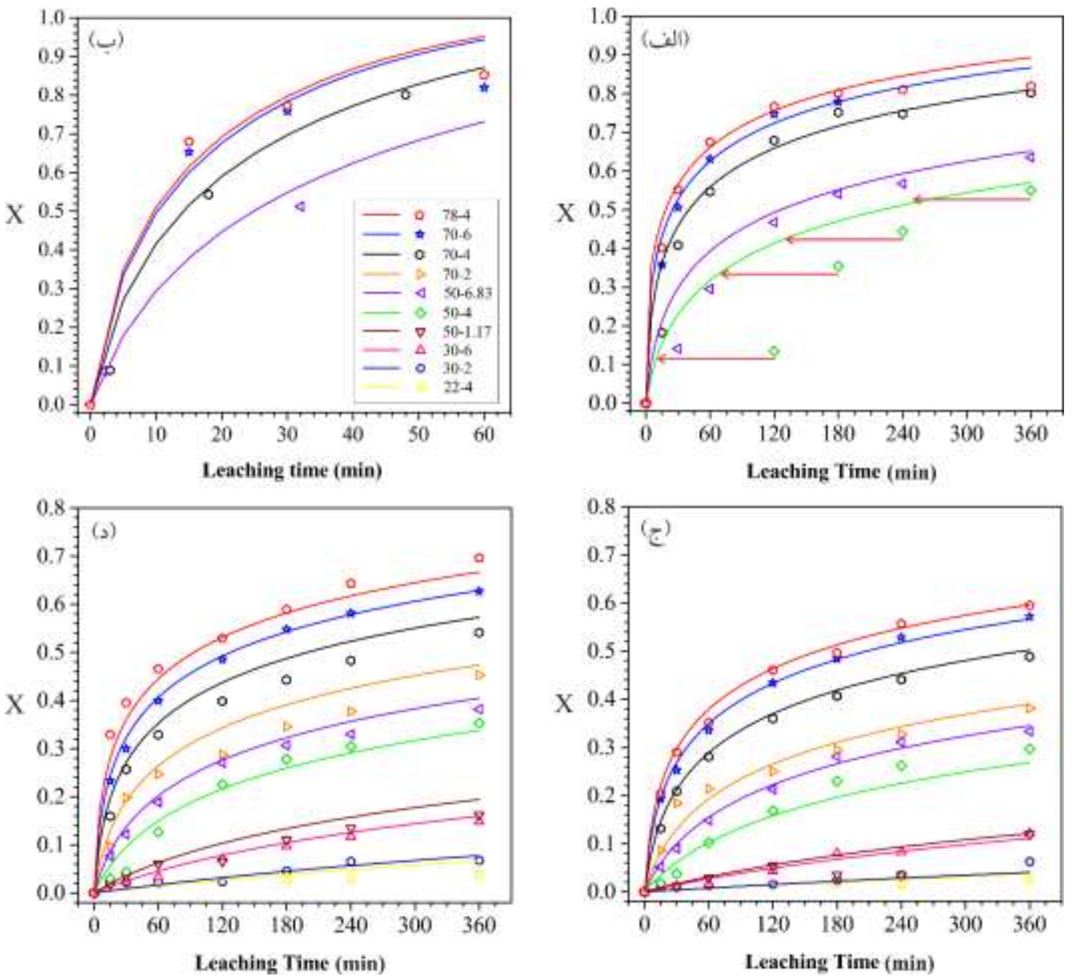
$$E = -R(b_1(1 - X) - b_2) \qquad (۱٦)$$

طبق رابطهٔ (۱۵) می‌توان دریافت که این رابطه برای تمام حالات دما و غلظت اسید استفاده می‌شود. در اینجا می‌توان این رابطه را بر همهٔ آزمون‌های انحلال برازش کرد و بدین طریق مدلی جامع به‌دست می‌آید که نرخ واکنش را در همهٔ شرایط دمایی و غلظتی (در محدوده طراحی‌شده) پیش‌بینی خواهد کرد.

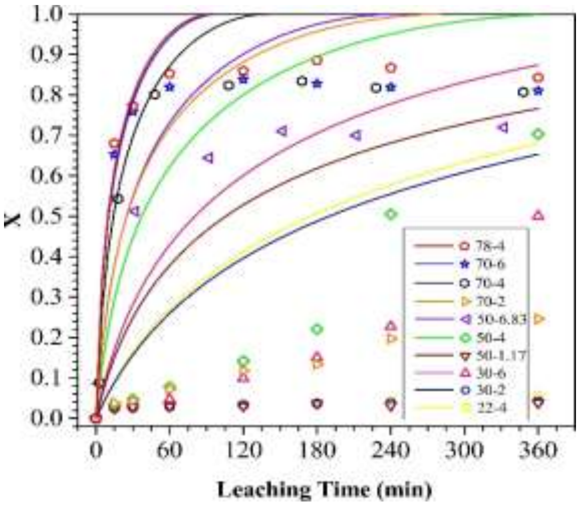
نتایج حاصل از برازش مدل فوق (رابطهٔ ۱۵) بر داده‌های تجربی انحلال در ٤ حالت فعال‌سازی مکانیکی در شکل ۷ آمده است. به‌دلیل وجود اثرات کلوخه‌ای‌شدن و اشباع‌شدن محلول، برازش در ۲حالت فعال‌سازی بدون آلومینا به‌سختی انجام شد (شکل ۷ - الف و ب)، به‌طوری‌که در حالت ۲٤ساعت فعال‌سازی مانند حالات قبل همچنان غیرممکن بود. به‌دلیل وجود اثر کلوخه‌ای‌شدن، در حالت ٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، برازش فقط بر داده‌های مربوط به دماها و غلظت‌های زیاد انجام شد که برازش مقبولی به‌دست آمد. با استفاده از مدل برازش‌شده می‌توان میزان انحلال در عدم حضور اثرات کلوخه‌ای‌شدن و اشباع محلول را پیش‌بینی کرد. به‌طوری‌که مثلا با حذف داده‌های قبل از ۲ساعت مربوط به حالت انحلال ٤-۵۰ (نقاط سبزرنگ) و

انتقال سایر داده‌ها به مقدار تقریبی ۲ساعت به‌سمت چپ، این نقاط روی منحنی پیش‌بینی‌شدهٔ مدل (منحنی سبزرنگ) قرار خواهند گرفت (شکل ۷ – الف). به بیان دیگر، کلوخه‌ای‌شدن حدود ۲ساعت انحلال را به تعویق انداخته است.

برای انجام برازش در حالت ۲۴ساعت بدون آلومینا نیز اصلاحات مربوط به حذف اثر کلوخه‌ای‌شدن و رسوب‌دهی انجام شد. به‌همین دلیل فقط از آزمون‌های ۸۳/ ۶–۵۰، ۴–۷۰، ۶–۷۰ و ۴–۷۸ (برای حذف اثر کلوخه‌ای‌شدن) و زمان‌های ابتدایی استفاده شد و ۲منحنی ۶/۸۳–۵۰ و ۴–۷۰ به‌ترتیب به مقدار ۲۸ و ۱۲دقیقه به‌سمت چپ منتقل شدند تا اثر کلوخه‌ای‌شدن از ۲منحنی حذف شود (شکل ۷ – ب). لازم به ذکر است به‌دلیل انجام اصلاحات فوق، انتظار می‌رود مقدار خطای برازش در این حالت بیشتر از سایر حالات باشد. زیرا برازش فقط با استفاده از داده‌های مربوط به دماهای بالا و زمان‌های اولیه انحلال انجام شد. برازش تمام آزمون‌های این حالت در شکل ۸ آمده است. با فرض صحیح‌بودن برازش، در این حالت نیز می‌توان درصد انحلال پیش‌بینی‌شده برای سایر حالات (دماهای پایین) در عدم حضور اثرات کلوخه‌ای‌شدن و اشباع محلول را مشاهده کرد.



شکل ۷ برازش مدل توسعه یافته انرژی فعال‌سازی لحظه‌ای (رابطهٔ ۱۵)، بر داده‌های حاصل از انحلال نمونه‌های فعال‌شده در شرایط مختلف: (الف) ۴ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ب) ۲۴ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ج) ۲ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا، (د) ۱۲ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا (راهنمای نمودار: عدد اول بیانگر دمای انحلال و عدد دوم مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری مورد نیاز)



شکل ۸ برازش مدل توسعه‌یافته انرژی فعال‌سازی لحظه‌ای (رابطۀ ۱۵)، بر تمام داده‌های حاصل از انحلال نمونه ۲٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا (راهنمای نمودار: عدد اول بیانگر دمای انحلال و عدد دوم مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری مورد نیاز)

شکل (۷ – ج و د) نشان می‌دهد که برای نمونه‌های فعال‌شده در حضور آلومینا به‌دلیل نبود اثرات کلوخه‌ای‌شدن و اشباع محلول، برازش مدل در تمام آزمون‌ها از کیفیت بسیار خوبی برخوردار است. مقادیر R^2 مربوط به هر حالت برازش در جدول ۸ آمده است. نتایج این جدول نیز بیانگر برازش بهتر در آزمون‌های فعال‌سازی در حضور آلومیناست. ثوابت مدل برازش‌یافته در هر حالت همراه با مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده پس از برازش در جدول ۹ آمده است. لازم به ذکر است که مقدار انرژی فعال‌سازی مولیبدنیت بدون فعال‌سازی مکانیکی از روش معمول هستۀ کوچک‌شونده محاسبه شده که نتایج در پژوهش پیشین نویسندگان آمده است [21]. مقایسه مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده نمونه‌های آسیاکاری‌شده با انرژی فعال‌سازی مولیبدنیت قبل از آسیاکاری نشان می‌دهد که در مورد حالت فعال‌سازی بدون آلومینا، مقدار کاهش انرژی فعال‌سازی بین ۲۰ تا ۳۳ درصد و ٥٦ تا ٦۱ درصد به‌ترتیب برای نمونه‌های ٤ و ۲٤ ساعت فعال‌سازی‌شده و در حضور آلومینا بین ۳ تا ۱۹درصد و ٥ تا ۲۲ درصد به‌ترتیب برای نمونه‌های ۲ و ۱۲ساعت فعال‌سازی‌شده است که بیانگر میزان فعال‌شدن کمتر مولیبدنیت در حضور آلومینا و اثر کمتر زمان فعال‌سازی در حضور آلومیناست.

جدول ۸ مقدار R^2 حاصل از برازش مدل توسعه‌یافته انرژی فعال‌سازی لحظه‌ای بر آزمون‌های انحلال در حالات مختلف فعال‌سازی مکانیکی

	مقدار R2			
آزمون انحلال	٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	٢٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا	١٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا
٢٢–٤	–	–	۰/۸٦٥۰	۰/۷۲۳۳
۳۰–۲	–	–	۰/۹۲۲٤	۰/۸۹٥٥
۳۰–٦	–	–	۰/۹۷۹٤	۰/۹۹۰۳
٥۰– ۱/۱۷	–	–	۰/۷۱٤۱	۰/۹۷۷٦
٥۰–٤	۰/۷۷٦۷	–	۰/۹۸۹٦	۰/۹۸۰۳
٥۰– ٦/۸۳	۰/۹۸۷۱	۰/۹۷۳۱	۰/۹۹۳٥	۰/۹۹۸٤
۷۰–۲	–	–	۰/۹۷۳۲	۰/۹۸٥٤
۷۰–٤	۰/۹٥٦٥	۰/۹٥۱۸	۰/۹۹۹٥	۰/۹۹۷۰
۷۰–٦	۰/۹۸۸۱	۰/۹۸۷۰	۰/۹۹۸۲	۰/۹۹۸٤
۷۸–٤	۰/۹۸٥۷	۰/۹۷٦٥	۰/۹۹٦٦	۰/۹۹۳٦

جدول ۹ ثوابت مدل برازش‌شده بر آزمون‌های انحلال همراه با محدوده انرژی فعال‌سازی در هر حالت

ثوابت	بدون فعال‌سازی	٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	۲٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	۲ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا	۱۲ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا
b_1	–	۱۷۰۰	۷۰۰	۲۱۰۰	۲۲۰۰
b_2	–	۱۰۳۰۰	٥٦۹۰	۱۲٥۳۰	۱۲۱۹۰
b_3	–	۲٤/۱	۱۳/۱	۲۸/۳	۲۷/۲
n	–	۰/۷	۰/٥	۱	۰/۷
m	–	۱	۰/۷	۱/۲	۱
انرژی فعال‌سازی (kJ/mole)	۱۰۷	۸٥ – ۷۱	٤۷ – ٤۱	۱۰٤ – ۸٦	۱۰۱ – ۸۳

نتیجه‌گیری

در این تحقیق سعی شد با اعمال تغییراتی در مدل معمول هستهٔ کوچک‌شونده، مدلی سینتیکی توسعه یابد تا بتواند میزان انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده به روش مکانیکی در شرایط مختلف حضور و عدم حضور افزودنی را پیش‌بینی کند. بدین منظور ابتدا رابطه‌ای به‌دست آمد که با استفاده از آن می‌توان اثر غلظت لحظه‌ای اسید را در نرخ انحلال وارد کرد. پس از آن، با ارتباط‌دادن نرخ انحلال به کسر انجام واکنش، ارتباط بین مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده یا سطح درگیر در واکنش با نرخ انحلال برقرار شد. پس از آن، با درنظرگرفتن این‌دو اثر (غلظت لحظه‌ای اسید و مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده) مدلی با برازش نسبتاً خوب به‌دست آمد. درنهایت با ایجاد رابطه‌ای بین انرژی فعال‌سازی و کسر انجام واکنش، پیچیدگی‌های ناشی از اثر فعال‌سازی مکانیکی بر میزان فعال‌شدن ذرات مختلف نیز در مدل وارد شد و مدلی جامع به‌دست آمد که نتایج برازش نشان داد این مدل به‌خوبی می‌تواند میزان انحلال مولیبدنیت فعال‌شده را پیش‌بینی کند. بر طبق این مدل محدودهٔ تغییرات انرژی فعال‌سازی واکنش انحلال برای مولیبدنیت فعال‌شده به‌مدت ٤ و ۲٤ساعت در عدم حضور افزودنی به‌ترتیب بین ۷۱ تا ۸٥ و ٤۱ تا ٤۷ کیلوژول بر مول و برای مولیبدنیت فعال‌شده به‌مدت ۲ و ۱۲ساعت در حضور آلومینا به‌ترتیب بین ۸٦ تا ۱۰٤ و ۸۳ تا ۱۰۱ کیلوژول بر مول به‌دست آمد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان برخود لازم می‌دانند از دانشگاه فردوسی مشهد و مجتمع مس سرچشمه به‌دلیل حمایت مالی برای انجام این پژوهش قدردانی کنند.

مراجع

1. Sebenik, R. F., Burkin, A. R., Dorfler, R. R., Laferty, J. M., Leichtfried, G., Meyer-Grünow, H., Mitchell, P. C., Vukasovich, M. S., Church, D. A., Van Riper, G. G., "Molybdenum and molybdenum compounds", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (2000).
2. Bafghi, M. S., Emami, A., Zakeri, A., Khaki, J. V., "Effect of mechanical activation on the kinetics of leaching of chalcopyrite in the ferric sulfate media", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, Vol. 7, pp. 30-35, (2010).
3. Ashraf, M., "Hydrometallurgical recovery of molybdenum from Egyptian Qattar molybdenite concentrate", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Vol. 47, pp. 105-112, (2011).

4. Jiang, K., Wang, Y., Zou, X., Zhang, L., Liu, S., "Extraction of molybdenum from molybdenite concentrates with hydrometallurgical processing", *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 64, pp. 1285-1289, (2012).
5. Khoshnevisan, A., Yoozbashizadeh, H., Mozammel, M., Sadrnezhaad, S. K., "Kinetics of pressure oxidative leaching of molybdenite concentrate by nitric acid", *Hydrometallurgy*, Vol. 111, pp. 52-57, (2012).
6. Antonijević, M., Pacović, N., "Investigation of molybdenite oxidation by sodium dichromate", *Minerals Engineering*, Vol. 5, pp. 223-233, (1992).
7. Cao, Z. -f., Zhong, H., Qiu, Z. -h., Liu, G. -y., Zhang, W. -x., "A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate", *Hydrometallurgy*, Vol. 99, pp. 2-6, (2009).
8. Abdollahi, H., Shafaei, S., Noaparast, M., Manafi, Z., Aslan, N., "Bio-dissolution of Cu, Mo and Re from molybdenite concentrate using mix mesophilic microorganism in shake flask", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, pp. 219-230, (2013).
9. Olson, G. J., Clark, T. R., "Bioleaching of molybdenite", *Hydrometallurgy*, Vol. 93, pp. 10-15, (2008).
10. Zamani, M. A., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M., Vaghar, R., Oliazadeh, M., "Bioleaching of Sarcheshmeh molybdenite concentrate for extraction of rhenium", *Hydrometallurgy*, Vol. 80, pp. 23-31, (2005).
11. Hu, H., Chen, Q., Yin, Z., Zhang, P., Guo, G., Gottstein, G., "Structural change of mechanically activated molybdenite and the effect of mechanical activation on molybdenite", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 35, pp. 1203-1207, (2004).
12. Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Abbasi, M. H., Saidi, A., "Mechanochemical effects on the molybdenite roasting kinetics", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 121, pp. 65-71, (2006).
13. Kumar, S., Alex, T., Kumar, R., "Mechanical Activation of Solids in Extractive Metallurgy", Research group at NML,(2008).
14. Zhao, Z.W., Li, H. G., Sun, P. M., Li, Y. J., Huo, G. S., "Influence of crystal structure on mechanical activation effect", *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 13, pp. 188-194, (2003).

۱۵. رضا ابراهیمی، محمدحسن عباسی، علی سعیدی، محمد جمالی، جلیل سلیمانی، «*اثر فعال‌سازی مکانیکی بر سرعت انحلال مولیبدنیت*»، هشتمین کنگره سالانه انجمن مهندسین متالورژی ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۸۳).

16. Hoseinpur, A., Mohammadi Bezanaj, M., Vahdati Khaki, J., "The effect of Al_2O_3 and CaO presence on the kinetics of mechanochemical reduction of MoS_2 by Zn", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 587, pp. 646-651, (2014).
17. Levenspiel, O., Levenspiel, C., "Chemical reaction engineering", Wiley New York etc., (1972).
18. Brittan, M., "Variable activation energy model for leaching kinetics", *International journal of mineral processing*, Vol. 2, pp. 321-331, (1975).
19. Shalchian, H., Vahdati Khaki, J., Babakhani, A., Taglieri, G., De Michelis, I., Daniele, V., Veglio, F., "On the mechanism of molybdenite exfoliation during mechanical milling", *Ceramics International*, Vol. 43, pp.

12957-12967, (2017).

20. Prosser, A., "Influence of mineralogical factors on the rates of chemical reaction of minerals", 9th Commonwealth Mineral Metallurgy Congress, (1969).
21. Shalchian, H., Vahdati Khaki, J., Babakhani, A., De Michelis, I., Veglio, F., Torabi Parizi, M., "An enhanced dissolution rate of molybdenite and variable activation energy", Hydrometallurgy, Vol. 175, pp. 52-63, (2018).
22. Montgomery, D. C., Runger, G. C., "Applied statistics and probability for engineers", John Wiley & Sons, (2010).
23. Vizsolyi, A., Peters, E., "Nitric acid leaching of molybdenite concentrates", *Hydrometallurgy*, Vol. 6, pp. 103-119, (1980).
24. Wang, D., Wang, Z., Wang, C., Zhou, P., Wu, Z., Liu, Z., "Distorted MoS_2 nanostructures: An efficient catalyst for the electrochemical hydrogen evolution reaction", *Electrochemistry Communications*, Vol. 34, pp. 219-222, (2013).
25. Ambrosi, A., Chia, X., Sofer, Z., Pumera, M., "Enhancement of electrochemical and catalytic properties of MoS2 through ball-milling", *Electrochemistry Communications*, Vol. 54, pp. 36-40, (2015).
26. Beolchini, F., Papini, M.P., Toro, L., Trifoni, M., Vegliò, F., "Acid leaching of manganiferous ores by sucrose: kinetic modelling and related statistical analysis", *Minerals Engineering*, Vol. 14, pp. 175-184, (2001).
27. Veglio, F., Trifoni, M., Pagnanelli, F., Toro, L., "Shrinking core model with variable activation energy: a kinetic model of manganiferous ore leaching with sulphuric acid and lactose", *Hydrometallurgy*, Vol. 60, pp. 167-179, (2001).

تأثیر عملیات حرارتی انحلال بر رفتار رسوبات γ' و میکروسختی در نواحی مغزدندریت و بین دندریت سوپرآلیاژ ریختگی GTD-111*

سارا جعفرپور(۱) علیرضا مشرقی(۲) مسعود مصلایی پور(۳) مهدی کلانتر(٤)

چکیده

در این تحقیق روند انحلال رسوبات γ' در سوپرآلیاژ ریختگی GTD-111 بررسی شد. بدین منظور، عملیات انحلال در محدودهٔ دمای ۱۱۰۰°C تا ۱۲۳۰°C در ٤زمان مختلف، با هدف تعیین اثر دما و زمان انحلال بر رفتار انحلال رسوب های γ' در نواحی بین دندریت و مغزدندریت بر روی نمونه‌های تهیه‌شده از شمش یادشده انجام شد. ریزساختار نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی SEM و FESEM مطالعه شد. بررسی‌های کمی تصاویر میکروسکوپی نشان داد انحلال کامل رسوب‌های γ' اولیه در شرایط ۱۲۳۰°C/٤۰min در نواحی بین دندریت و در شرایط ۱۱۸۰°C/۱۲۰min در مغزدندریت رخ داده است. بررسی میکروسختی نمونه‌ها نیز در ناحیهٔ مغزدندریت و بین دندریت نشان داد که میکروسختی در این نواحی متناسب با افزایش دما تغییر نمی‌کند، بیشترین و کمترین مقدار سختی به‌ترتیب در دمای ۱۲۰۰°C و ۱۱۲۰°C در هردو ناحیه به‌دست آمده است.

واژه های کلیدی سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111، دمای انحلال، رسوبات γ'، میکروسختی.

Influence of the solution heat treatment on the behavior of γ' precipitates and microhardness of dendrite core and inter-dendritic regions of cast superalloy GTD-111.

S. Jaffarpoor A.R. Mashreghi M. Mosallaee poor M. Kalantar

Abstract

In this research, the process of dissolution of γ' precipitates in GTD-111 casting superalloy was investigated. For this purpose, the dissolution operation was carried out at a temperature of 1100°C to 1230°C in 4 different times on samples prepared from the ingot with the aim of determining the effect of temperature and time on the behavior of the dissolution of the γ' precipitates in the dendrite core and inter-dendritic regions. The microstructure of the samples was studied using the SEM and FESEM electron microscopes. Quantitative studies of microscopic images showed that complete dissolution of the initial γ' precipitates occurred at 1230°C/40min for dendrite core regions and 1180°C/120min in the inter-dendritic regions. Investigating the micro-hardness of samples in the dendrite core and inter-dendritic regions of the specimens showed that the microhardness in these regions does not change with increasing temperature. Also the highest and lowest hardness was obtained at 1200 ℃ and 1120 ℃ in both regions respectively.

Key Words Superalloy Ni-base GTD-111, Solution Temperature, γ' Precipitate, Microhardness.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۷/٤/۱۰ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/٦/۱۳ می‌باشد.

(۱) کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

(٤) دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

Email: amashreghi@yazd.ac.ir

DOI:10.22067/ma.v32i1.73854

مقدمه

کار در دمای بالا، در بسیاری از بخش‌های مهم صنعت از قبیل تولید و فراوری مواد، مهندسی شیمی، تولید برق، حمل‌ونقل و هوافضا اهمیتی ویژه دارد؛ بنابراین قابلیت انجام کار در دمای بالا یک عامل حیاتی در رقابت‌پذیری صنعتی است [1]. هنگامی‌که مقاومت درخورتوجهی در شرایط بارگذاری استاتیکی و دینامیکی در دمای بالا نیاز است، سوپرآلیاژهای پایه نیکل به‌عنوان مواد انتخابی برای این منظور از اهمیت زیادی برخوردار می‌شوند [4-2].

افزایش دمای کاری توربین‌های گازی به‌دلیل بهبود راندمان آن‌ها، استفاده از آلیاژهای مقاوم به حرارت را اجتناب‌ناپذیر کرده است. ازجمله قطعاتی که در دمای بالا سرویس‌دهی می‌کنند، پره‌های توربین‌ها هستند که از جنس سوپرآلیاژهای پایه نیکل، نیکل آهن یا کبالت هستند. ازجمله معروف‌ترین آلیاژهای پایه نیکل که برای ساخت پره‌های تک‌کریستال نیز استفاده می‌شود، سوپرآلیاژ GTD-111 است. این آلیاژ به‌وسیله رسوب فاز γ' با ترکیب Ni3(Al,Ti) که یک فاز هم‌سیما در زمینهٔ فاز گاما (γ) غنی از Ni است، رسوب سخت می‌شود. ریزساختار این آلیاژها شامل مجموعه‌ای از فازهای زمینه (γ)، فاز استحکام‌بخش گاماپرایم (γ')، کاربیدها و فاز یوتکتیک γ/γ' است که وجود هر یک از این فازها برای رسیدن به خواص مطلوب ضروری است [۸-5]. استحکام سوپرآلیاژها به‌اندازه، شکل و کسر حجمی رسوب‌های γ' بستگی دارد. علاوه بر این موضوع انرژی کرنشی الاستیک بین رسوب و زمینه و همچنین نرخ جوانه‌زنی که تابع عواملی مانند دمای انحلال و سرعت سردشدن است، بر شکل و تعداد رسوب‌ها تأثیر می‌گذارد؛ بنابراین اطلاع از دمای انحلال و رسوب‌گذاری رسوب‌های γ' برای طراحی سیکل‌های عملیات حرارتی مناسب در شرایط مختلف ضروری است [9]. دراین‌بین، ذرات فاز رسوبی برحسب اندازه، درصد حجمی و دمای تغییر شکل، ممکن است در اثر حرکت نابجایی‌ها برش بخورند یا به‌عنوان محل‌های جوانه‌زنی برای حلقه‌های اوروان (Orowan) عمل کنند و به همین علت ایجاد و توزیع یکنواختی از این فاز در آلیاژ از اهمیت زیادی برخوردار است که این امر از طریق انحلال و رسوب مجدد این فاز با عملیات حرارتی حاصل می‌شود [10]. با وقوع ریزجدایش‌ها پس‌از انجماد، محدوده‌ای از ترکیبات مختلف که از طریق دیاگرام فازی مربوط به سوپرآلیاژ پیش‌بینی‌پذیر است، در مناطق مختلف ریزساختار تشکیل می‌شود. این ریزجدایش‌ها اثر منفی بر اندازه و توزیع رسوبات دارد، بنابراین برای رفع آن‌ها می‌باید از عملیات حرارتی موسوم به عملیات حرارتی همگن‌سازی یا انحلال کامل استفاده کرد [9]. عملیات حرارتی انحلال کامل معمولاً در پژوهش‌های مختلف برای بهبود ریزساختارهای مختلف ازجمله ریزساختار پره مستعمل نیز صورت می‌گیرد؛ بنابراین اطلاع از رفتار انحلالی رسوب‌های فاز γ' می‌تواند برای بهبود این نوع از عملیات‌های حرارتی که نیاز به انحلال کامل دارند نیز بسیار مؤثر باشد.

در تحقیقات انجام‌شده در زمینهٔ بررسی تأثیر دما و زمان در سیکل‌های مختلف عملیات حرارتی بر ریز ساختار سوپرآلیاژها می‌توان به تحقیقات بالیکی (Baliki) و همکاران او [11] بر ریزساختار سوپرآلیاژ IN738LC اشاره کرد. نتایج این تحقیق نشان داد که دستیابی به ساختار همگن و رفع ریزجدایش ها می‌تواند تحت عملیات حرارتی ۱۲۳۵°C/٤h حاصل شود. همچنین مناجاتی و همکارانش [12] در تحقیقات خود بر سوپرآلیاژ U720، دمای انحلال کامل رسوب‌های γ' را ۱۱۵۰°C را به‌دست آورده‌اند. مقالاتی که به‌صورت مستقیم عملیات حرارتی سوپرآلیاژ GTD-111 را بررسی کرده‌اند، اندک است. ونگ (Wang) و همکارانش [13] دماها و زمان های مختلف عملیات حرارتی را برای نمونهٔ GTD-111 که در ابتدا تحت عملیات حرارتی استاندارد قرارگرفته است، بررسی کردند. آن‌ها دما و زمان‌های ۱۲۲۵°C/٦h و ۱۲۵۰°C/٢h را برای انحلال کامل γ' با این شرایط اولیه گزارش کردند. ترکسلر (Trexler) و همکارانش [14] نیز نشان دادند که در سوپرآلیاژ GTD-111، عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰۰°C، منجر به انحلال کامل رسوب‌های γ' شده و ریزساختار همگن می‌شود. سجادی و همکارانش نیز به بررسی دما و زمان پیرسازی و

سرعت سردشدن بر ساختار نهایی این آلیاژ پرداخته‌اند [4]. باتوجه‌به ریختگی‌بودن آلیاژ GTD-111 و وجود ساختاری شدیداً دندریتی که موجب یکنواخت‌نشدن ترکیب شیمیایی مغزدندریت و بین دندریت می‌شود، هدف این مقاله نیز تعیین دما و زمان مطلوب انحلال کامل γ' اولیه در سوپرآلیاژ پلی‌کریستال ریختگی GTD-111 با تمرکز به رفتار انحلال رسوب‌های γ' اولیه در مغزدندریت و بین دندریت است که داده‌های مؤثری را برای همگن‌سازی این سوپرآلیاژ ارائه خواهد کرد.

مواد و روش تحقیق

نمونه‌های آزمایشگاهی به‌کار گرفته‌شده در این تحقیق از یک شمش ریخته‌گری‌شده از جنس سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111 تهیه شد. این شمش در خلأ با استفاده از کورهٔ ذوب القایی (VIM) ذوب و ریخته‌گری شده است. از شمش یادشده بعد از ریختگی، بدون انجام هرگونه عملیاتی، مستقیماً برای انجام عملیات حرارتی انحلالی استفاده شد و نمونه‌های مورد نیاز با ابعاد تقریباً یکسان (۵×۱۰×۱۵ میلی‌متر) با استفاده از دستگاه وایرکات جدا شد. ترکیب شیمیایی شمش ریختگی GTD-111 با استفاده از دستگاه کوانتومتر آزموده شد. ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ استفاده‌شده در این تحقیق در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ GTD-111 (درصد وزنی)

عنصر آلیاژی	درصد	عنصر آلیاژی	درصد
Cr	۱۳/۵	Al	۳/۲
Co	۹/۹	Ti	٤/۸
Mo	۱/۳	Ta	۲/۹
W	۱/۵	C	۰/۱
Ni	مابقی	B	۰/۰۱

برای تعیین دمای شروع و پایان انحلال رسوب γ' در نمونه ریختگی سوپرآلیاژ GTD-111، آزمون آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA) با استفاده از دستگاه Bahr آلمان مدل STA504 از دمای محیط تا دمای ۱۳۰۰°C با سرعت ۲۰°C/min انجام شد. باتوجه‌به نتایج به‌دست‌آمده از این آزمون، دماهای مختلفی برای انجام عملیات حرارتی انتخاب شدند. نمونه‌های ریختگی تهیه‌شده از سوپرآلیاژ GTD-111 طبق سیکل‌های عملیات حرارتی طراحی‌شده در جدول ۲ در کورهٔ مقاومتی الکتریکی با نام تجاری CARBOLITE مدل CWF1300 حرارت‌دهی شدند. کوره تا دمای مدنظر گرم شد و سپس نمونه در آن قرار گرفت و به‌مدت لازم حرارت‌دهی شد. نمونه‌های متالوگرافی پس از آماده‌سازی سطح به‌روش الکتروشیمیایی حکاکی شدند. در حکاکی الکتروشیمیایی نمونه‌ها در محلول حاوی ۱۷۰میلی‌لیتر H_3PO_4، ۱۰میلی‌لیتر H_2SO_4 و ۱٦گرم $CuCrO_3$ قرار گرفتند. برای انجام حکاکی الکتروشیمیایی از یک دستگاه مولد جریان مستقیم آزمایشگاهی با نام تجاری Megatak مدل MP-۳۰۰۵ با دقت تنظیم ولتاژ ۰/۱V± و آمپر ۰/۰۱ A± استفاده شد.

جدول ۲ سیکل‌های عملیات حرارتی اعمال‌شده بر سوپرآلیاژ GTD-111

محیط سردکننده	زمان انحلال (دقیقه)				دمای انحلال (°C)
AC	۲٤۰	۱۸۰	۱۲۰	٦۰	۱۱۰۰
AC	۲٤۰	۱۸۰	۱۲۰	٦۰	۱۱۲۰
AC	۲٤۰	۱۸۰	۱۲۰	٦۰	۱۱۵۰
AC	۲٤۰	۱۸۰	۱۲۰	٦۰	۱۱۸۰
AC	۲٤۰	۱۸۰	۱۲۰	٦۰	۱۲۰۰
AC	-	-	-	٤۰	۱۲۳۰

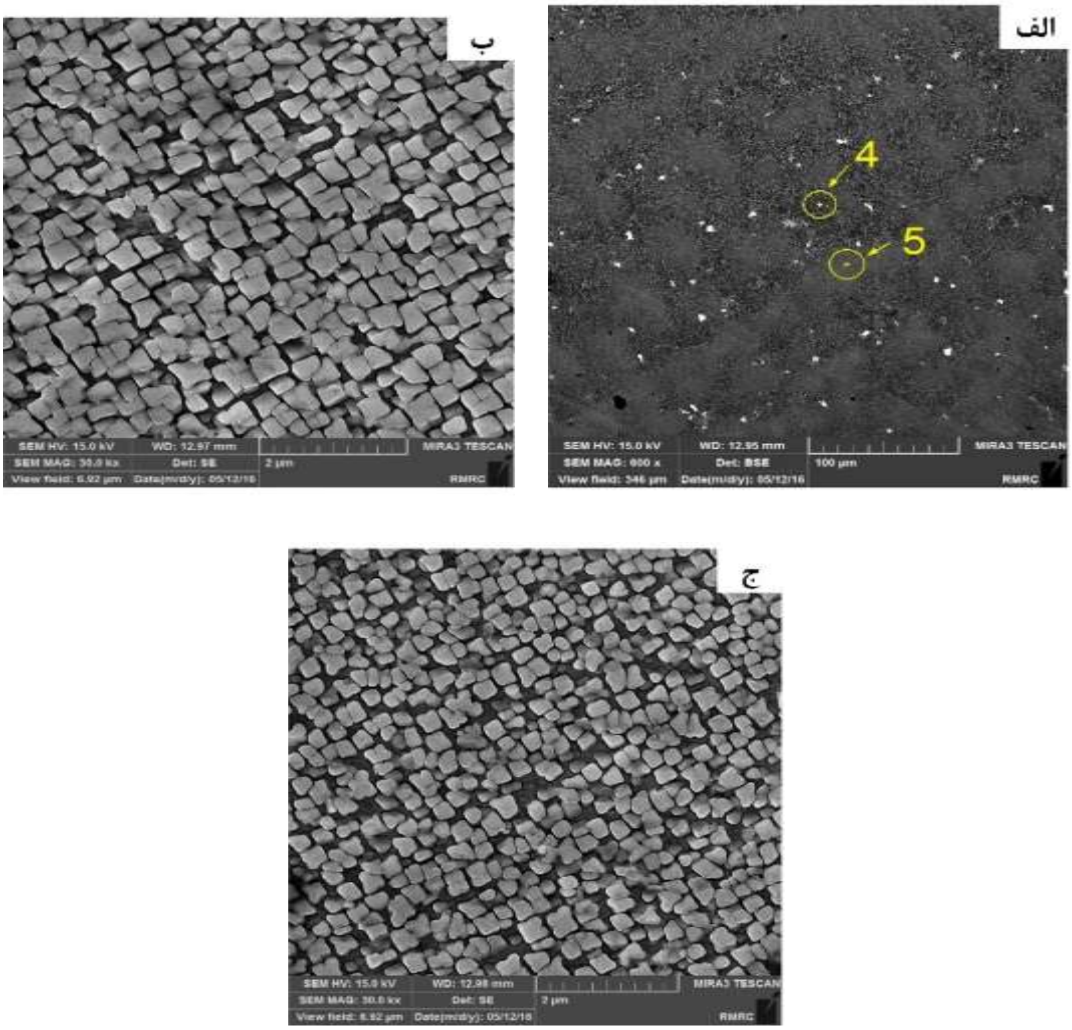
نمونه‌ها پس از حکاکی، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به‌نام تجاری VEGA TESCAN و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به‌نام MIRA3 TESCAN بررسی شدند. همچنین برای اندازه‌گیری کسر حجمی، دانسیته و اندازه رسوبات γ' از نرم‌افزار آنالیز تصویر کلمکس (Clemex) استفاده شد.

برای بررسی تغییرات سختی نمونه‌های عملیات حرارتی‌شده، آزمایش‌های سختی‌سنجی به روش ویکرز و در مقیاس میکرو با نیروی ۵۰گرم و مدت بارگذاری ۱۰ثانیه انجام شد.

نتایج و بحث

ریزساختار اولیه سوپرآلیاژ ریختگی GTD_111

ریزساختار اولیه سوپرآلیاژ ریختگی GTD-111 به‌شدت غیریکنواخت و متشکل از الگوهای جدایش دندریتی بود و جدایش‌های مغزه‌ای زیادی نیز در آن وجود داشت. اندازهٔ میانگین رسوب‌های γ' در نواحی بین دندریت درشت‌تر از رسوب‌های نواحی مغزدندریت بود. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی FESEM ریزساختار آلیاژ ریختگی استفاده‌شده را نشان می‌دهد. در شکل ۱- الف ناحیهٔ بین دندریت با شمارهٔ ٤ و ناحیهٔ مغزدندریت با شمارهٔ ۵ مشخص‌شده است. در این شکل همچنین رسوبات سفیدرنگی دیده می‌شود که کاربید است و باتوجه‌به مرفولوژی آن‌ها و این‌که نمونه ریختگی است، از نوع کاربید MC است. شکل ۱–ب رسوبات ناحیهٔ بین دندریت و شکل ۱–ج رسوبات ناحیهٔ مغزدندریت با بزرگ‌نمایی بیشتر را نشان می‌دهد. در نمونهٔ آلیاژ ریختگی اندازهٔ رسوب‌های γ' اولیه در نواحی بین دندریت ۵۲۱نانومتر و دانسیته آن ۵/۹رسوب در یک میکرومترمربع از سطح (رسوب/μm^2) و در نواحی مغزدندریت اندازهٔ ۳٦٤نانومتر و دانسیته (رسوب/μm^2) ٦/۳ محاسبه شدند.



شکل ۱ تصویر FESEM از ریزساختار اولیه سوپرآلیاژ ریختگی GTD-111، (الف) ساختار دندریتی، (ب) رسوبات γ' ناحیه بین دندریت مشخص‌شده با شماره ٤ و (ج) رسوبات γ' ناحیه مغزدندریت با شماره ۵ مشخص‌شده است

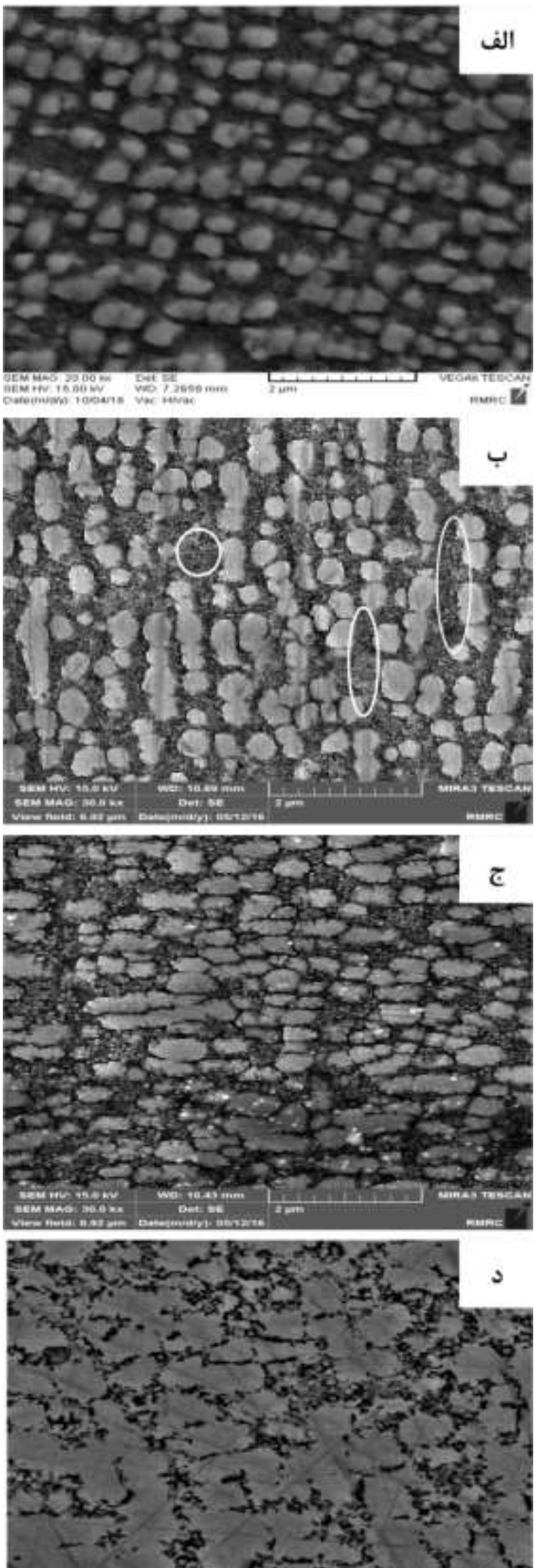
بررسی تأثیر دما و زمان انحلال بررفتار رسوب γ'

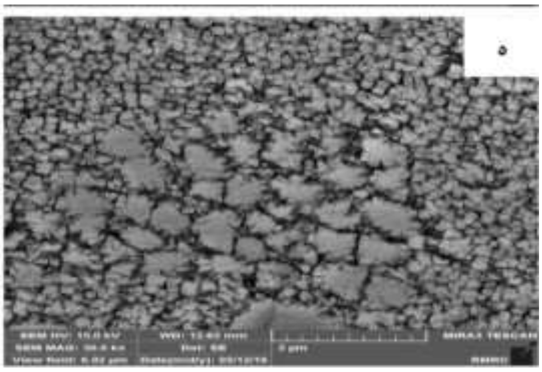
ریزساختار اولیه سوپرآلیاژ ریختگی، ساختاری دندریتی است، رسوبات γ' اولیه در حین انجماد ایجادشده و تحت‌تأثیر نحوهٔ سرمایش از مذاب است. γ' در ساختار ریختگی به‌دلیل انجماد غیرتعادلی، مورفولوژی و کسرحجمی مطلوب را ندارد [15]. ازاین‌رو تأثیر افزایش دمای انحلال بر رفتار رسوب‌های γ'، تغییرات اندازهٔ رسوب‌های γ'، تغییر مورفولوژی و دانسیته آن‌ها در نواحی مغزدندریت و بین دندریت بررسی شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های تحت عملیات حرارتی در دماهای مختلف و زمان ثابت ۲ساعت از نواحی بین دندریت و مغزدندریت به‌ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده‌اند. تمام نمونه‌ها پس از عملیات حرارتی در هوا سرد شدند. رسوب‌های γ' اولیه پس از عملیات حرارتی با اندازه، مورفولوژی و توزیع متفاوت نسبت به حالت اولیه در ساختار مشاهده شده است که به آن‌ها رسوب‌های γ' باقی‌مانده گفته می‌شود [16].

در ریزساختار شکل ۲-الف مورفولوژی رسوب‌های γ' ناحیهٔ بین دندریتی نمونه پس از عملیات حرارتی ۱۱۰۰℃/۲h/AC دیده می‌شود. رسوب‌های γ' باقی‌مانده در نواحی بین دندریت نسبت به نمونهٔ اولیه درشت شده‌اند. در این تصویر دیده می‌شود که رسوب‌هایγ' باقی‌مانده، در یک امتداد منظم شده‌اند، این رسوب‌ها مورفولوژی مکعبی بی‌نظم به خود می‌گیرند. متوسط اندازهٔ رسوب‌های γ' باقی‌مانده در ناحیه بین دندریت نسبت به نمونهٔ اولیهٔ ریختگی تا ۵۳۹nm افزایش، و دانسیتهٔ آن‌ها نیز به (µm2/رسوب) ۳ کاهش می‌یابد. باتوجه‌به افزایش اندازه رسوب‌های γ' و کاهش دانسیتهٔ آن‌ها، رفتار درشت‌شدن و انحلال رسوب‌ها در ناحیه بین دندریت اتفاق می‌افتد.

رسوب‌های γ' باقی‌مانده در ناحیهٔ مغزدندریت نیز شروع به درشت‌شدن می‌کنند و مورفولوژی آن‌ها مانند رسوب‌های بین دندریتی به مکعبی بی‌نظم تغییر می‌کند. از شکل ۳-الف و داده‌های اندازه‌گیری‌شده می‌توان دریافت که متوسط اندازهٔ رسوب‌های γ' باقی‌مانده در مغزدندریت تا ۳۸۹nm افزایش و دانسیتهٔ آن‌ها به (µm2/رسوب) ۳ در مقایسه با نمونهٔ اولیه کاهش یافته است. به‌طورکلی در عملیات حرارتی ۱۱۰۰℃/۲h/AC تغییر مورفولوژی رسوب‌های γ' در هردو ناحیهٔ مغزدندریت و بین دندریت به‌صورت مکعبی و درحال درشت و نامنظم‌شدن است و در برخی نواحی در یک راستا مرتب‌شده‌اند. همچنین کاهش دانسیتهٔ رسوب‌های γ' نیز در این شرایط مشاهده می‌شود. افزایش فاصله بین رسوب‌های γ' یا همان افزایش نواحی انحلال‌یافته γ' را می‌توان ناشی از بالاتربودن این دما از دمای شروع انحلال γ' دانست. همچنین به‌دلیل پایین‌بودن دما از دمای انحلال کامل رسوب‌های γ'، رسوب‌های باقی‌مانده به‌طور جزئی انحلال یافته‌اند [13].

همان‌طور که در شکل‌های ۲ و ۳ ملاحظه می‌شود، با افزایش پیوستهٔ دمای انحلال، نواحی انحلال‌یافتهٔ γ'های اولیه در بین دندریت و مغزدندریت افزایش یافته است. در شکل ۲-ب و ۳-ب با افزایش دمای انحلال تا ۱۱۲۰℃/۲h/AC به‌ترتیب در ناحیهٔ بین دندریت و مغزدندریت آگلومره‌شدن رسوب‌های γ' و درنتیجه تغییر مورفولوژی این رسوب‌ها از مکعبی به بیضی مشاهده می‌شود. فاصله بین رسوب‌های γ' بیشتر می‌شود و این ناشی از بالاتربودن دما از دمای شروع انحلال γ' است. درنتیجه حل‌شدن رسوب‌های کوچک‌تر، غلظت اتم‌های حل‌شونده نیز در زمینه افزایش می‌یابد. پس از عملیات ۱۱۲۰℃/۲h/AC اندازه متوسط قطر رسوب‌های γ' باقی‌مانده در ناحیه مغزدندریت ۳۹۵nm نسبت به نمونهٔ اولیهٔ ریختگی درشت‌تر شده و دانسیتهٔ این رسوب‌های γ' به (µm2/رسوب)۳ کاهش یافته است. در این شرایط نیز درشت‌شدن رسوب γ' دیده می‌شود، اما کاهش دانسیتهٔ رسوب‌های γ' باقی‌مانده حاکی از انحلال در مغزدندریت است. رسوب‌های γ' در ناحیه بین دندریت تا اندازهٔ ۵۸۹nm درشت‌تر شده و دانسیتهٔ آن‌ها نسبت به نمونهٔ اولیه تا (µm2/رسوب)۲/۷ کاهش یافته است. بدین ترتیب درشت‌شدن رسوب‌های γ' در ناحیه بین دندریت نیز مشاهده می‌شود.

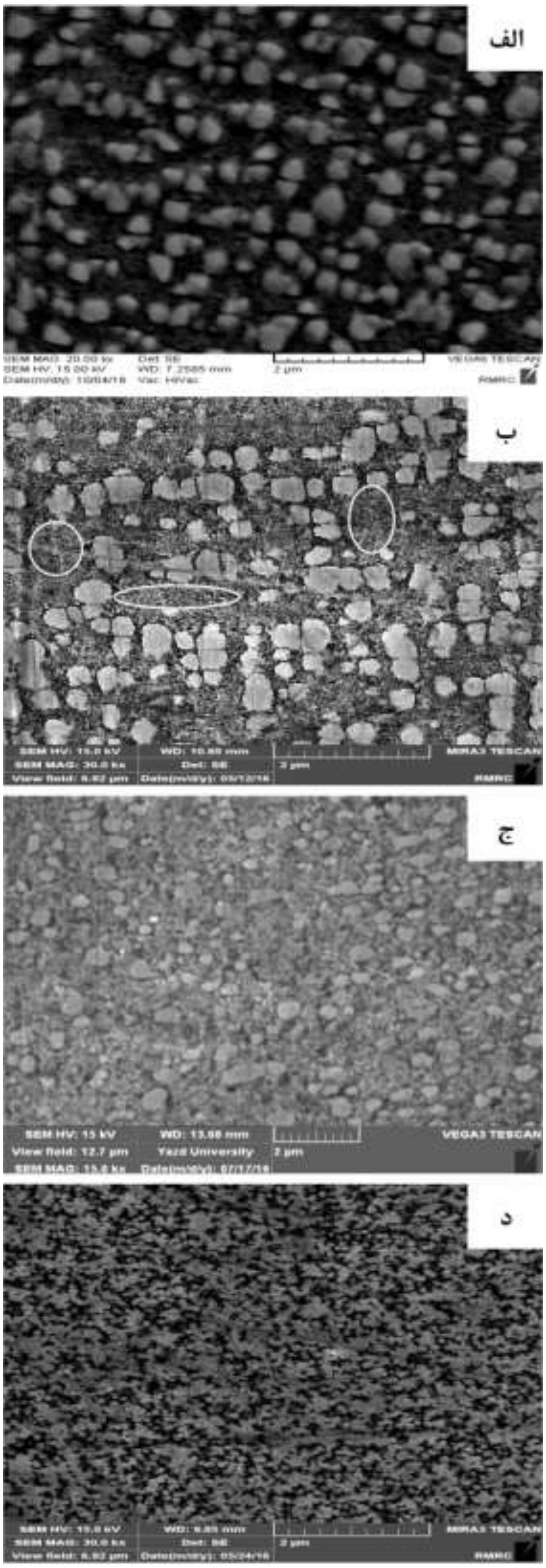


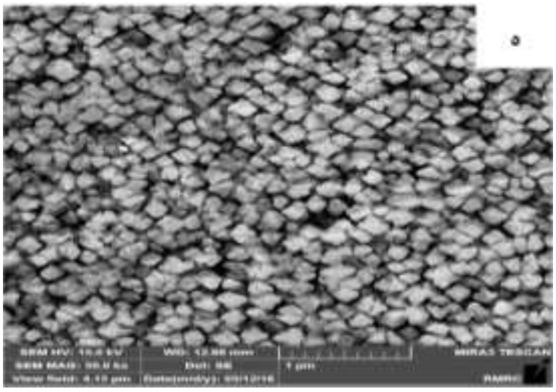


شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی رسوب‌های γ' در بین دندریت پس از عملیات حرارتی در زمان ۲ساعت در دماهای: (الف) ۱۱۰۰°C، (ب) ۱۱۲۰°C، (ج) ۱۱۵۰°C، (د) ۱۱۸۰°C و (ه) ۱۲۰۰°C

در شکل‌های ۲-ب و ۳-ب رسوب‌های بسیار ریز γ' نانومتری در اطراف رسوب‌های γ' باقی‌مانده مشاهده می‌شوند. در طی حرارت‌دهی و انحلال رسوب‌های γ'، عناصر آلیاژی حل‌شده وارد زمینه می‌شوند. هرچه دمای انحلال بیشتر باشد، عناصر آلیاژی حل‌شده در زمینه بیشتر و غلظت جاهای خالی اتم در زمینه بیشتر و امکان جوانه‌زنی رسوب‌های جدید بیشتر می‌شود. با سردشدن در هوا امکان جوانه‌زنی رسوب‌های γ' بیشتر از رشد آن‌ها می‌شود، بنابراین رسوب‌های γ' ریزکروی تشکیل می‌شوند [۱۷،18]. همان‌طور که محققان دیگر نیز به این نکته اشاره کرده‌اند، تعداد جاهای خالی می‌تواند در سینتیک نفوذ مؤثر باشد و آن را افزایش دهد؛ از طرفی برای تشکیل یک جوانهٔ رسوب مثل رسوب γ' لازم است عناصر آلیاژی مربوطه با نفوذ کنارهم قرار گیرند. همچنین جاهای خالی باعث افزایش انرژی می‌شود، بنابراین افزایش تعداد جاهای خالی بر تشکیل و رشد رسوبات مؤثر است [۱۷،18]. انحلال جزئی رسوب‌های γ' اولیه در دماهای کمتر از دمای انحلال کامل باعث ورود حجم زیادی از عناصر به زمینه و فوق‌اشباع‌شدن آن نمی‌شود، ازاین‌رو رسوب‌های γ' امکان رسوب در اندازهٔ بزرگ‌تر را در حین سردشدن ندارند و به‌صورت رسوب‌های γ' بسیار ریزنانومتری تشکیل می‌شوند. رسوب‌های γ' کروی ریزنانومتری، رسوب‌های تشکیل‌شده در حین سردشدن (Cooling Precipitation) نامیده می‌شوند [16]. دور این رسوبات در شکل‌های ۲-ب

و ۳- ب خط سفیدرنگ کشیده شده است.





شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی رسوب‌های γ' در مغزدندریت پس از عملیات حرارتی در زمان ۲ساعت در دماهای: (الف)۱۱۰۰°C، (ب) ۱۱۲۰°C، (ج) ۱۱۵۰°C، (د) ۱۱۸۰°C و (ه) ۱۲۰۰°C

در شکل‌های ۲-ج و ۳-ج ریزساختار پس از عملیات ۱۱۵۰°C/۲h/AC نشان داده شده است. بعد از افزایش دما تا دمای ۱۱۵۰°C، رسوب‌های γ' باقی‌مانده در ناحیه مغزدندریت با مورفولوژی کروی تا ٤٥٠nm نسبت به نمونهٔ ریختگی و نمونه‌های قرارگرفته در دماهای کمتر، درشت شده‌اند. هم‌چنین فاصلهٔ بین رسوب‌های γ' باقی‌مانده افزایش یافته است. دانسیتهٔ رسوب‌های γ' باقی‌مانده به ۲ (رسوب/µm^2) کاهش یافته است که بیانگر حاکم‌بودن رفتار انحلال رسوب‌های γ' در مغزدندریت است. مطابق شکل ۲-ج، در نواحی بین دندریت، رسوب‌های γ' دارای مورفولوژی گُل‌مانند (Flower-Like Morphology) هستند. در حین عملیات انحلال در دماهای کمتر از دمای انحلال کامل، برخی رسوب‌ها کامل و برخی به‌طور جزئی حل می‌شوند و از مورفولوژی مکعبی به مورفولوژی پیچیده تغییر می‌کنند. همان‌طور که در حین سردشدن، دما از دمای کمتر از انحلال کامل کاهش می‌یابد، رسوب‌های γ' کاملاً حل نمی‌شوند ولی غلظت عناصر حل‌شده در زمینه بیشتر می‌شود و از طریق مکانیزم نفوذ جریان جرم (Diffusion Mass Flow Mechanism) رسوب‌ها شروع به رشد می‌کند. مورفولوژی گل‌مانند در اثر جوانه‌زنی رسوب‌های γ' تشکیل‌شده در حین سردشدن بر روی سطح رسوب‌های γ' باقی‌مانده شکل می‌گیرد. به‌طوری‌که سطح رسوب‌های γ' باقی‌مانده پوشیده

از جوانه‌های جدید می‌شود [13,19]. محاسبات کمی در این دما نشان می‌دهد که در نواحی بین دندریت، اندازهٔ رسوب‌های γ' باقی‌مانده ٦١٢nm و دانسیتهٔ (رسوب/µm^2)۲/۷ است که این موضوع حاکی از درشت‌شدن رسوب‌های γ' باقی‌مانده در این شرایط است.

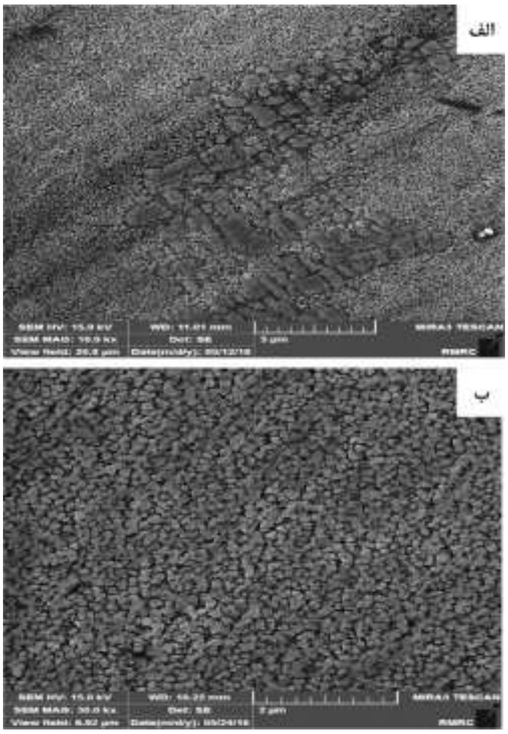
بعد از عملیات حرارتی ۱۱۸۰°C/۲h/AC رسوب‌های γ' اولیه در نواحی مغزدندریت به‌طور کامل حل شده‌اند و فقط رسوب‌های γ' تشکیل‌شده در حین سردشدن در ریزساختار این نواحی حضور دارند. انحلال کامل رسوب‌های γ' اولیه در نواحی مغزدندریت در این دما در شکل ۳-د نشان داده شده است، اما در ناحیه بین دندریت رسوب‌های γ' باقی‌مانده با بیشترین اندازه، ۸۹۸nm، نسبت به نمونهٔ اولیه و نمونه‌های قرارگرفته در عملیات انحلال در دماهای پایین‌تر و با دانسیتهٔ (رسوب/µm^2) ۱/۳ هنوز حضور دارند. دمای ۱۱۸۰°C/۲h/AC توانایی انحلال کامل رسوب‌های γ' اولیه در ناحیهٔ بین دندریت را ندارد. باتوجه‌به اینکه در حین انجماد پدیده مغزه‌ای‌شدن اتفاق می‌افتد، بدیهی است که ترکیب شیمیایی در مغزدندریت و نواحی بین دندریت متفاوت باشد. این تفاوت در ترکیب شیمیایی این ۲ موضع می‌تواند بر حلالیت رسوبات مؤثر باشد، بنابراین موجب تسریع در انحلال رسوبات مغزدندریت نسبت به رسوبات بین دندریت شود.

باوجود افزایش اندازهٔ رسوب‌های γ' در نواحی بین دندریت پس از عملیات انحلال در دمای ۱۱۸۰°C، کاهش دانسیتهٔ رسوب‌های γ' نیز ملاحظه می‌شود. باتوجه‌به این کاهش چشمگیر دانسیتهٔ رسوب‌های γ' باقی‌مانده، رفتار انحلال بر رسوب‌های γ' در ناحیه بین دندریت حاکم است. انحلال γ'، پیوسته موجب افزایش فوق اشباعیت زمینه و کاهش میدان کرنش الاستیک می‌شود [13]. درنتیجه رسوب‌گذاری و جوانه‌زنی رسوب‌های جدید با مورفولوژی کروی زیاد است.

شکل‌های ۲-ه و ۳-ه ریزساختار نمونهٔ پس از عملیات در دمای ۱۲۰۰°C را نشان می‌دهند. در عملیات ۱۲۰۰°C/۲h/AC در مغزدندریت رسوب‌های درشت کاملاً در زمینه حل شده‌اند و به‌واسطهٔ افزایش فوق‌اشباعیت زمینه، رسوب‌های γ' تشکیل‌شده در حین سردشدن نسبت به رسوب‌های تشکیل‌شده در نمونهٔ ۱۱۸۰°C/۲h/AC بزرگ‌تر شده و مورفولوژی شبه‌کروی به خود گرفته است، اما در نواحی بین دندریت اندازهٔ رسوب‌های γ' باقی‌مانده تا ٦٧٥nm کوچک شده و دانسیتهٔ آن‌ها نیز به (رسوب/µm^2) ۱ کاهش یافته است. درنتیجه می‌توان گفت که انحلال رسوب‌ها در نواحی بین دندریت نیز حاکم بوده است. با افزایش دمای انحلال، رسوب‌های γ' باقی‌مانده بین دندریتی به‌علت جدایش عناصر آلیاژی و تغییر در الگوی انجمادی درشت‌تر و خشن‌تر می‌شوند.

شکل ٤-الف ریزساختار سوپرآلیاژ GTD-111 پس از عملیات حرارتی ۱۲۰۰°C/٤h/AC را نشان می‌دهد. در این شکل حضور فاز γ' باقی‌مانده نشانهٔ ناتوانایی انحلال کامل γ' اولیه در دمای ۱۲۰۰°C است. همان‌طور که مطالعات ناطق و صفری [20] بر روی Rene80 نشان می‌دهد، دمای ۱۲۰٤°C رسوبات مکعبی ریختگی کاملاً حل نشده‌اند. تحقیق رحیمی و همکارانش [۲۱] نیز بر روی IN100 نشان داد که دمای ۱۲۱۰°C توانایی انحلال کامل γ'های ریختگی را ندارد. علت حل‌نشدن کامل در نواحی بین دندریت، درحالی‌که رسوبات مغزدندریت حل شده‌اند، می‌تواند نخست به‌علت ریزتربودن رسوبات γ' اولیه در مغزدندریت و سپس به‌دلیل اختلاف در ترکیب شیمیایی زمینه در مغزدندریت و بین دندریت به‌علت مغزه‌ای‌شدن باشد. بنابراین برای انحلال کامل‌تر، نمونه‌ها در دمای بالاتر (دمای ۱۲۳۰ °C) به‌مدت ٤٠ دقیقه قرار گرفتند تا همگن‌سازی آلیاژ از لحاظ دستیابی به میزان بالاتر انحلال فازهای γ' اولیه و یوتکتیک حاصل شود. نتایج این عملیات در شکل ٤-ب نشان‌دهنده این است که پس از اعمال عملیات حرارتی ۱۲۳۰°C/٤٠min/AC، آلیاژ ساختار یکنواخت درخورتوجه‌تری نسبت به سیکل‌های قبلی حاصل کرده است. همچنین باتوجه‌به تصویر شکل ٤-ب مشخص شد که ذرات γ' اولیه کاملاً در زمینه حل شده و تعداد و اندازهٔ فازهای یوتکتیک نیز در این شرایط به‌دلیل انحلال بیشتر در این دما تا حد زیادی کاهش یافته‌اند.

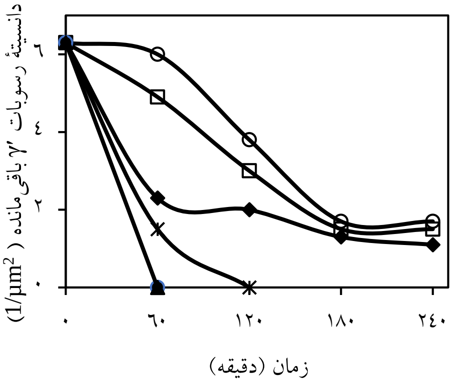
باتوجه‌به اینکه در زمان‌های ٤ساعت نیز روند انحلال رسوبات مثل ۲ساعت بوده است، تصاویر زمان‌های بیش از ۲ساعت در دماهای کمتر از ۱۲۰۰ حذف شده‌اند. البته برای دمای ۱۲۰۰ به‌مدت ٤ساعت نتایج آورده شده است که باز بیانگر حل‌نشدن کامل بود. در دماهای بالاتر از ۱۲۰۰ نیز فقط آزمایش در دمای ۱۲۳۰ °C و در زمان‌های ٤۰دقیقه و ٦۰دقیقه در عملیات حرارتی قرار گرفت و بعد از بررسی تصاویر FESEM نتایج نشان داد که در دمای ۱۲۳۰ °C و زمان ٤۰دقیقه رسوب γ' اولیه‌ای در ساختار مشاهده نشده است؛ از این رو که دما و زمان بهینه مدنظر بوده است، زمان ٤۰دقیقه به‌عنوان زمان مطلوب پیشنهاد می‌شود.



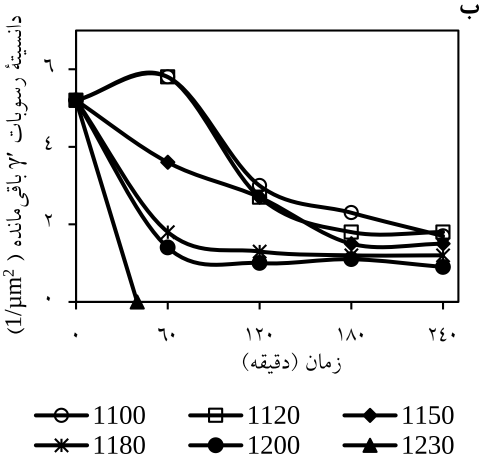
شکل ٤ تصویر FESEM (الف) نمونهٔ بعد از ۱۲۰۰°C/٤h، ۱۲۳۰°C/٤۰ min(ب)

شکل ۵ نمودار تغییرات دانسیتهٔ ذرات در سطح واحد 1µm2 برحسب زمان (دقیقه) در دماهای عملیات حرارتی مختلف را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که مقدار ذرات γ' باقی‌مانده در سطح واحد $1\mu m^2$ با افزایش زمان کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۵-الف، در مغزدندریت تعداد ذرات γ' باقی‌مانده در دمای ۱۱۸۰°C بعد از ۲ساعت به صفر می‌رسد. همان‌طور که در شکل ۵-ب مشاهده می‌شود، در نواحی بین دندریت نیز رسوب‌ها روند کاهش تعداد در سطح $1\mu m^2$ را نشان می‌دهند.

الف



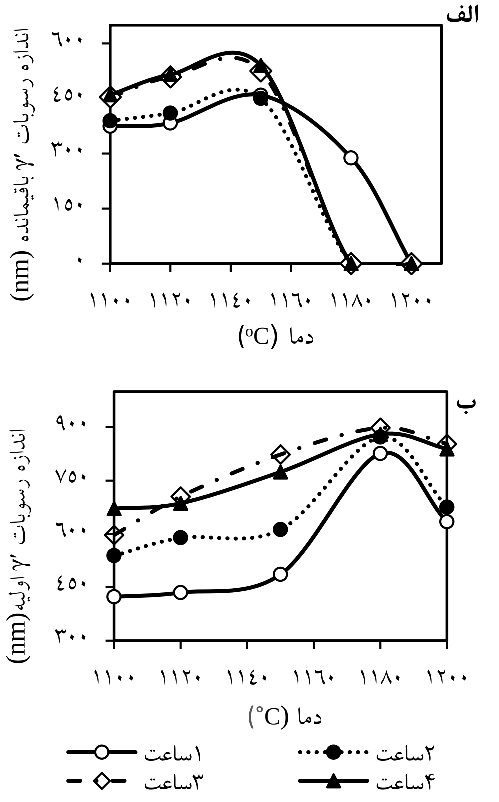
ب



شکل ۵ تغییرات دانسیتهٔ رسوب‌های γ' اولیه برحسب زمان: (الف) مغزدندریت، (ب) بین دندریت

شکل ۵ نشان می‌دهد تا ۳ساعت دانسیتهٔ رسوب‌های γ' باقی‌مانده به کمترین مقدار می‌رسد و بعد از آن ثابت می‌ماند. می‌توان دریافت که سرعت انحلال رسوب‌های γ' اولیه در زمینه تا ۳ساعت سریع بوده است و رسوب‌های بیشتری در زمینه حل شده‌اند و پس از ۳ساعت انحلال رسوب‌ها ثابت می‌ماند. درواقع فرایند انحلال رسوب‌ها، تعادل ترمودینامیکی بین انحلال و رسوب‌گذاری است که در یک سمت این تعادل، انحلال رسوب‌های γ' اولیهٔ کوچک رخ می‌دهد و در

سمت دیگر رسوب‌گذاری γ′ از طریق مهاجرت و پیوستن عناصر آلیاژی رسوب‌های ریز به γ′ اولیهٔ بزرگ قرار گرفته است. این فرایند تا جایی پیش می‌رود که تعادل بین این اجزا در شرایط ترمودینامیکی موجود برقرار می‌شود و پس‌ازآن تقریباً تغییر محسوسی در مقدار این اجزا و اندازه آن‌ها مشاهده نمی‌شود. در شکل ٦ تغییرات اندازهٔ رسوب‌های γ′ باقی‌مانده برحسب دما در زمان‌های ثابت در نواحی مغزدندریت (شکل ٦–الف) و بین دندریت (شکل ٦–ب) رسم شده است. در نمودار مربوط به داده‌های مغزدندریت قابل‌ملاحظه است که در زمان ثابت با افزایش دما تا ۱۱۵۰°C رسوب‌های γ′ باقی‌مانده درشت و پس‌ازآن نیز حل می‌شوند. در عملیات حرارتی ۱۱۵۰°C/۲h/AC نهایت درشت‌شدن رسوب‌های γ′ باقی‌مانده اتفاق می‌افتد. در نواحی بین دندریت نیز تا دمای ۱۱۸۰°C درشت‌شدن ادامه دارد و پس‌ازآن در ۱۲۰۰°C رسوب‌ها حل می‌شوند.



شکل ٦ تغییرات اندازهٔ رسوب‌های γ′ اولیه برحسب دما: (الف) مغزدندریت، (ب) بین دندریت

بررسی تأثیر دما و زمان انحلال بر میکروسختی

رسوب‌های γ′ مهم‌ترین عامل استحکام‌بخش زمینه γ هستند. استحکام حاصل از رسوب‌های γ′ به‌اندازه، کسر وزنی، مورفولوژی و توزیع آن‌ها بستگی دارد [۲۲]. رسوب‌های مکعبی γ′ با توزیع یکنواخت در زمینه γ باعث افزایش استحکام زمینه می شوند. اصولاً ۲مکانیزم عمده در برخورد نابجایی‌ها به رسوب‌های γ′ حاکم است:

۱. مکانیزم برش ذرات γ′ در زمان عبور نابجایی از آن‌ها؛

۲. مکانیزم دورزدن ذرات γ′ در برخورد نابجایی با آن‌ها.

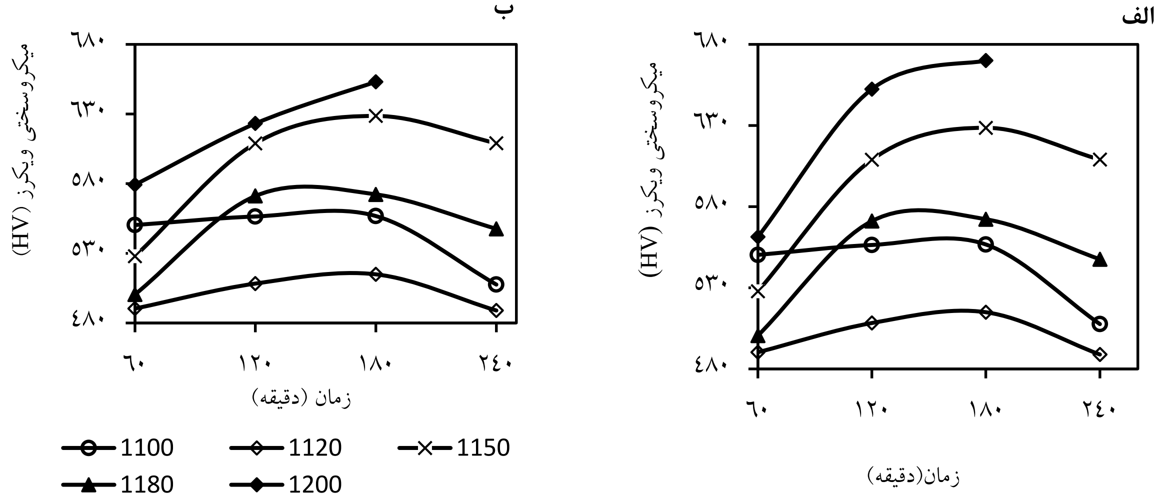
وقتی رسوب‌ها مورفولوژی مکعبی دارند، بین رسوب و زمینه ناهم‌سیمایی کمی وجود دارد. برخورد نابجایی با آن‌ها همراه با برش رسوب‌ها است. ازآنجایی‌که برش رسوب‌ها به انرژی بیشتری نسبت به دورزدن و مکانیزم حلقه نیاز دارد، استحکام نمونه بیشتر می‌شود. بررسی تأثیر دما بر تغییر مورفولوژی رسوب‌ها نشان داد که با افزایش دمای عملیات انحلال، مورفولوژی آن‌ها به مکعبی بی‌نظم و بیضی تغییر کرد. بنابراین انتظار می‌رود با افزایش دما میکروسختی در نواحی مغزدندریت و بین دندریت کاهش یابد.

شکل ۷ تغییرات سختی ویکرز در مقیاس میکرو در نواحی مغزدندریت و بین دندریت را نشان می‌دهد. میکروسختی در نواحی مغزدندریت و بین دندریتی از نواحی تجمع رسوب‌های γ′ گرفته شده است. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، تغییرات سختی متناسب با افزایش دما تغییر نمی‌کند. بیشترین سختی در دمای ۱۲۰۰°C و کمترین سختی نیز در دمای ۱۱۲۰°C در هر ۲ناحیه به‌دست آمده است. همچنین در شکل ۸ نیز کسرحجمی رسوب‌های γ′ (باقی‌مانده و تشکیل‌شده طی سردشدن) در این نواحی مشاهده می‌شود.

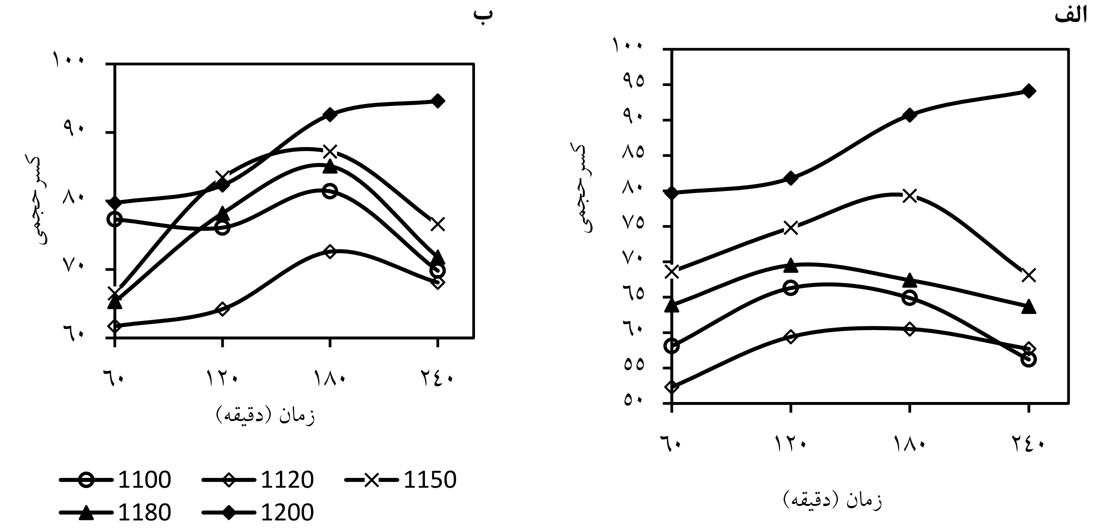
از بررسی و مقایسه میکروسختی و کسر حجمی رسوب‌های γ′ (به‌ترتیب شکل‌های ۷ و ۸) می‌توان دریافت که انحلال بیشتر رسوب‌های γ′ اولیه و درنتیجه افزایش کسرحجمی رسوب‌های تشکیل‌شده طی سردشدن و کاهش فاصله بین رسوب‌های موجود در زمینه باعث افزایش میکروسختی رسوب‌های γ′ می‌شود. دمای ۱۱۲۰°C دمای

انحلال جزئی رسوب‌های γ' است و در این دما رسوب‌های اولیه به‌طور جزئی حل می‌شوند. فاصله بین رسوب‌ها نسبت به دمای ۱۱۰۰°C که رسوب‌ها اندک انحلال یافته‌اند، بیشتر می‌شود و غلظت عناصر حل‌شونده به‌حدی نیست که در زمینه رسوب کنند. در این دما کمترین میکروسختی به‌دست آمده است.

لازم‌به‌ذکر است بعد از عملیات ۱۲۰۰°C/٤h و ۱۲۳۰°C/٤۰min تفکیک ناحیه مغزدندریت و بین‌دندریت با میکروسکوپ نوری دستگاه میکروسختی بسیار مشکل است.



شکل ۷ منحنی تغییرات سختی ویکرز در مقیاس میکرو در: (الف) مغزدندریت، (ب) بین دندریت



شکل ۸ تغییرات کسرحجمی رسوب‌های γ' در نواحی: (الف) مغزدندریت، (ب) بین دندریت

نتیجه‌گیری

عملیات حرارتی انحلال در سوپرآلیاژ GTD-111 نشان داد که:

۱. طی عملیات حرارتی انحلال در زمان ثابت با افزایش پیوستهٔ دمای انحلال، مورفولوژی رسوب‌های γ' اولیه از مکعبی به بی‌نظم و سپس بیضی تغییر می‌کند.

با افزایش دما و افزایش نفوذ عناصر آلیاژی در زمینه، انحلال رسوب‌های γ' در زمینهٔ γ بیشتر می‌شود و نیز رسوب‌های γ' باقی‌مانده در اثر پیوستن رسوب‌های کوچک‌تر به رسوب‌های بزرگ‌تر یا جوانه‌زنی رسوب‌های جدید بر روی سطح رسوب‌های بزرگ‌تر، اندازهٔ آن‌ها درشت‌تر و تعداد آن‌ها در واحد سطح کمتر می‌شود. همچنین با افزایش دما، رسوب‌های تشکیل‌شده در حین سردشدن نیز افزایش می‌یابند.

۲. رسوب‌های γ' درشت‌تر در بین دندریت در دمای بالاتری حل می‌شوند.

۳. انحلال کامل رسوب‌های γ' اولیه ریختگی در مغزدندریت در دمای ۱۱۸۰ °C و در نواحی بین دندریت در دمای ۱۲۳۰°C رخ می‌دهد.

٤. دما و زمان بهینه و مناسب برای انحلال کامل رسوب‌های γ' اولیه در سوپرآلیاژ GTD-111 دمای ۱۲۳۰°C به‌مدت ٤۰دقیقه و سردشدن در هواست که سبب محوشدن جدایش‌های دندریتی و انحلال کامل رسوب‌های γ' اولیه و همگن و یکنواخت‌شدن رسوب‌های زمینه شده است.

۵. نتایج میکروسختی نشان داد که میکروسختی متناسب با دما تغییر نمی‌کند، بلکه متناسب با کسرحجمی رسوب‌های γ' باقی‌مانده و تشکیل‌شده در حین سردشدن در مغزدندریت و بین دندریت تغییر می‌کند. بیشترین سختی در دمای ۱۲۰۰°C و کمترین در دمای ۱۱۲۰°C به‌دست آمد.

مراجع

1. Ross, E. W., Sims, C. T., "Nickel Base Superalloys, in Superalloy II", John Wiley & Sons Inc., New York, pp. 97-131, (1987).
2. Zhang, F., et al., "Effect of heat treatment on the microstructural evolution of a nickel-based superalloy additive-manufactured by laser powder bed fusion", *Acta Materialia*, Vol. 152, pp. 200-214, (2018).
3. Reed, R. C., "The Superalloys Fundamentals and Applications", *Cambridge University Press, Cambridge*, pp. 14-28, (2006).
4. Paraschiv, A., Matache, G., and Puscasu, C., "The effect of heat treatment on the homogenization of CMSX-4 Single-Crystal Ni-Based Superalloy", *Transportation Research Procedia*, Vol. 29, pp. 303-311, (2018).
5. Wood, M. I., "Gas turbine hot section components: The challenge of residual life assessment, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers", *Part A: Journal of Power and Energy*, Vol. 214, pp. 193–201, (2000).
6. Sajjadi, S. A., Zebarjad, S. M., Guthrie, R. I. L., Isac, M., "Microstructure evolution of high-performance Ni-base superalloy GTD-111 with heat treatment parameters", *Materials Processing Technology*, Vol. 175, pp. 376-381, (2006).
7. Fan, X., Guo, Z., Wang, X., Yang, J. and Zou, J., "Morphology evolution of γ′ precipitates in a powder metallurgy Ni-base superalloy", *Materials Characterization*, Vol. 139, pp.382-389, (2018)

۸. سجادی، س.ع.، باباخانی، ا.، یوسفی ثانی، م.، «*بررسی ریزساختار پره‌های مستعمل ردیف اول توربین گازی و تعیین سیکل عملیات حرارتی مناسب*

برای بازیابی ساختار اولیه آن‌ها»، نشریه مهندسی متالورژی و مواد، سال ۲۱، شماره ۱، صفحات ۱–۱۰، (۱۳۸۸).

9. Daleo, J. A., Wilson, J. R., "GTD111 alloy material study", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 120, pp. 375–382, (1998).
10. Kim, M. T., Chang, S. Y., Won, J. B., "Effect of HIP process on the micro-structural evolution of a nickel-based superalloy", *Materials Science and Engineering: A*, pp. 126-134, (2006).
11. Balikci, E., Raman, A., Mirshams, R.A., "Influence of various heat treatments on the microstructure of polycrystalline IN738LC", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 28A, pp. 1993–2003, (1997).
12. Monajati, H., Jahazi, M., Bahrami, R., Yue, S., "The influence of heat treatment conditions on γ′ characteristics in Udimet 720", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 373, pp. 286-293, (2004).
13. Wang, X., Zhou, Y., Zhao, Z., Zhang, Z., "Effects of Solutioning on the Dissolution and Coarsening of γ′ Precipitates in a Nickel-Based Superalloy", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 24(4), pp.1492-1504. (2015).
14. Trexler, M. D., Church, B. C., Sanders, T. H., "Determination of the Ni_3(Ti, Al) dissolution boundary in a directionally solidified superalloy", *Scripta materialia*, Vol. 55, pp. 561–564, (2006).
15. Heilmaier, M., Leetz, U., Reppich, B., "Order strengthening in the cast nickel-based superalloy IN100 at room temperature", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 319-321, pp. 375-378, (2001).
16. Hosseini, S. S., Nategh, S., Ekrami, A. A., "Microstructural evolution in damaged IN738LC alloy during various steps of rejuvenation heat treatments", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 512, pp. 340–350, (2012).

۱۷. بهروزقائمی، س.، عبداله‌زاده، ا.، جعفریان، ح.، «*اثر سرعت سردکردن بر اندازه، توزیع و مورفولوژی رسوبات γ′ در یک سوپرآلیاژ پایه نیکل*»، یازدهمین کنگره سالانه انجمن مهندسین متالورژی ایران، (۱۳۸۶).

18. Miura, N., Kondo, Y., Kubushiro, K., Takahashi S., "Change in microstructure at grain boundries with creep deformation polycrystalline nickel-based superalloy IN100 at 1273˚K", *Advanced Materials Research*, Vol. 278, pp. 132-137, (2011).
19. Behrouzghaemi, S., Mitchell, R. J., "Morphological changes of γ′ precipitates in superalloy IN738LC at various cooling rates", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 498, pp. 266–271, (2008).
20. Safari, J., Nategh, S., "On the heat treatment of Rene80 nickel-base superalloy", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 176, pp. 240-250, (2006).

۲۱. رحیمی، ا.، میردامادی، ش.، رضوی، ح.، عباسی م.، «*تأثیر عملیات حرارتی بر ریزساختار سوپرآلیاژ پایه نیکل ریختگی IN100*»، نشریه مهندسی متالورژی و مواد، سال ۲۸، شماره ۱، صفحه ۱–۱۲، (۱۳۹۵).

۲۲. سلیمانی، س.، عبداله‌زاده، ا.، بهروزقائمی، س.، متاله، آ.، صمدی، ا.، «*بررسی فرایند انحلال سوپرآلیاژ U500 و میزان حضور رسوبات نانومتری گاماپرایم پس از انجام انحلال*»، دهمین کنگره سالانه انجمن متالورژی ایران، (۱۳۸۵).

تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای سرامیک ZrB_2 تقویت‌شده با SiC ذره‌ای و ویسکر *

مهدی شاهدی‌اصل[۱]   زهره احمدی[۲]

چکیده

تأثیر مورفولوژی فاز ثانویه کاربید سیلیسیم بر چگالش و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های فوق دمابالای دی‌بورید زیرکونیم بررسی شد. سرامیک دی‌بورید زیرکونیم خالص (به‌عنوان نمونه شاهد) و کامپوزیت‌های دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با ۲۵ درصد حجمی کاربید سیلیسیم در مورفولوژی‌های متفاوت (ذره‌ای، ویسکر و مخلوط) به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای تولید شد. فرایند تف‌جوشی در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۷ دقیقه با فشار ٤۰ مگاپاسکال انجام شد. چگالی نسبی نمونه شاهد حدود ۹٦ درصد به‌دست آمد، ولی نمونه‌های کامپوزیتی به چگالی نظری رسیدند. سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم بیشتر از نمونهٔ شاهد سرامیکی حاصل شد. افزودن توأمان ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم، اثرگذاری بهتری در ارتقای خواص مکانیکی کامپوزیت داشت.

واژه‌های کلیدی: دی‌بورید زیرکونیم، کاربید سیلیسیم، مورفولوژی، چگالش، خواص مکانیکی.

Spark Plasma Sintering of ZrB_2-Based Ceramic Reinforced with SiC Particles and Whiskers

M. Shahedi Asl   Z. Ahmadi

Abstract

Effects of silicon carbide as the reinforcement on densification and mechanical properties of zirconium diboride-based ultra-high temperature composites were studied. A monolithic ZrB_2 ceramic (as the baseline) and three ZrB_2-based composites reinforced with 25 vol% SiC in different morphologies (particulate, whisker and particulate/whisker mixture) were fabricated by spark plasma sintering route. The sintering process was conducted at 1900 °C for 7 min under 40 MPa. A relative density of ~96% was obtained for the ZrB_2 ceramic but the other composites approached their theoretical densities. The hardness and fracture toughness values of SiC reinforced samples were higher than those for the monolithic one. The simultaneous addition of SiC particulates/whiskers showed a synergistic effect on the enhancement of mechanical performance of composite.

Key Words: Zirconium diboride, Silicon carbide, Morphology, Densification, Mechanical properties.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۷/۵/۲ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۱۲/۲٦ می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول، دانشیار گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل.
(۲) عضو بنیاد پژوهشگران دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل.

Email: shahedi@uma.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v31i1.74355

مقدمه

ترکیب‌هایی همچون بوریدها، کاربیدها و نیتریدهای فلزهای واسطهٔ گروه چهارم و پنجم جدول تناوبی که دمای ذوب بیش از ۳۰۰۰درجه سانتی‌گراد دارند، با نام سرامیک‌های فوق دمابالا شناخته می‌شوند. دی‌بوریدهای فلزهای واسطه مانند دی‌بورید زیرکونیم برای کاربردهای هوافضایی، اجزای کوره‌ها، الکترودهای دمابالا، آسترهای نسوز، بوته‌های دیرگداز، سامانه‌های الکترونیکی و ابزارهای برش‌کاری نامزد شده‌اند. دی‌بورید زیرکونیم ویژگی‌های ساختاری، مکانیکی و فیزیکی جالبی از جمله دمای ذوب بالا (۳۲٤۵درجه سانتی‌گراد)، رسانش الکتریکی و گرمایی بالا، پایداری خوب در برابر مذاب فلزات و مقاومت به شوک گرمایی بالا دارد و گزینهٔ مطلوبی برای کاربردهای سازه‌ای دمابالا به شمار می‌رود [6-1]. باوجوداین، دی‌بورید زیرکونیم با ۲چالش جدی و اساسی روبه‌روست: این ماده از یک‌سو به‌علت پیوند اشتراکی قوی و ضریب خودنفوذی پایین، تف‌جوشی‌پذیری خوبی ندارد و چگال‌شدن آن نیازمند دما و فشار بسیار زیادی است. از سوی دیگر، مقاومت به اکسایش دمابالای دی‌بورید زیرکونیم (در دماهای بالای ۱۰۰۰درجه سانتی‌گراد) و ویژگی‌های مکانیکی آن (همچون چقرمگی شکست) چندان جالب نیست. ازاین‌رو، پژوهش‌های گسترده‌ای در راستای بهبود این ویژگی‌ها به انجام رسیده و امروزه نیز درحال انجام است [11-7].

بیشتر افزودنی‌ها در سرامیک‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم به ۲گروه فازهای تقویت‌کننده همچون مواد کاربیدی (بهبود خواصی و بازدارندهٔ رشد دانه) و کمک‌زینترها همچون مواد کربنی، نیتریدی و فلزی (افزایش تف‌جوشی‌پذیری و چگال‌شدن) دسته‌بندی می‌شوند. استفاده از کاربید سیلیسیم در کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم به بهبود رفتار چگال‌شدن، افزایش مقاومت به اکسایش و پیشگیری از رشد دانه کمک می‌کند [14-12]. دی‌بورید زیرکونیم با افزودن ۲۰درصد حجمی کاربید سیلیسیم بسیار ریز (با اندازهٔ ۰/۸میکرومتر) به روش پرس گرم در دمای ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۰دقیقه با فشار ٤۰مگاپاسکال در خلأ به چگالی کامل می‌رسد [15]. با پرس گرم مخلوط پودر دی‌بورید زیرکونیم و ۳۰درصد حجمی کاربید سیلیسیم (با اندازهٔ ۰/۵میکرومتر) می‌توان به چگالی نسبی ۹۷درصد در دمای ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد رسید [9]. افزون‌براین، افزودن ۲۲/٤درصد حجمی کاربید سیلیسیم نانواندازه به‌طور چشمگیری دمای پرس گرم لازم برای رسیدن به چگالی کامل را تا ۱٦۵۰درجه سانتی‌گراد کاهش می‌دهد [8]. ساخت کامپوزیت دی‌بورید زیرکونیم با ۲۰درصد حجمی کاربید سیلیسیم (۳۰نانومتر) به روش پرس گرم در دمای ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد نشان داد که حضور ذره‌های کاربید سیلیسیم به‌گونه چشمگیری از رشد دانه‌های دی‌بورید زیرکونیم جلوگیری می‌کند. افزون‌براین، خواص مکانیکی در مقایسه با کامپوزیت‌های تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم (در اندازهٔ میکرومتر) بهبود بسیاری یافت. تشکیل نانوساختارهای درون‌دانه‌ای، نقش کلیدی در استحکام‌بخشی و چقرمه‌شدن کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم دارد [16]. مقدار و اندازهٔ ذرات کاربید سیلیسیم، تأثیر چشمگیری بر چگالی نسبی و چقرمگی شکست کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای دارد. هر چه اندازهٔ ذرهٔ کاربید سیلیسیم کوچک‌تر باشد، بهبود بیشتری بر چقرمگی شکست دارد [17]. برای بهبود چقرمگی شکست کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم، از الیاف کاربید سیلیسیم نیز بهره جسته‌اند. با پرس گرم در دمای ۱٦۵۰ تا ۱۷۳۰درجه سانتی‌گراد، چگالی نسبی بالای ۹۵درصد به‌دست آمد. افزودن ۲۰درصد حجمی الیاف کاربید سیلیسیم، چقرمگی شکست کامپوزیت را ۳۰ تا ۵۰درصد نسبت به مادهٔ زمینه افزایش داد، ولی استحکام خمشی کاهش یافت [18]. کامپوزیت‌های دی‌بورید زیرکونیم با فاز تقویت‌کنندهٔ ویسکر کاربید سیلیسیم در دمای ۱٦۰۰درجه سانتی‌گراد به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای و در دمای ۱۸۰۰درجه سانتی‌گراد به‌روش پرس گرم تولید شده‌اند. در هر ۲روش، ویژگی‌های مکانیکی خوبی حاصل شد، به‌گونه‌ای که استحکام خمشی به بالای ۷۰۰مگاپاسکال و چقرمگی

شکست به بیش از ٦مگاپاسکال جذر متر رسید. دلیل چقرمگی بالای این کامپوزیت‌ها، فعال‌شدن سازوکارهای پل‌زدن ویسکر، انحراف ترک در پیرامون ویسکر و بیرون‌زدن ویسکر گزارش شده است [19]. بررسی‌ها نشان داده است که ویسکر کاربید سیلیسیم در دمای بالای ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد پایدار نیست و به‌شکل ذرات کاربید سیلیسیم درمی‌آید. ازاین‌رو، بالابودن بیش از حد دمای تف‌جوشی از کارآیی کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با ویسکر کاربید سیلیسیم می‌کاهد [20,21]. به‌دلیل زمان کوتاه مورد نیاز برای دستیابی به چگالی کامل در فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، رشد دانه می‌تواند به‌طور چشمگیری کاهش یابد و به ویژگی‌های بهتری منجر شود. برخی برتری‌های تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در مقایسه با پرس گرم یا پرس ایزواستاتیک گرم، برتری‌های فنی آن است. به‌عنوان نمونه می‌توان زمان کوتاه فرایند و استفاده از نرخ‌های گرمایشی بالا که رشد دانه را کمینه می‌کند، نام برد. این موارد بیشتر به ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی یا نوری خوبی منجر می‌شود و نیاز به کمک‌زینتر را از بین می‌برد [22-24].

تاکنون بررسی‌های اندکی درباره اثر مورفولوژی فاز تقویت‌کننده کاربید سیلیسیم بر ریزساختار، چگالش و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم ساخته‌شده به روش نوین تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای انجام شده است. درواقع بیشتر پژوهش‌ها بر روش‌های تف‌جوشی بدون فشار و پرس گرم متمرکز بوده است و فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای به بررسی‌های بیشتری نیاز دارد. بنابراین هدف این طرح پژوهشی، بررسی دقیق‌تر این مسئله است. در این راستا یک نمونهٔ سرامیکی از جنس دی‌بورید زیرکونیم به‌عنوان نمونهٔ شاهد ساخته خواهد شد. نمونه‌های کامپوزیتی پایه‌دی‌بورید زیرکونیم نیز با فاز تقویت‌شده کاربید سیلیسیم به مقدار ۲۵درصد حجمی در مورفولوژی‌های متفاوت (ذره‌ای، ویسکر و مخلوط) تولید خواهند شد. فرایند ساخت نمونه‌ها به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۷دقیقه و با اعمال فشار ٤٠مگاپاسکال انجام خواهد شد.

روش پژوهش

مواد اولیهٔ به‌کاررفته در این طرح پژوهشی عبارت‌اند از پودرهای ذرات ZrB_2، ذرات SiC و ویسکر SiC که از شرکت چینی Xuzhou Hongwu خریداری شده و مشخصات آن‌ها برپایه اطلاعات ارائه‌شدهٔ فروشنده که در جدول ۱ آورده شده است. پودرهای مواد اولیه برپایه درصد حجمی تعریف‌شده برای هر نمونه که در جدول ۲ آورده شده است، توزین شدند. سپس پودرها به‌مدت ۱ساعت و جداگانه در اتانول به روش فراصوتی پراکنده‌سازی شدند. اختلاط این مواد با همدیگر نیز ۳۰دقیقه در حمام فراصوتی انجام شد. مخلوط همگن به‌دست‌آمده، نخست روی یک همزن مغناطیسی برای تبخیر اتانول و سپس در یک خشک‌کن ساده برای خشک‌شدن کامل قرار داده شد. مخلوط پودر خشک به‌دست‌آمده، خرد و از یک الک با مش ۱۰۰ عبور داده شد.

جدول ۱ ویژگی‌های مواد اولیه (با اخذ مجوز از ناشر مرجع [24])

نام ماده	متوسط اندازهٔ مواد	خلوص (٪)
ZrB_2 ذره‌ای	<۲ µm	۹۹/۹
SiC ذره‌ای	<۵۰۰ nm	۹۹/۰
SiC ویسکر	قطر: ۵۰۰-۱۰۰۰ nm، طول: ۲۰ µm	۹۹/۰

جدول ۲ ترکیب (درصد حجمی) نمونه‌های کامپوزیتی

نام‌گذاری	درصد حجمی افزودنی SiC
سرامیک یکپارچه ZrB_2	صفر
ZrB_2 تقویت شده با SiC ذره‌ای	۲۵ (فقط ذره‌ای)
ZrB_2 تقویت شده با SiC ویسکر	۲۵ (فقط ویسکر)
ZrB_2 تقویت شده با SiC مخلوط	۲۵ (مخلوط برابر از هر دو نوع)

مخلوط پودر حاصل از مرحله قبل، درون یک قالب گرافیتی پوشیده‌شده با فویل گرافیتی ریخته شد و فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در یک کوره پرس گرم (شکل ۱) به انجام رسید. چرخهٔ گرمایش همهٔ نمونه‌ها از دمای اتاق

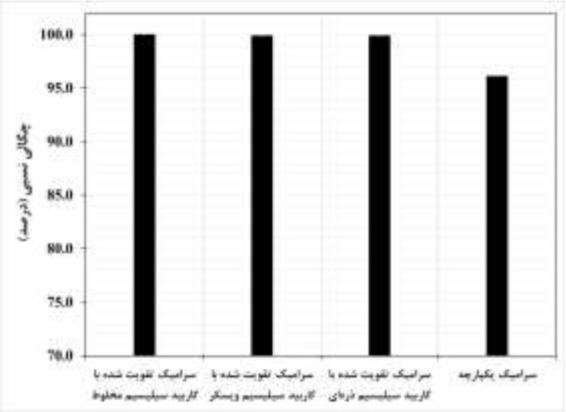
تا ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد تعیین شد که فشار اولیهٔ ۱۰مگاپاسکال (حین فرایند تف‌جوشی) و فشار نهایی ٤۰مگاپاسکال (حین مرحله تف‌جوشی نهایی) به‌مدت ۷دقیقه اعمال شد. در پایان فرایند گرمایش، کوره خاموش شد و پس از رسیدن به دمای اتاق، نمونه‌های تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای‌شده از قالب خارج شدند.

شکل ۱ کوره تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای مستقر در پژوهشگاه مواد و انرژی و شیوهٔ جاسازی قالب در آن

پس از پایان فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، نمونه‌های قرصی‌شکل به‌قطر ۳سانتی‌متر ساخته شد. برای حذف لایه‌های گرافیت از روی سطوح نمونه‌ها، از سنگ الماسه استفاده شد و سپس با استفاده از سنباده پرداخت شدند. چگالی حجمی نمونه‌های تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای‌شده به‌روش ارشمیدس و با استفاده از آب مقطر به‌عنوان واسطه غوطه‌وری اندازه‌گیری شد. چگالی نظری بر پایهٔ قانون مخلوط‌ها که مقادیر چگالی فازهای خالص ZrB_2 و SiC به‌ترتیب ٦/۱ و ۳/۲گرم بر سانتی‌مترمکعب است، محاسبه شد. چگالی نسبی نمونه‌های تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای‌شده به‌صورت نسبت بین چگالی حجمی و چگالی نظری تعیین می‌شود. سختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه سختی‌سنج ویکرز اندازه‌گیری شد. چقرمگی شکست نمونه‌ها نیز با اندازه‌گیری مستقیم طول ترک به‌وجودآمده ناشی از فرورونده ویکرز تعیین شد. ریزساختار مواد اولیه و همچنین سطوح شکست و پولیش‌شدهٔ نمونه‌های تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای‌شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی شد. شناسایی فازی نیز به‌روش پراش پرتوایکس انجام شد.

نتایج و تحلیل

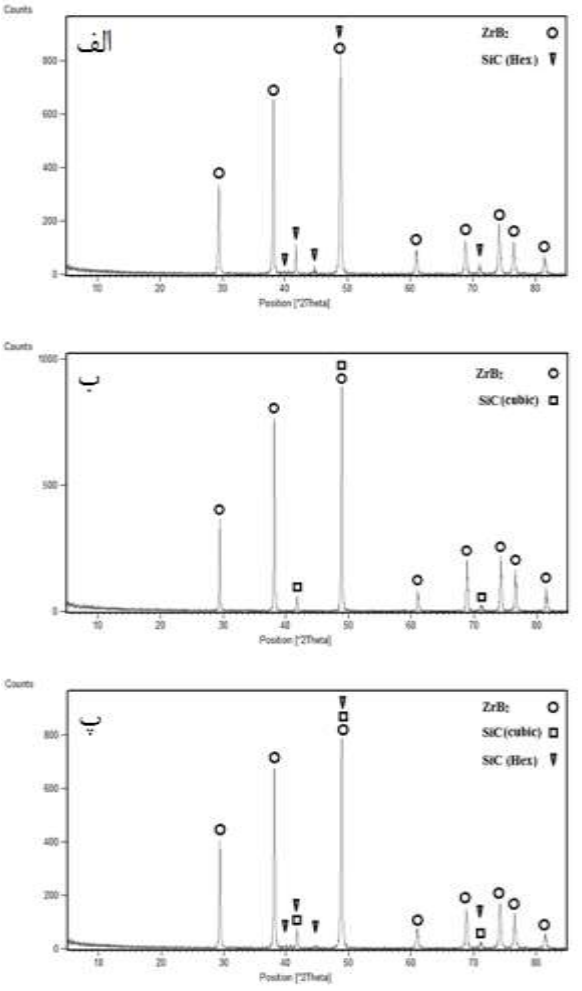
در شکل ۲ چگالی نسبی نمونه‌های ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای گزارش شده است. نمونه سرامیکی دی‌بورید زیرکونیم (فاقد فاز تقویت‌کننده کاربید سیلیسیم) به چگالی نسبی حدود ۹٦درصد رسیده است. نمونه‌های کامپوزیتی پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با ذرات کاربید سیلیسیم و ویسکر کاربید سیلیسیم به چگالی نسبی ۹۹/۹درصد دست یافته‌اند و تقریباً می‌توان ادعا کرد که شرایط فراوری برای رسیدن به نمونه‌های کاملاً چگال تأمین شده است. نمونه‌ای که با مخلوطی از ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم تقویت شده است، به چگالی نظری (۱۰۰درصد) خود رسیده است. باید خاطرنشان کرد که دقت دهم درصدی در آزمون چگالی‌سنجی چندان مهم نیست و هر ۳نمونهٔ کامپوزیتی را می‌توان کاملاً چگال (عاری از هرگونه تخلخل) در نظر گرفت. در شرایط آزمایش طراحی‌شده برای این پژوهش، متغیرهای فرایند تف‌جوشی به‌گونه‌ای بوده است که امکان دستیابی به چگالی کامل را برای کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم (مستقل از مورفولوژی آن) فراهم کند.



شکل ۲ چگالی نسبی نمونه‌های ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای (با اخذ مجوز از ناشر مرجع [24])

در شکل ۳، الگوهای پراش پرتوایکس نمونه‌های کامپوزیتی به‌نمایش درآمده است. در کامپوزیت دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با ذرات کاربید سیلیسیم، پیک‌های فاز زمینهٔ دی‌بورید زیرکونیم و افزودنی کاربید سیلیسیم (از نوع α–SiC با ساختاری بلوری هگزاگونال) شناسایی شدند. این مشاهده بیانگر آن است که در فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای فاز جدیدی به‌وجود نیامده است و فقط فازهایی شناسایی شده‌اند که به‌عنوان مادهٔ اولیه در مخلوط پودر کامپوزیت به کار رفته بودند. ازاین‌رو، فرایند ساخت کامپوزیت یادشده را می‌توان از نوع تف‌جوشی غیرواکنشی برشمرد.

در نمونهٔ کامپوزیت پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با ویسکر کاربید سیلیسیم، به‌جز پیک‌های فاز زمینه، پیک‌های فاز کاربید سیلیسیم (از نوع β–SiC با ساختاری بلوری‌مکعبی) دیده می‌شود که به‌نوعی گویای ویسکربودن این افزودنی نیز هست. در الگوی پراش پرتوایکس کامپوزیت پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با مخلوطی از ذرات و ویسکر کاربید سیلیسیم، افزون بر پیک‌های فاز زمینه، پیک‌های مربوط به هر ۲نوع مورفولوژی کاربید سیلیسیم (α–SiC و β–SiC) شناسایی شدند. غیرواکنشی‌بودن فرایند تف‌جوشی برای این موارد نیز صادق است، زیرا ترکیب فازی کامپوزیت‌های حاصل مانند ترکیب مخلوط پودر اولیه است.

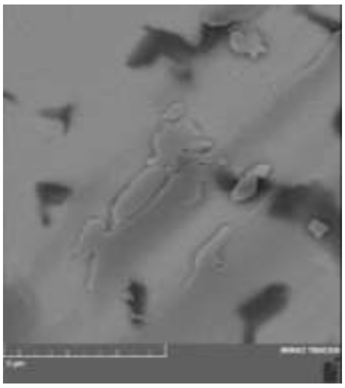


شکل ۳ الگوهای پراش پرتوایکس کامپوزیت‌های تقویت شده با کاربید سیلیسیم (الف) ذره‌ای، (ب) ویسکر و (پ) مخلوط (با اخذ مجوز از ناشر مرجع [24])

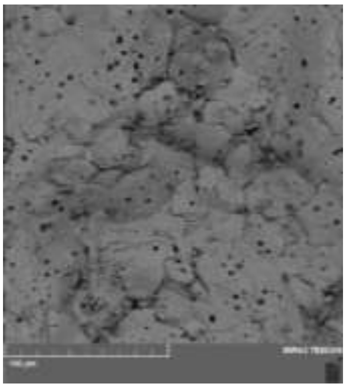
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت‌شده و مقطع شکست سرامیک Z در شکل ٤ به‌نمایش درآمده است. پیش‌زمینهٔ روشن، نمایانگر فاز زمینه دی‌بورید زیرکونیم و مناطق تیره‌رنگ نشان‌دهنده تخلخل‌های باقی‌مانده در ساختار نمونهٔ تف‌جوشی‌شده است. وجود این تخلخل‌ها در سطح مقطع شکست سرامیک نیز آشکارا دیده می‌شود. این نمونه به چگالی نظری خود نرسیده است (باتوجه‌به چگالی نسبی ۹٦درصد)، ولی سطح مقطع شکست نمونه به‌خوبی بیان می‌کند که فرایند تف‌جوشی پیشرفت مناسبی داشته است. این امر را می‌توان از شکل‌گیری دانه‌های چندوجهی در مقطع شکست تشخیص داد، به‌طوری‌که با

ساختار بلوری هگزاگونال دی‌بورید زیرکونیم سازگاری دارد.

دلیل دست‌نیافتن به چگالی ۱۰۰درصد را (با وجود پیشرفت مناسب رخداد تف‌جوشی) می‌توان به رشد بی‌رویهٔ دانه‌ها هنگام فرایند زینترینگ ارتباط داد. رشد بی‌رویهٔ دانه‌ها را می‌توان در مقطع شکست نمونهٔ سرامیکی نیز ملاحظه کرد که در مقایسه با اندازهٔ اولیهٔ پودر دی‌بورید زیرکونیم (۲میکرومتر)، مقدار درخورتوجهی دارد. دلیل این رخداد نامطلوب را می‌توان به حضور ناخالصی‌های اکسیدی سطحی (ازجمله زیرکونیا و بوریا) نسبت داد. اکسید بور (بوریا) فاز زودگدازی است که به‌هنگام فرایند تف‌جوشی به‌حالت مذاب درمی‌آید و بستری برای رشد دانه‌ها فراهم می‌کند. بنابراین ازبین‌بردن این لایه‌های اکسیدی سطحی برای جلوگیری از رشد بی‌رویهٔ دانه‌های دی‌بورید زیرکونیم (به‌عنوان یک سرامیک دیرگداز غیراکسیدی) بسیار ضروری به‌نظر می‌رسد.



(الف)



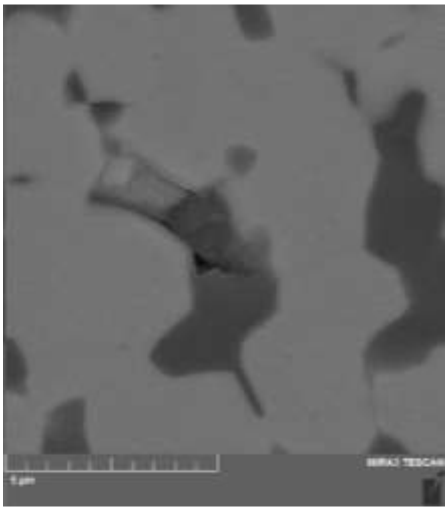
(ب)

شکل ٤ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) سطح پرداخت‌شده و (ب) مقطع شکست سرامیک یکپارچه

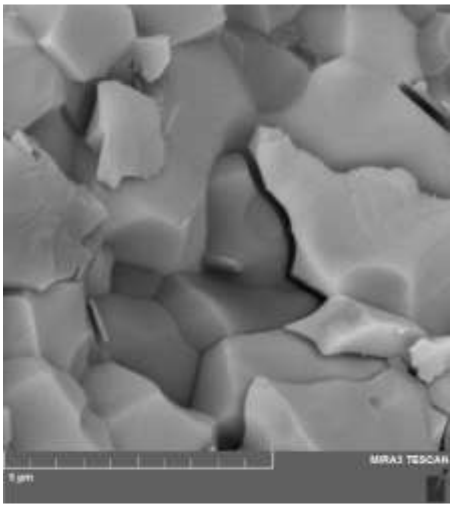
شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت‌شده و سطح مقطع شکست نمونهٔ کامپوزیتی تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای را نشان می‌دهد. فاز دی‌بورید زیرکونیم به رنگ روشن و فاز کاربید سیلیسیم به رنگ تیره در این تصاویر از یکدیگر تفکیک شده است. نمونهٔ کامپوزیتی پایه‌دی‌بورید زیرکونیم که با ۲۵درصد حجمی ذرات کاربید سیلیسیم تقویت شده است، تقریباً به چگالی نظری خود دست یافته است. اندازهٔ میانگین دانه‌های دی‌بورید زیرکونیم در ریزساختار نمونه، رشد چندانی نسبت به اندازهٔ پودر اولیه خود نداشته است. به‌عبارت دیگر، حضور ذرات کاربید سیلیسیم به‌عنوان فاز ثانویه در مرزدانه‌های زمینهٔ دی‌بورید زیرکونیم، از رشد افراطی دانه‌ها جلوگیری کرده است. ازاین‌رو، فاز کاربید سیلیسیم، نقش بسیار مثبتی در دستیابی به کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم (با ساختار ریزدانه) بازی می‌کند. به‌نظر می‌رسد که افزودنی کاربید سیلیسیم توانسته است به پیشبرد فرایند تف‌جوشی و چگالش دی‌بورید زیرکونیم یاری برساند. عدد محاسبه‌شده برای چگالی نسبی این نمونهٔ کامپوزیتی (۹۹/۹درصد)، با مشاهدات ریزساختاری سازگار است، زیرا هیچ‌گونه تخلخل و حفرهٔ مشهودی در تصاویر مربوط دیده نمی‌شود.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ویسکر در شکل ٦ به نمایش درآمده است. ریزساختار مشاهده‌شده برای این کامپوزیت با مقدار گزارش‌شده برای چگالی نسبی آن (۹۹/۹درصد) مطابقت خوبی دارد. تخلخل مشهودی در این ریزساختار وجود ندارد و موارد شبه‌تخلخلی که دیده می‌شود، درواقع فازهای کاربیدی هستند که هنگام فرایند پرداخت‌کاری از ریزساختار کامپوزیت کنده شده‌اند. فازهای تیره‌رنگ کاربید سیلیسیم در قیاس با کاربیدهای مشاهده‌شده در سطح پرداخت‌شده کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای کشیده‌تر (دارای نسبت ظاهری بیشتر) هستند که نشان‌دهندهٔ مورفولوژی خاص ویسکرهاست. باوجوداین، به‌نظر می‌رسد به‌دلیل دمای بالای فرایند تف‌جوشی، شماری از ویسکرها دچار گسستگی شده و به‌شکل ذره‌ای درآمده‌اند.

درهرصورت، به‌دلیل کوتاه‌بودن زمان فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، همچنان تعدادی از ویسکرهای کاربید سیلیسیم مورفولوژی خود را حفظ کرده‌اند. در تصویر بزرگ‌نمایی‌شده از سطح مقطع شکست کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای ، ۲ویسکر دیده می‌شود که مورفولوژی رشته‌مانند خود را حفظ کرده‌اند.

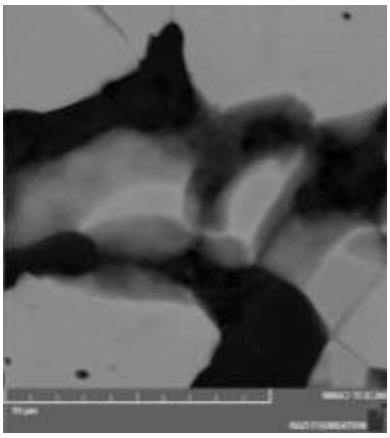


(الف)

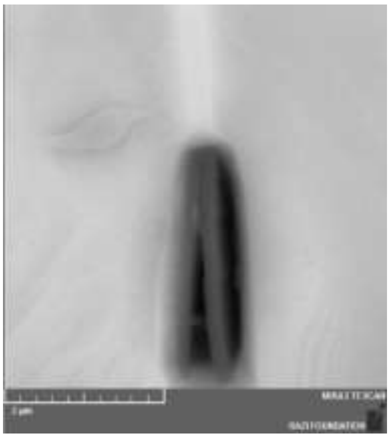


(ب)

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از: (الف) سطح پرداخت‌شده و (ب) مقطع شکست کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای



(الف)



(ب)

شکل ٦ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) سطح پرداخت‌شده و (ب) مقطع شکست کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ویسکر

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت‌شده و سطح مقطع شکست نمونهٔ کامپوزیتی تقویت شده با کاربید سیلیسیم مخلوط را نشان می‌دهد. این ریزساختارها نیز به‌خوبی گویای آن است که نمونه کامپوزیت پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با مخلوطی از ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم به چگالی کامل رسیده است. همان‌گونه که پیش‌تر نیز گزارش شد، چگالی نسبی نمونهٔ یادشده حدود ۱۰۰درصد است و هیچ‌گونه تخلخلی در ریزساختار نمونهٔ تف‌جوشی‌شده وجود ندارد. در اینجا نیز باید یادآور شد مناطقی که ظاهری تخلخل‌مانند دارند، در حقیقت حفره و تخلخل نیستند، بلکه آثار فازهای کاربیدی با

سختی بالای کنده‌شده در اثر فرایند پرداخت‌کاری با خمیر الماسه هستند. در این تصاویر که فازهای تیره‌رنگ نشان‌دهندهٔ کاربید سیلیسیم است، هردو مورفولوژی ذره‌ای و ویسکری دیده می‌شود. ویسکرهای کاربید سیلیسیم گهگاه به‌صورت انفرادی دیده می‌شوند، ولی در بیشتر موارد به‌نظر می‌رسد که ویسکرهای کاربید سیلیسیم به فازهای ذره‌ای کاربید سیلیسیم متصل شده‌اند. حتی در برخی مناطق شبکه‌های پیوسته و درهم‌تنیده‌ای از ویسکرها و ذرات کاربید سیلیسیم در زمینه‌ای از دی‌بورید زیرکونیم تشکیل شده‌اند.

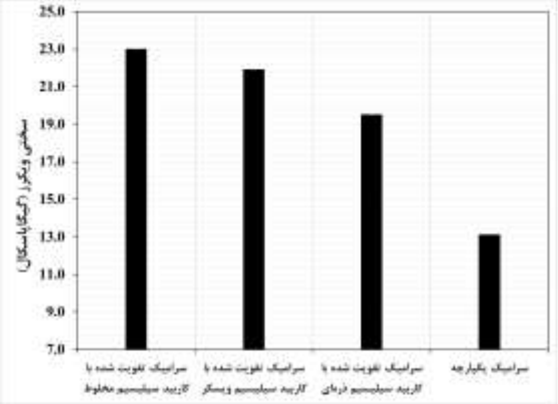
(الف)

(ب)

شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) سطح پرداخت‌شده (با اخذ مجوز از ناشر مرجع [24]) و (ب) مقطع شکست کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم مخلوط

چگالی نسبی هر ماده‌ای، یکی از پارامترهای تعیین‌کننده خواص مکانیکی (برای نمونه: سختی و استحکام) آن ماده است. در بحث سختی، تخلخل‌های موجود در یک نمونه، هیچ‌گونه مقاومتی در برابر فشار واردشده ناشی از فرورونده از خود نشان نمی‌دهند و تغییر شکل در سطح قطعه در معرض آزمون سختی‌سنجی، آسان‌تر به‌وجود می‌آید. ازهمین‌رو، سختی نمونه‌های دارای تخلخل بالا، پایین‌تر از نمونه‌های هم‌جنس چگال است. در نمودار شکل ۸، سختی ویکرز نمونه‌های سرامیکی ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای گزارش شده است. سختی نمونهٔ Z (سرامیک دی‌بورید زیرکونیم خالص) برابر ۱۳/۱گیگاپاسکال به‌دست آمد. نمونه‌های کامپوزیتی تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم، سختی بیشتری نسبت به نمونهٔ سرامیکی بدون افزودنی دارد. این امر را می‌توان به وجود ٤درصد تخلخل در سرامیک یکپارچه و همچنین سختی ذاتی بالاتر کاربید سیلیسیم در قیاس با دی‌بورید زیرکونیم نسبت داد. سختی کامپوزیت‌های تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای، ویسکر و مخلوط به‌ترتیب برابر با ۱۹/۵، ۲۱/۹ و ۲۳گیگاپاسکال اندازه‌گیری شد. از یک‌سو، هر ۳نمونهٔ کامپوزیتی ترکیب و چگالی یکسانی دارند و از سوی دیگر، کاربیدهای سیلیسیم با ساختارهای بلوری هگزاگونال و مکعبی سختی همانند هستند. باوجوداین، به‌نظر می‌رسد که حضور کاربید سیلیسیم به‌شکل ویسکر، سختی بالاتری را نسبت به کاربید سیلیسیم ذره‌ای فراهم کند. اثر افزودن هم‌زمان ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم بر افزایش سختی کامپوزیت پایه‌دی‌بورید زیرکونیم نیز جالب توجه است، به‌طوری‌که نمونهٔ تقویت شده با کاربید سیلیسیم مخلوط سختی بیشتری نسبت به نمونه‌های دیگر دارد. چنین مشاهده‌ای را شاید بتوان به بازدارندگی بیشتر و مؤثرتر ویسکرهای کاربید سیلیسیم (در قیاس با ذرات کاربید سیلیسیم) در مقابل حرکت نابجایی‌ها نسبت داد. هرچه حرکت نابجایی‌ها دشوارتر شود، تغییر شکل پلاستیک ناشی از فرورondهٔ دستگاه سختی‌سنج ویکرز نیز مشکل‌تر خواهد شد و چه‌بسا حضور فازهای با نسبت ظاهری بالاتر (کشیده‌تر) چنین شرایطی را فراهم می‌کند.

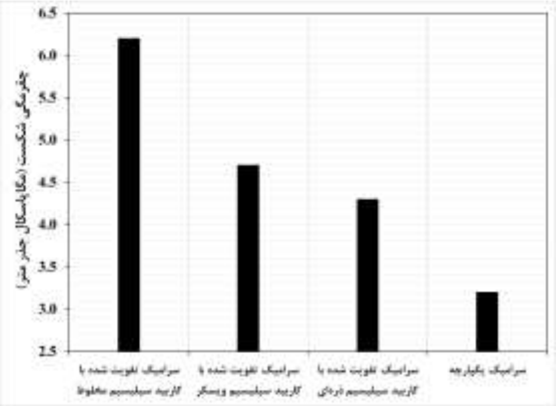
همچنین سختی بالاتر نمونۀ تقویت‌شده با مخلوطی از فازهای تقویت‌کننده ویسکری/ ذره‌ای را می‌توان به تشکیل شبکه‌های درهم‌تنیدۀ ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم مرتبط دانست که در برابر حرکت نابجایی‌ها مانع ایجاد می‌کنند.



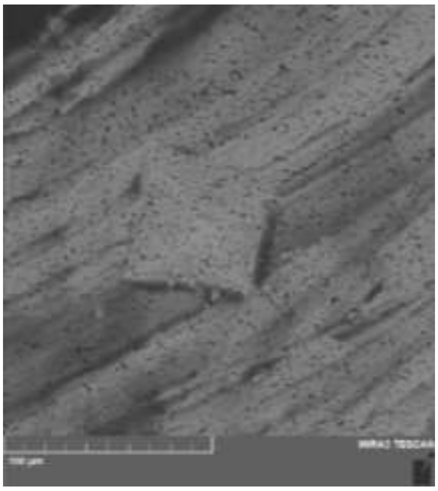
شکل ۸ سختی ویکرز نمونه‌های ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای (با اخذ مجوز از ناشر مرجع [24])

نتایج برآوردهای چقرمگی شکست نمونه‌های سرامیکی و کامپوزیتی ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در نمودار شکل ۹ ارائه شده است. روند مشاهده‌شده برای چقرمگی شکست نمونه‌ها تقریباً مشابه روندی است که برای سختی نمونه‌ها به‌دست آمد. به بیان دیگر چقرمگی شکست نمونه‌های تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم بیشتر از نمونۀ سرامیکی دی‌بورید زیرکونیم بدون افزودنی کاربیدی است.

البته به‌نظر می‌رسد که اثر هم‌افزاینده مخلوط ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم بر بهبود چقرمگی شکست کامپوزیت پایه‌دی‌بورید زیرکونیم بیشتر از تأثیر آن بر سختی نمونۀ کامپوزیتی بوده است. چقرمگی شکست نمونۀ سرامیک یکپارچه برابر ۳/۲مگاپاسکال جذرمتر تخمین زده شد. این تخمین با اندازه‌گیری مستقیم طول ترک‌های ایجادشده ناشی از فروروندۀ ویکرز هنگام آزمون سختی‌سنجی به‌دست آمده است. در شکل ۱۰، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محل اثر فروروندۀ ویکرز در سطح پرداخت‌شده سرامیک Z و ترک‌های ایجادشده در چهارگوشۀ اثر لوزی ویکرز به نمایش درآمده است. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، مسیر پیشروی این ترک‌ها کمابیش به‌صورت مستقیم‌اند، بی‌آنکه دچار انحراف، انشعاب یا پدیدۀ خاص دیگری شوند. درواقع حرکت و پیشروی مستقیم این ترک‌ها نشان تردبودن نمونه است که با مقدار چقرمگی شکست پایین آن منطبق است.



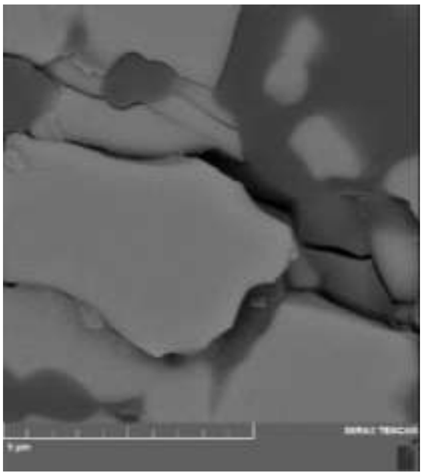
شکل ۹ چقرمگی شکست نمونه‌های ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای (با اخذ مجوز از ناشر مرجع [24])



شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محل اثر فروروندۀ ویکرز در سطح پرداخت‌شده سرامیک Z

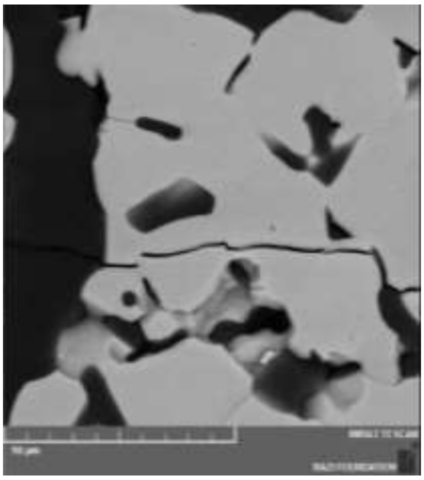
چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیتی تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای و ویسکر به‌ترتیب برابر ٤/٣ و ٤/٧مگاپاسکال جذرمتر اندازه‌گیری شد. این مقادیر افزایش چشمگیری نسبت به چقرمگی شکست نمونۀ سرامیک یکپارچه (۳/۲مگاپاسکال جذرمتر) دارد که بیانگر نقش

چقرمه‌کنندگی فاز تقویت‌کنندهٔ کاربید سیلیسیم است. مسیر گسترش ترک ناشی از فروروندهٔ ویکرز در نمونهٔ کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای در شکل ۱۱ نشان داده شده است. ترک ایجادشده در این نمونه، با فازهای کاربید سیلیسیم برهم‌کنش داشته و منحرف شده است. افزون بر انحراف ترک، سازوکارهای چقرمه‌سازی دیگری همچون انشعاب ترک، پل‌زدن ترک و شکسته‌شدن ذرات کاربید سیلیسیم نیز در کامپوزیت‌های یادشده دیده شده است. بنابراین بهبود چقرمگی شکست کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای را می‌توان به فعال‌شدن سازوکارهای یادشده نسبت داد. در کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ویسکر که چقرمگی شکست آن اندکی بیشتر از نمونهٔ تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای است، به‌نظر می‌رسد مورفولوژی ویسکری کاربید سیلیسیم کارکرد بهتری نسبت به مورفولوژی ذره‌ای آن داشته است. شاید بتوان گفت که ویسکرها سازوکارهای چقرمه‌سازی را بهتر فعال می‌کنند و چه‌بسا بیرون‌زدن ویسکرهای کاربید سیلیسیم هنگام پدیدهٔ شکست نیز تا حدودی بتواند انرژی ترک را مستهلک کند و به افزایش چقرمگی نمونه کمک کند.



شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر ترک ناشی از فرورندهٔ ویکرز در کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای

شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر ترک فرورندهٔ ویکرز در کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم مخلوط را نشان می‌دهد. این نمونه، چقرمگی شکست ۶/۲مگاپاسکال جذرمتر دارد که تقریباً دو برابر چقرمگی شکست نمونهٔ بدون افزودنی کاربیدی است و از مقادیر مربوط به نمونه‌های تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای یا ویسکر بیشتر است. چه‌بسا که وجود هم‌زمان این فازهای تقویت‌کننده با مورفولوژی‌های متفاوت به فعال‌شدن هرچه بهتر و بیشتر سازوکارهای چقرمه‌سازی انجامیده باشد. هنگام سرمایش نمونه‌ها از دمای تف‌جوشی و به‌دلیل اختلاف ضرایب انبساط گرمایی دی‌بورید زیرکونیم و کاربید سیلیسیم، پیدایش تنش‌های پسماند در فصل مشترک‌های میان فازها اجتناب‌ناپذیر است. برهم‌کنش‌های ترک با ریزساختار، تحت کنترل تنش‌های پسماندی است که به‌سبب ناسازگاری در ویژگی‌های گرمایی (همچون ضرایب انبساط گرمایی) و مکانیکی (مدول‌های کشسان) فازها به‌وجود می‌آیند. در حالت کلی، سهم مشارکت سازوکار انحراف ترک در بهبود چقرمگی شکست یک کامپوزیت به تعداد انحراف‌های روی‌داده و زاویهٔ هر انحراف بستگی دارد؛ هرچه مسیر پیشروی ترک پرپیچ‌وخم باشد، شاخصی کیفی از جذب بیشتر انرژی ترک است.



شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر ترک ناشی از فرورندهٔ ویکرز در کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم مخلوط

نتیجه‌گیری

مورفولوژی فاز ثانویهٔ کاربید سیلیسیم بر چگالش

کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تأثیر مشهودی نداشت، زیرا همهٔ نمونه‌های تقویت‌شده به چگالی نظری رسیدند. به‌نظر می‌رسد شرایط انتخاب‌شده برای فرایند تف‌جوشی (دمای ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد، زمان ۷دقیقه و فشار اعمالی ۴۰مگاپاسکال) مناسب بوده است. افزودن کاربید سیلیسیم (فارغ از نوع مورفولوژی آن) کارکرد مناسبی در جلوگیری از رشد دانه‌ها در ریزساختار نمونه‌های تف‌جوشی‌شده داشت. فرایند تف‌جوشی در همه موارد از نوع غیرواکنشی بود، زیرا ترکیب کامپوزیت نهایی مشابه مخلوط پودر اولیه بود. سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم بیشتر از نمونه سرامیکی بدون افزودنی کاربید سیلیسیم به‌دست آمد. افزودن هم‌زمان ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم، تأثیر چشمگیرتری در بهبود خواص مکانیکی (سختی و چقرمگی شکست) کامپوزیت پایه‌دی‌بورید زیرکونیم داشت. سازوکارهای چقرمه‌سازی در کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم در حضور فاز تقویت‌کننده کاربید سیلیسیم شناسایی و بحث شد. به‌دلیل فعال‌شدن سازوکارهای چقرمه‌سازی متنوع با افزودن هم‌زمان هردو مورفولوژی ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم، چقرمگی شکست بالاتری به‌دست آمد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه محقق اردبیلی اجرا شده است. اجازه استفاده مجدد از برخی داده‌ها از انتشارات الزویر (مجوز شماره ۵۰۳۵۹۸۰۱۹۸۳۱۳) اخذ شده است.

مراجع

1. Kaufman, L. and Clougherty, E.V., "Investigation of boride compounds for very high temperature applications", RTD-TRD-N69-73497, Part XXXVII, ManLabs Inc., Cambridge, MA, (1963).
2. Clougherty, E. V., Kalish, D. and Peters, E. T., "Research and development of refractory oxidaton resistant diborides", RTD-TRD-N63-4096, Part III, ManLabs Inc., Cambridge, MA, (1966).
3. Gangler, J., "NASA research on refractory compounds", *High Temp. High Press,* Vol. 3, pp. 487-502, (1971).
4. Cutler, R. A., "Engineering properties of borides, in Engineered materials handbook", *Materials Park, OH, ASM International,* Vol. 4, pp. 787-801, (1991).
5. Mroz, C., "Annual mineral review; Zirconium diboride", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 74, pp. 165-166, (1995).
6. Gasch, M. J., Ellerby, D. T. and Johnson, S. M., "Ultra High Temperature Ceramic Composites", in Handbook of Ceramic Composites, Edited by N. P. Bansal. Kluwer Academic Publishers, Boston, pp. 198-199, (2005).
7. Monteverde, F., Bellosi, A. and Scatteia, L., "Processing and properties of ultra high temperature ceramics for space applications", *Materials Science and Engineering,* Vol. 485, No. 1-2, pp. 415-421, (2008).
8. Chamberlain, A. L., Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E. and Ellerby, D. T., "High-strength zirconium diboride-based ceramics", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 87, No. 6, pp. 1170-1172, (2004).
9. Henderson, S., Fehrenholtz, W. G., Hilmas, G. E. and Marschail, J., "High-velocity impact resistance of ZrB2-SiC, in Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics II", *Ceramic Engineering and Science Proceedings,* Vol. 27, pp. 3-10, (2008).

10. Zhang, H., Yan, Y., Liu, X. and Jiang, D., "Properties of ZrB2–SiC Ceramics by pressureless sintering", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 92, No. 7, pp. 1599-1602, (2009).
11. Tripp, W. C., Davis, H. H. and Graham, H. C., "Effect of an SiC addition on the oxidation of ZrB2", *American Ceramic Society Bulletin,* Vol. 52, No. 8, pp. 612-616, (1973).
12. Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E., Talmy, I. G. and Zaykoski, J. A., "Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 90, No. 5, pp. 1347-1364, (2007).
13. Loehman, R., Corral, E., Dumm, H. P., Kotula, P. and Tandon, R., "Ultrahigh temperature ceramics for hypersonic vehicle applications", Sandia National Laboratories Report, California, pp. 2006–2925 (2006).
14. Shugart, K. and Opila E., " SiC Depletion in ZrB2–30 vol% SiC at Ultrahigh Temperatures", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 98, No. 5, pp. 1673-1683, (2015).
15. Guo, S. Q., "Densification of ZrB2-based composites and their mechanical and physical properties: A review", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 29, No. 6, pp. 995-1011, (2009).
16. Liu, Q., Han, W., Zhang, X., Wang, S. and Han, J., "Microstructure and mechanical properties of ZrB_2-SiC composites", *Materials Letters,* Vol. 63, pp. 1323-1325, (2009).
17. Cao, M., Wang, S. and Han, W., "Influence of nanosized SiC particle on the fracture toughness of ZrB_2-based nanocomposite", *Materials Science and Engineering A,* Vol. 527, pp. 2925–2928, (2010).
18. Silvestroni, L., Sciti, D., Melandri, C., Guicciardi, S., "Toughened ZrB2-based ceramics through SiC whisker or SiC chopped fiber additions", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 30, pp. 2155–2164, (2010).
19. Zhang, X., Xu, L., Du, S., Han, W. and Han, J., "Crack-healing behavior of zirconium diboride composite reinforced with silicon carbide whiskers", *Scripta Materialia,* Vol. 59, pp. 1222–1225, (2008).
20. Zhang, P., Hu, P., Zhang, X., Han, J. and Meng, S., "Processing and characterization of ZrB2–SiCw ultra-high temperature ceramics", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 472, pp. 358–362, (2009).
21. Xiao, K., Guo, Q., Liu, Z., Zhao, S. and Liu, L., "Microstructure and mechanical properties of silicon carbide monofilament reinforced zirconium diboride matrix composites", *Ceramics International,* Vol. 39, pp. 2107-2110, (2013).
22. Hulbert, D. M., Jiang, D., Dudina, D. V. and Mukeherjee, A. K., "The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,* Vol. 27, No. 2, pp. 367-375, (2009).
23. Bellosi, A., Monteverde, F. and Sciti, D., "Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering", *International Journal of Applied Ceramic Technology,* Vol. 3, No. 1, pp. 32-40, (2006).
24. Pazhouhanfar, Y., Sabahi Namini, A., Shaddel, S., Ahmadi, Z. and Shahedi Asl, M., "Combined role of SiC particles and SiC whiskers on the characteristics of spark plasma sintered ZrB2 ceramics", *Ceramics International,* Vol. 46, pp. 5773-5778, (2020).

ارزیابی رفتار فشاری فوم‌های فولادی تولیدشده به‌روش متالورژی پودر*

حمید سازگاران[۱] علی‌محمد ناصریان‌نیک[۲] محمدرضا اکبری[۳] علی اکبری‌نژاد فوق[٤]

چکیده

فوم‌های فلزی و فلزات سلولی دسته‌ای از مواد مهندسی نوظهور هستند که به‌دلیل داشتن رفتار و ویژگی‌های منحصربه‌فرد می‌توانند در بسیاری از کاربردهای صنعتی به صورت موفقیت‌آمیز استفاده شوند. در این پژوهش، فوم‌های فولادی به‌روش متالورژی پودر و با استفاده از اوره به‌عنوان پرکنندهٔ فضا یا فضاساز تولید شدند و درصد تخلخل، ریزساختار و رفتار فشاری آن‌ها مطالعه شد. علاوه‌براین، رفتار فشاری فوم‌های تولیدی به کمک روش اجزای محدود و برپایه مدل گارسون–تورگارد–نیدلمن شبیه‌سازی و اثر پارامترهای مؤثر در مدل یادشده برای پیش‌بینی بهتر رفتار فوم‌های فولادی بررسی شد. نتایج حاکی از آن است که میانگین میزان تخلخل در فوم‌های فولادی برابر ۷۹/۳درصد است که شامل سلول‌های تشکیل‌شده در اثر انحلال دانه‌های اوره و حفرات باقی‌مانده در بین ذرات آهن تف‌جوشی‌شده است. منحنی‌های تنش-کرنش فشاری فوم‌های فولادی تولیدشده بیانگر رفتار مرسوم فوم‌های فلزی است و دارای نواحی تغییر شکل کشسان و پلاتو دندانه اره‌ای نسبتاً طولانی و درنهایت، نقطه شکست است. نتایج شبیه‌سازی پیش‌بینی می‌کند که اندازهٔ مش، f_n، q_1 و q_2 بر روی منحنی‌های تنش-کرنش فشاری مؤثرند، اما q_1 بیشترین تأثیر و f_n کمترین تأثیر را دارند.

واژه‌های کلیدی فوم فولادی، رفتار فشاری، مدل گارسون–تورگارد–نیدلمن، پلاتو دندانه اره‌ای، پارامترهای شبیه‌سازی.

Investigation on the Compressive Behavior of Steel Foams Manufactured by Powder Metallurgy Route

H. Sazegaran A.M. Naserian-Nik M.R. Akbari A. Akbar-Nejad Fogh

Abstract

Metallic foams and cellular metals are a type of new-advanced engineering materials which can be successfully used in various industrial applications due to their unique behavior and properties. In this work, steel foams were produced through powder metallurgy route using urea granules as a space holder, and porosity percentage, microstructure, and compressive behavior of them were investigated. In addition, the compressive behavior of manufactured foams was simulated using finite element method by the Gurson–Tvergaard–Needleman model and the effects of operational parameters in this model were investigated due to better prediction of mechanical behavior of steel foams. The results indicated that the average of porosity in the steel foam is 79.3 percent, which consists of cells formed by the dissolution of urea granules and remained pores between the sintered iron particles. Stress vs. strain curves of the manufactured steel foams showed the conventional behavior of metal foams, with elastic deformation region and a relatively longitudinal plateau region and, a fracture point, finally. Mesh sizes, fn, q1 and q2 have the significant effect on stress vs. strain curves, but q1 and fn have the most and the least effects, respectively.

Key Words Steel foam, Compressional behavior, Gurson–Tvergaard–Needleman model, Saw-tooth plateau, Simulation parameter.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۷/۱۲/۱۹ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۸/۲۱ می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول، استادیار گروه مهندسی صنایع، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان.

Email: h.sazegaran@qiet.ac.ir

(۲) استادیار گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان.

(۳) دانشجوی کارشناسی مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان.

(٤) دانشجوی کارشناسی مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان.

DOI: 10.22067/ma.v32i1.79641

مقدمه

فوم‌های فلزی متخلخل یا فلزات سلولی دسته‌ای جدید از مواد مهندسی پیشرفته هستند که به‌دلیل داشتن ویژگی‌های منحصربه‌فرد مانند چگالی پایین، جذب انرژی و مقاومت به ضربه بالا، ویژگی‌های صوتی و حرارتی جالب توجه، به‌صورت گسترده در ساخت و تولید عایق‌های حرارتی و صوتی، سازه‌های سبک، ضربه‌گیرها، مبدل‌های حرارتی، فیلتراسیون و... استفاده می‌شود. علاوه‌براین، فوم‌های فلزی در کاربردهای پزشکی مانند پروتزهای دندانی و استخوانی نیز به‌صورت موفقیت‌آمیز عمل می‌کنند [1-4]. فوم‌های فلزی از فلزات و آلیاژهای مختلفی تولید می‌شوند که به آلومینیم به‌دلیل چگالی پایین به‌شدت توجه شده است. البته فوم‌های فولاد، تیتانیم، منیزیم، نیکل، طلا و... نیز درحال تولید و توسعه هستند [5-7].

رفتار و ویژگی‌های جالب توجه فوم‌های فلزی به درصد تخلخل، مورفولوژی سلول‌ها (باز یا بسته‌بودن، اندازه، شکل و نحوۀ توزیع سلول‌ها)، جنس دیوارۀ سلول‌ها، ضخامت و میزان عیوب دیواره‌ها وابسته است که بیشتر این عوامل تحت‌تأثیر فرایند تولید است [8,9]. فرایندهای اصلی تولید فوم‌های فلزی شامل تولید به‌روش متالورژی ذوبی و تولید به‌روش متالورژی پودر است [1,2]. در تولید فوم‌های فولادی به‌علت بالابودن دمای سالیدوس و همچنین دیگر مشکلات مرتبط با فرایندهای ذوب و ریخته‌گری، معمولاً فرایندهای مبتنی بر متالورژی پودر به کار برده می‌شود [10-12]. فرایندهای متالورژی پودر امکان تولید سلول‌های باز با شکل و اندازۀ یکسان و توزیع نسبتاً یکنواخت را فراهم می‌کنند [13-15]. در میان این روش‌ها، استفاده از فضاساز یا پرکنندۀ فضا روشی پرکاربرد است که مورفولوژی یکنواخت سلول‌های باز را به ارمغان می‌آورد. در این روش، پودرهای آهن و دیگر افزودنی‌ها بر روی مواد فضاساز به‌صورت دانه، پودر یا ذرات قرار می‌گیرند و پس از فشردن و تولید نمونه‌های اولیه، خروج فضاساز صورت می‌گیرد و در انتها، تف‌جوشی منجر به تولید فوم فولادی می‌شود [15-18].

باتوجه‌به این‌که روش‌های تولید مختلف، تأثیرات متنوعی بر روی رفتار مکانیکی و عملکرد فوم‌های فلزی دارند، تخمین رفتار مکانیکی فوم‌های تولیدی حائز اهمیت است. استفاده از روش اجزای محدود(Finite element method (FEM)) بیشتر می‌تواند ابزاری مفید برای تعیین رفتار مکانیکی مواد باشد. البته نتایج شبیه‌سازی شدیداً به نحوۀ مدل‌کردن مواد وابسته است. تا امروز مدل‌های مختلفی از جمله مدل‌های سلول مکعبی (Cubic cell)، گیبسون–اشبی (Gibson-Ashby)، هشت‌وجهی، کلوین (Kelvin)، ورونویی (Voronoi) و کرات اتفاقی سه‌بعدی (3D random spheres) برای توصیف رفتار میکروساختار فوم‌های فلزی توسعه داده شده‌اند. از مدل‌های یادشده برای پیش‌بینی رفتار فوم‌های فلزی، همچون ویژگی‌های کشسانی و مومسانی، کمانش، رفتار ضربه‌ای، انتقال حرارت، هدایت الکتریکی و... استفاده شده است [19].

محمدی و همکاران [20] از طریق عکس‌برداری سی-تی‌اسکن از فوم آلومینیم، پردازش تصویر و انتقال هندسه به‌دست‌آمده به نرم‌افزار ANSYS، رفتار فشاری فوم آلومینیم را به‌روش اجزای محدود مطالعه کردند. رامیرز و همکاران [21] با استفاده از تصاویر ریزپرتونگاری رایانه‌ای و نرم‌افزار MIMICS، هندسه سه‌بعدی نمونه‌های فوم آلومینیمی را ایجاد کردند، سپس به کمک نرم‌افزار 3-Matic شبکه‌بندی و نهایتاً با انتقال مدل به نرم‌افزار ABAQUS، رفتار مکانیکی فشاری فوم‌های آلومینیمی سلول باز شبیه‌سازی شد. علاوه‌براین، مدل‌های میکروساختاری مدل گارسون (Gurson) [22] و لمایتره (Lemaitre) [23] رفتار مواد را برپایۀ تأثیرات آسیب در ریزساختار همانند تشکیل ترک‌ها، حفرات و آخال‌ها پیش‌بینی می‌کنند. مدل گارسون–تورگارد–نیدلمن، مدل توسعه‌یافته گارسون است که از معادلات و پارامترهای متنوعی استفاده می‌کند [24]. این مدل می‌تواند آسیب در مواد و همچنین نرم‌شدن ماده را تشریح کند.

مدل گارسون–تورگارد–نیدلمن (Gurson–Tvergaard–Needleman model) به‌صورت گسترده برای پیش‌بینی رفتار و ویژگی‌های مکانیکی مواد مهندسی گوناگون مانند فولادهای StE 690 [25] و A48-AP [26] به‌کار برده شده

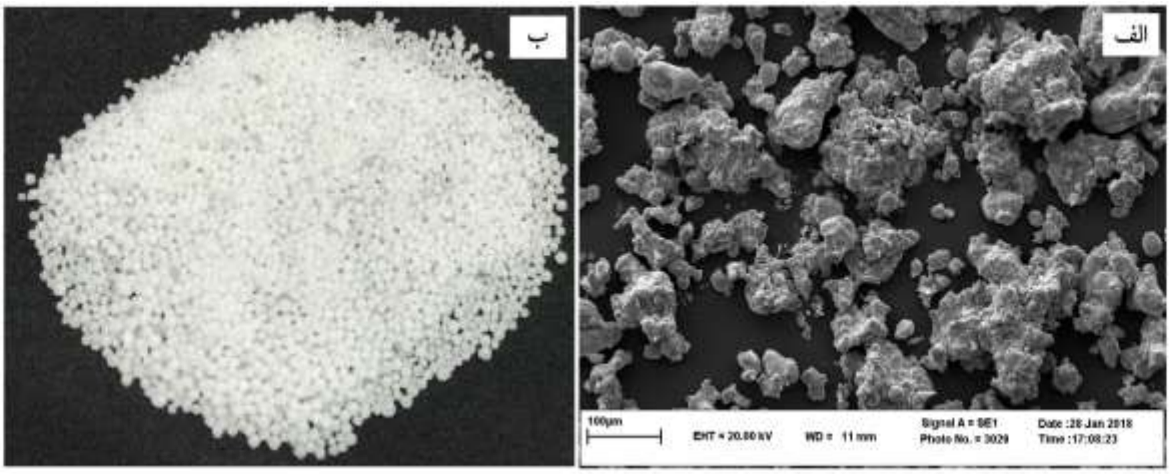
است. اما استفاده از این مدل در تخمین و پیش‌بینی رفتار مکانیکی فوم‌های فلزی به‌ویژه فوم‌های فولادی می‌تواند مفید واقع شود. در این پژوهش، هدف تولید فوم‌های فولادی به‌روش متالورژی پودر با استفاده از دانه‌های اوره به‌عنوان فضاساز و همچنین ارزیابی رفتار فشاری فوم‌های تولیدی به‌روش تجربی و با استفاده از مدل گارسون-تورگارد-نیدلمن است. علاوه‌براین، تأثیر پارامترهای مؤثر در معادلات گارسون-تورگارد-نیدلمن نیز مطالعه شده است.

روش انجام آزمایشات

تولید فوم‌های فولادی

برای تولید فوم‌های فولادی، از روش متالورژی پودر مبتنی بر به‌کارگیری دانه‌های اوره به‌عنوان فضاساز استفاده شد. در این روش، ابتدا پودرهای استفاده‌شده برای پوشش‌دهی دانه‌های اوره مخلوط شدند. مخلوط پودر استفاده‌شده شامل ۰/۵درصد وزنی کربن (گرافیت بسیار ریز)، ۲درصد وزنی فسفر و بقیه پودر آهن می‌باشد. در شکل ۱-الف، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر آهن استفاده‌شده نمایش داده شده است. توزیع ذرات آهن به این‌گونه است که ۳۰درصد وزنی بین ۱۰۰ تا ۱۶۰میکرون، ۳۳درصد وزنی بین ۶۳ تا ۱۰۰میکرون و ۳۷درصد وزنی کوچک‌تر از ۶۳میکرون است. فرایند مخلوط‌کردن پودرها با یک مخلوط‌کن مخصوص پودر با سرعت ۱۵۰ rpm به‌مدت ۳۰دقیقه انجام شد. علاوه‌براین، دانه‌های اورۀ کروی‌شکل با قطر بین ۱ تا ۱/۵میلی‌متر برای فضاساز به‌کار گرفته شد (شکل ۱-ب).

در فرایند پوشش‌دهی، مخلوط پودری و دانه‌های اوره همراه با ۲درصد وزنی آب درون یک محفظه پلی‌اتیلن قرار داده شدند و محفظه با سرعت ۲۰۰rpm به‌مدت ٤دقیقه به چرخش در آمد. سپس، آب با سطوح دانه‌های اوره واکنش می‌دهد و سطوح چسبنده ایجاد می‌کند که درنتیجه، مخلوط پودری به سطوح دانه‌های اوره می‌چسبد. سپس، فرایند فشردن درون یک قالب استوانه‌ای با قطر داخلی ۱۲mm از جنس فولاد زنگ‌نزن با فشار اعمالی ۱۰۰MPa انجام شد و نمونه‌های اولیه تولید شدند. نمونه‌ای از قطعات اولیۀ تولیدی، در شکل ۲ به تصویر کشیده شده است. سپس، نمونه‌های اولیه به‌مدت ۵دقیقه درون آب‌مقطر قرار داده شدند و انحلال دانه‌های اوره صورت گرفت. پس از انجام فرایند انحلال، فرایند تف‌جوشی درون یک کورۀ مخصوص متالورژی پودر (شرکت متالورژی پودر مشهد) ساخته‌شده توسط Mahler مدل ME542 با اتمسفر آمونیاک شکسته صورت گرفت و ۲۵نمونه از فوم‌های فولادی تولید شد.



شکل ۱ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر آهن استفاده‌شده و (ب) تصویر دانه‌های اوره استفاده‌شده

شکل ۲ نمونه تولیدشده اولیه بعد از مرحله فشردن

تعیین درصد تخلخل

پس از انجام فرایند تف‌جوشی فوم‌های فولادی، نمونه‌های تولیدی توزین شدند و سپس، میزان چگالی و درصد تخلخل هر کدام از نمونه‌ها تعیین شد. چگالی فوم‌های تولیدی برپایه معادله (۱) اندازه‌گیری شد و درصد تخلخل آن‌ها با معادله (۲) محاسبه شد [1,2].

$$\rho = \frac{m}{V} \qquad (۱)$$

$$P_m\% = \left[۱ - \left(\frac{\rho_F}{\rho_S} \right) \right] \times ۱۰۰ \qquad (۲)$$

که در معادلات فوق، ρ چگالی، m جرم، V حجم، $P_m\%$ درصد تخلخل تعیین‌شده براساس اندازه‌گیری چگالی، ρ_F چگالی فوم‌های فولادی تولید شده و ρ_S چگالی جامد یا چگالی فولاد بدون تخلخل و برابر $۷۸۰۰\ kg/m^3$ است.

ارزیابی ریزساختار دیواره سلول‌ها

بررسی‌های ریزساختاری بر روی دیواره سلول‌های فوم‌های تولیدی شامل مطالعات میکروسکوپ نوری (OM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) است. فوم‌های تولیدشده ابتدا در جهت عمود به محور اصلی بریده شدند و سپس، فرایندهای مانت‌گرم، سمباده‌زنی و پولیش‌کاری بر روی آن‌ها انجام شد. فرایند حکاکی با محلول نایتال ۲درصد و به‌مدت ۵دقیقه انجام شد. بعد از انجام ارزیابی‌های میکروسکوپ نوری، نمونه‌های تهیه‌شده با آلیاژ Au-Pd و با دستگاه Sputter Coater SC7620 پوشش‌دهی شدند و سپس مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی با دستگاه LEO 1450VP انجام شد.

رفتار فشاری

برای تعیین رفتار مکانیکی فوم‌های فولادی تولیدشده، از آزمون فشار استفاده شد. این آزمون با دستگاه Zwick مدل Z250 انجام شد. نمونه‌های آزمون فشار از فوم‌های تف‌جوشی‌شده تهیه شدند. فوم‌های تولیدی، با وایرکات برش داده شدند و نمونه‌های آزمون فشار به‌صورت استوانه‌ای با قطر ۱۲mm و ارتفاع ۱۸mm تولید شدند. در انجام آزمون فشار، از روغن به‌عنوان روان‌کار در بین سطوح نمونه و فک‌های دستگاه استفاده شد. لازم به ذکر است که نتایج ارائه‌شده برپایهٔ میانگین دست‌کم ۳ آزمون است. سرعت اعمال بار فشاری در این آزمون برابر ۰/۱mm/min در نظر گرفته شد.

مدل گارسون-تورگارد-نیدلمن

در مدل گارسون [27]، از یک گوی توخالی و معیار تسلیم فون-میزز استفاده شد. سپس، تورگارد این مدل را اصلاح کرد و ضرایب تناسب در آن اعمال شد. به‌دلیل این‌که مدل گارسون-تورگارد معیاری مناسب برای تخریب ماده نداشت، تأثیرات تخریب حفرات را به‌خوبی تشریح نمی‌کرد. نیدلمن براساس نتایج آزمایشگاهی بیان کرد که اگر کسر حجمی حفرات به مقدار بحرانی (f_c) برسد، رشد شتاب‌یافته (ادغام) حفرات آغاز و به‌تبع آن تخریب ماده رخ می‌دهد. براین‌اساس، نیدلمن مدل گارسون-تورگارد را اصلاح کرد و معادله زیر استخراج شد [26,28]:

$$\Phi = \left(\frac{\sigma_{eq}}{\sigma_y}\right)^2 + 2q_1 f^* \cosh\left(-q_2 \frac{3\sigma_m}{2\sigma_y}\right) - 1 - (q_1 f^*)^2 = 0 \qquad (۳)$$

که در این معادله، Φ تابع تسلیم، σ_{eq} تنش معادل فون–میزز، σ_y تنش تسلیم ماده، σ_m تنش میانگین یا تنش هیدرواستاتیک، q_1 و q_2 ضرایب تابع تسلیم (یا ضرایب تورگارد) و f^* کسر حجمی مؤثر حفرات است و اثر ادغام حفرات را بر رفتار ماده منظور می‌کند [29] که f^* به‌صورت زیر تعیین می‌شود:

$$f^* = \begin{cases} f & f \le f_c \\ f_c + \frac{\frac{1}{q_1} - f_c}{f_f - f_c}(f - f_c) & f > f_c \end{cases} \qquad (٤)$$

که در معادله فوق، f کسر حجمی حفرات و f_f کسر حجمی حفرات در هنگام شکست نهایی است. گسترش عیب در یک فلز نرم ناشی از رشد و ادغام حفرات است. درنتیجه، معادله گسترش برای متغیر عیب به این صورت نوشته می‌شود و در این رابطه علامت «˙» نشانه مشتق نسبت به زمان است.

$$\dot{f} = \dot{f}_{growth} + \dot{f}_{nucleation} \qquad (٥)$$

برپایهٔ تئوری مواد متخلخل متشکل از ماده بستر با رفتار مومسان غیرقابل تراکم، نرخ رشد حفره با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\dot{f}_{growth} = (1 - f)\mathrm{trace}(\dot{\varepsilon}^p) \qquad (٦)$$

که در آن $\dot{\varepsilon}^p$ تانسور مشتق کرنش مومسان نسبت به زمان است. ادغام حفرات یک فرایند فیزیکی بسیار پیچیده است که به ریزساختار ماده وابسته است. چو و نیدلمن [30] یک مکانیزم کنترل‌شدهٔ کرنشی برای ادغام حفرات جدید پیشنهاد کرده‌اند:

$$\dot{f}_{nucleation} = \frac{f_n}{s_n\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_0^p}{s_n}\right)^2 / 2\right] \dot{\varepsilon}_0^p. \qquad (٧)$$

در رابطه فوق، f_n کسر حجمی مربوط به حفرات ادغام‌شونده، ε_0^p کرنش مومسان که به‌ازای آن ادغام رخ می‌دهد، ε_n کرنش متوسط برای ادغام و s_n انحراف استاندارد متناظر آن است.

مدل اجزای محدود

برای شبیه سازی رفتار فشاری فوم‌های فولادی از نرم‌افزار Abaqus 6.13.1 استفاده شد که بخش Porous این نرم‌افزار قابلیت به‌کارگیری مدل گارسون–تورگارد–نیدلمن را دارد. باید در نظر داشت که در فرایند مدل‌سازی، نمونه‌های فشار مطابق با نمونه‌های واقعی و به‌صورت استوانه‌ای با قطر ۱۲mm و ارتفاع ۱۸mm درنظر گرفته شدند و تأثیرات اندازهٔ مش L (۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۲ و ۰/۰۰۳) و پارامترهای مؤثر در مدل گارسون–تورگارد–نیدلمن f_n (۰/۰۰۱، ۰/۰۰۲، ۰/۰۰٤، ۰/۰۰٦ و ۰/۰۰۸)، q_1 (۱/۲۵، ۱/۵، ۱/۷۵ و ۲) و q_2 (۱/۲۵، ۱/۵، ۱/۷۵ و ۲) بر رفتار فشاری فوم‌های فولادی تحلیل شد.

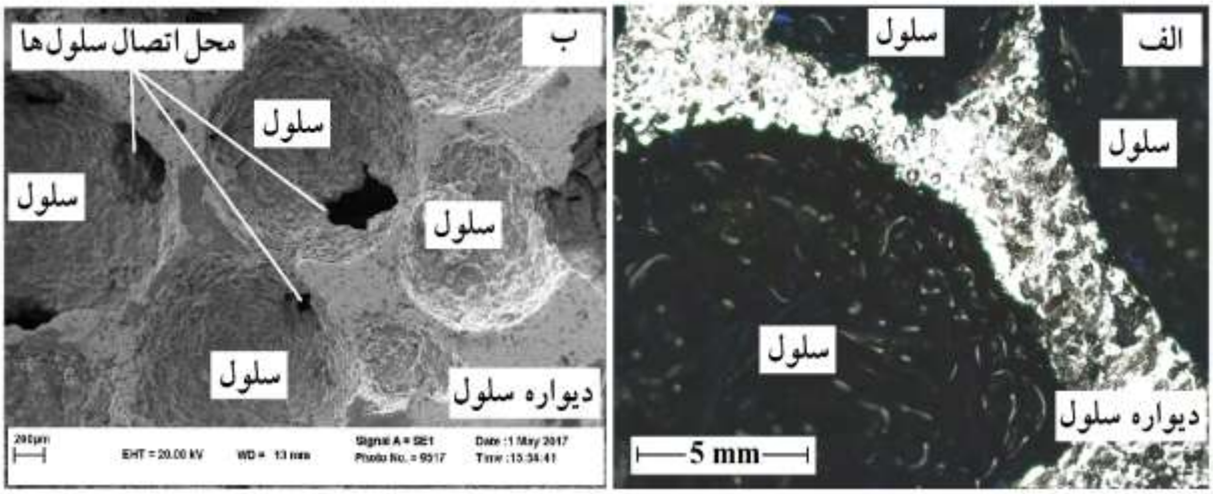
نتایج و بحث

ریزساختار و درصد تخلخل

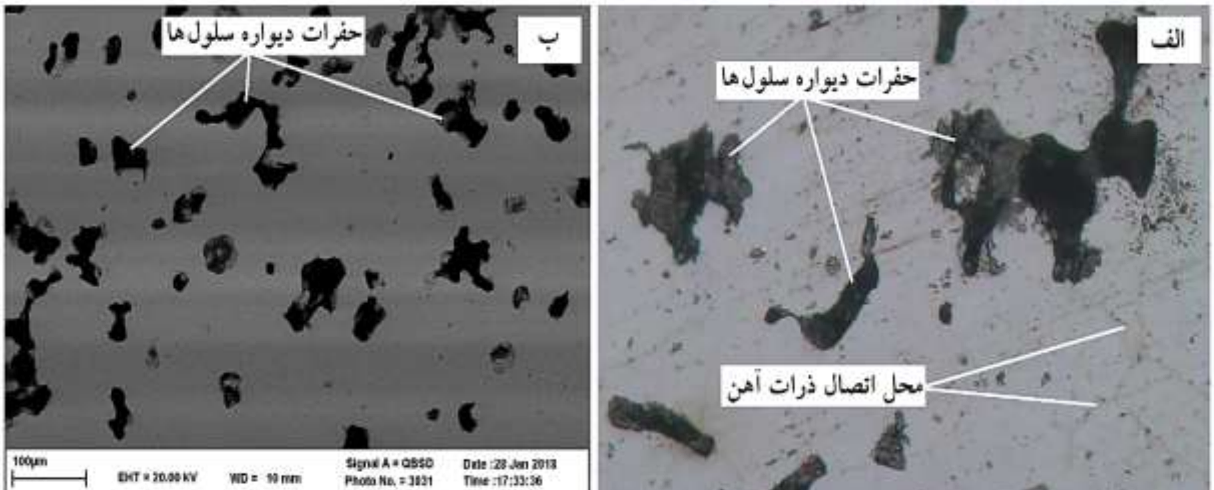
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی از سلول‌ها و دیوارهٔ سلول‌های فوم‌های فولادی تولیدی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سلول‌ها براساس انحلال دانه‌های اوره در زمینهٔ فولادی تشکیل شده‌اند و زمینهٔ فولادی دیوارهٔ سلول‌ها را ایجاد کرده است. توزیع سلول‌ها تقریباً یکنواخت است و درنتیجه، رفتار مکانیکی و عملکرد تقریباً یکنواخت در همهٔ قسمت‌های فوم‌های تولیدی قابل انتظار است [11,12]. علاوه‌براین، سلول‌های ایجادشده در بخش‌های مشخصی با یکدیگر اتصال دارند که دلیل آن می‌تواند به اعمال فشار در فرایند فشردن و همچنین انحلال و خروج دانه‌های اوره با آب باشد [14,15]. تشکیل محل‌های اتصال در بین سلول‌ها منجر به ایجاد سلول‌های باز در ساختار فوم‌های تولیدی شده است.

در شکل ٤، تصاویر میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی از دیوارهٔ سلول‌ها نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، حفراتی در میان دیوارهٔ سلول‌ها تشکیل شده است. تشکیل حفرات در ساختار

قطعات تولیدشده به‌روش متالورژی پودر مرسوم است و بیشتر چگالی فولادهای تولیدی به‌روش متالورژی پودر از فولادهای ریختگی پایین‌تر است [31]، اما تشکیل این حفرات با مقادیر نسبتاً زیاد، احتمالاً به اعمال فشار پایین در مرحله فشردن ارتباط پیدا می‌کند [7,32]. بنابراین، ۲نوع تخلخل در فوم‌های فولادی تولیدشده وجود دارد که نوع اول، سلول‌های تشکیل‌شده براساس انحلال دانه‌های اوره و نوع دوم، حفرات تشکیل‌شده در بین ذرات آهن به‌هم متصل شده است. میانگین میزان تخلخل اندازه‌گیری‌شده (براساس معادله ۲) در فوم‌های فولادی برابر ۷۹/۳درصد است. این مقدار نسبتاً بالای تخلخل به تشکیل سلول‌ها و باقی‌مانده حفرات در بین ذرات آهن مربوط می‌شود.

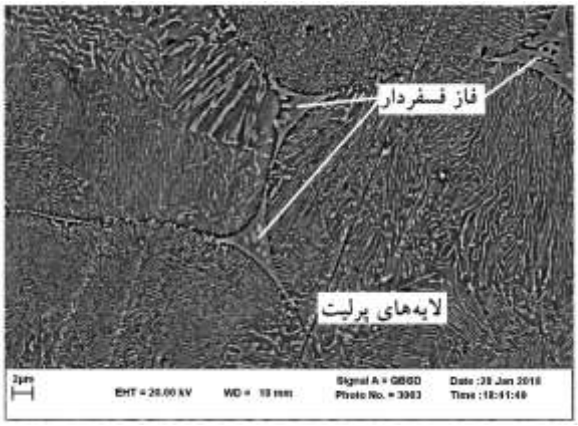


شکل ۳ نمایش سلول‌ها و دیوارهٔ سلول‌ها در فوم‌های تولیدی، (الف) تصویر میکروسکوپ نوری و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی



شکل ٤ تصاویر دیوارهٔ سلول‌ها، (الف) میکروسکوپ نوری و (ب) میکروسکوپ الکترونی روبشی

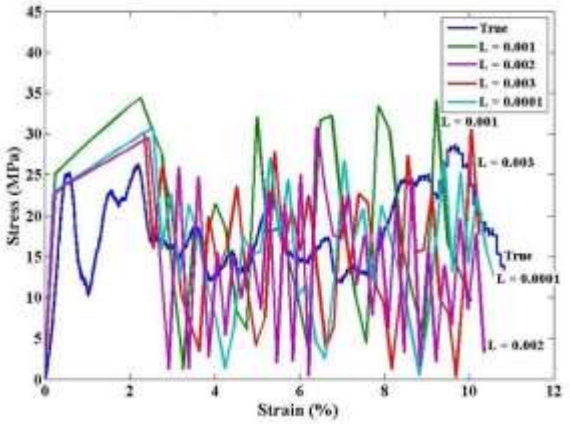
شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار دیوارۀ سلول‌ها را در فوم‌های تولیدی نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ۳نوع فاز متفاوت در ریزساختار تشکیل شده است که لایه‌های فریت و سمانتیت منجر به تشکیل پرلیت می شود و در مرز بین دانه‌های آهن، فاز فسفردار کشیده شده است. نفوذ کربن (۰/۵درصد وزنی) سبب تشکیل کاربید آهن به صورت لایه‌ای شده است و درنتیجه، ساختار پرلیتی به‌وجود آمده است. علاوه‌براین، فسفر افزودنی (۲درصد وزنی) در شرایط تف‌جوشی (۱۱۲۰°C) موجب تشکیل فاز مذاب فسفردار می شود که در بین ذرات آهن کشیده می شود. کشیده شدن فاز فسفردار ذوب شده در بین ذرات آهن و سپس جامد شدن آن موجب بهبود اتصال بین ذرات آهن می شود. درنتیجه، با استفاده از فسفر در مخلوط پودری و بروز تف‌جوشی حالت مذاب، اتصال ذرات به یکدیگر بهبود پیدا می‌کند [33].



شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار دیوارۀ سلول

اثر اندازۀ شبکه‌بندی

اثر تغییرات اندازۀ مش بر روی منحنی تنش-کرنش فشاری همراه با منحنی تنش-کرنش به‌دست‌آمده از آزمون فشار، در شکل ٦ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تغییر شکل کشسان به‌صورت خطی در ابتدای منحنی‌ها مشاهده می‌شود. قسمت خطی منحنی‌های شبیه‌سازی‌شده کاملاً منطبق بر یکدیگر است و اختلافی بسیار جزئی با منحنی واقعی دارد. بنابراین، نتایج شبیه‌سازی در ناحیه کشسان بسیار نزدیک به نتایج واقعی است و اندازۀ مش در شرایط مطالعه‌شده تأثیر چندانی ندارد. منحنی تجربی نشان می‌دهد در ابتدای ناحیه مومسان، تقریباً به‌صورت ناگهانی افت شدیدی داشته و حدوداً به نصف مقدار بیشینه خود در ناحیه کشسان می‌رسد. دلیل این پدیده می‌تواند فرو پاشیدن لایه یا لایه‌هایی از سلول‌ها در نمونۀ آزمایش‌شده باشد. ناحیۀ تغییر شکل مومسان شامل یک ناحیه پلاتو دندانه اره‌ای نسبتاً طولانی است. در منحنی تنش-کرنش فشاری واقعی، ناحیه پلاتو نسبتاً طولانی منجر به جذب انرژی بسیار زیاد در فوم فولادی می‌شود. علاوه‌براین، تشکیل قله‌ها و دره‌ها در ناحیه پلاتو دندانه اره‌ای به تخریب لایه‌ای از سلول‌ها در اثر فشار اعمالی و سپس، مقاومت مجدد فوم در برابر تنش اعمالی وابسته است [13,16]. ارتفاع قله‌ها و عمق دره‌ها در منحنی‌های شبیه‌سازی‌شده در مقایسه با منحنی واقعی بیشتر است. مشاهده می‌شود که کاهش اندازۀ مش موجب می‌شود منحنی‌های شبیه‌سازی‌شده به منحنی واقعی نزدیک‌تر شوند. کاهش اندازۀ مش این امکان را فراهم می‌کند که محاسبات بیشتری انجام شود و درنتیجه، دقت نتایج افزایش می‌یابد [26-28].

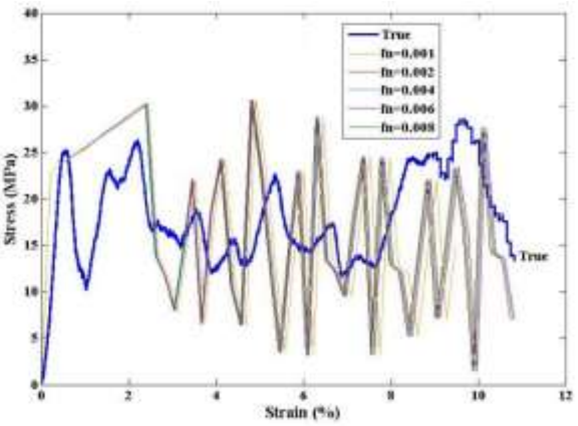


شکل ٦ اثر اندازۀ مش بر منحنی‌های تنش-کرنش فشاری در f_n= ۰/۰۰٤، q_1= ۱/۲۵ و q_2= ۱/۷۵

اثر f_n

در شکل ۷، نتایج به‌دست‌آمده از تغییر در مقادیر f_n بر روی منحنی‌های تنش-کرنش فشاری در کنار منحنی تنشکرنش

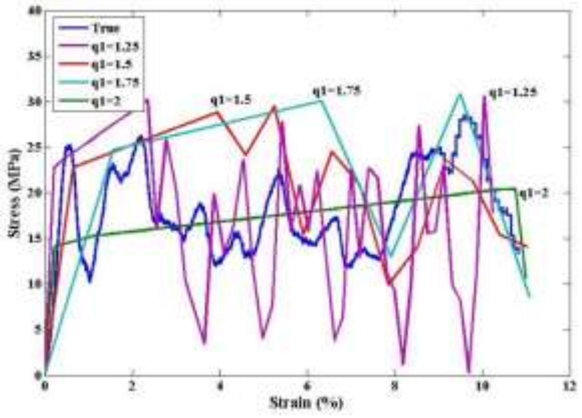
واقعی به تصویر کشیده شده است. مشاهده می‌شود منحنی‌های تنش-کرنش فشاری شبیه‌سازی‌شده در ناحیهٔ کشسانی کاملاً و در ناحیهٔ مومسان تا حد زیادی بر روی یکدیگر منطبق شده‌اند و تغییر در مقدار f_n تأثیر چندانی بر روی منحنی‌های تنش-کرنش فشاری ندارد. البته، در ۰/۰۰۱ =f_n، منحنی تنش-کرنش در مقادیر کرنش کمتری قطع می‌شود. لازم به ذکر است اسلیمان و همکاران [26] در مطالعه رفتار کششی فولاد کربنی نتایج مشابهی گزارش کرده‌اند.



شکل ۷ اثر f_n بر منحنی‌های تنش-کرنش فشاری به‌ازای ۰/۰۰۳ =L، ۱/۲۵ =q_1 و ۱/۷۵ =q_2

اثر q_1

مقادیر ضرایب q_1 و q_2 به ویژگی‌های کشسانی-مومسانی ماده، نسبت تنش تسلیم به ضریب کشسانی و کرنش سختی ارتباط دارند [34]. ثابت q_1 تابع تسلیم را با اصلاح پارامتر کسر حجمی حفرات واقعی تحت‌تأثیر قرار می‌دهد. اثر q_1 بر روی منحنی‌های تنش-کرنش فشاری در کنار منحنی تنش-کرنش واقعی در شکل ۸ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، q_1 برخلاف f_n تأثیر شدیدی بر روی منحنی‌های تنش-کرنش فشاری دارد. افزایش مقدار q_1 منجر به کاهش تعداد نقاط شبیه‌سازی‌شده می‌شود و شکل منحنی از حالت دندانه اره‌ای خارج می‌شود. در مقدار ۱/۲۵=q_1، ابتدا ناحیهٔ کشسان خطی و سپس ناحیهٔ پلاتو به‌صورت کاملاً دندانه اره‌ای مشاهده می‌شود. این درحالی است که در مقادیر ۱/۵=q1 و ۱/۷۵=q_1، تعداد دندانه‌ها در ناحیهٔ پلاتو به‌صورت نزولی کاهش می‌یابد و در مقدار ۲=q_1، اصلاً دندانه‌ای مشاهده نمی‌شود. تأثیر شدید q_1 بر روی تخمین رفتار مکانیکی و شکل منحنی‌های تنش-کرنش قبلاً نیز گزارش شده است [24,26]. انتظار می‌رود که مقادیر بزرگ‌تر q_1، بدون اثر چشمگیر بر فرایند رشد حفرات، منجر به ظاهرشدن نرمی بیشتری در رفتار ماده شود [35]. درواقع، افزایش مقدار پارامترهای q_1 و q_2، اثر کسر حجمی حفرات را بیشتر می‌کند که نتیجه آن کاهش شدیدتر مقاومت کششی پیش‌بینی‌شده در مدل گارسون-تورگارد-نیدلمن است. این موضوع به‌روشنی در شکل ۸ مشاهده می‌شود. در برخی مطالعات، مقدار ۱/۵=q_1 به‌عنوان مقدار بهینه برای بسیاری از مواد جامد متخلخل ازجمله فلزات سلولی پیشنهاد شده است [36,37]. مطالعه حاضر نشان می‌دهد که مقدار ۱/۲۵=q_1 در مدل گارسون-تورگارد-نیدلمن می‌تواند رفتار فوم فولادی بررسی‌شده را بهتر پیش‌بینی کند.

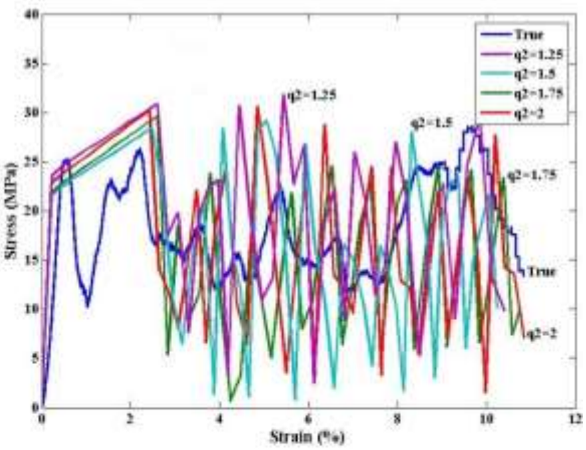


شکل ۸ اثر q_1 بر منحنی‌های تنش-کرنش فشاری در ۰/۰۰۳ =L، ۰/۰۰٤ =f_n و ۱/۷۵ =q_2

اثر q_2

اثر تغییر در مقادیر q_2 بر روی منحنی‌های تنش-کرنش فشاری در کنار منحنی تنش-کرنش واقعی در شکل ۹ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، رفتار منحنی‌های تنش-کرنش شبیه‌سازی‌شده بسیار نزدیک به یکدیگر است. در همه منحنی‌ها، پس از ناحیهٔ کشسان، که به صورت خطی مشاهده می شود، ناحیهٔ پلاتو دندانه اره‌ای

تشکیل شده است که نسبتاً طولانی است. ذخیره مقدار زیاد انرژی برپایهٔ این‌که مساحت زیر منحنی تنش-کرنش در ناحیهٔ پلاتو دندانه اره‌ای بسیار زیاد است، در فوم‌های فولادی تولید شده به‌روش متالورژی پودر امکان‌پذیر است. علاوه‌براین، مشاهده می‌شود که در منحنی‌های تنش-کرنش فشاری شبیه‌سازی‌شده، اثر q_1 در مقایسه با q_2 شدیدتر است (با مقایسهٔ اشکال ۸ و ۹). تأثیر بیشتر q_1 در مقایسه با q_2 در شبیه‌سازی رفتار کششی نیز گزارش شده است [26].



شکل ۹ اثر q_2 بر منحنی‌های تنش-کرنش فشاری در $L=$ ۰/۰۰۳، $f_n=$ ۰/۰۰۴ و $q_1=$ ۱/۲۵

براساس معادله (۳)، پارامتر q_2 به‌عنوان یک فاکتور اصلاح‌کننده مؤلفه تنش هیدرواستاتیک در محدودهٔ کشسانی جاری عمل می‌کند. به‌ازای مقادیر بالای q_2، حد تسلیم به‌طور درخور ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. علاوه‌براین، مقادیر بزرگ q_2، به‌دلیل رشد حفرات، منجر به نرمی نسبتاً شدید در مادهٔ بستر می‌شوند و این موضوع پدیدهٔ کرنش سختی را تقریباً به‌طور کامل از میان می‌برد. به‌تبع آن، ویژگی‌های مکانیکی پیش‌بینی‌شده در مدل گارسون-تورگارد-نیدلمن کاهش می‌یابد [35].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نمونه‌های آزمایشگاهی فوم‌های فولادی به‌روش متالورژی پودر و با استفاده از اوره به‌عنوان فضاساز تولید شدند و میزان تخلخل، ریزساختار و رفتار فشاری آن‌ها مطالعه شد. علاوه‌براین، تأثیر پارامترهای شبیه‌سازی بر منحنی‌های تنش-کرنش فشاری براساس معادله گارسون-تورگارد-نیدلمن ارزیابی شد و نتایج کلی زیر به‌دست آمد:

۱. میزان تخلخل در فوم‌های فولادی ۷۹/۳درصد اندازه‌گیری شد؛
۲. تخلخل فوم‌های فولادی از سلول‌های تشکیل‌شده براساس خروج دانه‌های اوره و حفرات باقی‌مانده در بین ذرات آهن تف‌جوشی‌شده تشکیل شده است؛
۳. ریزساختار دیوارهٔ فوم‌های فولادی به‌صورت پرلیتی است که فاز فسفردار در مرز ذرات آهن تشکیل شده است؛
٤. تشکیل فاز فسفردار در مرز ذرات آهن منجر به تف‌جوشی حالت ذوبی و بهبود اتصال ذرات به یکدیگر می‌شود؛
۵. نتایج به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی و آزمون فشار به‌ویژه در ناحیهٔ کشسانی و محدودهٔ میانی ناحیهٔ مومسانی فوم فولادی بررسی‌شده، تطابق مقبولی دارند؛
٦. اندازهٔ مش و مقادیر f_n، q_1 و q_2 بر روی منحنی های تنش-کرنش فشاری شبیه‌سازی‌شده مؤثرند.
۷. اثر f_n و q_2 نسبت به q_1 درخور توجه نیست. باوجوداین، تغییر مقدار f_n کمترین تأثیر را بر روی منحنی تنش-کرنش فشاری دارد؛
۸. کاهش مقدار q_1 باعث بهبود نتایج حاصل از شبیه سازی می‌شود. به‌طوری‌که به‌ازای $q_1=$۱/۲۵ بهترین تطابق با نتایج تجربی به‌دست می‌آید.

مراجع

1. Ashby, M. F., Evans, A. G., Fleck, N. A., Gibson, L. J., Hutchinson, J. W., Wadley, H. N. G., "Metal Foams: A Design Guide", *Elsevier*, *Boston*, pp. 25-112, (2000).
2. Banhart, J., "Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams", *Progress*

Material Science, Vol. 46, pp. 559-632, (2001).

3. Sazegaran, H., Kiani-Rashid, A. R., Vahdati Khaki, J., "Effects of sphere size on the microstructure and mechanical properties of ductile iron–steel hollow sphere syntactic foams", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials,* Vol. 23, pp. 676-682, (2016).
4. Gibson, L. J., Ashby, M. F., Cellular Solids–Structures and Properties, 2nd ed., pp. 78 Cambridge University Press, Cambridge, (1997).
5. Aida, S. F., Hijrah, M. N., Amirah, A. H., Zuhailawati, H., Anasyida, A. S., "Effect of NaCl as a Space Holder in Producing Open Cell A356 Aluminium Foam by Gravity Die Casting Process", *Procedia Chemistry,* Vol. 19, pp. 234-240, (2016).
6. Kadkhodapour, J., Montazerian, H., Samadi, M., Schmauder, S., Abouei Mehrizi, A., "Plastic deformation and compressive mechanical properties of hollow sphere aluminum foams produced by space holder technique", *Materials and Design,* Vol. 83, pp. 352-362, (2015).
7. Smith, B. H., Szyniszewski, S., Hajjar, J. F., Schafer, B. W., Arwade, S. R., "Steel foam for structures: A review of applications, manufacturing and material properties", *Journal of Constructional Steel Research,* Vol. 71, pp. 1-10, (2012).
8. Takata, N., Uematsu, K., Kobashi, M., "Compressive properties of porous Ti-Al alloys fabricated by reaction synthesis using a space holder powder", *Material Science and Engineering A,* Vol. 697, pp. 66-70, (2017).
9. Noorsyakirah, A., Mazlan, M., Afian, O. M., Aswad, M. A., Jabir, S. M., Nurazilah, M. Z., Afiq, N. H. M., Bakar, M., Nizam, A. J. M., Zahid, O. A., Bakri, M. H. M., "Application of Potassium Carbonate as Space Holder for Metal Injection Molding Process of Open Pore Copper Foam", *Procedia Chemistry*, Vol. 19, pp. 552-557, (2016).
10. Raj, S. V., Ghosn, L. J., Lerch, B. A., Hebsur, M., Cosgriff, L. M., Fedor, J., "Mechanical properties of 17-4PH stainless steel foam panels", *Material Science and Engineering A,* Vol. 456, pp. 305-316, (2007).
11. Park, C., Nutt, S. R., "Effects of process parameters on steel foam synthesis", *Material Science and Engineering A,* Vol. 297, pp. 62-28, (2001).
12. Park, C., Nutt, S. R., "PM synthesis and properties of steel foams", *Material Science and Engineering A,* Vol. 288, pp. 111-118, (2000).
13. Golabgir, M. H., Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Torabi, O., Tajizadegan, H., Jamshidi, A., "Fabrication and evaluation of oxidation resistance performance of open-celled Fe(Al) foam by space-holder technique", *Advanced Powder Technology,* Vol. 25, pp. 960-967, (2014).
14. Bekoz, N., Oktay, E., "Effects of carbamide shape and content on processing and properties of steel foams", *Journal of Materials Processing Technology,* Vol. 212, pp. 2109-2116, (2012).
15. Bekoz, N., Oktay, E., "Effect of heat treatment on mechanical properties of low alloy steel foams", *Materials and Design,* Vol. 51, pp. 212-218, (2013).

16. Mirzaei, M., Paydar, M. H., "A novel process for manufacturing porous 316L stainless steel with uniform pore distribution", *Materials and Design,* Vol. 121, pp. 442-449, (2017).
17. Tian, D., Pang, Y., Yu, L., Sun, L., "Production and characterization of high porosity porous Fe-Cr-C alloys by the space holder leaching technique", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials,* Vol. 23, pp. 793-798, (2016).
18. Mutlu, I., Oktay, E., "Production and aging of highly porous 17-4 PH stainless steel", *Journal of Porous Materials,* Vol. 19, pp. 433-440, (2012).
19. Sawei, Q., Xinna, Z., Qingxian, H., Renjun, D., Yan, Ju., Yuebo, H., "Research Progress on Simulation Modeling of Metal Foams", *Rare Metal Materials and Engineering,* Vol. 44, pp. 2670-2676, (2015).
20. Mohammadi Nasrabadi, A. A., Hedayati, R., Sadighi, M., "Numerical and experimental study of the mechanical response of aluminum foams under compressive loading using CT data", *Journal of Theoretical and Applied Mechanics,* Vol. 54, pp. 1357-1368, (2016).
21. Ramirez, J. F., Cardona, M., Velez, J. A., Mariaka, I., Isaza, J. A., Mendoza, E., Betancourt, S., Fernandez-Morales, P., "Numerical modeling and simulation of uniaxial compression of aluminum foams using FEM and 3D-CT images", *Procedia Materials Science,* Vol. 4, pp. 227-231, (2014).
22. Gurson, A. L., "Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth: part I – yield criteria and flow rules for porous ductile media", *Journal of Engineering Material and Technology,* Vol. 99, pp. 2-15, (1977).
23. Lemaitre, J., "A continuous damage mechanics model for ductile fracture", *Journal of Engineering Material and Technology,* Vol. 107, pp. 83-89, (1985).
24. Thuillier, S., Le Maout, N., Manach, P. Y., "Bending limit prediction of an aluminum thin sheet", *International Journal of Material Forming,* Vol. 3, pp. 223-226, (2012).
25. Springman, M., Kuna, M., "Identification of material parameters of the Gurson–Tvergaard–Needleman model by combined experimental and numerical techniques", *Computational Materials Science,* Vol. 32, pp. 544-552, (2005).
26. Slimane, A., Bouchouicha, B., Benguediab, M., Slimane, S. A., "Parametric study of the ductile damage by the Gurson–Tvergaard–Needleman model of structures in carbon steel A48-AP", *Journal of Materials Research and Technology,* Vol. 4, pp. 217-223, (2015).
27. Tsiloufas, S. P., Plaut, R. L., "Ductile Fracture Characterization for Medium Carbon Steel Using Continuum Damage Mechanics", *Materials Sciences and Applications,* Vol. 3, pp. 745-755, (2012).
28. Pardoen, T., Doghri, T., Delannay, F., "Experimental and numerical comparison of void growth models and void coalescence criteria for the prediction of ductile fracture in copper bars", *Acta Materialia,* Vol. 46, pp.541-52, (1998).

29. Wcislik, W., "Experimental determination of critical void volume fraction fF for the Gurson Tvergaard Needleman (GTN) model", *Procedia Structural Integrity,* Vol. 2, pp. 1676-1683, (2016).
30. Chu, C. C., Needleman, A., "Void nucleation effects in biaxially stretched sheets", *ASME Journal of Engineering Materials and Technology*, Vol. 102, pp. 249-256, (1980).
31. Park, C., Nutt, S. R., "PM synthesis and properties of steel foams", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 288, pp. 111-118, (2000).
32. Chauhan, S., Verma, V., Prakash, U., Tewari, P. C., Khanduj, D., "Processing of Cr-Mo Alloy Steel via PM Route", *Materials Today: Proceedings,* Vol. 3, pp. 2899-2903, (2016).
33. German, R. M., Suri P., and Park, S. J., "Review: liquid phase sintering", *Journal of Materials Science,* Vol. 44, pp. 1-9, (2009).
34. Kossakowski, P. G., "Simulation of ductile fracture of S235JR steel using computational cells with microstructurally-based length scales", *Journal of Theoretical And Applied Mechanics,* Vol.50, pp. 589-607, (2012).
35. Corigliano, A., Mariani, S., Orsatti, B., "Identification of Gurson–Tvergaard material model parameters via Kalman filtering technique: I Theory", *International Journal of Fracture*, Vol. 104, pp. 349-373, (2000).
36. Tvergaard, V., "Influence of voids on shear band instabilities under plane strain condition", *International Journal of Fracture,* Vol. 17, pp. 389-407, (1981).
37. Xia, L., Shih, C. F., "Ductile crack growth - II. Void nucleation and geometry effects on macroscopic fracture behavior", *Journal* of the Mechanics and *Physics* of *Solids,* Vol. 43, pp.1953-1981, (1995).

تحلیل حساسیت متغیرهای عملیات حرارتی بر خواص آلیاژ آلومینیم سرسیلندر به‌روش رگرسیون*

محمدجعفر شریفی[۱] محمد آزادی[۲] محبوبه آزادی[۳]

چکیده

در این مقاله به‌روش تحلیل رگرسیون، الگوهای مناسبی برای سختی و ریزساختار آلیاژ آلومینیم سرسیلندر ارائه شده است. توابع هدف، سختی، اندازهٔ فازها و میزان کروی‌بودن و متغیرها در آزمایش‌های تجربی شامل دما و زمان انحلال و پیرسازی انتخاب شدند. نتایج نشان داد که بیشینه سختی (۱٦٤ ویکرز) زمانی به‌دست می‌آید که نمونه ۳۰۰دقیقه در دمای ۵۱۰ °C قرار گیرد و سپس، در دمای ۱۷۵ °C به‌مدت ۳٦۰دقیقه پیرسخت شود. همچنین، عملیات حرارتی بهینه برای دستیابی به کمترین اندازهٔ مساحت فازها و کروی‌تربودن فازها مشخص شد. نتایج تحلیل رگرسیون نشان داد که زمان پیرسختی مؤثرتر از دما در تغییرات سختی است و دمای انحلال نسبت به دمای پیرسختی فاکتور مهم‌تری محسوب می‌شود.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ آلومینیم، تحلیل حساسیت، عملیات حرارتی، ریزساختار، سختی.

Sensitivity Analysis of Heat Treatment Parameters on Cylinder-head Aluminum Alloy Properties by Regression Method

M. Jafar Sharifi M. Azadi M. Azadi

Abstract

In this article, by the regression analysis, suitable patterns for the hardness and the microstructure of the cylinder-head aluminum alloy have been presented. Objective functions were the hardness, the phase size and the spherical degree and variables were selected as the temperature and the time for the solution and ageing, in experiments. Results showed that the highest hardness (164 VHN) obtained when the sample was heated at 510°C for 300 minutes; then, aged for 360 minutes at 175°C. The optimal heat treatment was determined to achieve the smallest value of the phase area, as well as a higher amount of spherical phases. Results of the regression analysis demonstrated that the ageing time was more effective than the temperature in hardness variations, and the solution temperature was more important than the ageing temperature.

Key Words Aluminum Alloy, Sensitivity Analysis, Heat Treatment, Microstructure, Hardness.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۸/۲/۱ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۱۲/۱۹ می‌باشد.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه سمنان، سمنان.

(۲) دانشیاردانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه سمنان، سمنان.

(۳) نویسندهٔ مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان

Email: m.azadi@semnan.ac.ir.

DOI: 10.22067/ma.v32i1.80171

مقدمه

امروزه آلیاژهای آلومینیم به‌طور گسترده در ساخت قطعات موتور استفاده می‌شوند، ازاین‌رو، تحقیقات زیادی برای بهبود خواص مکانیکی این آلیاژها انجام شده است. از مهم‌ترین قطعاتی که در خودروهای سواری با آلیاژهای آلومینیم ساخته می‌شود، سرسیلندر است. از آنجا که سرسیلندر زیر بارهای مختلف مکانیکی و حرارتی قرار دارد، به بررسی استحکام آن بسیار توجه شده است که در ذیل به برخی از این بررسی‌ها پرداخته می‌شود.

لی (Li) و همکارانش [1]، به بررسی تأثیر میزان آهن موجود در آلیاژ آلومینیم ۳۱۹ پرداختند. این آلیاژ برای ساخت سرسیلندر در شرکت خودروسازی پژو سیتروئن فرانسه استفاده می‌شود. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد که افزایش میزان آهن، باعث کاهش استحکام ماده در برابر ایجاد و رشد ترک شده است. منرگس (Menargues) و همکارانش [2]، عملیات حرارتی انحلال را برای کاهش اندازهٔ فاز سیلیسیم و همچنین فازهای غیرقابل حل در آلیاژهای A356 و A357 ارائه کردند که شامل زمان ۳۰دقیقه و دمای ۵٤۰ °C است که موجب ایجاد فازهای ریزتری نسبت به روش‌های عملیات حرارتی مرسوم می‌شود و بر خواص مکانیکی تأثیرگذار است. آزادی و همکارانش [3]، عملیات‌های پیرسازی مختلفی را روی آلیاژ آلومینیمی پیستون انجام و نشان دادند که در این عملیات حرارتی اندازهٔ فاز سیلیسیم و سختی افزایش پیدا می‌کند. بیرل (Beroual) و همکارانش [4]، به بررسی تأثیر عملیات حرارتی روی آلیاژ آلومینیم–سیلیسیم–مس و آلیاژ آلومینیم–سیلیسیم–منیزیم پرداختند. نتایج نشان داد برای دستیابی به بیشترین استحکام آلیاژ حاوی منیزیم، زمان انحلال و پیرسازی باید افزایش یابد. لیو (Liu) و همکارانش [5]، نشان دادند که با انجام عملیات حرارتی T6 می‌توان استحکام برشی نمونه‌های آلومینیمی از جنس A356 و آلیاژ ٦۱۰۱ را که به‌روش ریخته‌گری کوبشی ساخته شده است، افزایش داد. لی و همکارانش [6]، اثر عملیات‌های حرارتی مختلف را بر استحکام و چقرمگی شکست آلیاژ 7N01 بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که عملیات حرارتی T6 باعث افزایش استحکام آلیاژ می‌شود، ولی چقرمگی شکست ماده را کاهش می‌دهد. لونا (Luna) و همکارانش [7]، گزارش کردند که با انجام یک عملیات حرارتی چندمرحله‌ای روی آلیاژ آلومینیم–سیلیسیم–مس–منیزیم می‌توان خواص مکانیکی ماده را به میزان چشمگیری افزایش داد، همچنین نشان دادند که با انجام عملیات انحلال چندمرحله‌ای می‌توان به خواص مکانیکی بهتر در زمان کمتری نسبت به عملیات‌های حرارتی مرسوم دست یافت. یو (Yu) و همکارانش [8]، اثر عملیات حرارتی T6 را بر رفتار شکست آلیاژ A390 مطالعه کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که نمونه‌های عملیات حرارتی‌شده دارای فازهای گردتری نسبت به نمونه‌های بدون عملیات حرارتی بوده و همچنین چقرمگی شکست آن‌ها بیشتر است. سچیل (Cecchel) و همکارانش [9]، اثر عملیات حرارتی بر آلیاژ آلومینیم–سیلیسیم–مس را بررسی و گزارش کردند که انتخاب عملیات حرارتی مناسب می‌تواند تا ۵۰درصد استحکام تسلیم و تا ۹۰درصد میزان چکش‌خواری آلیاژ را افزایش دهد. بهمنی و همکارانش [10]، نشان دادند که با افزودن ذرات کاربید سیلیسیم به مقدار ۱درصد وزنی به آلیاژ آلومینیم–سیلیسیم، بیشترین سختی و همچنین با افزودن ۱/۵درصد وزنی به آلیاژ، بیشترین مقدار مقاومت سایشی را می‌توان به‌دست آورد. وندرلویس (Vandersluis) و همکارانش [11]، پس از بررسی ۲نوع عملیات حرارتی بر سرسیلندرهای خودرو سواری و مقایسه ریزساختار آن‌ها، گزارش کردند که بهترین عملیات حرارتی برای آلیاژ استفاده‌شده آن‌ها عملیات T7 است، زیرا باعث کوچک‌ترشدن اندازهٔ فاز Al_2Cu می‌شود. کای (Cai) و همکارانش [12]، اثر مقدار متفاوت نیکل موجود در آلیاژ آلومینیم–سیلیسیم را در عملیات حرارتی T6 بررسی کرده‌اند. آن‌ها نشان دادند که بیشترین استحکام خستگی زمانی به‌وجود خواهد آمد که ۲/۵درصد نیکل در آلیاژ موجود باشد. هوآنگ (Huang) و همکارانش [13]، در تحقیق خود به اثر افزودن عناصر هافنیم و زیرکونیم روی

استحکام آلیاژ آلومینیم-سیلیسیم پرداختند. آن‌ها ابتدا نمونه‌های خود را در عملیات حرارتی T6 قرار دادند و پس از انجام آزمون‌های کشش و استحکام، مشخص شد که افزودن هم‌زمان هردو عنصر به آلیاژ باعث افزایش استحکام می‌شود. نتایج تحقیق لی (Li) و همکارانش [14]، نشان داد که نمونه‌های عملیات حرارتی‌شدهٔ دارای فازهای کوچک‌تر، سختی بیشتر و استحکام کششی بیشتر نسبت به نمونه‌های بدون عملیات حرارتی دارند. گرت (Garat) و همکارش [15]، استحکام خزشی ۲ آلیاژ آلومینیم-سیلیسیم-مس و آلومینیم A356 را که در ساخت سرسیلندر استفاده می‌شوند، بررسی کردند. نتایج نشان داد که افزودن مقدار خاصی از منگنز و زیرکونیم همراه عملیات حرارتی T7 می‌تواند موجب افزایش عمر قطعه در برابر خزش، بدون کاهش خاصیت چکش‌خواری شود. پزدا (Pezda) [16]، به بررسی تأثیر عملیات حرارتی بر آلیاژ A320 پرداخت و گزارش کرد که عملیات حرارتی بر مقدار سختی ماده اثر بسیار زیادی دارد و با انتخاب عملیات حرارتی مناسب می‌توان سختی این آلیاژ را تا ۱/۷برابر افزایش داد. دی‌جیوانی (Di Giovanni) و همکارانش [17]، نشان دادند که با افزودن مقداری مس به آلیاژ A356 و انجام عملیات حرارتی می‌توان خواص مکانیکی و حرارتی آن را به میزان چشمگیری افزایش داد. کارس (Kores) و همکارانش [18]، گزارش کردند که تأثیر عملیات حرارتی بر خواص آلیاژ سرسیلندر بسیار زیاد است، به‌نحوی که می‌تواند استحکام آلیاژ را تا دوبرابر مقدار اولیه آن افزایش دهد.

لازم به ذکر است که روش‌های مختلفی برای پیش‌بینی خواص مکانیکی مواد براساس ریزساختار وجود دارد. در ابتدا به کمک روش‌هایی مانند پراش پرتوایکس [19-20]، پراش پرتونوترون زاویه کوچک [21] و روش گرماسنجی روبشی تفاضلی [22,23]، خواص شیمیایی و میزان حضور فازها مشخص می‌شود. از روش‌های تحلیلی مانند تحلیل فاکتور انحلال (Quench Factor Analysis) یا حتی روش اصل اساسی ترمودینامیکی (Thermodynamic Extremal Principle) برای محاسبهٔ خواص مکانیکی مواد استفاده می‌شود [24-26]. در روش تحلیل فاکتور انحلال خواص مکانیکی آلومینیم برپایهٔ نحوهٔ سردسازی قابل محاسبه است [27-29]. در این روش سختی ماده براساس یک رابطهٔ ریاضی محاسبه می‌شود و به متغیرهایی همچون نرخ سردسازی، دما و زمان پیرسازی توجه می‌شود، ولی درباره تأثیر فازها، سایر متغیرهای عملیات حرارتی و ارتباط آن با تابع هدف، یعنی سختی، تحلیل مستقیمی انجام نمی‌شود که این عامل یکی از محدودیت‌های این روش محسوب می شود [30]. همچنین بیشتر روش‌های موجود برای تحلیل خواص مکانیکی معمولا محدود به فرایند خاصی هستند. ازاین‌رو، استفاده از روش رگرسیون می‌تواند به طراحان و پژوهشگران اجازه دهد که بدون وجود محدودیت خاصی، همهٔ متغیرهای مدنظر را بر توابع هدف بررسی کنند. به‌طورکلی در استفادهٔ صنعتی از آلومینیم، همواره نیاز است که رابطهٔ مستقیمی میان زمان و دما، عملیات حرارتی و خواص مکانیکی آن همواره مشخص باشد [31]. بنابراین استفاده از روش رگرسیون می‌تواند نسبت به روش‌های دیگر برای مقاصد صنعتی مناسب‌تر و سریع‌تر باشد [32-34]. روش رگرسیون نسبت به روش‌های دیگر طراحی آزمون‌ها دارای محدودیت کمتری است. به‌عنوان مثال در روش تاگوچی نمی‌توان اثرات متقابل برخی متغیرها را بررسی کرد و فقط یک تابع خطی (درجه اول) برای تحلیل لحاظ می‌کند [35]. در روش طراحی کامپوزیت مرکزی (Central Composite Design) که از روش‌های متداول طراحی آزمون‌هاست، به ٤ سطح برای انجام تحلیل نیاز است که باعث افزایش تعداد آزمون‌ها می‌شود [36]، حال آن‌که در روش تحلیل رگرسیون هیچ‌گونه محدودیتی در تعداد سطوح آزمون وجود ندارد و بدون طراحی اولیهٔ آزمون، می‌توان بر روی هرگونه خروجی‌ای تحلیل انجام داد. روش سیستم استنتاج فازی- عصبی تلفیقی (Adaptive Neuro-fuzzy Inference System) برای پیش‌بینی و تحلیل آزمون‌ها با دقت

زیاد نیز وجود دارد که در این روش تحلیل‌ها در ۵ سطح انجام می‌شود، همچنین در این روش تعداد نمونه‌های آزمون و فرایند حل نسبت به روش رگرسیون بیشتر است [37]. بنابراین محققان بسیاری از روش رگرسیون برای تحلیل خواص مکانیکی مواد بهره گرفتند که در ذیل به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

آزادی و همکارانش [38]، در تحقیقی به کمک روش طراحی آزمون‌ها، میزان تأثیر متغیرهای نرخ جابه‌جایی و فرکانس بارگذاری را بر عمر خستگی کم چرخه و بیشینه تنش ماده مرکب بررسی کردند. نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد که فقط نرخ جابه‌جایی بر هردو متغیر مدنظر تأثیرگذار است. ویمبو (Vembu) و گانسن (Ganesan) [39]، از روش رگرسیون برای بررسی تأثیر متغیرهای عملیات حرارتی بر خواص مکانیکی آلیاژ آلومینیم استفاده کردند. نتایج تحلیل آن‌ها نشان داد که زمان انحلال تأثیر بیشتری بر خواص مکانیکی نسبت به متغیرهای دیگر دارد. کرسیکیان (Karthikeyan) و کومار(Kumar) [40]، گزارش کردند که می‌توان با استفاده از روش رگرسیون تأثیر متغیرهای مرتبط با ریخته‌گری را روی خواص آلیاژ آلومینیمی به‌خوبی پیش-بینی کرد. صفرلو و همکارانش [41]، در تحقیقی نشان دادند که می‌توان به‌روش رگرسیون میزان سختی سوپرآلیاژ پایه‌نیکل را با دقت زیادی پیش‌بینی کرد و براساس آن عملیات حرارتی بهینه را مشخص کرد.

پس از بررسی تحقیقات دراین‌زمینه، مشخص شد که به استفاده از روش طراحی آزمایش‌ها (تحلیل رگرسیون) برای رسیدن به یک مدل ریاضی برای بهینه‌سازی و همچنین نشان‌دادن تأثیر عملیات حرارتی روی آلیاژ سرسیلندر کمتر توجه شده است. ازاین‌رو، در این مقاله ۲متغیر دما و زمان عملیات حرارتی (انحلال و پیرسازی)، با تابع هدف سختی، اندازهٔ فاز سیلیسیم و Al_2Cu در آلیاژ آلومینیم- سیلیسیم- مس و همچنین میزان کروی‌بودن آن‌ها بهینه شده است.

مواد و آزمون‌ها

آلیاژ مطالعه‌شده در این مقاله، از متداول‌ترین آلیاژها برای ساخت قطعه سرسیلندر خودروهای سواری است. درصد عناصر موجود در این آلیاژ در جدول ۱ به‌وسیلهٔ آزمون کوانتومتری نشان داده شده است. نمونه‌ها به‌روش ریخته‌گری گردابی ساخته شدند و همچنین برای افزایش کیفیت نمونه‌ها، فرایند گاززدایی و پیش‌گرم‌سازی قالب انجام شد. دمای ریخته‌گری براساس نتایج منابع [42]، ۷۴۵ °C انتخاب شد.

جدول ۱ درصد عناصر آلیاژ آلومینیم-سیلیسیم-مس

نام عنصر	درصد عنصر	نام عنصر	درصد عنصر
Al	Bal.	Zn	۰/۰۷
Si	۷/۲	Sn	۰/۰۱
Cu	۳/۵	Ti	۰/۰۱
Mg	۰/۲۶	Ni	۰/۰۱
Mn	۰/۳۷	Fe	۰/۴۲

باتوجه‌به نمودار هم‌دما فازی آلومینیم-سیلیسیم-مس که برای آلیاژهای حاوی ٦درصد سیلیسیم است، مشخص می‌شود که دمای نقطهٔ یوتکتیک یا آغاز شروع فاز مایع نزدیک به دمای ۵۲۵ °C است [43]. ازاین‌رو، بازه‌ایی گسترده برای اعمال حرارت بر نمونه‌ها تا نزدیک به نقطهٔ یوتکتیک برای آزمایش‌های تجربی تعیین شد. دماهای انحلال براساس تاریخچه تحقیق و نمودار فازی از ٤۹۰ تا ۵۱۰ °C انتخاب شد و برای بررسی تأثیر پیرسازی بر سختی و ریزساختار، دما از ۱۷۵ تا ۲۵۰ °C انتخاب شد که در جدول ۲ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که نمونه‌های شمارهٔ ۳ و ۷ برخلاف نمونه‌های دیگر در آب ۹۰ °C (آب داغ) سرد شدند. همچنین زمان‌های انتخابی برای گرمایش قطعات نیز در جدول ۲ نشان داده شده است.

برای بررسی تأثیر زمان انحلال و پیرسازی در برخی نمونه‌ها، از زمان پیر سازی یا انحلال یکسانی استفاده شده است و علت این کار بیشترکردن دقت نمودارها و توابع در این نواحی است که به‌روش طراحی آزمون‌ها به‌دست می‌آید.

جدول ۲ نحوهٔ شماره‌گذاری نمونه‌ها در شرایط مختلف عملیات حرارتی

شمارهٔ نمونه	دمای انحلال (°C)	زمان انحلال (دقیقه)	دمای پیرسازی (°C)	زمان پیرسازی (دقیقه)
۱	-	-	-	-
۲	۵۱۰	۳۰۰	-	-
۳	۵۰۰	۳۳۰	-	-
٤	۵۰۰	۳۰۰	-	-
۵	٤۹۰	۳۰۰	-	-
٦	۵۱۰	۳۰۰	۱۷۵	۳٦۰
۷	۵۰۰	۳۳۰	۲۵۰	۲۷۰
۸	۵۰۰	۳۰۰	۱۸۰	۱۲۰
۹	۵۰۰	۳۰۰	۱۸۰	۱۸۰
۱۰	۵۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۲۰
۱۱	٤۹۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۸۰

برای بررسی تصاویر میکروسکوپی، ابتدا نمونه‌ها با سنبادهٔ ۲۰۰۰ صیقلی و با پودر آلومینا با ذرات ۰/۳میکرومتر پولیش شدند. از محلول کلر نیز برای حکاکی نمونه‌ها استفاده شد [13,14]. همچنین برای بررسی دقیق‌تر تصاویر میکروسکوپی، از نرم‌افزار تحلیل تصویر (ImageJ) استفاده شد. متغیرهای مطالعه‌شده به کمک این نرم‌افزار شامل اندازهٔ فازهای مدنظر و همچنین میزان کروی‌بودن آن‌هاست. برای بررسی تأثیر عملیات حرارتی بر سختی نمونه‌ها، آزمون سختی‌سنجی ویکرز انجام شد. نیروی اعمالی دستگاه معادل ۳۰کیلوگرم انتخاب شد. تکرارپذیری آزمون سختی برای هر نمونه، ۵بار بوده است. این نقاط به‌صورت تصادفی در مناطق مختلف سطح هر نمونه انتخاب شده است.

تحلیل حساسیت با تحلیل رگرسیون

تحلیل رگر سیون شامل روش‌های مختلفی برای مدل سازی و پیش‌بینی توابع هدف براساس متغیرهای ورودی است. در این روش متغیرها می‌توانند به‌صـــورت متغیرهای خاص و منحصربه‌فرد یا به صورت متغیر وابسته و یک یا چند متغیر مستقل تعریف شوند. تحلیل رگرسیون به‌طور ویژه مشخص می‌کند که هر متغیر چگونه و به چه میزان در تابع هدف تأثیرگذار است. همچنین در صورت تغییر یکی از متغیرها، متغیرهای دیگر چقدر تغییر می‌کنند و این تغییر چه تأثیری بر تابع هدف نهایی خواهد داشت. تحلیل رگرسیون توانایی مناسبی در ارائه پیش‌بینی از رفتار ماده دارد [44].

پس از به‌دست‌آوردن اطلاعات حاصل از آزمون‌های تجربی، تحلیل صحیح و استفاده حداکثری از نتایج به‌دست‌آمده، از مهم‌ترین بخش‌های هر تحقیق است. با روش طراحی آزمون‌ها می‌توان تأثیر هر یک از متغیرهای دخیل در آزمون را بر نتیجه آزمون پیدا کرد. علاوه‌براین، به‌کمک این روش می‌توان بهینه‌ترین حالت‌های ممکن را در آزمون‌های مختلف مشخص کرد. روش استفاده‌شده در این تحقیق تحلیل حساسیت با استفاده از تحلیل‌های آماری است. در این روش، ابتدا میانگین مربعات (MS) اثر شامل متغیر مدنظر ($MS_{treatment}$) و خطا (MS_{error}) اندازه‌گیری می‌شود. هدف نهایی در این روش به‌دست‌آوردن حساسیت اثر باتوجه‌به روابط (۱) و (۲) است. درنهایت مقدار به‌دست‌آمده با مقدار مرجع ($F_{a,a-1,N-a}$) مقایسه خواهد شد [44].

$$F_0 = \frac{MS_{tratment}}{MS_{error}} \quad (۱)$$

$$F_0 > F_{a,a-1,N-a} \quad (۲)$$

برای مشخص شدن مقدار $F_{a,a-1,N-a}$، باید از جدول‌های آماری استفاده شود. در این تحقیق مقدار سطح ریسک a، برابر ۰/۰۵ در نظر گرفته شده است. همچنین ضریب اطمینان طراحی آزمون‌ها نیز ۹۵درصد در نظر گرفته شده است. مقدارهای a-1 و N-a نیز نشان‌دهنده درجه آزادی اثر و خطا هستند. روابط فوق برای یک اثر قابل اجراست. همچنین لازم به ذکر است که این روابط قابلیت گسترش‌دادن برای بررسی چندین اثر را نیز دارا هستند [44]. تمام تحلیل‌های استفاده‌شده در این مقاله به‌کمک نرم‌افزار تحلیل آماری (MINITAB) انجام شده است. پس از تحلیل حساسیت، با استفاده بعد از تحلیل رگرسیون

به‌کمک نرم‌افزار، تابعی برا ساس متغیرهای مدنظر (P_1, P_2 , ...) برای تخمین میزان سختی (H) ارائه شده است.

$$H = C_0 + C_1P_1 + C_2P_2 + C_3P_1P_2 + \cdots \qquad (۳)$$

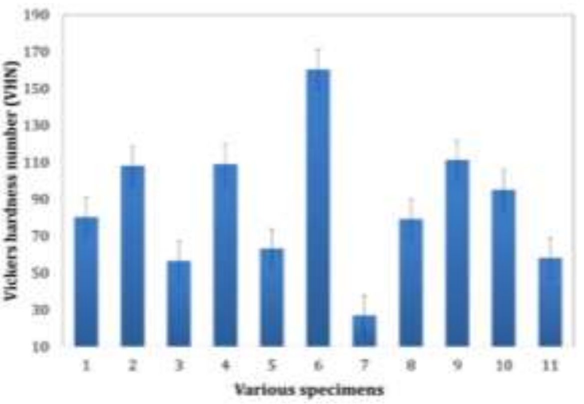
پس از تطبیق رابطهٔ فوق با نتایج تجربی به‌دست‌آمده، ضرایب ثابت رابطهٔ (۳)، ($C_0, C_1, \ldots$) مشخص خواهند شد. در این تحقیق، ضریب ثابت، توان اول و همچنین توان دوم و اثرات متقابل آن‌ها (به‌صورت ضرب در یکدیگر) در نظر گرفته شده‌اند.

نتایج و بحث

نتایج آزمایش سختی‌سنجی

نتایج حاصل از آزمون سختی‌سنجی در شکل ۱ نشان داده شده است. بیشترین میزان سختی در مرحله انحلال زمانی رخ می‌دهد که آلیاژ استفاده‌شده در دمای ۵۰۰ °C به‌مدت ۳۰۰دقیقه (نمونهٔ شمارهٔ ٤) قرار داشته باشد که در آن زمان و دمای عملیات انحلال کمینه بوده است. نتایج مشابهی از سوی مرجع [45] نیز گزارش شده است که با افزایش زمان عملیات حرارتی در دمای ۵۰۰ °C، میزان سختی کاهش خواهد یافت که علت این رویداد کاهش مقدار فاز سیلیسیم است. کمترین مقدار سختی در مرحلهٔ انحلال هنگامی رخ می‌دهد که نمونهٔ بررسی‌شده در دمای ۵۰۰ °C به‌مدت ۳۳۰دقیقه (نمونهٔ شمارهٔ ۳) قرار داده شده باشد. همچنین گزارش شده است زمان بیشتر عملیات حرارتی انحلال، موجب حل‌شدن بیشتر رسوبات همچون فازهای بین‌فلزی در زمینه آلومینیمی خواهد شد [46]، البته دما نسبت به زمان عامل مؤثرتری است که وابسته به نوع عناصر موجود در آلیاژ است. به عبارتی دیگر، ممکن است با تغییر نوع و درصد عناصر آلیاژی موجود در زمینه، تغییر در فازهای حاصل رخ دهد که همین عامل موجب تغییر تأثیر دمای عملیات بر رفتار آلیاژ شود. به‌عنوان مثال هنگامی که میزان مس آلیاژ آلومینیم افزایش یابد، فاز Al_2Cu در زمینهٔ آلیاژ بیشتر مشاهده می‌شود که در نتیجه آن، سختی و خواص مکانیکی آلیاژ در اثر عملیات حرارتی در دمای ثابت، رفتار بسیار متفاوت و متغیر از خود نشان می‌دهد [47]. پس از انجام سختی‌سنجی نمونه‌های پیرسازی‌شده، مشخص شد که بیشترین سختی متعلق به نمونهٔ شمارهٔ ٦ است. این نمونه در دمای ۱۷۵ °C به‌مدت ۳٦۰دقیقه قرار گرفته بود. کمترین مقدار سختی نیز، در دمای ۲۵۰ °C به‌مدت ۲۷۰دقیقه (نمونهٔ شمارهٔ ۷) گزارش می‌شود.

در مطالعات دیگر محققان [49-48] نیز مشخص شده است که با انجام عملیات حرارتی T6 در بازه دمایی ۱۵۵ تا ۲۲۰ °C همواره بیشترین مقدار سختی در نزدیکی ۱۸۰ °C مشاهده خواهد شد. همچنین گزارش شده است افزایش دمای پیرسازی و کاهش دمای انحلال باعث کاهش میزان سختی خواهد شد. علت افزایش سختی، تغییرات ریزساختاری ماده همچون افزایش انسجام فازها، افزایش میزان کروی‌بودن آن‌ها و تغییر اندازهٔ فاز سیلیسیم در اثر تغییر روند عملیات‌های حرارتی است [16].

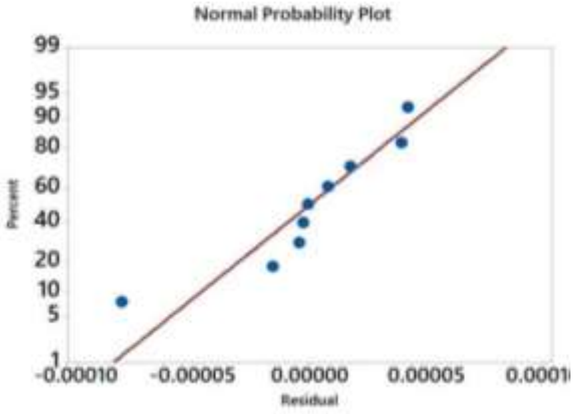


شکل ۱ نمودار سختی میانگین برای همهٔ نمونه‌ها

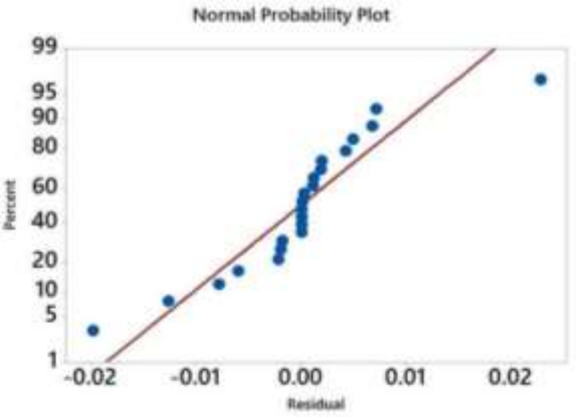
تحلیل حساسیت برای سختی

گفتنی است که چون هدف تحقیق بررسی اثرات عملیات حرارتی روی خواص نمونه‌ها بوده است، تأثیرات انحلال به‌صورت جداگانه نیز در کنار تأثیر انحلال و پیرسازی روی همهٔ آزمون‌ها بررسی شده است. در اولین بخش از تحلیل نتایج رگرسیون، نتایج باقی‌مانده شامل احتمال نرمال انحراف نتایج شبیه‌سازی براساس تابع رگرسیون انتخاب‌شده با نتایج تجربی حاصل از آزمون سختی برای عملیات حرارتی در

شـکل ۲ آورده شـده اسـت که میزان سـختی بر اثر انجام عملیات حرارتی افزایش پیدا کرده اسـت. در نمونه‌هایی که در آب ۹۰ °C سـرد شـده‌اند، سـختی به‌شـدت کاهش یافته اسـت، بنابراین این نتایج باعث ایجاد ناپیوسـتگی در نمودارهای رگرسیون می‌شوند. برای حل این مشکل، نتایج مربوط به این نمونه‌ها جداگانه در جدول ۳ گزارش شـده است.



(الف)



(ب)

شکل ۲ نحوهٔ توزیع نرمال داده‌های اندازه‌گیری براساس مقدار سختی شامل (الف) انحلال و (ب) انحلال و پیرسازی

جدول ۳ مقادیر میانگین سختی و انحراف معیار برای انحلال سردسازی‌شده در آب داغ

شمارهٔ نمونه	نوع عملیات	میانگین سختی (ویکرز)	انحراف معیار
۳	انحلال	٥٦/٤	٥/٢
۷	انحلال و پیرسازی	۲۷	۰/۰

روابط رگرسیون به‌دست‌آمده برای سختی برپایهٔ متغیرهای دمای انحلال (T_s)، دمای پیرسازی (T_a) و زمان پیرسازی (t_a)، برای نمونه‌های تحت فرایند انحلال قرارگرفته در رابطهٔ (٤) و برای نمونه‌هایی که تحت انحلال و پیرسازی قرار گرفته‌اند در رابطهٔ (٥) نشان داده شده‌اند:

$$H^2 = -0.1706 + 0.000674T_s - 0.000001\, T_s^2 \quad (٤)$$

$$H^2 = -19074106 + 75799\, T_s + 120.5T_a + 97.3t_a - 75.4T_s^2 \quad (٥)$$

در ادامه، میزان دقت، میزان تأثیر (T-Value) و حساسیت (P-Value) هر متغیر در روابط به‌دست‌آمده از تحلیل رگرسیون (روابط ٤ و ٥) در جدول‌های ٤ و ٥ نشان داده شده است. با مدنظر قراردادن توضیحات مرجع [50]، مقدار P-Value باید کمتر از ۰/۰٥ باشد تا آن اثر در تابع هدف، مؤثرتر و تأثیرگذاری بیشتری داشته باشد.

جدول ٤ مقادیر دقت و حساسیت متغیرها در تابع رگرسیون برای انحلال

Part	T-Value	P-Value	R^2
Regression	١٤/٣٠	۰/۰۰٥	٨٢/٦٦
T_s	٢٣/٤٩	۰/۰۰٣	
T_s^2	٥/١٠	۰/۰٦٥	

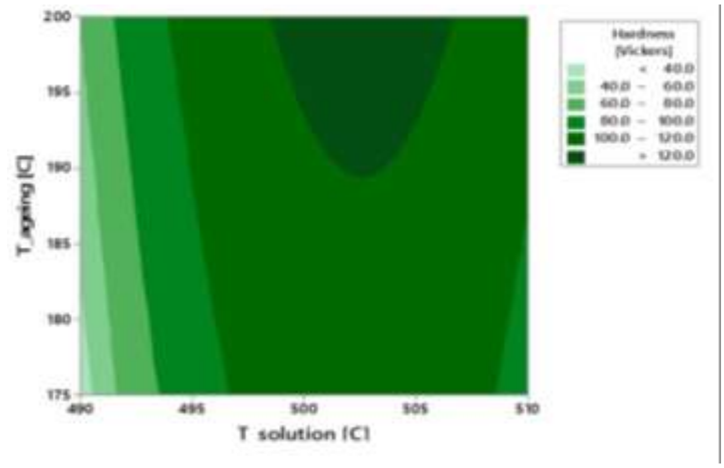
جدول ٥ مقادیر دقت و حساسیت متغیرها در تابع رگرسیون برای پیرسازی

Part	T-Value	P-Value	R^2
Regression	٥٣/٨٦	۰/۰۰۰	٩٣/٩٠
T_s	٤/۰٧	۰/۰٦٣	
T_a	٢/٢٧	۰/١٥٤	
t_a	١٣/٢٨	۰/۰۰٣	
T_s^2	٣/٩٩	۰/۰٦٦	

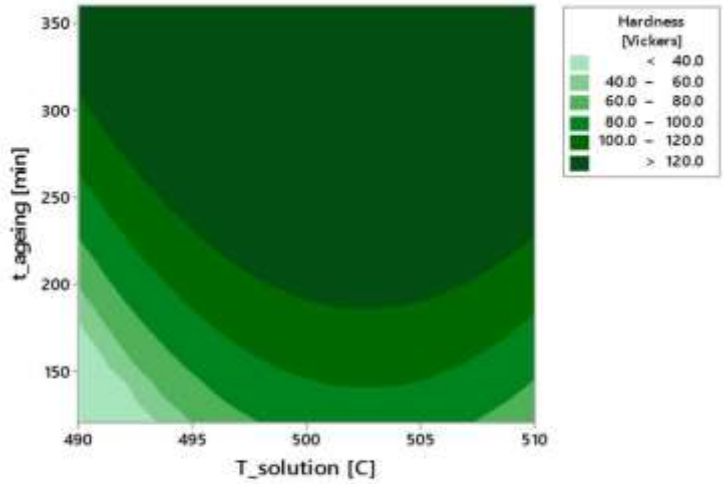
از مقایسهٔ مقادیر P-Value برای ۲تابع رگرسیون رسم‌شده مشخص شد که با درنظرگرفتن عملیات پیرسازی،

میزان حساسیت به دمای انحلال در تابع مربوط به پیرسازی کم می‌شود. در ادامه، با بررسی مقادیر T-Value به‌دست‌آمده مشخص شد که در تابع مربوط به انحلال، بیشترین تأثیرگذاری مربوط به توان اول درجه حرارت است، درحالی‌که برای تابع پیرسازی، بیشترین تأثیرگذاری مربوط به متغیر توان اول دمای پیرسازی و بعد از آن با اختلاف نسبتاً زیادی متغیر توان اول دمای انحلال است. همچنین با اضافه‌شدن عملیات پیرسازی به نمونه‌ها، میزان دقت اندازه‌گیری (R^2) تابع رگرسیون به‌شدت افزایش پیدا کرد و مقدار آن به عدد ۱ نزدیک‌تر شده است. براساس تابع رگرسیون انحلال، متغیر توان اول دمای انحلال مؤثر تشخیص داده شده است و برای تابع رگرسیون پیرسازی، فقط دمای پیرسازی مؤثر است.

در ادامه این بخش، نحوه تغییر مقادیر سختی براساس دما و زمان فرایندهای انحلال و پیرسازی در شکل‌های ۳ و ٤ نشان داده شده‌اند. این نمودارها برپایهٔ پیش‌بینی رگرسیون رسم شده است، ولی با استفاده از داده‌های تجربی می‌توان مشخص کرد که مقادیر پیش‌بینی‌شده در این شکل‌ها دقت زیادی دارند. باتوجه‌به تصاویر برای سختی، دمای ۵۱۰ °C دمای مناسبی برای عملیات انحلال است. همچنین، دمای °C ۱۷۵ برای پیرسختی درراستای دستیابی به سختی بیشتر مناسب است، زیرا در این دماها مساحت فاز سیلیسیم کمتر شده است و به‌صورت همگن‌تری در کل زمینه پخش شده است.



شکل ۳ تغییرات مقدار سختی براساس دمای انحلال و پیرسازی



شکل ٤ تغییرات مقدار سختی براساس دمای انحلال و زمان پیرسازی

اکنون به‌کمک تابع رگرسیون به‌دست‌آمده برپایهٔ نتایج تجربی، مقدار بیشینه و کمینهٔ سختی پیش‌بینی‌پذیر است. این نتایج در جدول ٦ برای مقادیر سختی بیشینه ۱۸۰ویکرز و سختی کمینه ۲۷ویکرز گردآوری شده است که مقدار سختی کمینه به مقدار محاسبه‌شده برای نمونهٔ شمارهٔ ۷ نزدیک است. این نتایج نشان می‌دهند که تأثیر عملیات پیرسازی در دمای ۱۷۵ °C بر افزایش سختی درست بوده است و این نتایج مطمئن‌اند. همچنین پیش‌بینی می‌شود که با افزایش زمان قرارگرفتن در این دما، میزان سختی نیز افزایش بیشتری داشته باشد. کمترین میزان سختی در دمای ۵۰۰ °C برای نمونه‌ای که در آب داغ سرد شده است، مطابق نتایج تجربی در پیش‌بینی تئوری نیز کمترین میزان سختی را خواهد داشت. علت آن هم کاهش سختی در این دما به‌دلیل سردکردن در آب داغ است. در اثر این نوع سردکردن، امکان رشد فازها همچون فاز آلومینیم-مس وجود دارد که از یکپارچگی رسوبات جلوگیری می‌کند. لازم به ذکر است که سختی این فاز از سختی فاز سیلیسیم کمتر بوده است و موجب کاهش سختی می‌شود.

جدول ٦ پیش‌بینی بیشینه و کمینهٔ سختی

متغیر	T_s(°C)	t_s (min)	T_a(°C)	t_a (min)
بیشینهٔ مقدار تجربی	۵۱۰	۳۳۰	۲۵۰	۳٦۰
بیشینهٔ مقدار تئوری	۵۰۲	۳۰۰	۲۰۰	۳٦۰
کمینهٔ مقدار تجربی	٤۹۳	۳۰۰	۱۷۵	۱۲۰
کمینهٔ مقدار تئوری	٤۹۱	۳۱۳	۲٤٤	۱۵۱

در انتها می‌توان از نتایج حاصل از داده‌های تجربی و رگرسیون نتیجه گرفت که افزایش دمای پیرسازی باعث کاهش سختی خواهد شد، درحالی‌که افزایش زمان پیرسازی باعث افزایش مقدار سختی نمونه‌ها خواهد شد.

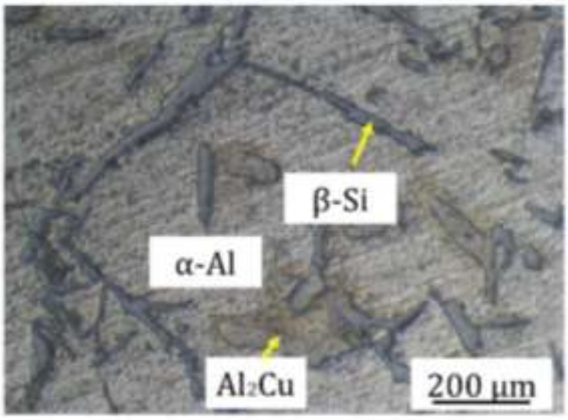
همچنین تابع رگرسیون رسم‌شده برای نمونه‌هایی که فقط تحت انحلال قرار گرفته‌اند نیز مقادیر بیشینه و کمینه محاسبه شد. بیشترین مقدار سختی در اثر انحلال در دمای °C ۵۰۵ و زمان ۳۰۰دقیقه برابر با ۱۸۱ویکرز به‌دست آمد. همچنین کمترین مقدار سختی ویکرز در دمای ٤۹۰ °C و زمان ۳۳۰دقیقه برابر ۱٤ویکرز محاسبه شد. پس، انجام عملیات پیرسازی تأثیر بیشتری بر مقادیر به‌دست‌آمده برای سختی قطعات دارد. این بدین معنی است که توابع به‌دست‌آمده براساس داده‌های تجربی انحلال، نسبت به پیرسازی حساسیت بیشتری دارند.

بررسی ریزساختار

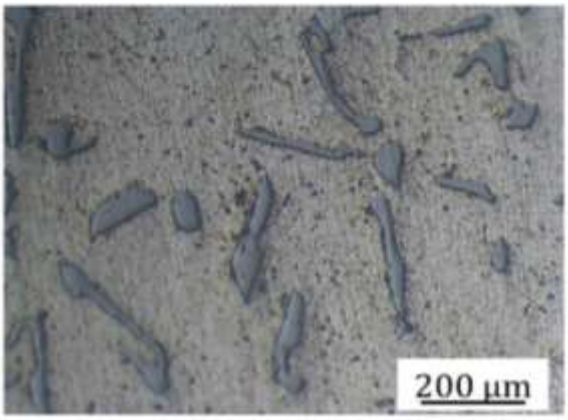
در شکل ۵ می‌توان تصاویر ریزساختار برخی نمونه‌ها را مشاهده کرد. نمونه‌های مشخص‌شده در این تصاویر، دارای فازهای سیلیسیم و آلومینیم-مس‌اند که در زمینه آلومینیم پراکنده شده‌اند. مشابه چنین ریزساختاری در مطالعات دیگر محققان نیز گزارش شده است [14,17].

از بررسی تصاویر میکروسکوپی مشخص شد که فاز سیلیسیم در حالت بدون عملیات حرارتی به‌صورت شاخه‌ای در آلیاژ وجود دارد، ازاین‌رو، برای افزایش استحکام مکانیکی، باید فاز یادشده به حالت گرد و با کمترین اندازه تبدیل شود [12,15]. همچنین فاز آلومینیم-مس (Al_2Cu) که کاهش آن بر عمر قطعات تأثیر مستقیمی دارد [51,16]، باید به‌صورت کمینه در آلیاژ درآید. همهٔ موارد یادشده با انتخاب یک عملیات حرارتی مناسب قابل دستیابی است. با کاهش اندازهٔ این فازها، تنش‌های ریزساختاری در اطراف آن‌ها کاهش محسوسی پیدا می‌کند. با انجام عملیات حرارتی انحلال، فاز آلومینیم-مس در زمینه انحلال پیدا می‌کند و در عملیات پیرسختی این فاز دوباره در زمینه رسوب پیدا می‌کند که باتوجه‌به زمان و دمای عملیات پیرسازی، اندازه و شکل این فاز متفاوت خواهد شد.

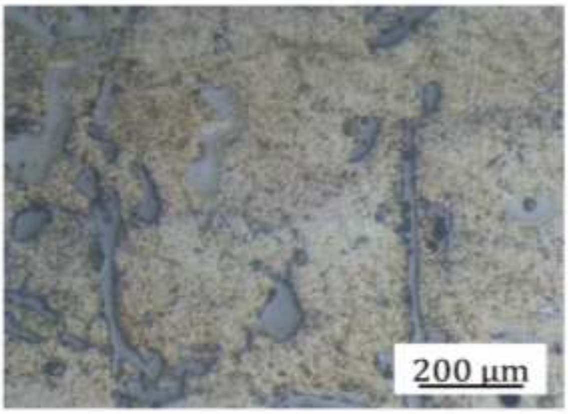
لازم به ذکر است که نتایج حاصل از نرم‌افزار تحلیل تصویری شامل اندازه و میزان کروی‌بودن ۲فاز سیلیسیم و آلومینیم-مس، در شکل‌های ٦ و ۷ گردآوری شده است. نتایج نشان می‌دهد که در همهٔ عملیات‌های حرارتی، فاز سیلیسیم نسبت به آلیاژ اولیه کاهش یافته است، ولی درباره فاز آلومینیم-مس نمی‌توان با قطعیت ز یادی نتیجه‌گیری مشخصی انجام داد. علت این موضوع هم وجود مس در این فاز است که این فاز را به‌شدت نسبت به هرگونه تغییر دمایی حساس می‌کند.



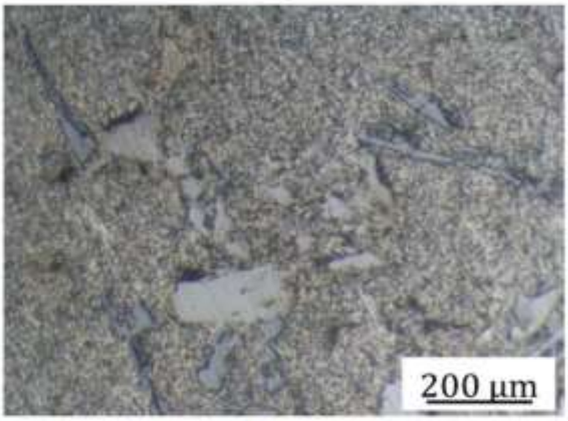
(الف)



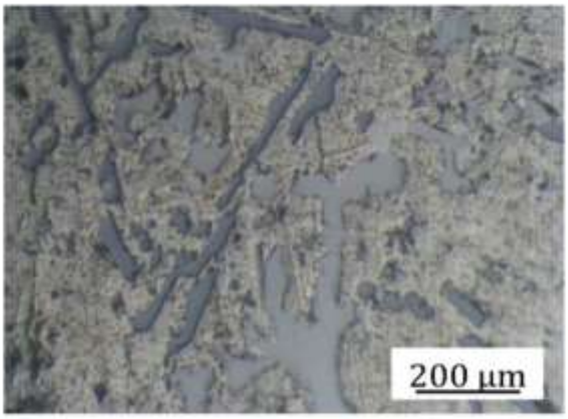
(ب)



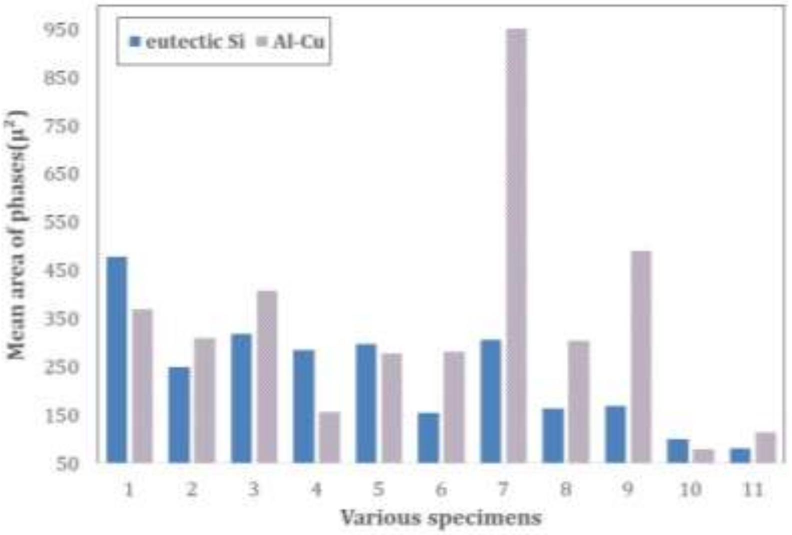
(ج)



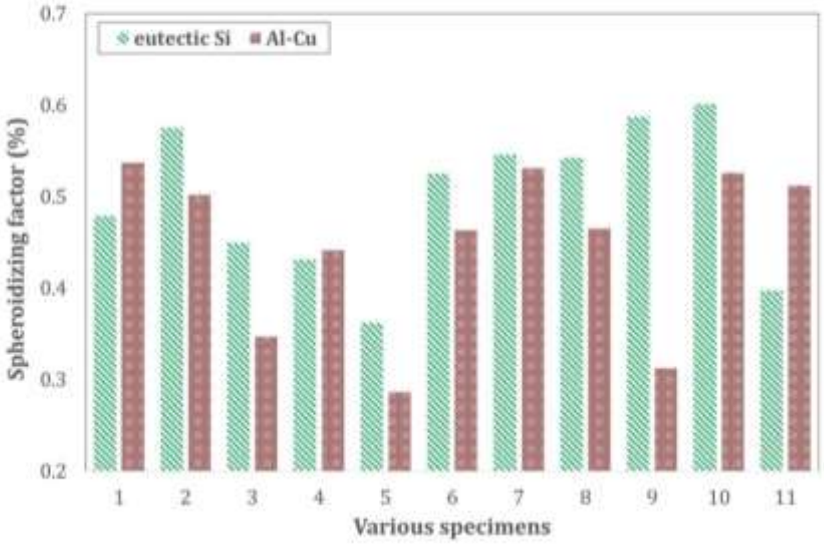
(د)



شکل ٥ ریزساختار میکروسکوپ نوری ماده برای (الف) نمونهٔ شمارهٔ ١، (ب) نمونهٔ شمارهٔ ٤، (ج) نمونهٔ شمارهٔ ٦، (د) نمونهٔ شمارهٔ ٧ و (ه) نمونهٔ شمارهٔ ٩



شکل ٦ مساحت میانگین فازهای سیلیسیم و آلومینیم-مس



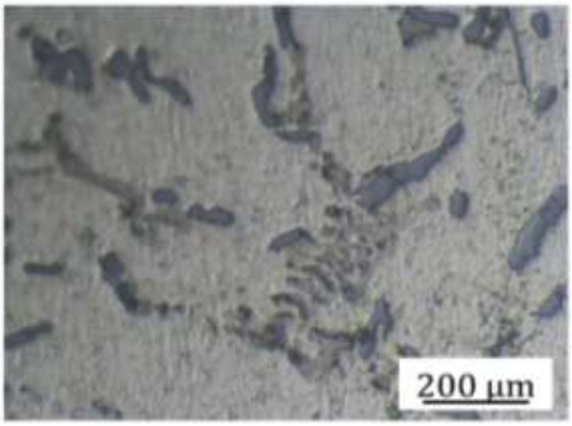
شکل ٧ میانگین فاکتور کرویبودن فازهای سیلیسیم و آلومینیم-مس

باتوجه‌به شکل ٦، نمونه شماره ٧ دارای بزرگ‌ترین مقدار میانگین مساحت فاز آلومینیم-مس است. زمانی تأثیر این اندازه بر خواص مکانیکی ماده مشخص می‌شود که از بخش قبل برای این نمونه سختی ٢٧ویکرز یا همان سختی کمینه که محاسبه و اندازه‌گیری شده است، توجه شود. درنتیجه افزایش مساحت این فاز باعث کاهش میزان سختی نمونه خواهد شد. همچنین نمونۀ سردشده در آب داغ دارای بزرگ‌ترین اندازۀ مساحت میانگین هردو فاز بررسی‌شده در میان نمونه‌های عملیات حرارتی‌شده هستند (نمونه‌های شمارۀ ٣ و ٧). از مقایسۀ اطلاعات شکل ٦ می‌توان دریافت که با عملیات پیرسازی در دمای ٢٥٠ °C روی نمونۀ شمارۀ ٣ می‌توان آن را به نمونۀ شمارۀ ٧ تبدیل کرد. این عمل باعث کاهش اندازه فاز سیلیسیم شده است، درحالی‌که این عملیات، مساحت فاز آلومینیم-مس را به‌شدت افزایش داده است.

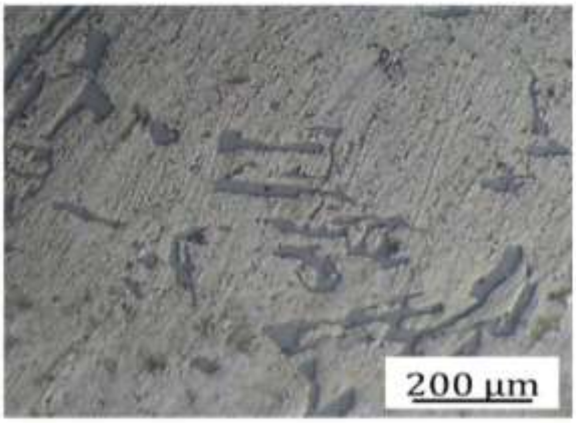
نمونهٔ شمارهٔ ۵ پس از قرارگرفتن در دمای ۲۰۰ °C به‌مدت ۱۲۰دقیقه به نمونهٔ شمارهٔ ۱۰ تبدیل شده است که حاصل این فرایند پیرسازی، کاهش بسیار زیاد اندازهٔ فازها و در طرف مقابل افزایش شدید میزان کروی‌بودن هریک از فازهای مطالعه‌شده است. بنابراین، این فرایند ازجمله مطلوب‌ترین فرایندهای بررسی‌شده در این تحقیق است.

نتایج تحلیل تصاویر نشان می‌دهد که کوچک‌ترین اندازهٔ فازها در نمونه‌های شمارهٔ ۱۰ و ۱۱ ایجاد شده‌اند. این نتایج در تحقیقات دیگر محققان [49] نیز برای آلیاژ آلومینیم–سیلیسیم مشاهده شده است. به‌طورکلی می‌توان نتیجه گرفت که در این دما فاز سیلیسیم، ساختار ریزتر و کروی‌تری پیدا می‌کند. درنتیجه، عملیات پیرسازی در دمای ۲۰۰ °C در کاهش میانگین اندازهٔ فازها مؤثرتر از بقیهٔ دماهای اعمالی بوده است. نمونهٔ شمارهٔ ٦ که حاصل انجام عملیات پیرسازی بر نمونهٔ شمارهٔ ۲ است، نشان می‌دهد که با اعمال پیرسازی در دمای ۱۷۵ °C مساحت فازها و همچنین میزان کروی‌بودن آن‌ها کاهش می‌یابد. لازم به یادآوری است که این نمونه دارای بیشترین سختی اندازه‌گیری‌شده است. همچنین باتوجه‌به اهمیت فراوان میزان کروی‌بودن فازها در مباحث شکست و خستگی، بیشترین درصد میانگین کروی‌بودن فازها در نمونهٔ شمارهٔ ۸ مشاهده شد. تصویر میکروسکوپی این فازها در شکل ۸ برای نمونه‌های شمارهٔ ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است.

کسچینی (Ceschini) و همکاران [52]، در تحقیق خود به بررسی اندازهٔ ریزساختار آلومینیم بر خواص مکانیکی و خستگی آن پرداخته‌اند. نتایج کار آن‌ها نشان داده است که با افزایش میزان سختی نمونه‌ها، عمر خستگی پرچرخه آن‌ها افزایش می یابد. همچنین نمونه‌هایی که دارای ریزساختار ریزتری نسبت به نمونه‌های دیگر بوده‌اند، خواص مکانیکی مطلوب‌تری از خود نشان می‌دهند. علت این رخداد کاهش تنش‌ها در فاز زمینهٔ آلومینیمی و در مجاور فازهای بین فلزی است. نتایج تحلیل‌های شکست نشان می‌دهد که بیشتر ترک‌های ریزساختار در نواحی مجاور فاز یوتکتیک سیلیسیم و آلومینیم–مس ایجاد می شود. نحوهٔ میزان حضور این فازها تأثیر بسزایی در مسیر رشد ترک دارد. ازاین‌رو، از نمونه‌های بررسی‌شده در این پژوهش می‌توان نمونه‌های شمارهٔ ۱۰ و ۱۱ را مناسب برای آزمون کشش و نمونهٔ شمارهٔ ٦ را مناسب برای آزمون خستگی پرچرخه پیشنهاد کرد. همچنین پیشنهاد می شود که نمونهٔ شمارهٔ ۵ در مقابل ایجاد و رشد ترک رفتار مناسب‌تری داشته باشد.



(الف)



(ب)

شکل ۸ ریزساختار ماده برای (الف) نمونهٔ شمارهٔ ۱۰ و (ب) نمونهٔ شمارهٔ ۱۱

تحلیل حساسیت برای ریزساختار

در این بخش از این تحقیق مانند بخش قبل برای اندازهٔ فازهای محاسبه‌شده و همچنین میزان کروی‌بودن آن‌ها از

روش طراحی آزمون‌ها استفاده شده است. در ادامه، روابط به‌دست‌آمده براساس توابع هدف اندازۀ فاز سیلیسیم و میزان کروی‌بودن آن در روابط (٦) و (٧) نشان داده شده است.

$$Area_{Si} = -0.1706 + 0.48\,T_s - 0.00682\,T_a - 0.000007\,t_a - 0.00048\,T_s^2 \quad (٦)$$

$$Circularity_{Si} = -589 + 2.35\,T_s - 0.00298\,T_a + 0.000881\,t_a - 0.00235\,T_s^2 \quad (٧)$$

همچنین، توابع رگرسیون برای اندازۀ فاز آلومینیم–مس و میزان کروی‌بودن آن در روابط (٨) و (٩) مشاهده می‌شود.

$$Area_{Al_2Cu} = 8357 + 33.5T_s - 0.0609\,T_a - 0.0179t_a + 0.0337T_s^2 - 0.00001t_a^2 \quad (٨)$$

$$Circularity_{Al_2Cu} = 1535 - 6.19\,T_s + 0.00241\,T_a + 0.00338\,t_a + 0.00625\,T_s^2 - 0.00001\,t_a^2 \quad (٩)$$

دقت، میزان تأثیر و حساسیت هر یک از متغیرهای توابع به‌دست‌آمده را می‌توان در جدول‌های ۷ و ۸ مشاهده کرد.

جدول ۷ مقادیر دقت و حساسیت متغیرها در تابع رگرسیون برای پیرسازی با تابع هدف مساحت فاز سیلیسیم و درصد کروی‌بودن

Part	$Area_{Si}$		$Circularity_{Si}$	
	T-Value	P-Value	T-Value	P-Value
Regression	۴/۴۶	۰/۰۰۲	۶/۳۵	۰/۰۰۰
T_s	۰/۱۳	۰/۷۲۳	۴/۳۹	۰/۰۳۸
T_a	۷/۰۹	۰/۰۰۹	۱/۹۴	۰/۱۶۶
t_a	۰/۰۰	۰/۹۹۴	۱/۱۷	۰/۲۸۱
T_s^2	۰/۱۳	۰/۷۲۴	۴/۳۴	۰/۰۳۹
R^2	۱۰/۰۳		۱۳/۷۰	

جدول ۸ مقادیر دقت و حساسیت متغیرها در تابع رگرسیون برای پیرسازی با تابع هدف مساحت فاز آلومینیم–مس و درصد کروی‌بودن آن

Part	$Area_{Al_2Cu}$		$Circularity_{Al_2Cu}$	
	T-Value	P-Value	T-Value	P-Value
Regression	۵/۹۵	۰/۰۰۰	۱/۲۲	۰/۳۱۵
T_s	۱/۶۷	۰/۲۰۲	۲/۳۹	۰/۱۲۹
T_a	۱۳/۶۰	۰/۰۰۱	۰/۸۹	۰/۳۵۰
t_a	۱/۳۲	۰/۲۵۷	۱/۹۶	۰/۱۶۸
T_s^2	۱/۶۶	۰/۲۰۳	۲/۳۹	۰/۱۲۹
t_a^2	۰/۰۲	۰/۸۹۴	۲/۳۵	۰/۱۳۲
R^2	۳۸/۷۷		۱۱/۴۸	

از بررسی مقادیر، میزان تأثیر، حساسیت و دقت محاسبه‌شده برای توابع، اندازۀ فاز و درصد کروی‌بودن آن‌ها مشخص شد که در تابع اندازۀ فاز سیلیسیم فقط متغیر توان اول دمای پیرسازی تأثیر داشت، ولی برای درصد کروی‌بودن آن متغیرهای توان اول دمای انحلال و توان دوم آن تأثیر دارند و بیشترین تأثیر مربوط به توان اول دمای انحلال است. همچنین میزان دقت توابع رسم‌شده برای فاز سیلیسیم مقادیر کوچکی است که نشان می‌دهد رفتار این فاز از ماده را نمی‌توان به‌صورت تابع ریاضی نشان داد. در ادامه نتایج تحلیل رگرسیون برای فاز آلومینیم–مس نشان داد که اندازۀ این فاز مانند فاز سیلیسیم فقط به توان اول دمای پیرسازی حساسیت دارد، درحالی‌که تابع میزان کروی‌بودن این فاز به متغیر خاصی حساسیت ندارد و بیشترین تأثیرگذاری در این تابع مربوط به متغیر توان اول دمای انحلال است. این رفتار می‌تواند به این دلیل باشد که دمای انحلال، محدوده‌های بالاتری نسبت به دمای پیرسختی دارد و در این حالت چون نفوذ بیشتری رخ می‌دهد، تغییرات فازی از قبیل انحلال برخی فازها مشهودتر است. بیشترین دقت به‌دست‌آمده در توابع ریزساختاری مربوط به اندازۀ فاز آلومینیم–مس است، ولی به‌طورکلی نتایج به‌دست‌آمده از تحلیل‌های ریزساختاری نشان می‌دهد که رفتار ریزساختار ماده توانایی زیادی مانند سختی برای مدل‌سازی ریاضی ندارد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، اثر عملیات حرارتی با متغیرهای دمای انحلال، زمان انحلال، دمای پیرسازی و زمان پیرسازی روی آلیاژ آلومینیمی سرسیلندر خودروهای سواری (آلیاژ آلومینیم-سیلیسیم-مس)، با توابع هدف سختی و ریزساختار مطالعه شده است:

۱. نتایج تحلیل حساسیت و اندازه‌گیری تجربی نشان داد که تأثیر فرایند پیرسازی بر افزایش سختی بسیار بیشتر از فرایند انحلال است. توابع رگرسیون به‌دست‌آمده به‌کمک نرم‌افزار تحلیل آماری دقت خوبی را در پیش‌بینی میزان سختی نشان دادند؛

۲. بیشترین مقدار سختی در نمونه‌ای حاصل شد که در دمای ۵۱۰ °C انحلال و در ۱۷۵ °C پیرسازی شده بود و اندازه‌گیری شد؛

۳. کمترین مقدار سختی به‌دلیل افزایش مساحت فاز آلومینیم-مس، در نمونه‌ای که در دمای ۵۰۰ °C انحلال و در ۲۵۰ °C پیرسازی شده بود، اندازه‌گیری شد که این نتایج با پیش‌بینی توابع رگرسیون با دقت زیادی مطابقت دارد؛

٤. همهٔ عملیات‌های حرارتی انجام شده باعث کاهش اندازهٔ میانگین مساحت فاز سیلیسیم در آلیاژ شدند. کوچک‌ترین میزان مساحت اندازه‌گیری‌شده در نمونه‌ها، مربوط به نمونه‌هایی بود که دما و زمان انحلال آن‌ها متفاوت بود، ولی دمای پیرسازی آن‌ها ۲۰۰درجه سانتی‌گراد بوده است؛

۵. تحلیل‌های ریزساختاری و مدل‌سازی ریاضی نشان می‌دهد که رفتار ریزساختار ماده، همچون کروی‌بودن فازها، قابلیت پیش‌بینی دقیق نسبت به خواص مکانیکی مانند سختی از طریق مدل‌سازی ریاضی را ندارد.

مراجع

1. Li, Z., Limodin, N., Tandjaoui, A., Quaegebeur, P., Witz, J.F., and Balloy, D., "Influence of Fe content on the damage mechanism in A319 aluminum alloy: Tensile tests and digital image correlation", *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 183, pp. 94-100, (2017).
2. Menargues, S., Martin, E., Baile, M.T., and Picas, J.A., "New short T6 heat treatments for aluminium silicon alloys obtained by semisolid forming", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 621, pp. 236-242, (2015).
3. Azadi, M., Rezanezhad, S., Zolfaghari, M., and Azadi, M., "Effects of various ageing heat treatments on microstructural features and hardness of piston aluminum alloy", *International Journal of Engineering*, Vol. 32, No. 1, pp. 92-98, (2019).
4. Beroual, S., Boumerzoug, Z., Paillard, P., and Borjon-Piron, Y., "Effects of heat treatment and addition of small amounts of Cu and Mg on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu and Al-Si-Mg cast alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 784, pp. 1026-1035, (2019).
5. Liu, G., Wang, Q., Liu, T., Ye, B., Jiang, H., and Ding, W., "Effect of T6 heat treatment on microstructure and mechanical property of 6101/A356 bimetal fabricated by squeeze casting", *Materials Science and Engineering: A*, Vol .696 ,pp. 208-215, (2017).
6. Li, B., Wang, X., Chen, H., Hu, J., Huang, C., and Gou, G., "Influence of heat treatment on the strength and fracture toughness of 7N01 aluminum alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 678, pp. 160-166,

(2016).

7. Aguilera Luna, I., Mancha Molinar, H., Castro Roman, M. J., Escobedo Bocardo, J.C., and Herrera Trejo, M., "Improvement of the tensile properties of an Al-Si-Cu-Mg aluminum industrial alloy by using multi stage solution heat treatments", *Materials Science and Engineering: A,* Vol. 561, pp. 1-6, (2013).
8. Yu, W., Zhao, H., Wang, L., Guo, Z., and Xiong, S., "The influence of T6 treatment on fracture behavior of hypereutectic Al-Si HPDC casting alloy", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 731, pp. 444-451, (2018).
9. Cecchel, S., Panvini, A., and Cornacchia, G., "Low solution temperature heat treatment of AlSi9Cu3(Fe) high-pressure die-casting actual automotive components", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 27, pp. 3791-3802, (2018).
10. Bahmani, E., Abouei, V., Shajari, Y., Razavi, S., and Bayat, O., "Investigation on microstructure, wear behavior and micro-hardness of Al-Si/SiC nano-composite", *Surface Engineering and Applied Electrochemistry,* Vol. 54, pp. 350-358, (2018).
11. Vandersluis, E., Lombardi, A., Ravindran, C., Bois-Brochu, A., Chiesa, F., and MacKay, R., "Factors influencing thermal conductivity and mechanical properties in 319 Al alloy cylinder heads", *Materials Science and Engineering: A,* Vol. 648, pp. 401-411, (2015).
12. Feng, J., Ye, B., Zuo, L., Qi, R., Wang, Q., Jiang, H., Huang, R., and Ding, W., "Effects of Ni content on low cycle fatigue and mechanical properties of Al-12Si-0.9Cu-0.8Mg-xNi at 350°C", *Materials Science and Engineering: A,* Vol. 706, pp. 27-37, (2017).
13. Huang, H., Dong, Y., Xing, Y., Jia, Z., and Liu, Q., "Low cycle fatigue behaviour at 300 °C and microstructure of Al-Si-Mg casting alloys with Zr and Hf additions", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 765, pp. 1253-1262, (2018).
14. Li, Z., Li, C., Liu, Y., Yu, L., Guo, Q., and Li, H., "Effect of heat treatment on microstructure and mechanical property of Al–10%Mg2Si alloy", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 663, pp. 16-19, (2016).
15. Garat, M., and Laslaz, G., "Improved aluminum alloys for common rail diesel cylinder heads", *AFS Transactions,* Vol. 115, pp. 89-96, (2007).
16. Pezda, J., "Effect of shortened heat treatment on the hardness and microstructure of 320.0 aluminium alloy", *Archives of Foundry Engineering,* Vol. 14, pp. 27-30, (2014).
17. Di Giovanni, M. T., Mørtsell, E. A., and Saito, T., "Influence of Cu addition on the heat treatment response of A356 foundry alloy", *Materials Today Communications,* Vol. 19, pp. 342-348,(2019).
18. Kores, S., Tonn, B., and Zak, H., "Aluminium alloys for cylinder heads", *Materials and Geoenvironment,* Vol. 3, pp. 307-317, (2008).
19. Nicolas, M., and Deschamps, A., "Characterisation and modelling of precipitate evolution in an Al-Zn-Mg alloy during non-isothermal heat treatments", *Acta Materialia,* Vol. 51, pp. 6077-6094, (2003).

20. Werenskiold, J.C., Deschamps, A., and Bréchet, Y., "Characterization and modeling of precipitation kinetics in an Al–Zn–Mg alloy", *Materials Science and Engineering: A,* Vol. 293, pp. 267-274, (2000).
21. Bardel, D., Perez, M., Nelias, D., Deschamps, A., Hutchinson, C. R., Maisonnette, D., Chaise, T., Garnier, J., and Bourlier, F., "Coupled precipitation and yield strength modelling for non-isothermal treatments of a 6061 aluminium alloy", *Acta Materialia,* Vol. 62, pp. 129-140, (2014).
22. Sepehrband, P., and Esmaeili, S., "Application of recently developed approaches to microstructural characterization and yield strength modeling of aluminum alloy AA7030", *Materials Science and Engineering: A,* Vol. 487, pp. 309-315, (2008).
23. Khan, I. N., Starink, M. J., and Yan, J. L., "A model for precipitation kinetics and strengthening in Al-Cu-Mg alloys", *Materials Science and Engineering: A,* Vol. 472, pp. 66-74, (2008).
24. Lang, P., Povoden-Karadeniz, E., Falahati, A., and Kozeschnik, E., "Simulation of the effect of composition on the precipitation in 6XXX Al alloys during continuous-heating DSC", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 612, pp. 443-449, (2014).
25. Liu, S., Gao, M. C., Liaw, P.K., and Zhang, Y., "Microstructures and mechanical properties of AlxCrFeNiTi0.25 alloys", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 619, pp. 610-615, (2015).
26. Zhang, X., Wang, H., Kuang, W., and Zhang, J., "Application of the thermodynamic extremal principle to phase-field modeling of non-equilibrium solidification in multi-component alloys", *Acta Materialia,* Vol. 128, pp. 258-269, (2017).
27. Ma, S., Maniruzzaman, M. D., MacKenzie, D. S., and Sisson, R. D., "A methodology to predict the effects of quench rates on mechanical properties of cast aluminum alloys", *Metallurgical Materials Transactions B,* Vol. 38, pp. 583-589,(2007).
28. Flynn, R. J., and Robinson, J. S., "The application of advances in quench factor analysis property prediction to the heat treatment of 7010 aluminium alloy", *Journal of Materials Processing Technology,* Vol. 153-154, pp. 674-680, (2004).
29. Bates, C., "Quench optimization for aluminum alloys", *Transactions - American Foundrymens Society,* Vol.9, pp. 1045-1045, (1993).
30. Guzel, A., Jager, A., Ben Khalifa, N., and Tekkaya, A.E., "Simulation of the quench sensitivity of the aluminum alloy 6082", *Key Engineering Materials,* Vol. 424, pp. 51-56, (2010).
31. Toenjes, A., and von Hehl, A., "A fast method for predicting the mechanical properties of precipitation-hardenable aluminum alloys", *Metals,* Vol. 9, pp. 147, (2019).
32. Meyers, C., "Solution heat treatment effects on ultimate tensile strength and uniform elongation in A357 aluminum alloys", *AFS Transactions,* Vol. 94, pp. 511-518, (1986).
33. Ceschini, L., Morri, A., Morri, A., and Pivetti, G., "Predictive equations of the tensile properties based on alloy hardness and microstructure for an A356 gravity die cast cylinder head", *Materials and Design,* Vol. 32,

pp. 1367-1375, (2011).

34. Dieguez, J., Ares, J., and Marcos, M., "Multivariable analysis methods applied to variables optimisation in manufacturing processes", *International Journal of Manufacturing Research,* Vol. 2, pp. 171-178, (2007).
35. Roy, R. K., "Design of experiments using the Taguchi approach: 16 steps to product and process improvement", John Wiley and Sons. Inc., New York, pp. 420-431, (2001).
36. Asghar, A., Raman, A., Aziz, A., and Daud, W. M. A. W., "A comparison of central composite design and Taguchi method for optimizing Fenton process", *The Scientific World Journal,* Vol. 2014, (2014).
37. Karaboga, D., and Kaya, E., "Adaptive network based fuzzy inference system (ANFIS) training approaches: a comprehensive survey", *Artificial Intelligence Review,* Vol. 52, pp. 2263-2293, (2019).
38. Azadi, M., Alizadeh, M., and Sayar, H., "Sensitivity analysis for effects of displacement amplitude and loading frequency on low-cycle fatigue lifetime in carbon/epoxy laminated composites", *MATEC Web Conference,* Vol. 165, pp. 22021, (2018).
39. Vembu, V., and Ganesan, G., "Heat treatment optimization for tensile properties of 8011 Al/15% SiCp metal matrix composite using response surface methodology", *Defence Technology,* Vol. 11, pp. 390-395, (2015).
40. Karthikeyan, L., and Senthil Kumar, V.S., "Relationship between process parameters and mechanical properties of friction stir processed AA6063-T6 aluminum alloy", *Materials and Design,* Vol. 32, pp. 3085-3091, (2011).
41. Safarloo, S., Loghman, F., Azadi, M., and Azadi, M., "Optimal Design Experiment of Ageing Time and Temperature in Inconel-713C Superalloy Based on Hardness Objective", *Transactions of the Indian Institute of Metals,* Vol. 71, pp. 156-172, (2018).
42. Garat, M., "Optimization of an aluminum cylinder head alloy of the AlSi7Cu3MnMg type reinforced by additions of peritectic elements", *International Journal of Metalcasting,* Vol. 5, pp. 17-24, (2011).
43. Belov, N.A., Eskin, D.G., and Aksenov, A. A., "Multicomponent Phase Diagrams, Applications for Commercial Aluminum Alloys", Elsevier, Amsterdam, pp. 83-132, (2005)
44. Azadi, M., "Analysis and improvement of a passenger car NVH behavior using DOE method", MSc Thesis, K.N. Toosi University of Technology, (2008).
45. Qiu, X., Wang, J. Q., Tariq, N. U. H., Gyansah, L., Zhang, J. X., and Xiong, T. Y., "Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of A380 aluminum alloy deposited by cold spray", *Journal of Thermal Spray Technology,* Vol. 26, No. 8, pp. 1898-1907, (2017).
46. Apichai, P., Kajornchiyakul, J., Pearce, J., and Wiengmoon, A., "Effect of precipitation hardening temperatures and times on microstructure, hardness and tensile properties of cast aluminium alloy A319", *Naresuan University Engineering Journal,* Vol. 6**,** pp. 2-7, (2011).
47. Hossain, A., and Kurny, A., "Effects of strain rate on tensile properties and fracture behavior of Al-Si-Mg cast alloys with Cu contents", *Materials Science Metallurgy Engineering,* Vol. 1, pp. 27-30, (2013).

48. Djebara, A., Zedan, Y., Kouam, J., and Songmene, V., "The effect of the heat treatment on the dust emission during machining of an Al-7Si-Mg cast alloys", *Journal of Materials Engineering Performance,* Vol. 22, No. 12, pp. 3840-3853, (2013).
49. Tabibian, S., Charkaluk, E., Constantinescu, A., Guillemot, G., and Szmytka, F., "Influence of process-induced microstructure on hardness of two Al-Si alloys", *Materials Science and Engineering: A,* Vol. 646, pp. 190-200, (2015).
50. Montgomery, D. C., "Design and Analysis of Experiments", John Wiley and Sons. Inc., New York, pp. 532-585, (2017).
51. Tiwery, H., Hoziefa, W., El-Shabasy, A. B., and El-Mahallawi, I., "The Effect Of heat treatment on microstructure and mechanical properties of A356/ZrO_2 Nano reinforced composite", *Proceedings of the 18th International AMME Conference,* 3-5 April, Vol.18, pp. 1-13, (2018).
52. Ceschini, L., Morri, A., Toschi, S., and Seifeddine, S., "Room and high temperature fatigue behaviour of the A354 and C355 (Al-Si-Cu-Mg) alloys: Role of microstructure and heat treatment", *Materials Science and Engineering: A,* Vol. 653, pp. 129-138, (2016).

مقایسهٔ رفتار زیست‌فعالی داربست‌های نانوکامپوزیتی فیبرویین / نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم و فیبرویین / نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم حاوی یون فلوئور برای مهندسی بافت استخوان*

نرگس جوهری(۱)	حمیدرضا مداح حسینی(۲)	علی صمدی کوچکسرایی(۳)

چکیده

افزایش شمار آسیب‌های استخوانی و توسعهٔ جراحی‌های با کمترین آسیب، تحقیقات را به سمت طراحی و ساخت کامپوزیت‌های متشکل از پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر و سرامیک زیست‌فعال به‌عنوان داربست زیست سازگار در مهندسی بافت استخوان هدایت کرده است. هدف از پژوهش حاضر، ارزیابی و مقایسهٔ رفتار زیست‌فعالی داربست‌های نانوکامپوزیتی و زیست‌فعال فیبرویین/ نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم و فیبرویین/ نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم عامل‌دارشده با فلوراید است. به این منظور، ابتدا نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم با یون فلوئور عامل‌دار شدند. سپس داربست‌ها در ۲گروه فیبرویین/ نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم / فیبرویین و نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم حاوی یون فلوئور ساخته شدند و رفتار زیست‌فعالی و رسوب آپاتیت بر سطح داربست‌ها با غوطه‌وری داربست‌ها در بازه زمانی ۱ تا ۲۸روز در محلول شبیه سازی شده بدن انسان (SBF) مطالعه شد. نتایج نشان داد که داربست‌های فیبرویین/ نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم عامل‌دارشده با فلوئور در مقایسه با داربست‌های فیبرویین/ نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم، رفتار زیست‌فعالی بهتری داشتند، به‌طوری‌که بعد از ۲۱روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی‌شده بدن انسان تا حدود ۴۰درصد از سطح این داربست‌ها با رسوب آپاتیت پوشش یافت.

واژه‌های کلیدی: داربست زیست‌فعال، فیبرویین، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم، یون فلوئور.

Bioactivity Comparison of Silk Fibroin/Nano-Titanium Dioxide and Silk Fibroin/Nano-Titanium Dioxide Containing Flour Ions for Bone Tissue Engineering

N. Johari	H. R. Madaah Hosseini	A. Samadikuchaksaraei

Abstract

Bone defects and developed surgery with low injuries have conducted researches to design and produce composites containing biodegradable polymer and bioactive ceramic, introducing as a biocompatible scaffold for bone tissue engineering. In the present study, bioactive nanocomposite scaffolds of silk fibroin/titanium dioxide nanoparticles (SF/TiO_2) and silk fibroin/titanium dioxide nanoparticles which contain flour ions (SF/TiO_2-F) were prepared. Accordingly, flour ions were bound to TiO_2 nanoparticles and both SF/TiO_2 and SF/TiO_2-F scaffolds were produced. Then, the bioactivity and apatite formation on the surface of prepared scaffolds were evaluated by immersing in simulated body fluid (SBF) for 28 days. As a resultant, SF/TiO_2-F scaffolds showed improved bioactivity in comparison with SF/TiO_2 ones, as such, after 12 days of immersion in SBF, apatite precipitations covered around 40 % of surface of prepared scaffolds.

Key Words: Bioactive scaffold, Fibroin, Titanium dioxide nanoparticles, Flour ion

* تاریخ دریافت مقاله ۹۸/۹/۲۹ و تاریخ پذیرش آن ۹۹/۷/۱۲ می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان..
(۲) عضو هیئت‌علمی دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران.
(۳) عضو هیئت‌علمی دانشکده پیراپزشکی، دانشگاه علوم پزشکی ایران..

Email: johari_narges@yahoo.com

DOI: 10.22067/ma.v32i1.80791

مقدمه

از مسائل مهم در بحث سلامت انسان، ازکارافتادن اندام یا بافت بخشی از بدن است که مشکلات بسیاری را برای بیمار به بار می‌آورد. برای درمان این‌گونه معضلات، بخشی از بدن خود بیمار یا فرد دیگری را به محل آسیب‌دیده پیوند می‌زنند و گاهی نیز از ساختارهای مصنوعی که از مواد غیرزنده ساخته شده‌اند، استفاده می‌شود. این روش‌ها ممکن است موجب درمان بیمار شود، ولی گاهی با محدودیت‌ها و عوارضی از جمله عفونت در محل پیوند و پس‌زده‌شدن بافت همراه است. امروزه، در رویکرد مهندسی بافت، یک داربست متخلخل و زیست‌تخریب‌پذیر ساخته و سپس سلول‌های بافت مدنظر بر روی آن کشت داده می‌شود. با کنترل شرایط فیزیولوژیکی در خارج از بدن، بافت اولیه بر روی داربست تشکیل می‌شود و پس از کاشت در داخل بدن، با تشکیل بافت جدید، داربست تخریب می‌شود [1].

از آنجایی که استخوان شامل ۲بخش معدنی و آلی است و یک ساختار نانوکامپوزیتی را تشکیل می‌دهد، در مهندسی بافت استخوان لازم است یک ساختار نانوکامپوزیتی آلی/معدنی طراحی شود [2]. تحقیقات نشان داده است در مواردی که کامپوزیت‌ها با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و میکروذرات شیشهٔ زیست‌فعال‌ساخته شده‌اند، خواص زیست‌فعالی در حد انتظار از خود نشان نداده‌اند. این مسئله به‌دلیل ابعاد میکرونی ذرات و سطح ویژه پایین آن‌هاست [3]. محققان نشان داده‌اند که حضور نانوذرات تری‌کلسیم‌فسفات در زمینهٔ پلیمری پلی‌لاکتیک‌گلایکولیک اسید، باعث بهبود رفتار زیست‌فعالی و تخریب‌پذیری این نانوکامپوزیت، در مقایسه با کامپوزیت حاوی میکروذرات می‌شود [4]. علاوه‌براین، استفاده از نانوذرات در زمینهٔ پلیمری می‌تواند الگوبرداری از ساختمان استخوان طبیعی باشد، زیرا استخوان نانوکامپوزیتی شامل نانوبلورهای هیدروکسی‌آپاتیت در زمینهٔ پلیمری کلاژن است [5،6]. از سوی دیگر، در ساختار بافت استخوان یون‌هایی چون Na^{+}، K^{+}، Mg^{2+}، CO_3^{2-} و F^{-1} وجود دارند که از بین این یون‌ها، CO_3^{2-} و F^{-1} تأثیر بیشتری بر رفتار و خواص بخش معدنی استخوان می‌گذارند و ثابت شده است که حضور یون‌های F^{-1} در حد خیلی کم در بافت دندان و استخوان ضروری است [2,5,7].

در بین سرامیک‌های زیست‌فعال، دی‌اکسیدتیتانیم (TiO_2)، ترکیبی زیست‌سازگار است که علاوه‌بر خواص زیست‌فعالی، خواص ضدباکتریایی مطلوبی دارد [8]. همچنین به‌علت خواص استخوان‌سازی خوب این ماده، می‌توان از آن به‌عنوان مادهٔ سازندهٔ داربست برای تحریک شکل‌گیری استخوان از بافت اطراف کمک گرفت [9]. علاوه‌بر موارد یادشده، توانایی حمایت از شکل‌گیری استخوان روی سطح کاشتنی، از فاکتورهای ضروری برای یک داربست استخوانی است [10]. شکل‌گیری یک فصل مشترک مستقیم بین استخوان و کاشتنی، به‌شدت تحت‌تأثیر شیمی و توپوگرافی سطح است [11].

در بین مواد زیست سازگار، پلیمرهای زیست سازگار معمولاً انعطاف‌پذیرند، اما در مقایسه با استخوان از استحکام کافی برخوردار نیستند. بنابراین، ساخت کامپوزیت‌هایی از پلیمر همراه با بیوسرامیک های زیست فعال مانند هیدروکسی‌آپاتیت می‌تواند باعث ایجاد ترکیب بهینه‌ای با خواص بیولوژیکی و مکانیکی ۲ماده شود. پلیمرهای طبیعی در مقایسه با پلیمرهای مصنوعی، از چسبندگی سلولی، مهاجرت و تکثیر سلولی مناسب‌تری برخوردارند، ازاین‌رو، در ساخت داربست جذابیت دارند [12]. در بین پلیمرهای طبیعی، از کلاژن و فیبرویین برای ساخت داربست‌های مهندسی بافت استفاده شده است، زیرا زیست‌سازگاری عالی دارند و استحکام کششی و انعطاف‌پذیری خوبی از خود نشان می‌دهند [13]. فیبرویین ابریشم پلیمری طبیعی است که در داروسازی و جراحی نیز استفاده می‌شود، زیرا سمیت سلولی ندارد و شباهت نزدیکی به بافت بدن دارد. تحقیقات نشان داده‌اند که فیبرویین ابریشم به‌عنوان ماده‌ای زیستی در مهندسی بافت استفاده می شود. از طرفی، این پلیمر طبیعی خواص مکانیکی، چسبندگی سلولی و مشخصه‌های رشد مناسبی دارد [14].

هدف از پژوهش حاضر، مقایسهٔ خواص زیست‌فعالی داربست‌های نانو کامپوزیتی فیبرویین/ نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و فیبرویین/نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم حاوی یون فلوئور است. فیبرویین به‌عنوان پلیمری طبیعی با خواص زیست‌سازگاری عالی از ابریشم طبیعی استخراج شده است و با نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم و نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم که با یون فلوئور عامل‌دار شده‌اند، کامپوزیت می‌شود تا به‌عنوان داربستی برای مهندسی بافت استخوان ارزیابی شود. نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم خواص ضدباکتریایی و زیست‌فعالی نسبتاً خوبی از خود نشان می‌دهند، اما در مقابل سلول‌های استخوانی، زیست‌سازگاری مناسبی ندارند. درحالی‌که یون فلوئور باعث بهبود زیست‌سازگاری و ترویج رشد استخوان در بافت زنده می‌شود و در بدن اثر ضدباکتریایی دارد. ازاین‌رو، انتظار می‌رود داربست بررسی‌شده در این پژوهش در مهندسی بافت استخوان منجر به ارتقای خاصیت ترویج رشد استخوان و بهبود رفتار زیست‌فعالی در مقایسه با داربست‌های بدون فلوراید شود.

مواد و روش آزمایش

برای تهیهٔ فیبرویین ابریشم ابتدا باید سریسین (صمغ ابریشم) حذف شود. برای صمغ‌زدایی الیاف ابریشم، ۳پیله کرم ابریشم بومبیکس موری (هدیه تحقیقاتی از مرکز تحقیقات ابریشم ایران، گیلان)، باز و شفیرهٔ آن‌ها خارج شد. سپس پیله‌ها ۱ساعت در ۷۵۰میلی‌لیتر محلول کربنات‌سدیم (شرکت سیگما-آلدریچ) ۰/۰۲مولار جوشان قرار گرفتند. سپس الیاف به‌دست‌آمده چندین‌بار و به‌تناوب با آب ۲بار تقطیر سرد و گرم به‌خوبی آب‌کشی و یک شب در شرایط محیط خشک شدند. برای تهیهٔ فیبرویین محلول در آب، الیاف صمغ‌زدایی‌شدهٔ ابریشم به‌نسبت ۱۰درصد وزنی در محلول ۹/۳مولار لیتیم‌بروماید (شرکت وی.دابلیو.آر. پرولابو) به‌مدت ۵ساعت در دمای ۵۵درجه سانتی‌گراد حل شدند. محلول غلیظ نمک و فیبرویین به‌مدت ۷۲ساعت در کیسهٔ دیالیز (شرکت سیگما-آلدریچ) با ضریب خروج ۱۲۰۰۰دالتون در یک لیتر آب دیونیزه قرار گرفت. آب دیونیزهٔ موجود در ظرف محتوی کیسهٔ دیالیز، ٦بار، به‌طور منظم در فاصلهٔ ۷۲ساعت تخلیه و مجدداً پر می‌شد. محلول باقی‌مانده در غشای دیالیز، فیبرویین خالص بود [15].

در مرحلهٔ بعد، سطح نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم آناتاز (شرکت نانوایمور) با اندازهٔ ذرهٔ ۲۰ تا ۳۰نانومتر با محلول ۲درصد حجمی اسید هیدروفلوریک (شرکت مرک) با یون فلوئور عامل‌دار شد.

داربست‌های نانوکامپوزیتی فیبرویین/دی‌اکسیدتیتانیم در ۲گروه ساخته شدند. در گروه اول از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم خالص (SF/TiO_2) و در گروه دوم از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم عامل‌دارشده با یون فلوئور (SF/TiO_2-F) استفاده شد. برای این منظور، ابتدا نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم در ۲میلی‌لیتر آب ۲بار تقطیر پراکنده شدند. سپس به محلول آبی، فیبرویین اضافه شد و یک سوسپانسیون نسبتاً پایدار از محلول فیبرویین تهیه شد. سپس، برای ساخت داربست‌های ذکرشده، سوسپانسیون حاصل در پلیت کشت سلول (شرکت سیگما-آلدریچ) ریخته شد. از پلیت کشت سلول به‌عنوان قالب استوانه‌ای برای ساخت داربست‌ها استفاده شد. قالب‌ها در دمای ۲۰- و ۸۰- درجه سانتی‌گراد منجمد و سپس به‌مدت ۱شب در خشک‌کن انجمادی (شرکت ادواردز) خشک شدند. تا این مرحله داربست‌های به‌دست‌آمده، قابل انحلال در آب بودند. زیرا در فرایند استحصال، پروتئین فیبرویین به‌دلیل ایجاد ساختار α-helix، ساختار بلورین خود را از دست می‌دهد. برای بازیابی ساختار فیبرویین، از متانول (شرکت مرک) با خلوص ۹۹/۸درصد استفاده شد. هر داربست به‌مدت ۱ساعت در متانول غوطه‌ور ماند. سپس ۲بار با آب دیونیزه شست‌وشو داده شد تا متانول از محیط خارج شود. درنهایت برای خشک‌شدن، داربست‌ها به‌مدت ۱شب در خشک‌کن انجمادی قرار داده شدند.

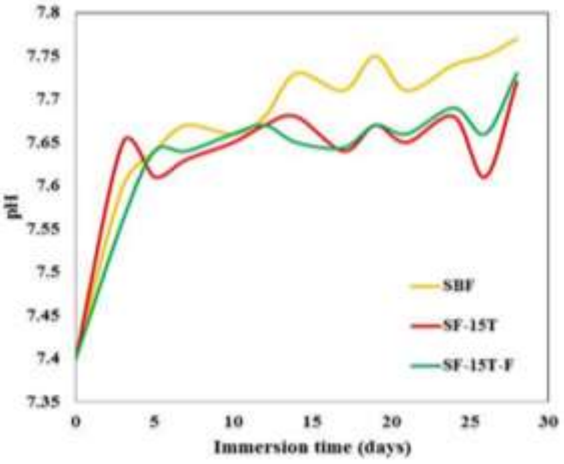
برای ارزیابی رفتار زیست‌فعالی داربست‌های SF/TiO_2 و SF/TiO_2-F در شرایط آزمایشگاهی، از محلول شبیه‌سازی‌شده بدن انسان (SBF) استفاده شد. برای ساخت محلول SBF از روش ارائه‌شده کوکوبو و تاکاداما [16] استفاده شد. در اثر پدیدهٔ رسوب از محلول فوق‌اشباع، در فصل مشترک محلول SBF و داربست غوطه‌ورشده در آن، آپاتیت‌های بیولوژیک بر سطح داربست تشکیل می‌شوند. سطح داربست غوطه‌ورشده در محلول SBF، برای بررسی میزان و مورفولوژی آپاتیت‌های بیولوژیک شکل‌گرفته بر سطح آن، در زمان‌های متفاوت غوطه‌وری داربست در محلول یادشده، با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ارزیابی شد.

برای ارزیابی رفتار زیست‌فعالی داربست‌های نانوکامپوزیتی زیست‌فعال ساخته‌شده، تغییرات غلظت یون‌های کلسیم و فسفر در محلول SBF که در تماس با داربست‌های تهیه‌شده قرار گرفته بود، بعد از زمان‌های مختلف غوطه‌وری و پس از خارج‌کردن داربست‌های غوطه‌ورشده از محلول، با روش یون‌سنجی پلاسمای زوج القایی (ICP-OES) اندازه‌گیری شد. همچنین تغییرات غلظت یون فلوئور در محلول SBF با الکترود اختصاصی یون فلوئور دستگاه یون‌سنج، بعد از زمان‌های مختلف غوطه‌وری و پس از خارج‌کردن داربست غوطه‌ورشده از محلول سنجیده شد. تغییرات pH محلول SBF هم هر ۲روز یک‌بار با دستگاه سنجش pH اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

همان‌طور که در بخش قبل اشاره شد، برای بررسی اثر نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم بر خواص زیست‌فعالی داربست‌های نانوکامپوزیتی SF/TiO_2 و SF/TiO_2-F، این داربست‌ها به‌مدت ۲۸روز در محلول شبیه‌سازی‌شده بدن انسان (SBF) غوطه‌ور شدند. تغییرات رفتار این محلول در شرایط فیزیولوژیکی بدن، یعنی دمای ۳۷درجه سانتی‌گراد و pH برابر با ۷/٤ ارزیابی شد.

شکل ۱ نمودار تغییرات pH محلول SBF که حاوی این داربست‌ها بوده است را نشان می‌دهد.



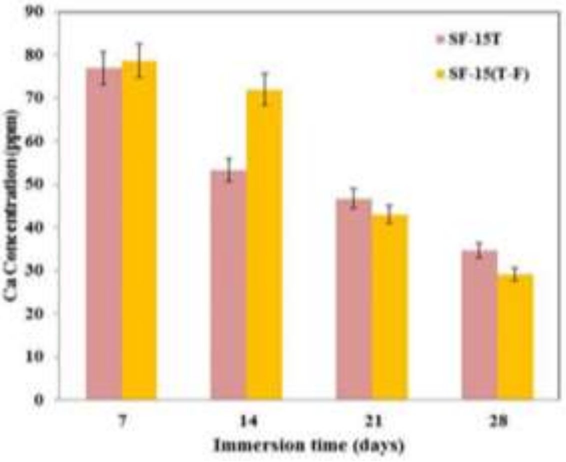
شکل ۱ تغییرات pH محلول SBF حاوی داربست‌های نانوکامپوزیتی SF/TiO2 و SF/TiO2-F

تغییرات pH محلول SBF به میزان رسوب یا انحلال آپاتیت بستگی دارد. وقتی میزان انحلال آپاتیت افزایش پیدا می‌کند، مقدار pH نیز کم می‌شود، زیرا انحلال آپاتیت اثر قلیایی روی pH محلول SBF دارد و زمانی که روی نمونه غوطه‌ور شده در محلول SBF، آپاتیت ر سوب می‌کند، مقدار pH محلول افزایش می‌یابد [17]. تغییرات pH در شکل ۱ در مدت ۲۸روز، روند افزایشی را نشان می‌دهد. یعنی در این مدت بر سطح نمونه‌ها آپاتیت رسوب کرده است.

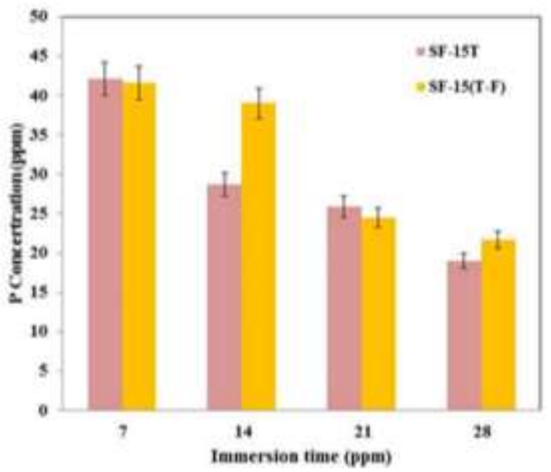
شکل ۲ و ۳ به‌ترتیب تغییرات غلظت یون‌های کلسیم و فسفر در محلول های SBF حاوی داربست های نانو کامپوزیتی SF/TiO_2 و SF/TiO_2-F، در مدت ۲۸روز غوطه‌وری را نشان می‌دهد.

مشاهده می‌شود که غلظت یون‌های کلسیم و فسفر در محلول SBF برای هر ۲نمونه، در مدت ۲۸روز غوطه‌وری کاهش پیدا کرده است. قبل از غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول SBF، این محلول حاوی غلظت مشخصی از یون‌های کلسیم و فسفر بوده است. کاهش غلظت یون‌های کلسیم و فسفر محلول SBF در مدت غوطه‌وری، مؤید مصرف‌شدن این یون‌ها در این مدت است. یعنی ترکیبات کلسیم‌فسفات بر سطح نمونه‌های غوطه‌ورشده، رسوب کرده و جوانه‌های

آپاتیت، پس از ۲۸روز بر روی سطح نمونه‌ها شکل گرفته است. به بیان بهتر، جوانه‌های آپاتیت با مصرف‌کردن یون‌های کلسیم و فسفر موجود در محلول SBF شکل می‌گیرند [18]. اما همان‌طور که در شکل ۲ و ۳ دیده می‌شود، بعد از روز ۲۱، غلظت کلسیم و فسفر در داربست SF/TiO_2-F کمتر از داربست SF/TiO_2 است، یعنی از روز ۲۱ آپاتیت بیشتری روی داربست SF/TiO_2-F رسوب کرده است و این داربست در مقایسه با داربست SF/TiO_2 زیست‌فعال‌تر است.

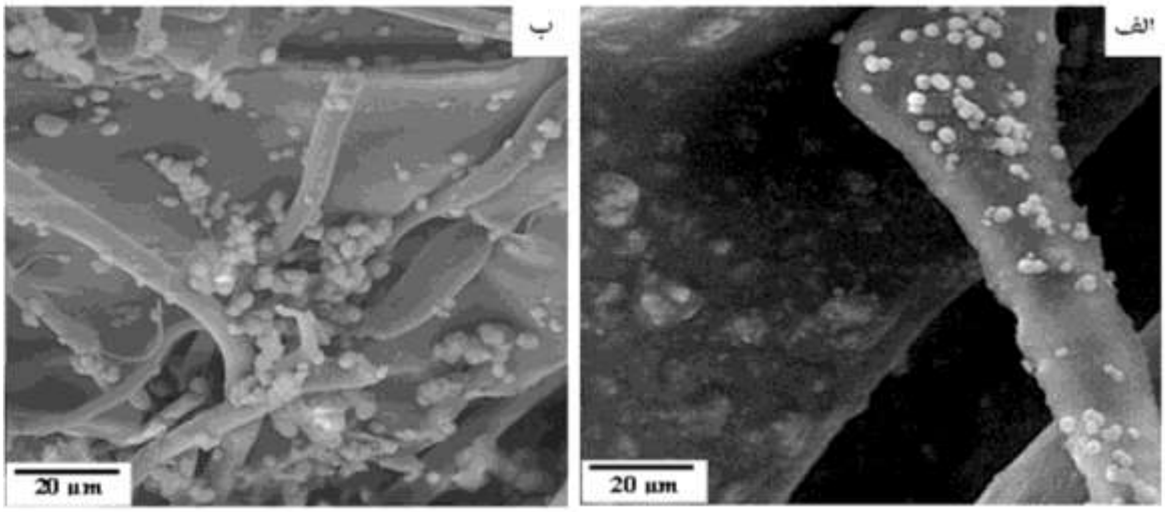


شکل ۲ تغییرات غلظت یون کلسیم در محلول SBF حاوی داربست‌های نانوکامپوزیتی SF/TiO_2 و SF/TiO_2-F



شکل ۳ تغییرات غلظت یون فسفر در محلول SBF حاوی داربست‌های نانوکامپوزیتی SF/TiO_2 و SF/TiO_2-F

مورفولوژی آپاتیت شکل‌گرفته بر سطح داربست‌های نانوکامپوزیتی SF/TiO_2 و SF/TiO_2-F پس از ۲۱روز غوطه‌وری در محلول SBF، با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. شکل ٤ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به سطوح داربست‌های نانوکامپوزیتی SF/TiO_2 و SF/TiO_2-F را پس از ۲۱روز غوطه‌وری در محلول نشان می‌دهد.

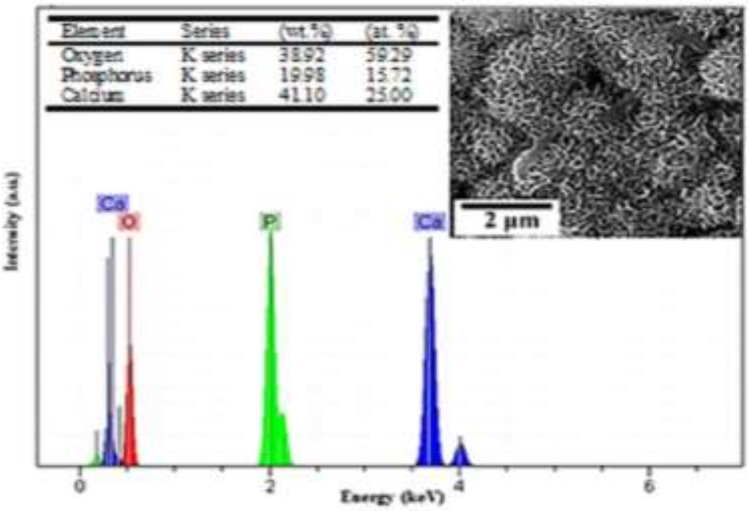


شکل ٤ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی داربست‌های: (الف) SF/TiO_2 و (ب) SF/TiO_2-F پس از ۲۱روز غوطه‌وری در محلول SBF

در این شکل مشاهده می‌شود که داربست SF/TiO_2-F حاوی یون فلوئور، زیست‌فعال‌تر از داربست نانوکامپوزیتی SF/TiO_2 است که بدون یون فلوئور است، زیرا سطح داربست نانوکامپوزیتی SF/TiO_2-F بعد از ۲۱روز به‌شکل درخور توجهی با ذرات کروی آپاتیت پوشیده شده است، اما روی سطح داربست نانوکامپوزیتی SF/TiO_2 که بدون یون فلوئور است، بعد از ۲۱روز تعداد بسیار کمی از ذرات آپاتیت شکل گرفته است. زیرا به‌دلیل وجود فلوئور در داربست، بار منفی داربست SF/TiO_2-F در مقایسه با داربست SF/TiO_2 افزایش یافته است. درنتیجه تمایل جذب Ca^{2+} بر روی سطح این داربست بیشتر شده است. بنابراین آپاتیت سریع‌تر روی این داربست شکل می‌گیرد.

حضور گروه‌های Ti-OH روی سطح ذرات دی‌اکسیدتیتانیم موجود در داربست SF/TiO_2 به‌عنوان مکان‌های مستعد برای جوانه‌زنی آپاتیت عمل می‌کنند [16,19]. بار سطحی داربست SF/TiO_2 به‌دلیل حضور گروه Ti-OH روی سطح آن، منفی است [20]. وقتی که این داربست با بار سطحی منفی در محلول SBF غوطه‌ور می‌شود، گروه Ti-OH موجود روی سطح آن، یون‌های Ca^{2+} موجود در محلول SBF را که بار مثبت دارند، جذب می‌کند و باعث می‌شود که بار سطحی داربست مثبت و مستعد به ترکیب‌شدن با یون‌های منفی PO_4^{3-} شود و درنهایت ترکیبی کلسیم‌فسفات بر سطح داربست شکل گیرد [21]. با مصرف‌شدن یون‌های کلسیم و فسفر موجود در محلول SBF، ذرات آپاتیت رشد می‌کنند و با یون‌های کوچکی مانند سدیم، منیزم و کربنات هم پیوند برقرار می‌کنند و ترکیبی مشابه استخوان شکل می‌گیرد [22]. اما در داربست‌های SF/TiO_2-F به‌دلیل اینکه علاوه بر گروه Ti-OH یون الکترونگاتیو فلوئور نیز روی سطح ذرات داربست وجود دارد، بار سطحی منفی بیشتری روی سطح ایجاد می‌شود و یون‌های کلسیم بیشتری روی سطح داربست رسوب می‌کند.

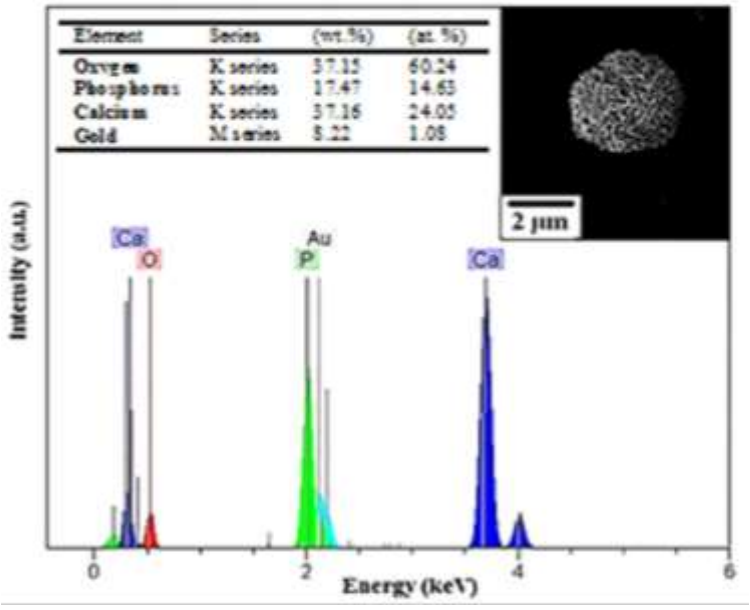
شکل ۵ آنالیز عنصری طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) ذرات شکل‌گرفته بر سطح داربست SF/TiO_2 را پس از ۲۱روز غوطه‌وری در محلول SBF نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که بخش عمدهٔ ذرات رسوب‌یافته روی داربست SF/TiO_2 را کلسیم و فسفر با نسبت کلسیم به فسفر ۱/۵۹ تشکیل می‌دهد. این نسبت نزدیک به نسبت کلسیم به فسفر هیدروکسی‌آپاتیت یعنی ۱/۶۷ و نشان‌دهنده شکل‌گیری هیدروکسی‌آپاتیت کم‌کلسیم (CDHA) است [23]. مورفولوژی مشابه در تحقیقات دیگر هم مشاهده شده است [24]. مطالعات قبلی نشان داده‌اند که این ساختار پیش‌سازهٔ آپاتیت بیولوژیک است، زیرا شباهت ساختاری بین هیدروکسی‌آپاتیت کم‌کلسیم و هیدروکسی‌آپاتیت وجود دارد [25].



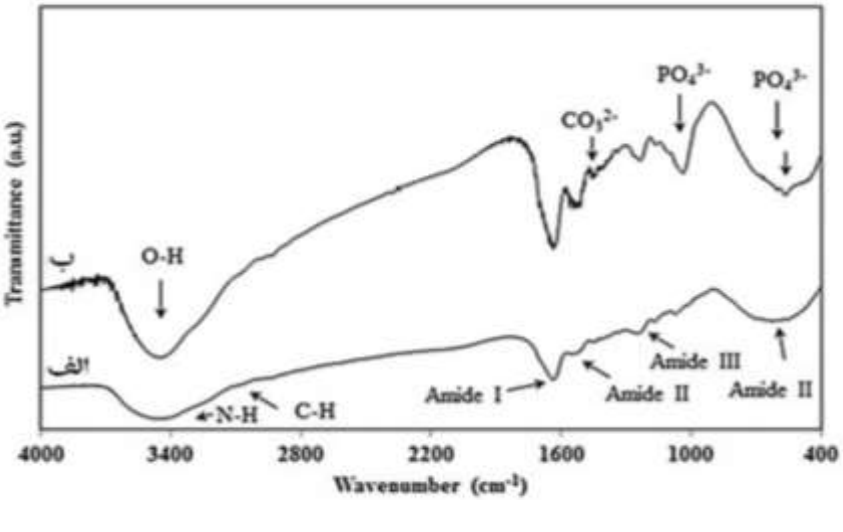
شکل ۵ آنالیز عنصری طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) ذرات شکل‌گرفته بر سطح داربست SF/TiO_2 پس از ۲۱روز غوطه‌وری در محلول SBF

شکل ٦ آنالیز عنصری طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDX) ذرات رسوب‌یافته روی داربست SF/TiO_2-F را پس از ۲۱روز غوطه‌وری در محلول SBF نشان می‌دهد. این شکل پیک‌های واضح کلسیم و فسفر را نشان می‌دهد. نسبت کلسیم به فسفر در این آنالیز ١/٦٤ بود. این مقدار در مقایسه با آنالیز عنصری طیف‌سنجی تفکیک انرژی داربست SF/TiO_2 به نسبت کلسیم به فسفر در هیدروکسی‌آپاتیت (١/٦٧) نزدیک‌تر است.

شکل ۷ طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه (FTIR) این داربست SF/TiO_2-F را پس از ۲۱روز غوطه‌وری در محلول SBF نشان می‌دهد. نتایج این طیف‌سنجی نیز شکل‌گیری گروه‌های عاملی هیدروکسی‌آپاتیت را بر سطح این داربست تأیید می‌کند.



شکل ٦ آنالیز عنصری طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) ذرات شکل‌گرفته بر سطح داربست SF/TiO_2-F پس از ۲۱روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی‌شده بدن انسان



شکل ۷ طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه (FTIR) داربست نانوکامپوزیتی SF/TiO_2-F (الف) قبل از غوطه‌وری و (ب) پس از ۲۱روز غوطه‌وری در محلول SBF

نتیجه‌گیری

رفتار زیست‌فعالی داربست‌های SF/TiO_2 و SF/TiO_2-F در محلول شبیه‌سازی‌شده بدن انسان در بازه ۲۸روز بررسی شد. درنتیجه مشاهده شد که رفتار زیست‌فعالی داربست‌های فیبرویین/نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم و فیبرویین/نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم حاوی یون فلوئور با افزایش زمان غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی‌شده بدن انسان افزایش یافت. همچنین رسوب کلسیم‌فسفات بر سطح داربست‌های فیبرویین/ نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم و فیبرویین/ نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم حاوی یون فلوئور در محلول شبیه‌سازی‌شده بدن انسان، با وجود نبود عامل کلسیم‌فسفاتی در ساختار داربست‌ها تأیید شد. از طرفی مشاهده شد که رفتار زیست‌فعالی فیبرویین/نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم حاوی یون فلوئور در مقایسه با داربست‌های فیبرویین/نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم بیشتر است، به‌طوری‌که رسوب کلسیم‌فسفات بر سطح داربست‌های فیبرویین/نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم حاوی یون فلوئور بعد از ۲۱روز غوطه‌وری در SBF، حدود ٤۰درصد سطح داربست‌ها را پوشش داد.

مراجع

1. Hench, L., Jones, J., "Biomaterials, artificial organs and tissue engineering". Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, New York, pp. 48-58, (2005).
2. Isa, Z. M., Schneider, G. B., Zaharias, R., Seabold, D., Stanford, C. M., "Effects of fluoride-modified titanium surfaces on osteoblast proliferation and gene expression", *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, Vol. 21(2), pp. 203-211, (2006).
3. Krause, D., Thomas, B., Leinenbach, C., Eifler, D., Minay, E. J., Boccaccini, A. R., "The electrophoretic deposition of Bioglass® particles on stainless steel and Nitinol substrates", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200 (16), pp. 4835-4845, (2006).
4. Yang, Y., Zhao, Y., Tang, G., Li, H., Yuan, X., Fan, Y., "In vitro degradation of porous poly (l-lactide-co-glycolide)/β-tricalcium phosphate (PLGA/β-TCP) scaffolds under dynamic and static conditions", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93 (10), pp. 1838-1845, (2008).
5. Baron, R. D. D. S., "Anatomy and ultrastructure of bone", *Primer on the metabolic bone diseases and disorders of mineral metabolism 4*, pp. 3-10, (1999).

۶. جعفری‌نژاد، ش.، "عناصر پایه در فناوری نانو و نانوکامپوزیت‌های پلیمری"، انتشارات سیمای دانش, (۱۳۸۸).

7. Lamolle, S. F., Monjo, M., Rubert, M., Haugen, H. J., Lyngstadaas, S. P., Ellingsen, J. E., "The effect of hydrofluoric acid treatment of titanium surface on nanostructural and chemical changes and the growth of MC3T3-E1 cells", *Biomaterials*, Vol. 30 (5), pp. 736-742, (2009).
8. Manso, M., Langlet, M., Fernandez, M., Vazquez, L., Martínez-Duart, J. M., "Surface and interface analysis of hydroxyapatite/TiO 2 biocompatible structures", *Materials Science and Engineering*, Vol. 23 (3), pp. 451-454, (2003).
9. Fostad, G., Hafell, B., Førde, A., Dittmann, R., Sabetrasekh, R., Will, J., Ellingsen, J. E., Lyngstadaas, S. P., Haugen, H. J., "Loadable TiO_2 scaffolds—a correlation study between processing parameters, micro CT

analysis and mechanical strength", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29 (13), pp. 2773-2781 (2009).

10. Barrere, F., Mahmood, T. A., De Groot, K., Van Blitterswijk, C. A., "Advanced biomaterials for skeletal tissue regeneration: Instructive and smart functions", *Materials Science and Engineering*, R: Reports, Vol. 59 (1), pp. 38-71, (2008).
11. Sul, Y. T., Kang, B. S., Johansson, C., Um, H. S., Park, C. J., Albrektsson, T., "The roles of surface chemistry and topography in the strength and rate of osseointegration of titanium implants in bone", *Journal of biomedical materials research Part A*, Vol. 89 (4), pp. 942-950, (2009).
12. Schmidt, C. E., Baier, J. M., "Acellular vascular tissues: natural biomaterials for tissue repair and tissue engineering", *Biomaterials*, Vol. 21 (22), pp. 2215-2231, (2000).
13. Seliktar, D., Black, R. A., Vito, R. P., Nerem, R. M., "Dynamic mechanical conditioning of collagen-gel blood vessel constructs induces remodeling in vitro", *Annals of biomedical engineering*, Vol. 28 (4), pp. 351-362, (2000).
14. Yan, S., Zhang, Q., Wang, J., Liu, Y., Lu, S., Li, M., Kaplan, D. L., "Silk fibroin/chondroitin sulfate/hyaluronic acid ternary scaffolds for dermal tissue reconstruction", *Acta biomaterialia*, Vol. 9 (6), pp. 6771-6782, (2013).
15. Rockwood, D. N., Preda, R. C., Yücel, T., Wang, X., Lovett, M. L., Kaplan, D. L., "Materials fabrication from Bombyx mori silk fibroin", *Nature protocols*, Vol. 6 (10), pp. 1612-1631, (2011).
16. Kokubo, T., Takadama, H., "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?", *Biomaterials*, Vol. 27 (15), pp. 2907-2915, (2006).
17. Fathi, M. H., Hanifi, A., Mortazavi, V., "Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder", *Journal of materials processing technology*, Vol. 202 (1), pp. 536-542, (2008).
18. Kokubo, T., Kim, H. M., Kawashita, M., "Novel bioactive materials with different mechanical properties", *Biomaterials*, Vol. 24 (13), pp. 2161-2175, (2003).
19. Zhang, P., Zhang, Z., Li, W., Zhu, M., "Effect of Ti-OH groups on microstructure and bioactivity of TiO 2 coating prepared by micro-arc oxidation", *Applied Surface Science*, Vol. 268, pp. 381-386. (2013).
20. Kasuga, T., Kondo, H., Nogami, M., "Apatite formation on TiO 2 in simulated body fluid", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 235 (1), pp. 235-240, (2002).
21. Xie, Y., Liu, X., Chu, P. K., Ding, C., "Nucleation and growth of calcium–phosphate on Ca-implanted titanium surface", *Surface science*, Vol. 600 (3), pp. 651-656, (2006).
22. Kim, H. M., Himeno, T., Kokubo, T., Nakamura, T., "Process and kinetics of bonelike apatite formation on sintered hydroxyapatite in a simulated body fluid", *Biomaterials*, Vol. 26 (21), pp. 4366-4373, (2005).
23. Diba, M., Kharaziha, M, Fathi, M. H., Gholipourmalekabadi, M., Samadikuchaksaraei, A., "Preparation and characterization of polycaprolactone/forsterite nanocomposite porous scaffolds designed for bone tissue regeneration", *Composites Science and Technology*, Vol. 72 (6), pp. 716-723, (2012).

24. Sergey, V. D., "Self-setting calcium orthophosphate formulations: cements, concretes, pastes and putties", *International Journal of Materials and Chemistry*, Vol. 1 (1), pp. 1-48, (2011).
25. Hong, C., Noboru, K., "A biodegradable porous composite scaffold of PGA/β-TCP for bone tissue engineering", *Bone*, Vol. 46 (2), pp. 386-395, (2010).

ساخت کامپوزیت الیافی پلی‌سولفون/کیتوسان/پلی‌وینیل الکل به‌روش الکتروریسی و بررسی مورفولوژی آن*

ساناز رضایی سولگانی[۱] مریم رسولی[۲] زهرا شرافت[۳]

چکیده

در تحقیق حاضر غشای پلی‌سولفون-کیتوسان-پلی‌وینیل الکل به‌روش الکتروریسی تولید شده است. بدین منظور ابتدا گرانول‌های پلی‌سولفون، پلی‌وینیل الکل و پودر کیتو سان به صورت جداگانه در حلال منا سب حل، و محلول‌های پلی‌وینیل الکل و کیتو سان با نسبت‌های مختلف باهم مخلوط شدند. سپس محلول پلی‌سولفون و محلول مخلوط پلی‌وینیل الکل و کیتوسان از طریق ۲ سرنگ مجزا به‌صورت هم‌زمان الکتروریسی شدند. مورفولوژی غشا با آزمون SEM ارزیابی شد. نتایج بررسی تصاویر SEM نشان داد که امکان الکتروریسی محلول کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل با هر نسبتی از کیتوسان وجود ندارد و فقط در مقادیر پایین کیتو سان امکان‌پذیر ا ست. با مقایسه تصاویر SEM مشخص شد که نمونهٔ الیاف کامپوزیتی با نسبت کیتو سان به پلی‌وینیل الکل برابر با ۷۰:۳۰ دارای یکنواختی در مورفولوژی و درعین‌حال حاوی بیشترین میزان کیتوسان است. به علاوه نرخ تغذیهٔ محلول نیز تأثیر بسزایی بر مورفولوژی محصول الکتروریسی این محلول دارد. همچنین تصاویر SEM نشان داد که مورفولوژی الیاف حاصل از الکتروریسی محلول پلی سولفون به غلظت اولیهٔ این محلول وابسته است و در غلظت‌های کمتر از ۲۰ درصد وزنی، مورفولوژی حاصل به صورت ترکیبی از الیاف و مهره است.

واژه‌های کلیدی: الکتروریسی، پلی‌سولفون، پلی‌وینیل الکل، کیتوسان، غشا.

Fabrication of Polysulfone/Chitosan/Polyvinyl Alcohol Composite by Electrospinning Method and Investigation of Its Morphology

S. Rezaei Soulegani M. Rasouli Z. Sherafat

Abstract

In the present study, a polysulfone-chitosan-polyvinyl alcohol membrane was prepared through electrospinning. For this purpose, each of the polysulfone, polyvinyl alcohol and chitosan powders were dissolved in a suitable solvent. The polyvinyl alcohol and chitosan solutions were then mixed in different proportions. Subsequently, two separate syringes were used to simultaneously electrospin polysulfone and polyvinyl alcohol/chitosan solutions two . The morphology of the prepared membrane was evaluated using SEM micrographs. From the SEM images, it was clear that the chitosan-polyvinyl alcohol solution can only be electrospun at low chitosan content. Higher chitosan concentrations do not lead to proper fiber formation. The optimum sample with uniform fibers and adaptable chitosan content was obtained when the chitosan to polyvinyl alcohol ratio was fixed at 30:70. It was found that the feed rate has a significant impact on the morphology of the membrane. Moreover, it was concluded that for a uniform and beadless morphology of polysulfone fibers, a minimum concentration of the initial solution is required. According to the fibers morphology, the threshold concentration of polysulfone was 20 wt%.,

Key Words Electrospinning, Polysulfone, Chitosan, Polyvinyl alcohol, Membrane.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۸/۳/۲۶ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۱۲/۱۹ می‌باشد.

(۱) کارشناسی ارشد، شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه شیراز.

(۲) کارشناسی ارشد، شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه شیراز.

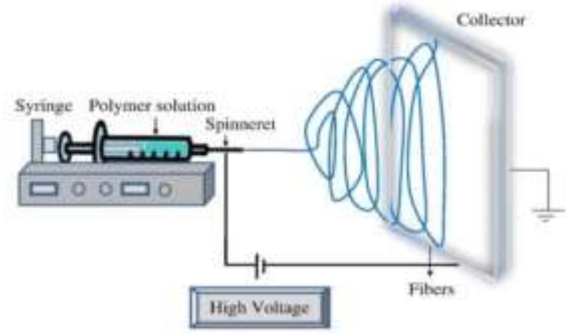
(۳) نویسندهٔ مسئول، استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز.

Email: zsherafat@shirazu.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v32i1.81364

مقدمه

غشاهای پلیمری از جمله پرطرف‌دارترین انواع غشا در کاربردهای تصفیهٔ آب محسوب می‌شوند. امروزه روش‌های متنوعی برای ساخت غشاهای پلیمری وجود دارد که از آن جمله می‌توان به کشش از قالب، جدایش فاز و روش نوین الکتروریسی اشاره کرد. در میان روش‌های یادشده، فرایند الکتروریسی روشی سریع و درعین‌حال ساده برای تولید غشاهای پلیمری است که در سال‌های گذشته به آن توجه شده است [1]. در این فرایند از یک میدان الکتریکی قوی استفاده می‌شود تا به‌وسیلهٔ نیروهای الکترواستاتیکی بر کشش سطحی محلول پلیمری غلبه و آن را به رشته‌های بسیار باریک تبدیل کند. تجهیزات مورد نیاز برای این فرایند معمولاً شامل یک منبع تغذیه ولتاژ بالا برای ایجاد میدان الکتریکی، پمپ سرنگ برای تزریق محلول پلیمری با نرخ مشخص و کنترل‌پذیر و همچنین درام چرخان برای جمع‌آوری الیاف است [2]. شکل ۱ تصویر شماتیک فرایند و تجهیزات مورد نیاز در فرایند الکتروریسی را نشان می‌دهد.



شکل ۱ تصویر شماتیک از فرایند الکتروریسی [3]

پلی‌سولفون یک پلیمر گرمانرم با خواص منحصربه‌فرد مانند پایداری شیمیایی در کنار استحکام مکانیکی و حرارتی بالاست که به‌طور گسترده در صنایع غشایی کاربرد دارد [4]. با وجود مزیت‌های یادشده، ماهیت آب‌گریز این پلیمر، عیبی بزرگ برای غشاهای تصفیه آب محسوب می شود که سبب گرفتگی غ شا می شود و کاهش عمر آن را به‌دنبال دارد [5]. راه‌حلی برای حل این مشکل، کامپوزیتی‌کردن غشا و استفاده از ماده‌ای آب‌دو ست در ساختار آن ا ست. در این پژوهش اولین‌بار ساخت غشای کامپوزیتی با ساختار الیاف دوگانه از جنس الیاف پلی‌سولفون و الیاف کیتوسان بررسی شده است.

کیتوسان یک پلیمر کاتیونی طبیعی است که به‌دلیل خواص ویژه‌ای مانند آب‌دوستی، خاصیت ضدباکتریایی و همچنین خاصیت ضدگرفتگی بالا، در برخی صنایع فیلتراسیون توجه محققان را به خود جلب کرده است [4]. لازم به ذکر است که تولید الیاف این پلیمر به‌صورت خالص و با استفاده از روش الکتروریسی همواره با دشواری‌هایی روبه‌رو بوده است [6]. ازاین‌رو، تحقیقات محدودی در زمینهٔ الکتروریسی کیتوسان انجام شده است [6]. پلی‌وینیل الکل یک پلیمر سازگار با کیتوسان است که برخلاف کیتوسان از قابلیت الکتروریسی زیادی برخوردار است [7]. در این پژوهش نیز سعی شده است با افزودن پلی‌وینیل الکل به محلول حاوی کیتوسان و ایجاد اختلاط این ۲پلیمر، الیاف یکنواخت کامپوزیتی شامل کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل و درعین‌حال حاوی کمترین میزان پلی‌وینیل الکل تولید شود. سپس شبکه‌ای الیافی از جنس ۲ الیاف مختلف (الیاف پلی‌سولفون و الیاف کامپوزیتی کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل) تولید شد و مورفولوژی آن ارزیابی شد.

مواد و روش تحقیق

از آن‌جا که مهم‌ترین عامل در تعیین مورفولوژی و خواص الیاف الکتروریسی، غلظت محلول است، در این راستا ابتدا به‌طور جداگانه غلظت مناسب برای الکتروریسی محلول پلی‌سولفون و همچنین محلول اختلاط کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل تعیین شد و سپس ۲محلول تهیه‌شده در ۲سرنگ جداگانه و در ۲پمپ دستگاه قرار داده شدند و فرایند الکتروریسی انجام شد.

محلول‌سازی و الکتروریسی الیاف پلی‌سولفون

به‌منظور تعیین غلظت مناسب برای الکتروریسی محلول پلی‌سولفون، محلول‌هایی با ۳غلظت ۱۵، ۲۰ و ۲۵درصد وزنی آماده شدند. بدین صورت که مقادیر ۰/۸۳ و ۱/۱۸ و

۱/۵۷۳گرم از پلی‌سولفون (ساخت شرکت BASF) با وزن مولکولی ۶۰۰۰۰گرم بر مول، به ۵میلی‌لیتر دی‌متیل‌فرم‌آمید (ساخت Merck) به‌عنوان حلال اضافه شدند. محلول‌های حاصل‌شده ۲۴ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شدند تا محلول‌های همگنی حاصل شود. سپس هر یک از ۳محلول تهیه‌شده در سرنگ ۵میلی‌لیتری تغذیه شد و در پمپ تعبیه‌شده درون دستگاه الکتروریسی قرار گرفت. فرایند الکتروریسی برای هر ۳نمونهٔ تحت ولتاژ ثابت ۱۵کیلوولت و نرخ تغذیهٔ ۱/۵میلی‌لیتر بر ساعت انجام شد. فاصلهٔ نوک سوزن تا جمع‌آورندهٔ الیاف نیز برای هر ۳نمونه ۱۵سانتی‌متر در نظر گرفته شد. مورفولوژی نمونه‌های الکتروریسی‌شده، با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cambridge-S320 بررسی شد.

محلول‌سازی و الکتروریسی الیاف کامپوزیتی کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل

برای تولید الیاف کامپوزیتی کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل، از کیتوسان با وزن مولکولی متوسط (ساخت شرکت Sigma Aldrich) و پلی‌وینیل الکل با وزن مولکولی ۷۲۰۰۰گرم بر مول (ساخت شرکت Merck) استفاده شد. همچنین از آب‌مقطر (زلال طب شیمی) و استیک اسید (ساخت شرکت Carl Roth) به‌عنوان حلال استفاده شد. محلول‌سازی در ۲مرحله انجام شد. ابتدا محلول پلی‌وینیل الکل با غلظت ۹درصد وزنی از طریق حل‌کردن ۰/۴۹گرم پلی‌وینیل الکل در ۵میلی‌لیتر آب‌مقطر تهیه شد. به‌طور جداگانه محلول کیتوسان با غلظت ۷درصد وزنی از طریق حل‌کردن ۰/۳۹گرم کیتوسان در استیک اسید ۹۰درصد حجمی تهیه شد. سپس این ۲محلول با نسبت‌های مختلف با یکدیگر مخلوط شدند تا محلول‌هایی با نسبت‌های وزنی متفاوت کیتوسان به پلی‌وینیل الکل شامل ۰:۱۰۰، ۲۰:۸۰، ۳۰:۷۰، ۴۰:۶۰، ۵۰:۵۰ و ۶۰:۴۰درصد حاصل شود. جدول ۱ ترکیب محلول‌های پلیمری تهیه‌شده در این تحقیق و کد تخصیص‌داده‌شده به هر نمونه را نشان می‌دهد. محلول‌های تهیه‌شده حاوی نسبت‌های مختلف کیتوسان به پلی‌وینیل الکل، درون سرنگ ۵میلی‌لیتری تغذیه شدند. یک فویل آلومینیمی برای جمع‌آوری الیاف روی درام پیچیده شد. در این پژوهش فرایند الکتروریسی در ولتاژ ثابت ۱۵کیلوولت و نرخ تغذیه ۱میلی‌لیتر بر ساعت انجام شد. ضمناً فاصلهٔ نوک سوزن تا جمع‌آورندهٔ الیاف برای همهٔ نمونه‌ها ثابت و برابر با ۱۵سانتی‌متر در نظر گرفته شد. مورفولوژی نمونه‌های الکتروریسی‌شده، با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cambridge-S320 بررسی شد. در تحلیل تصاویر نیز از نرم‌افزار Image-J استفاده شد. پس از مشخص‌شدن غلظت مناسب برای الکتروریسی، محلول کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل تهیه‌شده در ۳سطح نرخ تغذیهٔ مختلف شامل ۰/۵، ۰/۹ و ۱/۵میلی‌لیتر بر ساعت و ولتاژ ثابت ۱۵کیلوولت الکتروریسی شد تا نرخ تغذیه مناسبی برای الکتروریسی این محلول مشخص شود.

جدول ۱ ترکیب نمونه‌های الیاف کامپوزیتی حاوی نسبت‌های متفاوت کیتوسان به پلی‌وینیل الکل

کد نمونه	نسبت وزنی کیتوسان به پلی‌وینیل الکل
R1	۰: ۱۰۰
R2	۸۰:۲۰
R3	۷۰:۳۰
R4	۶۰:۴۰
R5	۵۰:۵۰
R6	۴۰:۶۰

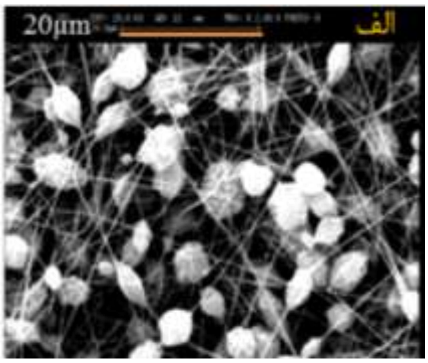
الکتروریسی کامپوزیت الیافی

پس از ارزیابی تصاویر میکروسکوپی و مشخص‌شدن غلظت مناسب برای الکتروریسی محلول پلی‌سولفون و همچنین محلول کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل، هر ۲محلول با غلظت مناسب درون ۲پمپ دستگاه قرار گرفتند. محلول پلی‌سولفون با غلظت ۲۰درصد وزنی و در ۳نرخ تغذیهٔ مختلف شامل ۰/۸، ۱/۴ و ۳/۲میلی‌لیتر بر ساعت و ولتاژ ثابت ۱۵کیلوولت الکتروریسی شد. همچنین برای محلول پلی‌وینیل الکل/کیتوسان نیز با نرخ تغذیهٔ ۰/۹میلی‌لیتر بر

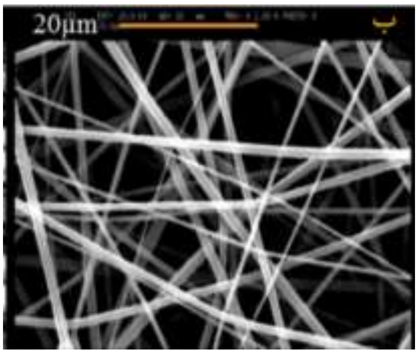
ساعت و ولتاژ ۱۵کیلوولت الکتروریسی شد. لازم به ذکر است که انتخاب این نرخ تغذیه برای الکتروریسی محلول پلی‌وینیل الکل/کیتوسان براساس تصاویر SEM صورت گرفت و همچنین انتخاب ۳سطح مختلف از نرخ تغذیه برای پلی‌سولفون براین‌اساس بود که درنهایت در شبکه کامپوزیت الیافی حاصل (پلی‌سولفون/کیتوسان/پلی‌وینیل الکل) نسبت الیاف پلی‌سولفون به الیاف کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل در شبکه الیافی حاصل به‌ترتیب برابر با ۳۰:۷۰ و ۲۰:۸۰ و ۱۰:۹۰ باشد.

نتایج و بحث

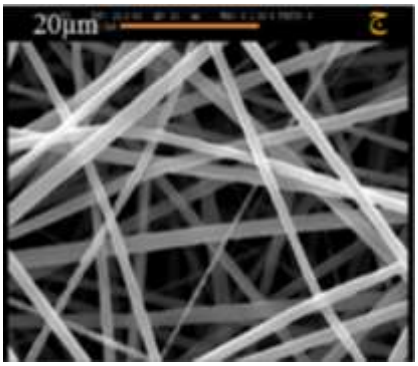
شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های تهیه‌شده از محلول‌های پلی‌سولفون با ۳غلظت ۱۵، ۲۰ و ۲۵درصد وزنی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در شکل ۲- الف، در غلظت ۱۵درصد وزنی، مورفولوژی نمونه به‌صورت مهره‌های کروی است و الیاف بسیار باریکی در بین مهره‌ها مشاهده می‌شود. علت ایجاد این مورفولوژی را می‌توان به پایین‌بودن غلظت و درگیرنشدن کافی بین زنجیره‌های پلیمری نسبت داد که موجب انفصال جت پلیمری در حین کشیده‌شدن شده و ایجاد مهره‌ها را به‌دنبال داشته است. اما با افزایش غلظت به ۲۰درصد وزنی (شکل ۲-ب)، مهره‌ها کاملاً از بین رفته‌اند. دلیل این پدیده آن است که با افزایش غلظت محلول، درگیری بین زنجیره‌های پلیمری پلی‌سولفون افزایش یافته است و از انفصال جت پلیمری در حین فرایند الکتروریسی ممانعت شده است. مطابق شکل ۲-ج که مربوط به نمونهٔ تهیه‌شده از غلظت ۲۵درصد است، الیاف با قطر بیشتر نسبت به غلظت ۲۰درصد حاصل شده است. نتایج حاصل از آنالیز تصاویر با نرم‌افزار Image J نیز نشان داد که میانگین قطر الیاف برای نمونهٔ تهیه‌شده از غلظت ۲۰درصد وزنی برابر با ۰/۹۵۴میکرومتر و برای نمونهٔ تهیه‌شده از محلول پلی‌سولفون با غلظت ۲۵درصد وزنی، برابر با ۱/۵۹۲میکرومتر است. افزایش قطر الیاف در اثر افزایش غلظت محلول پلی‌سولفون بدین صورت توجیه‌پذیر است که در اثر افزایش غلظت، درگیری زنجیره‌های پلیمری افزایش می‌یابد و این مانع از کشیده‌شدن جت پلیمری و کاهش قطر الیاف می‌شود.



(الف)



(ب)



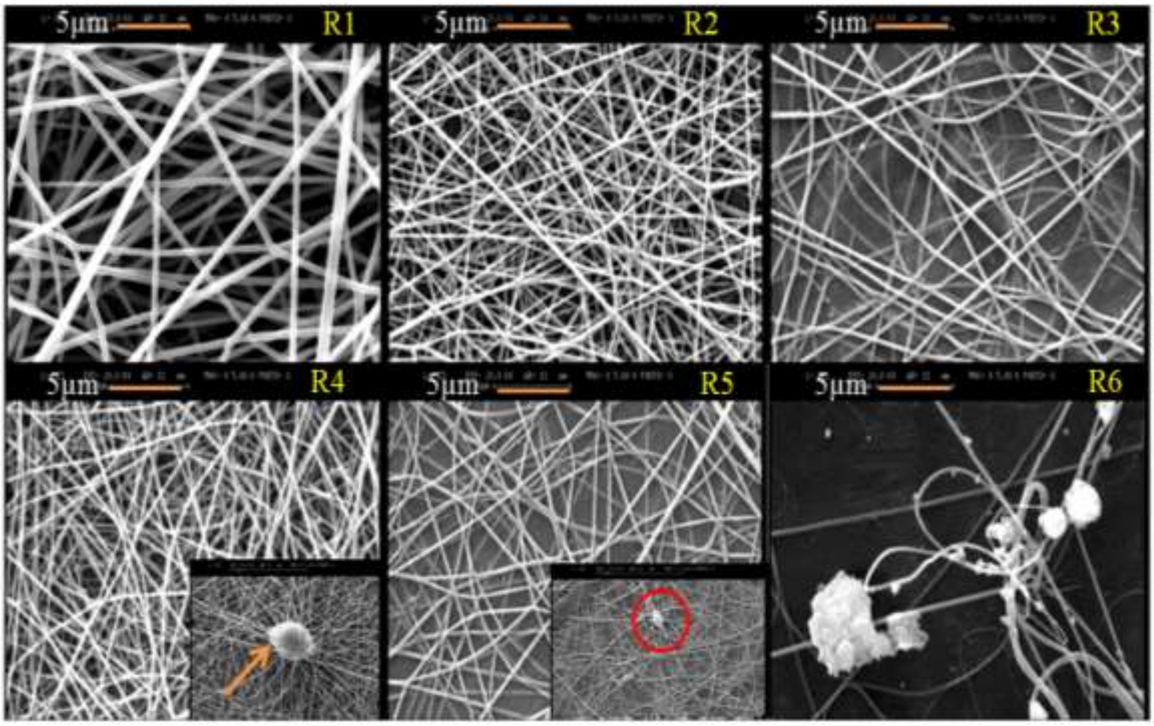
(ج)

شکل ۲ تصاویر SEM از نمونه‌های پلی‌سولفون مربوط به محلول‌های باغلظت: (الف) ۱۵درصد وزنی، (ب) ۲۰درصد وزنی، (ج) ۲۵درصد وزنی، الکتروریسی‌شده در نرخ تغذیهٔ ۱/۵میلی‌لیتر بر ساعت و ولتاژ ثابت ۱۵کیلوولت و فاصله ۱۵سانتی‌متر

شکل ۳ تصاویر SEM تهیه‌شده از سطح نمونه‌های الیاف کامپوزیتی با نسبت‌های مختلف کیتوسان به پلی‌وینیل الکل را نشان می‌دهد. بررسی تصاویر حاصل از

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که تشکیل الیاف کیتوسان به‌شدت وابسته به میزان پلی‌وینیل الکل است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نمونهٔ شمارهR1، الیاف الکتروریسی پلی‌وینیل الکل خالص از مورفولوژی یکنواختی برخوردار است. با افزوده‌شدن درصد کیتوسان به محلول، یعنی در نمونهٔ شماره R2 مشاهده می‌شود که همچنان یکنواختی الیاف الکتروریسی حفظ شده است و شبکه الیاف کامپوزیتی عاری از عیوب الکتروریسی است. همچنین مشاهده می‌شود که قطر الیاف کامپوزیتی در اثر افزوده‌شدن کیتوسان به محلول در مقایسه با قطر الیاف پلی‌وینیل الکل خالص کاهش یافته است و الیاف باریک‌تری ایجاد شده‌اند. این روند در شکل R3 نیز مشاهده می‌شود. دلیل کاهش قطر الیاف کامپوزیتی در اثر افزایش درصد کیتوسان به ساختار این پلیمر برمی‌گردد. کیتوسان یک پلیمر کاتیونی است که گروه‌های آمینی در ساختار خود دارد. این گروه‌های آمینی قابلیت یونیزه‌شدن در محیط اسیدی را دارند و می‌توانند رسانایی محلول پلیمری را افزایش دهند. بنابراین، در این‌جا افزایش رسانایی محلول در اثر حضور گروه‌های عاملی موجود در ساختار کیتوسان، باعث ایجاد دافعه بیشتر در بین بارهای هم‌نام موجود در جت پلیمری شده و چند شاخه‌ای‌شدن و کاهش قطر جت و درنهایت کاهش قطر الیاف را به‌دنبال داشته است [6].

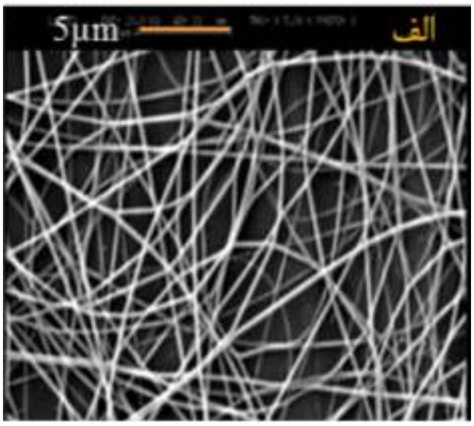
اما همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در نمونه‌های R4 و R5 یکنواختی الیاف تا حدی از بین رفته است و حاوی عیوب دانه‌ای در مورفولوژی آن است که با بزرگ‌نمایی کمتر درون تصاویر نشان داده شده است. همچنین در نمونهٔ R6 نیز که دارای بیشترین مقدار کیتوسان نسبت به دیگر نمونه‌هاست، امکان تشکیل الیاف به‌کلی از بین رفته است. دلیل این پدیده احتمالاً آن است که در نسبت‌های بالای کیتوسان، به‌قدری نیروهای دافعه بین گروه‌های یونی افزایش می‌یابد که امکان تشکیل الیاف پیوسته و عاری از عیوب وجود ندارد. با مقایسه تصاویر SEM در شکل ۳ مشخص شد که نمونه الیاف کامپوزیتی با نسبت کیتوسان به پلی‌وینیل الکل برابر با ۷۰:۳۰ دارای یکنواختی در مورفولوژی و درعین‌حال حاوی بیشترین میزان کیتوسان است. بنابراین، این غلظت به‌عنوان غلظت مناسب برای ساخت محلول کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل انتخاب شد.



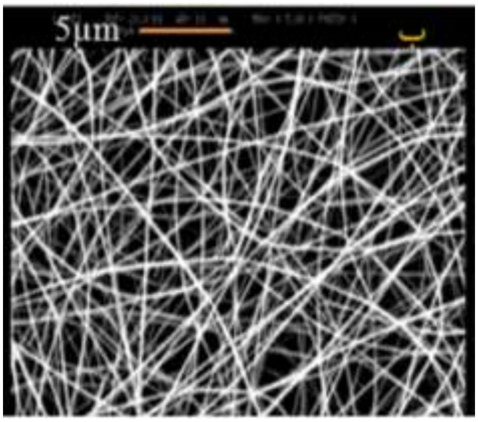
شکل ۳ تصاویر SEM از سطح الیاف کامپوزیتی کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل با نسبت وزنی مختلف

سپس برای تعیین نرخ تغذیهٔ مناسب برای الکتروریسی این محلول، محلول‌هایی با نسبت وزنی کیتوسان به پلی‌وینیل الکل برابر با ۷۰:۳۰ تهیه شدند و در ۳سطح مختلف نرخ تغذیه (شامل۰/۵، ۰/۹ و ۱/۵میلی‌لیتر بر ساعت) و در ولتاژ و ولتاژ ثابت ۱۵کیلوولت و فاصله ۱۵سانتی‌متر الکتروریسی شدند. تصاویر SEM از سطح این نمونه‌ها در شکل ٤ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، نرخ‌های تغذیه بالا (۱/۵میلی‌لیتر بر ساعت) برای الکتروریسی این محلول مناسب نیست و مورفولوژی یکنواختی ایجاد نشده است. دلیل این پدیده آن است که همواره در هر سطح ولتاژ باید نرخ تغذیهٔ متناسب با آن ولتاژ اعمال شود تا پایداری مخروط تیلور در نوک سوزن حفظ شود و امکان ایجاد یک جت پیوسته وجود داشته باشد [8]. بنابراین، نرخ تغذیه‌های ۰/۹ و ۰/۵ به‌عنوان نرخ تغذیهٔ مناسب برای الکتروریسی محلول کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل (با نسبت ۷۰:۳۰) انتخاب شدند.

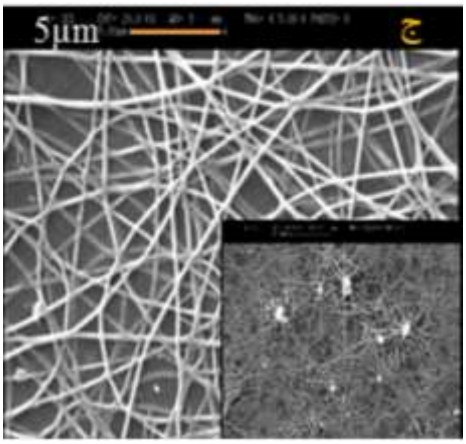
درنهایت برای ساخت شبکهٔ الیافی دوگانهٔ کامپوزیتی از جنس الیاف پلی‌سولفون و الیاف کیتوسان و پلی‌وینیل الکل، ابتدا محلول پلی‌سولفون در دی‌متیل‌فرمامید با غلظت ۲۰درصد وزنی که مطابق شکل ۱ دارای کمترین قطر با الیاف یکنواخت بود، تهیه شد و در یک پمپ دستگاه قرار گرفت. همچنین محلول کیتوسان/پلی‌وینیل الکل با نسبت ۷۰:۳۰ نیز در پمپ مقابل قرار گرفت. نرخ‌های تغذیهٔ ۰/۸، ۱/٤ و ۳/۲میلی‌لیتر بر ساعت برای الکتروریسی محلول پلی‌سولفون و نرخ تغذیهٔ ۰/۹میلی‌لیتر بر ساعت برای کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل اتخاذ شد تا درنهایت در شبکه‌های کامپوزیتی نهایی به‌ترتیب نسبت وزنی الیاف پلی سولفون به کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل برابر با ۳۰:۷۰، ۲۰:۸۰ و ۱۰:۹۰ حاصل شود. تصویر SEM از سطح این ۳نمونه در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه در شکل ۵ مشاهده می‌شود، الیاف کامپوزیتی کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل به‌صورت الیاف بسیار باریک و با قطر بسیار کمتر نسبت به الیاف پلی‌سولفون در شبکه الیافی ظاهر شده‌اند.



(الف)

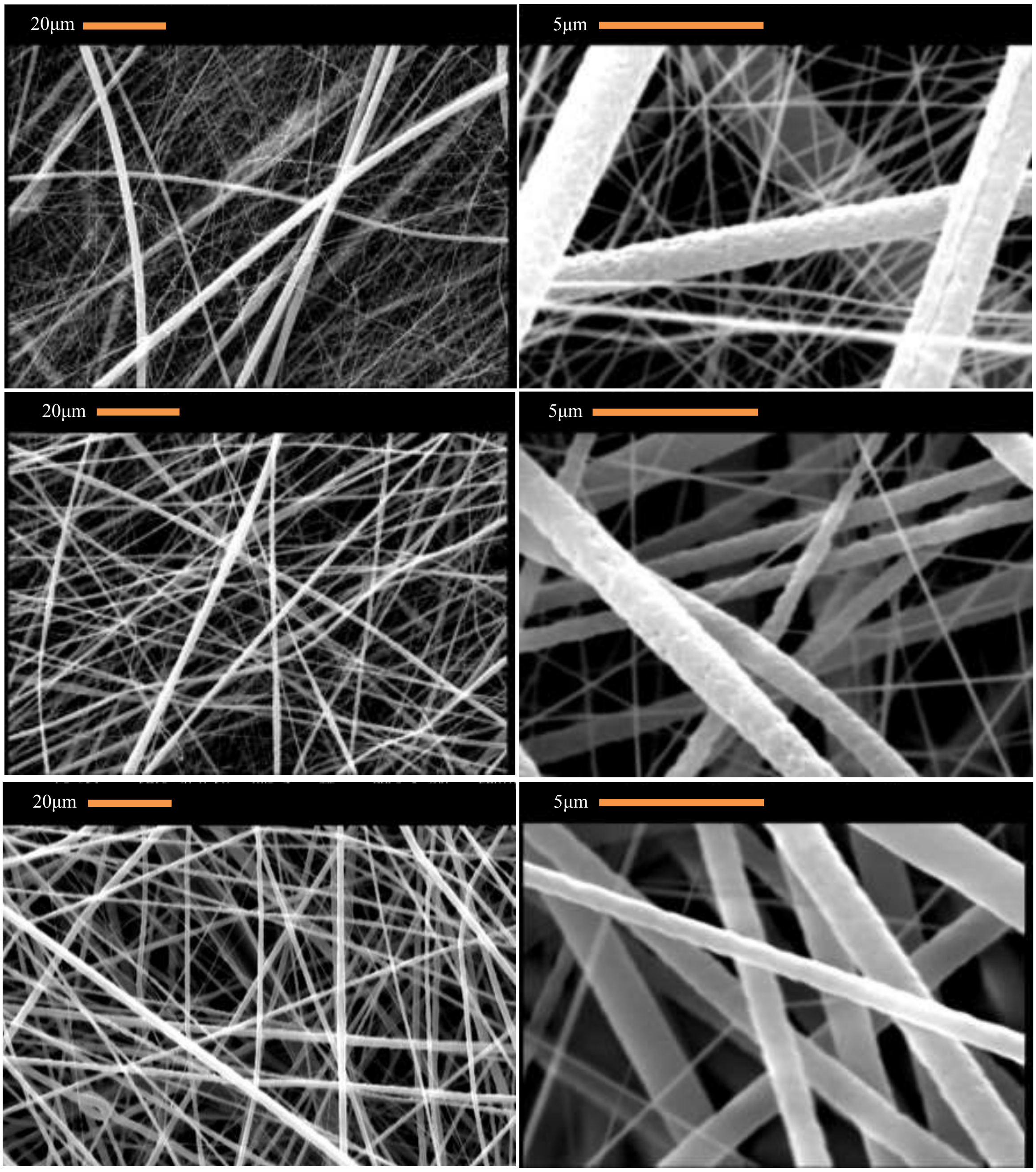


(ب)



(ج)

شکل ٤ تصاویر SEM از نمونه‌های الکتروریسی‌شده با نرخ تغذیه‌های: (الف) ۰/۵، (ب) ۰/۹ و (ج) ۱/۵میلی‌لیتر بر ساعت برای محلول اختلاط کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل با نسبت ۷۰:۳۰



شکل ۵ تصویر SEM از سطح شبکه کامپوزیت الیافی از جنس پلی‌سولفون-کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل با بزرگ‌نمایی‌های مختلف و نسبت‌های مختلف پلی‌سولفون به کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل: (الف) نسبت ۳۰:۷۰، (ب) نسبت ۲۰:۸۰ و (ج) نسبت ۱۰:۹۰

نتیجه‌گیری

در این پژوهش الیاف پلی‌سولفون به‌روش الکتروریسی ساخته شد. نتایج بررسی تصاویر SEM نشان داد که مورفولوژی محصول الکتروریسی به غلظت اولیهٔ محلول پلی‌سولفون وابسته بوده و در غلظت‌های کمتر از ۲۰درصد وزنی پلی‌سولفون در دی‌متیل‌فرمامید امکان ایجاد الیاف وجود ندارد. همچنین الیاف کامپوزیتی کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل با نسبت‌های وزنی مختلف نیز از محلول اختلاط این ۲پلیمر به‌روش الکتروریسی ساخته شد. بررسی تصاویر SEM نیز نشان داد که در محلول‌های ترکیبی نسبت جرمی

اختلاط تأثیر بسزایی بر مورفولوژی الیاف حاصل از الکتروریسی دارد. در این تحقیق مشاهده شد که بهترین الیاف کامپوزیتی کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل (با بیشترین مقدار کیتوسان ممکن) و درعین‌حال عاری از عیوب الکتروریسی در نسبت وزنی کیتوسان به پلی‌وینیل الکل برابر با ۷۰:۳۰ وجود دارد.

در این تحقیق همچنین محلول پلی‌سولفون و محلول مخلوط پلی‌وینیل الکل و کیتوسان از طریق ۲سرنگ مجزا به‌صورت هم‌زمان الکتروریسی شدند. تصاویر SEM نشان داد که امکان ساخت غشای پلی‌سولفون / کیتوسان / پلی وینیل الکل با مورفولوژی منا سب به‌روش الکتروریسی وجود دارد.

مراجع

1. Suja, P. S., Reshmi, C. R., Sagitha, P. and Sujith, A., "Electrospun nanofibrous membranes for water purification", *Polymer Reviews*, Vol. 57(3), pp. 467-504, (2017).
2. Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M. and Ramakrishna, S., "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", *Composites science and technology*, Vol. 63(15), pp. 2223-2253, (2003).
3. Zhu, N., and Chen, X., "Biofabrication of tissue scaffolds", In *Advances in biomaterials science and biomedical applications*, InTech, Chapter 12, pp. 315-328, (2013).
4. Liu, L., and Pan, Z., "Properties of Hydrophilic Chitosan/Polysulfone Nanofibrous Filtration Membrane", *Journal of Engineered Fabrics & Fibers (JEFF)*, Vol. 9(1), pp. 76-86, (2014).
5. Kim, K. S, Lee, K. H., Cho, K. and Park, C. E., "Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment", *Journal of Membrane Science*, Vol. 199(1-2), pp. 135-145, (2002).
6. Park, W. H., Jeong, L., Yoo, D. I., and Hudson, S., "Effect of chitosan on morphology and conformation of electrospun silk fibroin nanofibers", *Polymer*, Vol. 45(21), pp. 7151-7157, (2004).
7. Yan, E., Cao, M., Wang, Y., Hao, X., Pei, S., Gao, J., Wang, Y., Zhang, Z. and Zhang, D., "Gold nanorods contained polyvinyl alcohol/chitosan nanofiber matrix for cell imaging and drug delivery", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 58, pp. 1090-1097, (2016).
8. Ramakrishna, S., "An introduction to electrospinning and nanofibers", World Scientific, Singapore, (2005).

تأثیر عملیات نیتراسیون گازی بر رفتار خوردگی پوشش TiO_2 ایجادشده به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی*

حسن بختیاری‌زمانی[۱]	احسان صائب‌نوری[۲]	سیدعلی حسن‌زاده تبریزی[۳]	فاطمه سلحشوری[۴]

چکیده

هدف این پژوهش بررسی رفتار خوردگی پوشش دوپلکس TiO_2-N ایجادشده به‌روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی و نیتراسیون گازی است. در مرحله اول، عملیات پوشش‌دهی به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در الکترولیت حاوی ترکیبات سدیم کربنات و سدیم هیدروکسید برای تشکیل TiO_2 انجام شد. در فرایند دوم پوشش‌دهی، فلز تیتانیم همراه با پوشش اکسید تیتانیم درون کورهٔ تیوبی با دمای ۱۰۰۰ °C به‌مدت ۶ساعت نیتروره شدند تا خواص خوردگی پوشش‌های به‌دست‌آمده باهم مقایسه شود. از آزمون‌های تفرق اشعه‌ایکس برای فازیابی، میکروسکوپ الکترونی روبشی برای ارزیابی مورفولوژی و ساختار سطح و مقطع پوشش‌ها و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک همراه با طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز برای بررسی رفتار خوردگی استفاده شد. نتایج آزمون پراش اشعه‌ایکس نشان داد که پوشش اکسید تیتانیم از فاز روتیل و نمونه‌های نیتروره‌شده از فازهای نیترید تیتانیم و $TiO_{0.34}N_{0.74}$ تشکیل شده‌اند. مورفولوژی پوشش‌ها نشان داد که پوشش نمونهٔ اکسید تیتانیم دارای میکرو حفراتی مشهور به ساختار پنکیکی با قطر ۴/۱ میکرون بر روی سطح است. همچنین مورفولوژی سطحی پوشش اکسید تیتانیم نیتروره‌شده حاکی از تغییر جزئی در سطح و کاهش قطر حفرات به اندازهٔ ۲/۸ میکرون است که دلیل آن نفوذ نیتروژن در پوشش اکسید تیتانیم است. در پایان نیز نتایج امپدانس و پلاریزاسیون مشخص کرد که نمونه اکسید تیتانیم به‌دلیل ساختار عایق و متراکم اکسیدی مانع از انتقال بیشتر یون خورنده به سطح فلز شده و مقاومت آن نسبت به دیگر نمونه‌ها تا ۱۰برابر بهبود یافته است.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما، نیتراسیون گازی، اکسید تیتانیم، نیترید تیتانیم، ساختار پنکیکی، رفتار خوردگی.

The effect of gas nitriding process on the corrosion behavior of TiO_2 coating formed by plasma electrolytic oxidation

H. Bakhtiari-Zamani E. Saebnoori S.A. Hassanzadeh-Tabrizi F. Salahshouri

Abstract

This study aimed to investigate the corrosion behavior of TiO_2-N duplex coating formed by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) and gas nitriding. A TiO_2 film formed on the titanium substrate by PEO in electrolyte containing sodium carbonate and sodium hydroxide in the first step. In the second coating process, the titanium substrate and the titanium oxide coated substrate was nitrided in a tube furnace at 1000 °C for 6 hours to compare the corrosion properties of the obtained coatings. X-ray diffraction, scanning electron microscopy of top-surface and cross-sectional structure of the layers, and potentiodynamic polarization along with electrochemical impedance spectroscopy was used to investigate the properties of the coatings. The XRD results showed that the titanium oxide coating consisted of a rutile phase, and the nitrified samples consisted of titanium nitride and TiO0.34N0.74 phases. The morphology of the coatings showed that the titanium oxide sample coating had micropores known as the pancake structure with a diameter of 4.1 microns on the surface. Also, the surface morphology of nitrided oxide-coated titanium indicates a slight change in the surface and a reduction in pore diameter of 2.8 microns due to the penetration of nitrogen in the titanium oxide coating. Finally, the results of impedance and polarization showed that the titanium oxide sample, due to its insulating and dense oxide structure, prevented the transfer of more corrosive ions to the metal surface, and its resistance was improved up to 10 times compared to other samples.

Keywords Plasma electrolytic oxidation, Gas nitration, Titanium oxide, Titanium nitride, Pancake structure, Corrosion behavior.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۸/٤/۱ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۱۰/۱۵ می‌باشد.

(۱) کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

Email: saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

(۳) دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

(٤) کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

مقدمه

تیتانیم به‌واسطه ترکیبی از ویژگی‌ها مانند نسبت استحکام به وزن و دمای ذوب بالا، مقاومت به خوردگی خوب برای قطعات با کاربری‌های مکانیکی یا به‌وسیله مهندسی سطح کاربرد زیادی داشته است و در صنایع هوافضا، دریانوردی و نیز زمینه‌های زیست پزشکی و بایومدیکال به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود [1,2].

تیتانیم مقاومت بسیار خوبی به خوردگی در محیط‌های اسیدی، قلیایی و آلی و... دارد. این خاصیت چشمگیر ناشی از تشکیل آنی لایه رویین اکسیدی بسیار چسبنده، محافظ و پایدار دی‌اکسید تیتانیم روی سطح تیتانیم در تماس با هوا و بسیاری از محلول‌های آبی است [6-3]. به‌عبارت دیگر تیتانیم در شرایط معمولی اکسید می‌شود، به‌طوری‌که در مجاورت هوا و به‌طور معمول لایه‌ای از اکسید به ضخامت ۰/۰۱میکرون و به‌صورت ناهموار بر روی سطوح قطعات تیتانیمی تشکیل می‌شود که از سطح فلز محافظت می‌کند [۷].

روش‌های متفاوتی برای پوشش‌دهی تیتانیم ارائه شده است که می‌توان به پاشش پلاسمایی [8]، اکسیداسیون آندی [9]، سل- ژل (Sol- Gel) [10]، رسوب‌دهی از فاز بخار (Chemical Vapor(gas) Deposition) [11] و... اشاره کرد. پوشش‌دهی به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (Plasma Electrolytic Oxidation) روش نسبتاً جدیدی بوده است که با نام‌های دیگری مانند میکروقوس الکتریکی (Micro- Arc Oxidation) و رسوب جرقهٔ آندی نیز شناخته می‌شود [۱۲]. پوشش‌های اعمال شده به‌روش PEO دارای یک ساختار دولایه شامل یک لایه عایق و یک لایه متخلخل است. پوشش‌های اعمال شده با این روش دارای چسبندگی مناسب به زیرلایه بوده است که کارایی آن را افزایش می‌دهد [۱۳].

به‌طورکلی روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر پایهٔ پلاریزاسیون آندی مواد تحت فرایند در یک الکترولیت آبی، در شرایط تخلیهٔ پلاسمایی روی سطح آند استوار است. این فرایند برای فلزاتی چون آلومینیم، تیتانیم و منیزیم و آلیاژهای آن‌ها به کار برده می‌شود. امروزه تمایل روبه‌افزایشی در زمینهٔ کاربرد این پوشش وجود دارد، سرعت فرایند نسبتاً زیاد و از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه است و این امکان وجود دارد که برای قطعاتی به هر شکل و اندازه استفاده شود [19-14].

امروزه از نیتروژن‌دهی به‌عنوان روشی بسیار مهم در صنعت استفاده می‌شود. اولین‌بار نیتروژن‌دهی به‌طور صنعتی در سال ۱۹۲۰ استفاده شد. نیتراسیون سطحی باعث افزایش مقاومت سایشی، استحکام خستگی، سختی سطحی و مقاومت خوردگی می‌شود [۲۰]. تشکیل لایهٔ نیتریدی در تیتانیم و آلیاژهای تیتانیم یک فرایند پیچیده و متشکل از چندین واکنش است که هم‌زمان در مرز بین گاز و فلز و نیز سطح نمونه درحال رخداد است. اگر دمای عملیات نیتراسیون از ۶۰۰ °C بیشتر شود، میزان ترکیب‌شدن نیتروژن در اکسید تیتانیم افزایش می‌یابد و از میزان اکسیژن سیستم کاسته می‌شود تا جایی که ترکیب غیراستوکیومتری TiOxNy به‌حالت استوکیومتری و پایدار TiN تبدیل می‌شود [21,22]. در تحقیق ملکی و همکاران [23]، مشاهده شد که کمترین دانسیتهٔ جریان خوردگی مربوط به نمونهٔ عملیات حرارتی‌شده در اتمسفر نیتروژن است. همچنین پتانسیل خوردگی این نمونه نیز نسبت به نمونهٔ عملیات حرارتی‌شده در اتمسفر آرگون مثبت‌تر است که تأییدکننده تمایل کمتر به خوردگی است؛ دلیل این امر کاهش سرعت انتقال یون‌های مخرب -Cl به سطح فلز ذکر شده است.

هدف از انجام این پژوهش تأثیر عملیات نیتراسیون گازی بر رفتار خوردگی پوشش اکسید تیتانیم ایجادشده به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی است.

مواد و روش تحقیق

نمونه‌های آزمایش‌شده در این تحقیق از جنس تیتانیم خالص تجاری گرید ۲ است که ترکیب شیمیایی آن‌ها در جدول ۱ ذکر شده است.

نمونه‌ها از یک ورق تیتانیم خالص تجاری گرید۲ به ضخامت۳ میلی‌متر با ابعاد ۱۳×۱۳میلی‌متر انتخاب شد. نمونه‌ها با استفاده از سنباده‌های SiC تا شمارهٔ ۱۲۰۰ پرداخت و سپس با پودر آلومینای ۰/۵میکرون پولیش شدند. عملیات حکاکی برای حذف اکسیدهای سطحی، حذف

چربی آلاینده‌های سطح در محلول هیدروفلوئوریک اسید، اسیدنیتریک و آب‌مقطر با نسبت ۱:۱۰:۳۰ (درصد حجمی) به‌مدت ۹۰ثانیه به‌صورت غوطه‌ور انجام شد.

فرایند پوشش‌دهی در مرحلهٔ اول به‌روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی برای ایجاد اکسید تیتانیم صورت پذیرفت. از ترکیب ۰/۲مولار سدیم کربنات با ۵گرم بر لیتر هیدروکسید سدیم برای ایجاد پوشش اکسید تیتانیم استفاده شد. شرایط عملیات پوشش‌دهی با فرایند PEO مطابق جدول ۲ در نظر گرفته شد.

عملیات پوشش‌دهی تکمیلی در مرحلهٔ دوم به‌روش نیتراسیون گازی در کورهٔ تیوبی همراه با دمش گاز N2(۹۹/۹۹درصد) انجام شد. در این مرحله، یک نمونهٔ تیتانیمی(TiN) همراه با نمونهٔ پوشش‌داده‌شده اکسید تیتانیم (TiO2-N) درون کوره قرار داده شدند. عملیات نیتراسیون با دمای ۱۰۰۰درجه سانتی‌گراد و فشار نیتروژن ۱/۵ bar در مدت ٦ساعت انجام شد.

برای شناسایی فازهای موجود در سطح نمونه‌های پوشش‌داده‌شده، آزمایش پراش‌سنجی پرتو X بر روی آن‌ها انجام شد. پراش‌سنج پرتو ایکس استفاده‌شده، ساخت شرکت Philipsمدل PW 1730 و مجهز به تک‌فام‌ساز بلوری پرتو Kα-Cu با طول موج ۱/٥٤ آنگستروم بوده است. در همهٔ آزمایش‌ها گام پراش‌سنج ۰/۰۵درجه و زمان هر گام ۱ثانیه انتخاب شد. از اسپکتروسکوپی مادون قرمز به‌عنوان روشی پرقدرت و توسعه‌یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی استفاده شد. آنالیز FTIR بر روی پوشش TiO2-N به‌دست‌آمده با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز مدل Thermo scientific برای شناسایی پیوندهای ایجادشده در طول موج ٤۰۰ تا ٤۰۰۰ cm-1 انجام شد. برای بررسی‌های مورفولوژی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مدل Mira 3 TESCAN- XMU با بزرگ‌نمایی تا بیش از ۷۰۰۰۰۰برابر استفاده شد. همچنین از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO 435VP با رزولوشن ٤نانومتر و بزرگ‌نمایی ۱۵ تا ۱۲۰۰۰۰برابر برای تصویربرداری از مقطع استفاده شد. ارزیابی رفتار خوردگی نمونه‌ها در محلول کلرید سدیم ۳/۵درصد در دمای محیط انجام شد. نمونه‌ها در این آزمایش به‌وسیله دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل PARSTAT 2273 ارزیابی شدند. نمونه‌های آزمایش‌شده، قبل از انجام تست برای پایداری پتانسیل، ۳۰ دقیقه درون محلول یادشده قرار داده شدند. از الکترود مرجع کالومل اشباع، الکترود کمکی گرافیت و الکترود کاری به‌عنوان مجموعه سل الکتروشیمیایی استفاده شد. میزان سرعت روبش ۱میلی‌ولت بر ثانیه بود. شاخه کاتدی تقریبا از ۰/۲۵ولت منفی‌تر از پتانسیل مدار باز نمونه شروع می‌شد و تا حدود ۲ولت به‌سمت مقادیر نجیب در شاخهٔ آندی ادامه می‌یافت. از نرم‌افزار Corr View برای تحلیل نتایج به‌دست‌آمده استفاده شد. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در ۳۰نقطه در محدوده ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz در پتانسیل مدار باز ±۱۰ mV انجام و نتایج آن با نرم‌افزار Z View تحلیل شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی اسمی تیتانیم خالص تجاری گرید ۲ (درصدWt)

Fe	H	C	N	O	Residual	Ti
<۰/۳	<۰/۰۱۵	<۰/۰۸	<۰/۰۳	<۰/۲۵	<۰/۴	Balance

جدول ۲ شرایط سیستماتیک دستگاهی در فرایند پوشش‌دهی TiO_2

نمونه	نوع جریان	دانسیتهٔ جریان (mA/Cm²)	فرکانس (Hz)	سیکل‌کاری (درصد)	زمان فرایند (Min)
TiO_2	پالسی تک قطبی	۱۰۰	۱۵۰۰	۱۰	۱۰

نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X، پس از انجام فرایندهای اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی و نیتراسیون گازی را در مقایسه با یکدیگر و فلز زیرلایه نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو X نمونهٔ TiO_2 مربوط به نمونهٔ پوشش‌داده‌شده به‌روش PEO است که شامل اکسید تیتانیم کریستالی روتیل با ساختار تتراگونال است. در این الگو تعدادی پیک تیتانیم دیده می‌شود که به‌دلیل نفوذ بالای اشعه‌ایکس در حفرات پوشش است. شرایط پوشش‌دهی برای این نمونه طوری بوده که میزان فاز آناتاز بسیار کم است؛ دلیل این امر اثرات گرمایشی جرقه‌های پلاسما در طول عملیات پوشش‌دهی و ایجاد دمای بالای ۴۰۰°C است، به‌عبارت دیگر مکانیزم غالب تشکیل این لایهٔ اکسیدی، اکسیداسیون حرارتی بوده است [24,25]. الگوی XRD نمونهٔ TiN مربوط به نمونهٔ پوشش‌دهی‌شده به‌روش نیتراسیون گازی است. تشکیل لایهٔ نیتریدی در جریان گاز نیتروژن بر روی سطح تیتانیم خالص تجاری در دمای بالا سبب جذب نیتروژن در سطح و نفوذ آن به داخل تیتانیم می‌شود؛ به‌عبارت دیگر در نتیجه واکنش نیتروژن یک لایهٔ نیتروره‌شده تشکیل می‌شود که شامل یک لایهٔ ترکیبی بر روی سطح فلز است که عمدتاً شامل نیتریدهای تیتانیم با ساختار مکعبی همچون TiN و Ti_2N است و به‌دنبال آن یک منطقهٔ نفوذی متشکل از یک محلول جامد در فاز HCP $\alpha-Ti$ است. همان‌طور که در الگوهای نمونه‌های نیتراسیون گازی مشاهده می‌شود، پیک‌های TiN، Ti_2N و گاهی $\alpha-(N)$ با پیک تیتانیم هم‌پوشانی دارند که دلیل آن وجود محلول جامد $\alpha-Ti$ با نیتروژن است [26,27]. در الگوی نمونهٔ TiO_2-N علاوه بر فازهای یادشدهٔ δ-TiN، ε-Ti_2N و N_2، فاز $TiO_{0.34}N_{0.74}$ با ساختار منوکلینیک همراه با TiO_2 روتیل نیز مشاهده می‌شود. فاز $TiO_{0.34}N_{0.74}$ ناشی از وجود نیتروژن در ساختار TiO_2 است که سبب شده است از میزان اکسیژن اکسید تیتانیم کاسته شود و بر میزان نفوذ و تشکیل فاز یادشده افزوده شود و ترکیبی غیراستوکیومتری به‌وجود آورد. پیک‌های حاصل‌شده از این نمونه پهن‌تر از دیگر نمونه‌های TiO_2 و TiN است که حاکی از کوچک‌ترشدن اندازهٔ کریستال‌هاست.

به‌طورکلی واکنش هایی که امکان رخ‌دادن آن ها برای تولید TiO_2، TiN و $Ti(O_{2-x}N_x)$ وجود دارد، عبارت‌اند از:

$$Ti = Ti^{4+} + 4 e^- \quad (۱)$$

$$Na_2CO_3 = 2 Na^+ + CO_3^{2-} \quad (۲)$$

$$NaOH = Na^+ + OH^- \quad (۳)$$

$$H_2O = H^+ + OH^- \quad (۴)$$

$$2 OH^- = O^{2-} + H_2O \quad (۵)$$

$$Ti^{4+} + 2 OH^- + H_2O = TiO_2 + 2 H_3O^+ \quad (۶)$$

$$Ti^{4+} + 2 H_2O = TiO_2 + 4 H^+ \quad (۷)$$

$$Ti^{4+} + 2 O^{2-} = TiO_2 \quad (۸)$$

$$Ti + \frac{1}{2} N_2 = TiN \quad (۹)$$

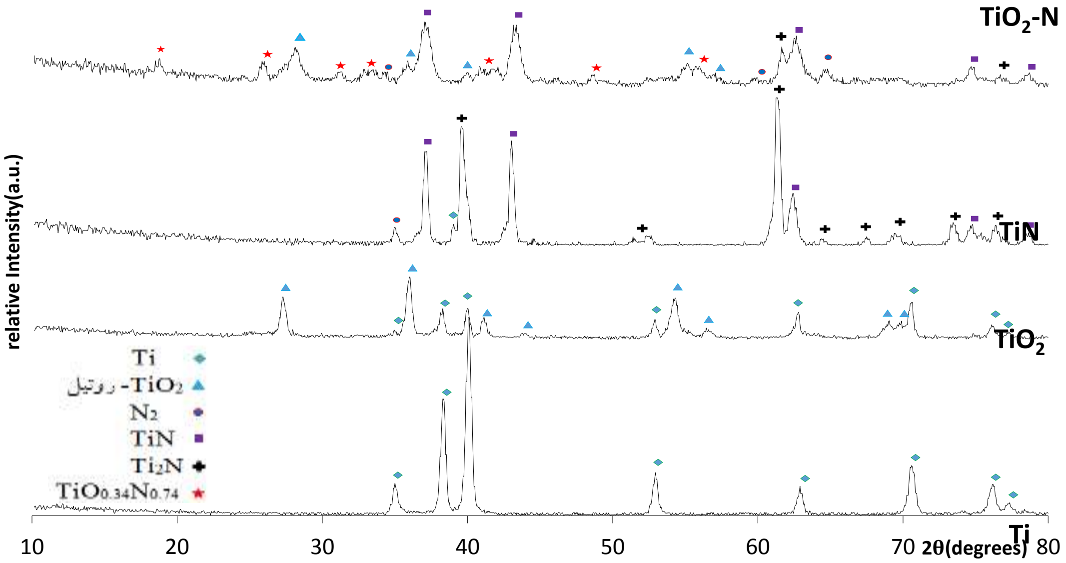
$$2 Ti + \frac{1}{2} N_2 = Ti_2N \quad (۱۰)$$

$$TiO_2 + N_2 = TiO_xN_y \quad (۱۱)$$

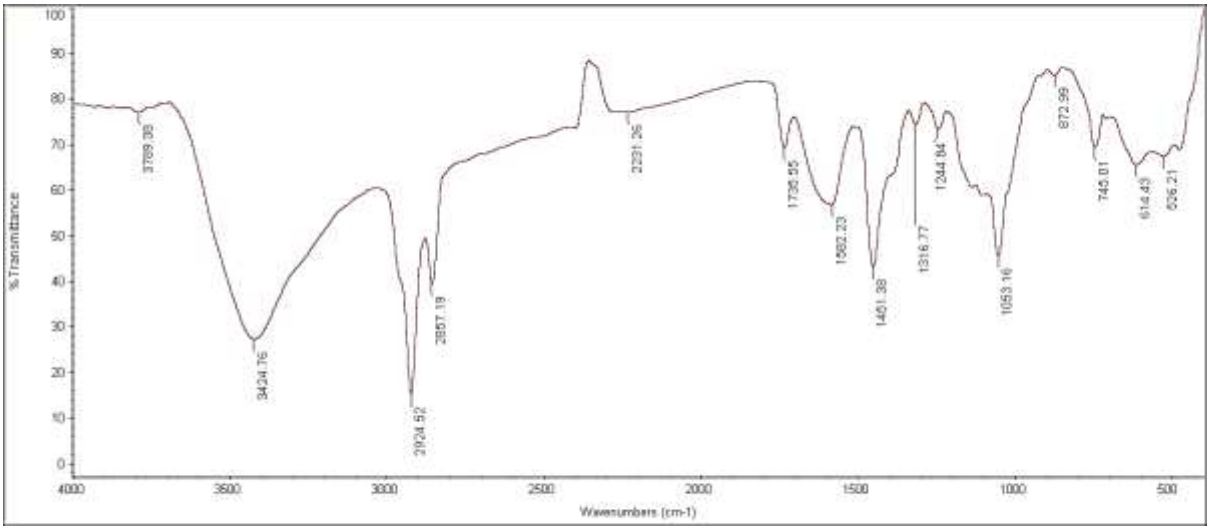
$$2 Ti + N_2 = 2 TiN + 2 O_2 \quad (۱۲)$$

در راستای تأیید آنالیز XRD و مشخص‌شدن پیوند بین اکسیژن و نیتروژن در پوشش TiO_2-N، از نمونه یادشده آنالیز FTIR گرفته شد که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود.

در طیف FTIR، باندهای جذب در عددهای موج حدود ۶۶۰، ۱۰۷۰، ۱۲۴۴، ۱۳۱۶، ۱۵۸۲ و ۲۳۶۰ cm^{-1} مشخص شده که در تحقیق احمدپور و همکاران [۲۸] نیز تأیید شده است. باند جذب در عدد ۶۶۰ cm^{-1} به وضعیت‌های کششی Ti-O و Ti-O-Ti نسبت داده می‌شود. همچنین پیک‌های باند ۱۲۴۴، ۱۳۱۶، ۱۵۸۲ و ۲۳۶۰ cm^{-1} متناظر با ارتعاشات کششی پیوندهای N-O و N=O است. پیک در عدد موج ۱۰۷۰ cm^{-1} نیز به ارتعاش باند Ti-N نسبت داده شده است.



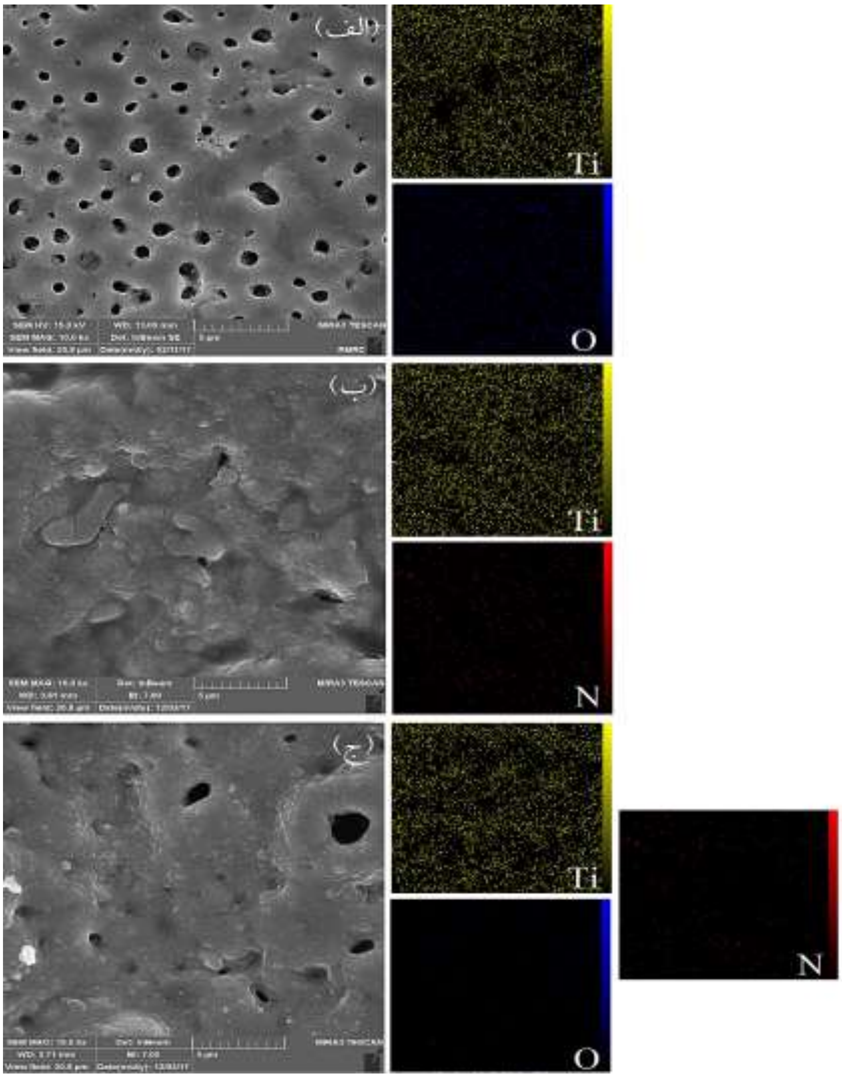
شکل ۱ نمودار XRD نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌داده‌شده به‌روش PEO و نیتراسیون گازی



شکل ۲ نمودار FTIR نمونه پوشش‌دار دولایه TiO2-N

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح نمونه‌های پوشش‌داده‌شده به‌روش PEO و نیتراسیون گازی را نشان می‌دهد. ساختار نمونهٔ TiO_2(۳–الف) شامل دانه‌هایی با سایزهای مختلف و میکرو حفراتی روی این دانه‌هاست (ساختار پنکیکی) [۲۹]. سطح خارجی این پوشش، ظاهری مشخص دارد، یعنی سطح پوشش شامل تعداد زیادی تخلخل با اندازه‌های مختلف است. نمونهٔ TiN (۳–ب) ظاهری متراکم را نشان می‌دهد که لایهٔ نیترورهشده، کامل روی سطح تشکیل شده است. نمونهٔ یادشده دارای نقایص زیادی از جمله چاله‌های کوچک و میکرو شکاف‌هایی در سطح است. مطابقت‌نداشتن انقباض حرارتی بین فازهای به‌دست‌آمده می‌تواند به تولید تنش حرارتی باقی‌مانده در طول خنک‌شدن از دمای نیتراسیون به دمای اتاق منجر شود؛ از طرفی هم نقص‌های موجود ساختارهای نیتریدی و اکسیدی می‌توانند

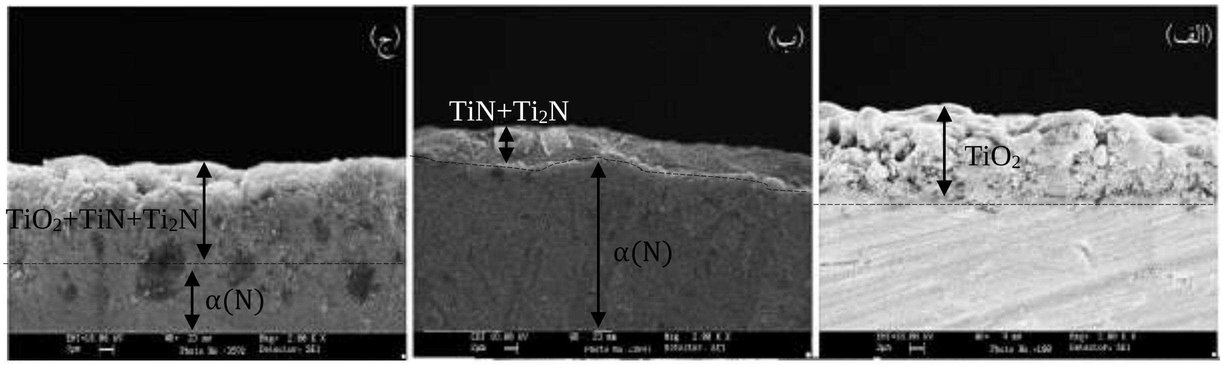
سبب ایجاد تنش باقی‌مانده شود [30]. به‌طورکلی، تنش باقی‌مانده بالا می‌تواند باعث ایجاد ترک و کندگی در پوشش و تغییر مورفولوژی شود. مورفولوژی سطح نمونهٔ TiO_2-N (۳-ج) مشابه ساختار نمونهٔ TiO_2 است، با این تفاوت که در کنار حفرات موجود ذرات کروی‌شکل پدید آمده است که اصطلاحاً به آن ساختار گل‌کلمی گفته می‌شود. حفرات نمونهٔ TiO_2-N نسبت به نمونهٔ TiO_2 کوچک‌تر و گاهی محو شده که علت آن نفوذ نیتروژن در ساختار اکسید تیتانیم است (قطر تخلخل‌ها از ٤/۱میکرون به ۲/۸ کاهش یافته است). دلیل وجود این ساختار نیز تأثیر حرارت ناشی از عملیات نیتروژن‌دهی بوده که باعث تبلور ذرات سطحی TiO_2 شده است. توزیع عناصر بر روی سطح پوشش‌های TiO_2، TiN و TiO_2-N در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، به‌طوری‌که در نمونهٔ TiO_2 میزان اکسیژن حدود ٤٦/٥درصد وزنی است و در نمونهٔ TiN میزان توزیع نیتروژن حدود ۳۳/۷درصد وزنی است. در نمونهٔ TiO_2-N نیتروژن به درون پوشش اکسید تیتانیم و فلز تیتانیم به‌صورت یکنواخت نفوذ کرده است، به‌طوری‌که میزان اکسیژن و نیتروژن به‌ترتیب ۲٦/۲ و ۲۲/٤ درصد وزنی مشخص شد.



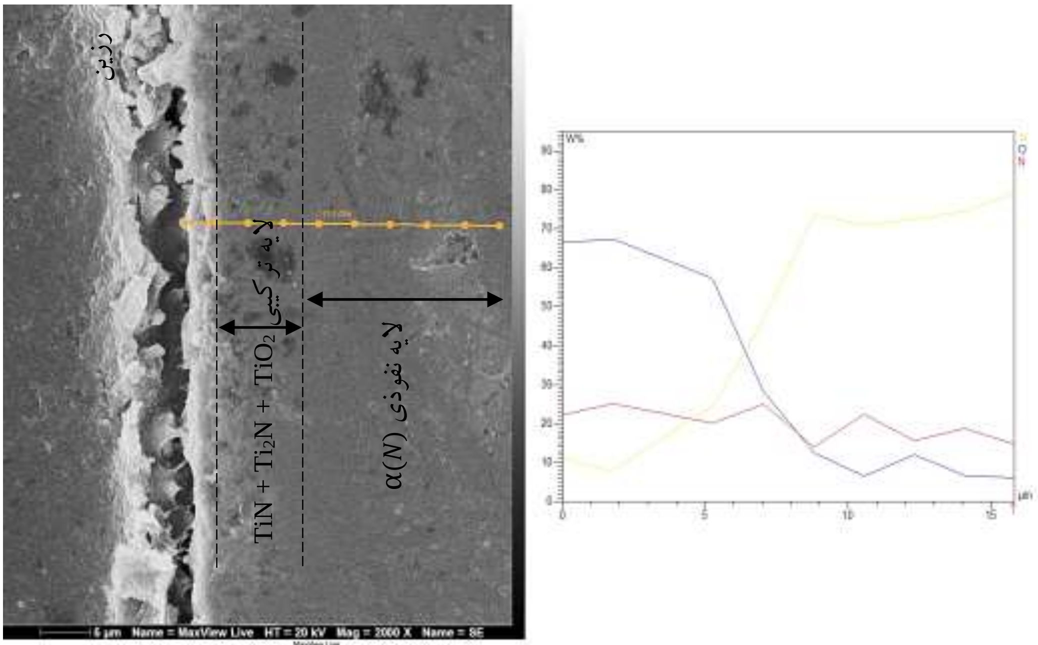
شکل ۳ تصاویر SEM: (الف) TiO_2 پوشش‌داده‌شده به‌روش PEO، (ب) TiN پوشش‌داده‌شده به‌روش نیتراسیون گازی و (ج) پوشش TiO_2 نیتروره‌شده (دوپلکس)

شکل ٤ تصاویر سطح مقطع نمونه‌های پوشش‌داده‌شده TiO_2، TiN و TiO_2-N را نشان می‌دهد. باتوجه‌به تصاویر ملاحظه می‌شود که ضخامت نمونه‌ها به‌ترتیب ۷/۹، ۳/۳ (۳/۳میکرون لایه ترکیبی TiN و Ti_2N، حدود ۲۵میکرون لایه نفوذی) و ۸/۷میکرومتر است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، پس از انجام عملیات نیتراسیون گازی بر روی پوشش TiO_2 اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی، شاهد پرشدن منافذ و تخلخل‌های مقطع هستیم که به‌معنای نفوذ نیتروژن در پوشش اکسید تیتانیم است.

شکل ۵ تصویر SEM الکترون برگشتی و آنالیز خطی پوشش TiO_2-N است. باتوجه‌به تصویر SEM الکترون برگشتی منطقه نفوذی و لایهٔ ترکیبی TiN، Ti_2N و TiO_2 و گاهی TiO_xN_y ملاحظه می‌شود. آنالیز اسکن خطی نمونهٔ یادشده نشان داد که از سطح تا عمق ۱۵میکرومتر میزان نیتروژن ثابت است، در صورتی که تا عمق حدود ۹میکرون میزان اکسیژن که مربوط به پوشش اکسیدی است، زیاد بوده است، درحالی‌که میزان تیتانیم، رفتاری برعکس اکسیژن دارد.



شکل ٤ تصاویر سطح مقطع نمونه‌های پوشش‌داده‌شده: (الف) TiO_2، (ب) TiN و (ج) TiO_2-N



شکل ۵ تصویر آنالیز خطی سطح مقطع نمونهٔ پوشش‌داده‌شده TiO_2-N

شکل ٦، نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) (Open Circuit potential) با گذشت زمان را در محیط 3.5درصدWt NaCl نشان می‌دهد. پتانسیل مدار باز یک پارامتر مناسب برای ارزیابی تمایل به خوردگی ماده در یک محیط خاص است و هر قدر این مقدار منفی‌تر باشد، تمایل به خوردگی بیشتر است. بنابراین از ارزیابی پتانسیل مدار باز برای پیش‌بینی تمایل به خوردگی پوشش استفاده می‌شود [۳۱].

همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، مقدار پتانسیل مدار باز زیرلایه در لحظات اولیهٔ غوطه‌وری به‌سرعت افزایش می‌یابد. این امر بیانگر پایداری لایهٔ اکسید تیتانیم طبیعی تشکیل‌شده روی سطح در شرایط آزمایش است. پس از ۳۰دقیقه، مقدار پتانسیل مدار باز تیتانیم به یک مقدار شبه‌پایدار می‌رسد که بیانگر حل شدن فعال تیتانیم در محیط خورنده و تشکیل لایهٔ اکسیدی بر روی سطح است [32].

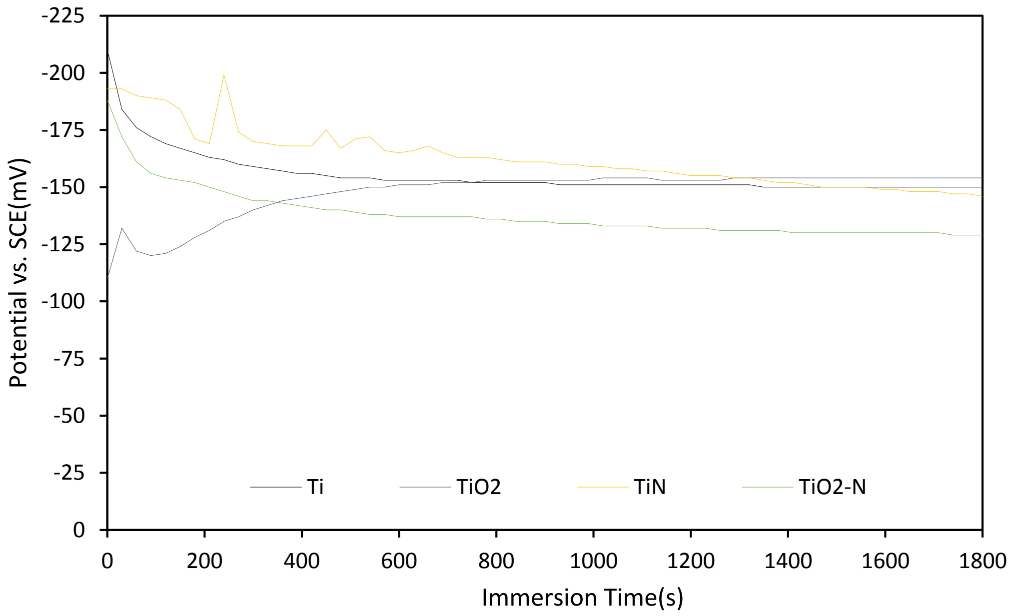
مقدار پتانسیل مدار باز نمونهٔ TiO_2 نسبت به زیرلایه در ابتدای زمان غوطه‌وری کاهش چشمگیری داشته، درحالی‌که اختلاف این مقدار برابر ۰/۱ mV + است؛ این امر بیانگر کاهش نسبی پایداری ترمودینامیکی در اثر ایجاد لایهٔ اکسیدی حاوی فاز روتیل و آناتاز است.

نمونهٔ نیتروره‌شده TiN دارای نوساناتی در زمان‌های ابتدایی غوطه‌وری است که پس از حدود ٤دقیقه ناگهان کاهش شدیدی در پتانسیل از خود نشان می‌دهد که این امر به‌دلیل وجود چاله‌ها و بسته‌شدن سریع آن‌ها در اثر حضور محصولات خوردگی در داخل حفرات خوردگی است. به‌عبارت دیگر به‌محض پرشدن یک حفره به‌وسیله محصولات خوردگی، حفره دیگری وارد عمل و موجب آزادشدن یون‌ها در محلول می‌شود که خود پتانسیل خوردگی را به مقادیر منفی‌تر سوق می‌دهد [۳۱ و ۳۳]. لازم به ذکر است که نمونهٔ TiO_2-N نیز دارای رفتاری مشابه نمونهٔ TiN است با این تفاوت که میزان نوسان ایجادشده در نمونهٔ یادشده بسیار کمتر است، زیرا بیشتر حفرات پوشش اکسیدی ایجادشده به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در عملیات نیتراسیون گازی پر شده است. دربارهٔ نوسانات پتانسیل خوردگی برحسب زمان چنین گفته می‌شود که نبود تعادل میان واکنش‌های شیمیایی خوردگی موجب چنین نوساناتی می‌شود و این‌که یک نمونه از نوساناتی برخوردار است که می‌تواند با زبری سطح آن رابطه داشته باشد، به‌گونه‌ای که میزان نوسانات یک نمودار پتانسیل خوردگی برحسب زمان نسبت مستقیمی با میزان حفرات و چاله‌ها در سطح نمونه دارد [۳۳]. گفتنی است که نمونهٔ TiO_2-N دارای پتانسیل مثبت‌تری(۱۵ mV+) نسبت به ۲نمونهٔ پوشش‌دار TiN و TiO_2 است.

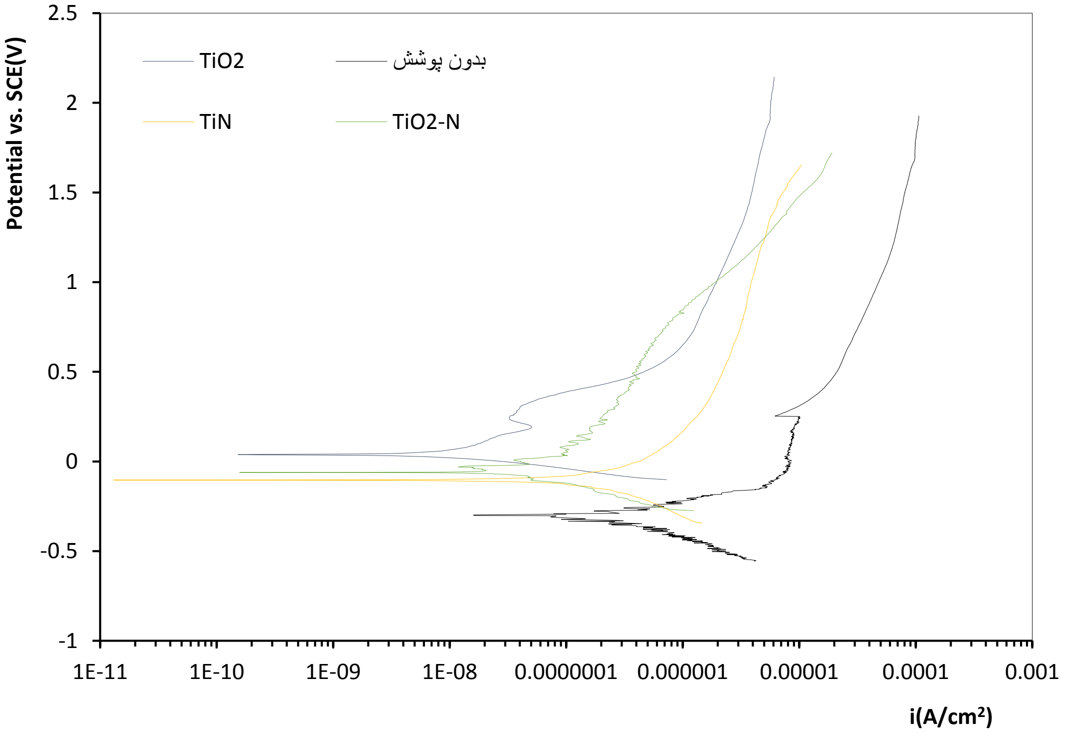
شکل ۷ و جدول ۳ به‌ترتیب نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و داده‌های منحنی پلاریزاسیون را نشان می‌دهند. این آزمون برای مقایسهٔ رفتار خوردگی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دار در محلول ۳/۵درصد وزنی سدیم کلرید پس از ۳۰دقیقه غوطه‌وری انجام شد.

شیب منحنی‌های کاتدی نمونه‌های بررسی‌شده نشان می‌دهد که روند افزایشی شیب آن‌ها به‌صورت TiN > Ti > TiO_2-N > TiO_2 تغییر یافته است؛ از افزایش تغییر شیب مشخص می‌شود که مکانیزم واکنش انجام‌شده تحت کنترل مکانیزم کاتدی است، زیرا وقتی مکانیزم کنترل کاتدی باشد، میل پتانسیل خوردگی در جهت فعال‌ترشدن بوده که نشانگر افزایش سرعت خوردگی است [۳٤]. دربارهٔ نمونه‌های پوشش‌داده‌شده مشاهده می‌شود که اولین اثر در آن‌ها این است که شاخه آندی نمودار به‌سمت چپ کشیده می‌شود، اما به‌دلیل وجود حفرات و ترک‌ها، سطح قطعه تحت تهاجم یون خورنده قرار می‌گیرد. در نتیجه این شاخه‌ها شکسته و به‌سمت چگالی جریان بالا متمایل می‌شوند. شیب آندی پوشش‌ها و نمونه بدون پوشش دارای تغییر زیادی بوده است که در تحلیل آن می‌توان گفت در نمونهٔ بدون پوشش سطح بلافاصله بعد از پلاریزه‌شدن و طی‌کردن دانسیتهٔ جریانی در حدود 10^{+2} شروع به پسیوشدن می‌کند و لایهٔ مقاوم اکسیدی بر روی سطح فلز به‌وجود می‌آورد و تا پتانسیل حدود ۲ V ادامه دارد (در پتانسیل حدود ۰/۵ V و دانسیتهٔ جریان A/I^2 10^{-5} یک نویز به‌وجود آمده است که احتمالاً ناشی از آزادشدن حباب اکسیژن بر روی سطح فلز است). تغییرات در شاخهٔ نمونهٔ TiN شامل ۳مرحله است: در مرحله اول و

شروع ناحیهٔ آندی اندکی سطح دچار خوردگی شده است و پس از آن در مرحله دوم سطح پسیوشده و در پتانسیل ۱/۵ V این لایه محافظ ایجادشده بر روی پوشش نیتروره‌شده شکسته می‌شود (مرحله سوم). ایجادشدن لایهٔ محافظ اکسیدی در TiN ناشی از نفوذ یون کلر در حفرات و ترک-های سطحی این پوشش است که پس از تماس با سطح فلز در ناحیهٔ فصل مشترک فلز/پوشش، اندکی سطح فلز دچار خوردگی شده و نهایتاً به‌دلیل رفتار اکتیو-پسیو Ti این ناحیه روئین و باعث ایجاد ناحیهٔ دوم شده است که با افزایش پتانسیل این فیلم شکسته می‌شود و خوردگی را تشدید می‌کند (همهٔ نمونه‌ها، ناحیهٔ فعالی را در ابتدای شاخهٔ آندی خود نشان می‌دهند که در آن دانسیتهٔ جریان به‌سرعت افزایش می‌یابد. این افزایش سریع دانسیتهٔ جریان در ناحیهٔ فعال اساساً ناشی از فرایند اکسیداسیون فلز در فصل مشترک فلز/اکسید است و دوباره لایه غیرفعال ضعیف‌تری تشکیل می‌شود [35]). تفاوت شاخه‌های آندی نمونه‌های TiO_2 و TiO_2-N به‌دلیل وجود نیتروژن در ساختار پوشش اکسیدی است. در بحث کلی برای این نمونه‌ها می‌توان گفت که میزان خوردگی اولیه در نمونهٔ TiO_2-N کمتر از نمونهٔ TiO_2 است و بلافاصله بعد از شروع شاخهٔ آندی مانند نمونهٔ TiN رفتار کرده است، اما به‌دلیل واکنش‌های احتمالی رخدادهٔ ناشی از وجود نیتروژن در TiO_2 این فیلم شکسته و مجدد در پتانسیل بالاتر رفتار اکسیدی پیدا کرده و شروع به پسیوشدن کرده است. به‌عبارت بهتر می‌توان گفت که نمونهٔ TiO_2-N یک رفتار دوگانه مشابه نمونه‌های TiO_2 و TiN را ایفا می‌کند. به‌طورکلی هنگامی که دانسیتهٔ جریان بحرانی پسیو کم باشد، لایهٔ محافظ به‌راحتی تشکیل می‌شود و هرچه دانسیتهٔ جریان پسیو کمتر و پتانسیل ترنس پسیو بیشتر باشد، این لایهٔ محافظ پایدارتر خواهد بود [35].



شکل ٦ نمودار پتانسیل مدار باز نمونه‌های پوشش‌داده‌شده و بدون پوشش



شکل ۷ نمودار پلاریزاسیون پتانسی و دینامیک نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌داده‌شده به‌روش PEO و نیتراسیون گازی

جدول ۳ نتایج نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌داده‌شده به‌روش PEO و نیتراسیون گازی

نمونه	β_c (mV/decade)	β_a (mV/decade)	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} (nA/cm^2)	$I_{passivation}$ (μA/cm^2)	R_p (KΩ.cm^2)	V_{corr} (μm/year)
بدون پوشش	-۲۰٤	۱۳۰	-۳۰۰	۲٤۲/۰۱	٦/۳۷	۱۰۱	۸۳/۲
TiO_2	-۷٤	۱۹٥	٤۰	۸/٤٤	۱/۲۷	۱۰۷۲	۲/۹
TiN	-۲۳۲	۲۸۰	-۱۳۰	۲۰۱/۸۰	۳/٦	۱۹۰	٦۹/٤
TiO_2-N	-۱۷۰	۱٦۲	-۳۱	۳۰/۲۲	۰/۸٤	٥۸٥	۱۰/٤

نتایج نشان می‌دهد که پتانسیل خوردگی به‌عنوان معیاری از تمایل ترمودینامیکی به خوردگی پوشش در مقایسه با نمونهٔ بدون پوشش، افزایش می‌یابد که این به‌معنای پایداری شیمیایی بیشتر و تمایل به خوردگی کمتر است. به‌عبارت بهتر پتانسیل خوردگی پوشش‌ها نیز نسبت به پتانسیل خوردگی نمونهٔ بدون پوشش به مقادیر مثبت‌تر تغییر پیدا کرده که بیانگر کنترل آندی فرایند خوردگی به‌وسیلهٔ این پوشش‌هاست. پتانسیل خوردگی نمونه‌ها به‌صورت TiO_2 > TiO_2-N > TiN > Ti تغییر کرده است؛ این بدین معنی است که تمایل به خوردگی نمونهٔ TiO_2 کمتر از ۲نمونهٔ TiN و TiO_2-N است که احتمالاً دلیل آن نفوذ زیاد نیتروژن در شبکهٔ اکسید تیتانیم است. به‌عبارت بهتر وجود نیتروژن در ساختار TiO_2 سبب شد پوشش دارای هدایت الکتریکی شود و از حالت عایق به یک نیمهٔ هادی تبدیل شود که این امر سبب واکنش‌پذیری (انتقال الکترون و تبادل بار الکتریکی) بیشتر در سطح پوشش و نهایتاً افزایش سرعت خوردگی شده است. تغییر شیب چشمگیر در نمونه‌ها رخ داده است که نقطهٔ عطف آن بر پتانسیل‌هایی دلالت دارد که عملاً سینتیک تشکیل

لایه‌های سطحی را تغییر داده است.

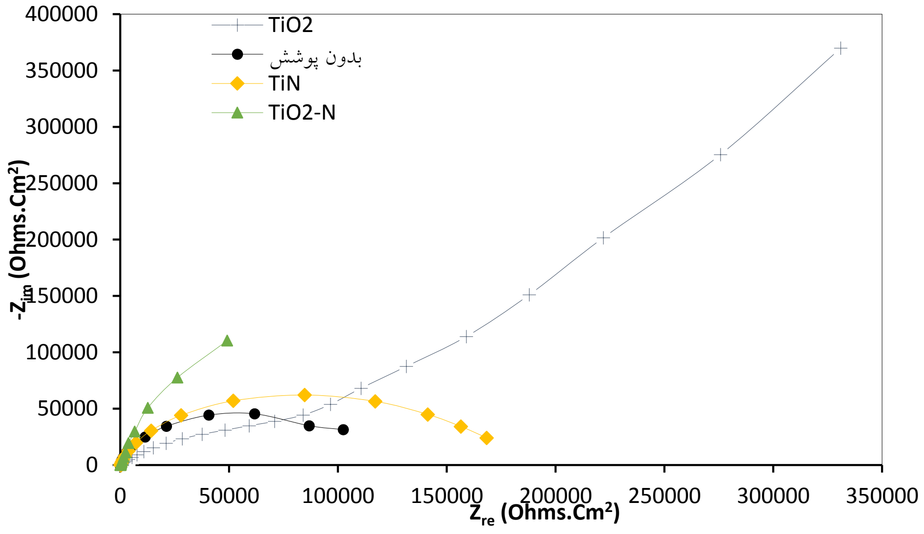
دانسیتهٔ جریان خوردگی به کمک برون‌یابی تافل و از برخورد خطوط مماس بر ناحیهٔ خطی شاخهٔ آندی و کاتدی به‌دست آمد. تغییر دانسیتهٔ جریان خوردگی نمونه‌های پوشش‌داده‌شده حاکی از محدودشدن واکنش‌های آندی و پایداری شیمیایی بالاتر نسبت به تیتانیم است؛ به‌عبارت دیگر کاهش دانسیتهٔ جریان بیانگر کاهش نرخ واکنش‌های الکتروشیمیایی یا مهارشدن واکنش‌های خوردگی است. باتوجه‌به داده‌های جدول ٤ ملاحظه می‌شود که دانسیتهٔ جریان خوردگی برای نمونه‌های TiO_2، TiO_2-N و TiN به‌ترتیب ۳۰، ۸ و ۲ برابر نسبت به نمونهٔ بدون پوشش کاهش یافته است.

مقاومت پلاریزاسیون براساس رفتار پلاریزه خطی در نزدیکی پتانسیل مدار باز یا همان برون‌یابی تافلی شیب خطوط محاسبه می‌شود. به‌طورکلی پوشش‌ها می‌توانند مقاومت به خوردگی را با افزایش مقاومت انتقال بار در فصل مشترک فلز-الکترولیت، محدودکردن جذب یون‌های مهاجم و افزایش پتانسیل زیر لایه، افزایش دهند [٣٦]. در تحلیل کلی مقاومت به خوردگی نمونه‌ها، می‌توان گفت که پوشش TiO_2 با افزایش ضخامت و تراکم، راه نفوذ محلول خورنده به زیر لایه را محدود کرده و باعث بهبود مقاومت به خوردگی شده است. همچنین پوشش نمونهٔ TiN با ایجاد یک لایهٔ محافظ نیتریدی، مقاومت پلاریزاسیون تیتانیم را افزایش می‌دهد، اما به‌دلیل فعال‌تربودن نسبت به اکسید تیتانیم، مقاومت آن کمتر است. پوشش دوپلکس TiO_2-N مقاومتی بین نمونه‌های TiO_2 و TiN دارد، زیرا دارای رفتاری دوگانه است؛ یعنی ایجاد پوشش اکسیدی روی تیتانیم، سطح مؤثر برای روی‌دادن مکانیزم‌های خوردگی را کاهش می‌دهد، اما وجود نیتروژن اضافه‌شده در ساختار سبب افزایش واکنش‌پذیری این نمونه در مواجهه با یون‌های خورنده می‌شود و مقاومت به خوردگی را کاهش می‌دهد. باتوجه‌به جدول داده‌ها می‌توان گفت که مقاومت به خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار TiO_2، TiN و TiO_2-N به‌ترتیب ۱۰، ۳ و ٦برابر نسبت به نمونهٔ بدون پوشش افزایش یافته است. ملاحظه شد که کمترین سرعت خوردگی مربوط به نمونهٔ TiO_2 با ۲/۹ µm/year و کاهش ۲۸برابری نسبت به نمونهٔ بدون پوشش است.

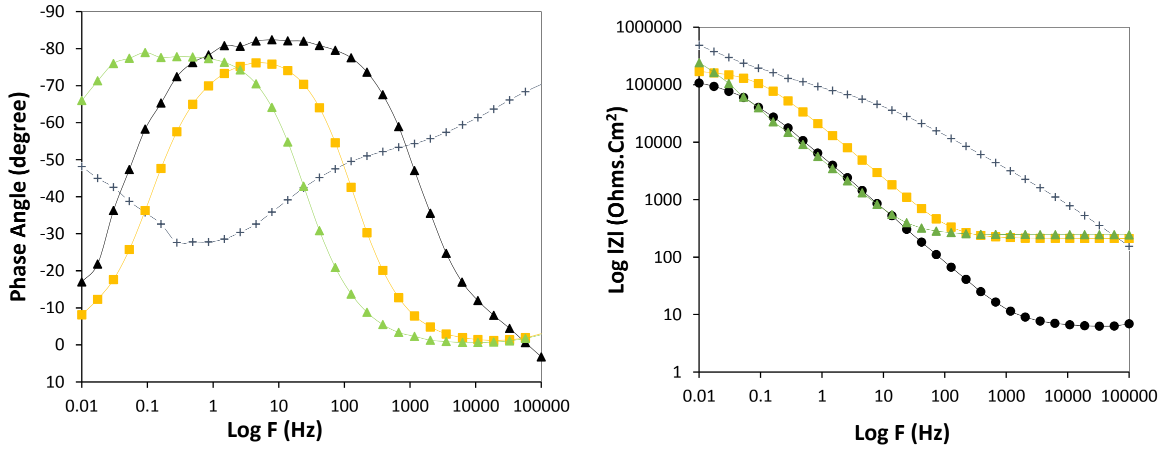
شکل ۸ نمودارهای نایکوئیست (Nyquist) و باد (Bode) را برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دهی‌شده پس از ۳۰دقیقه غوطه‌وری در محلول NaCl ۳/۵درصد مشخص می‌کند. همچنین شکل ۹ مدار معادل و جدول ۵ اطلاعات استخراج‌شده از نمودارها و مدار معادل معرفی‌شده را نشان می‌دهد. مکانیزم عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجادشده با طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد که روش قدرتمندی در ارزیابی رفتار خوردگی پوشش‌هاست.

منحنی‌های نایکویست زیر لایهٔ تیتانیم بدون پوشش و پوشش TiN دارای یک نیمه حلقهٔ خازنی در همهٔ فرکانس‌هاست. این رفتار به‌دلیل تشکیل یک لایهٔ الکتریکی بر روی سطح نمونه و ظاهرشدن یک ثابت زمانی در مدار معادل ارائه شده است. با اندازه‌گیری قطر نیمهٔ حلقه در منحنی نایکویست زیر لایه، مقاومت به خوردگی آن به‌دست آمد. در مقابل، منحنی نایکویست نمونهٔ دارای پوشش TiO_2 دارای یک نیمهٔ حلقهٔ خازنی همراه با ثابت واربرگ باز (Warburg Open terminus) است. در این مدار معادل، ۲نیمهٔ حلقهٔ خازنی رفتار امپدانس پوشش را در فرکانس‌های بالا برای ۲لایه متخلخل و متراکم نشان می‌دهد، همچنین عنصر واربرگ پدیده نفوذ را بر اثر سرعت تبادل بار بین فلز و گونه‌های الکترواکتیو حفرات راه به در را در فرکانس‌های کم نمایان می‌کند. رفتار امپدانس واربرگ چیزی بین یک مقاومت ایدئال و یک خازن ایدئال است [37]. منحنی نایکوئیست نمونهٔ دوپلکس TiO_2-N دارای ۲ثابت زمانی در مدار معادل پیشنهادی است که حلقه کوچک‌تر در فرکانس‌های بالا مربوط به لایهٔ نیتروره‌شده و متخلخل خارجی بوده و در مقابل حلقهٔ بزرگ‌تر در فرکانس‌های پایین مربوط به پوشش متراکم TiO_2 و لایهٔ دوگانه است. به‌طورکلی رفتار خازنی در فرکانس بالا نمایانگر فعالیت پوشش است و درواقع افزایش آن نشان از اشباع‌شدن پوشش از محصول خورنده دارد و حلقه موجود

در فرکانس پایین واکنش‌های انتقال بار و طبیعت خازنی لایهٔ دوگانه الکتریکی را نشان می‌دهد.

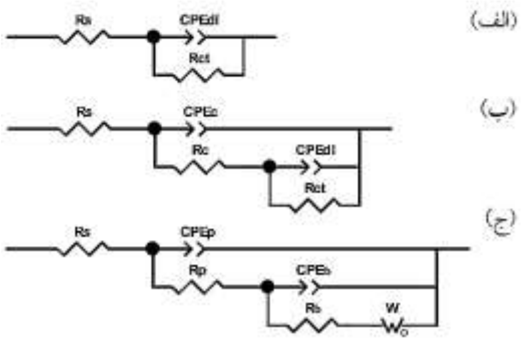


(الف)



(ب)

شکل ۸ نمودارهای: (الف) نایکوئیست و (ب) فاز و باد نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌داده‌شده



شکل ۹ مدار معادل پیشنهادی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌داده‌شده: (الف) Ti و TiN، (ب) TiO_2-N و (ج) TiO_2

جدول ۵ نتایج نمودار طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌داده‌شده

نمونه	R_s ($\Omega.cm^2$)	$C_{p\&c}$ –T ($\mu F/cm^2$)	$C_{p\&c}$–P	$R_{p\&c}$ ($\Omega.cm^2$)	C_b –T ($\mu F/cm^2$)	C_b –P	R_b ($K\Omega.cm^2$)	C_{dl} –T ($\mu F/cm^2$)	C_{dl} –P	R_{tc} ($K\Omega.cm^2$)	W_o-T	W_o-P	W ($K\Omega.cm^2$)
بدون پوشش	۶/۴۶	–	–	–	–	–	–	۳۳/۲۳۰	۰/۹۱۵	۱۰۸	–	–	–
TiN	۲۱/۸	–	–	–	–	–	–	۱۰/۰۷۶	۰/۸۵۴	۱۹۱	–	–	–
TiO_2	۶۳/۸۹	۸/۱۷۹	۰/۶۵۲	۹۳۳	۱/۷۰۲	۰/۵۵۱	۷	–	–	–	۰/۹۸۶	۰/۵	۹۸۳
TiO_2-N	۴۹/۲	۶/۴۲۵	۰/۶۱۷	۵۰۰	–	–	–	۰/۷۶۷	۰/۹۳۲	۵۸۷	–	–	–

در مدارهای ارائه‌شدهٔ R_s به‌معنی مقاومت محلول بین الکترود کار و الکترود مرجع، R_{ct}، R_c، R_p و R_b به‌ترتیب مقاومت انتقال بار، لایهٔ نیتریدی، لایهٔ متخلخل خارجی و مقاومت لایهٔ متراکم داخلی هستند. W_o نیز امپدانس واربرگ باز است که به‌صورت موازی با نیم‌حلقهٔ خازنی لایهٔ متراکم بسته شده است. به‌دلیل ناهمگونی‌های لایه‌های نیتریدی، متخلخل و متراکم برای نمونه‌های پوشش‌دار و ناهمواری‌های سطح نمونهٔ بدون پوشش، واکنش‌های الکتروشیمیایی این لایه‌ها با تعریف عنصر فاز ثابت (CPE) (constant phase element) مشخص شده است. از عنصر فاز ثابت به‌جای خازن ایدئال استفاده می‌شود که تفاوت این ۲عنصر در فرمول امپدانس خودش را نشان می‌دهد:

امپدانس خازن برابر ا ست با: $Z = 1/j\omega c$ و این مقدار برای CPE برابر اســـت با: $Z = 1/(Y_0 j\omega)^n$ که در این فرمول ها C به‌معنی ظرفیت خازن، ω فاز، Y_0 ادمیتانس (برعکس امپدانس و معادل پارامتر ظرفیت در خازن ایدئال) و j عبارت موهومی $\sqrt{-1}$ است. همان‌طور که دیده می‌شود، اختلاف این‌دو فقط در یک توان n است که این مقدار عددی بین صـــفر و یک اســـت، مقدار صـــفر آن مقاومت ایدئال و مقدار یک آن خازن ایدئال را تداعی می‌کند [۳۸]. نمودارهای باد حاصل از آزمون EIS به قرار زیر است:

نمودارها شامل ۲حالت مجزا هستند، یکی مربوط به تغییرات فاز برحسب لگاریتم فرکانس (عموماً گنبدی‌شکل) و دیگری تغییرات لگاریتم امپدانس برحسب لگاریتم فرکانس است. انتقال ماکزیمم نمودار زاویه فاز به‌سمت راست در منحنی مربوط به نمونهٔ TiO_2 نسبت به دیگر نمونه‌ها مشهود است. هر چقدر که نقطه ماکزیمم این نمودار به‌سمت راست میل پیدا کند، بیانگر بالاتربودن خواص حفاظتی سطح در برابر خوردگی است. از مهم‌ترین منحنی‌های EIS، منحنی تغییرات لگاریتم امپدانس برحسب لگاریتم فرکانس است. سمت راست نمودار (امپدانس در بیشترین فرکانس) بیانگر مقاومت محلول R_s است. به‌دلیل اینکه اگر فرکانس سینوسی واردشده به مدار بسیار زیاد باشد، عملاً خان (عنصر فاز ثابت) به‌سرعت پر می‌شود و عملاً مانند یک اتصال کوتاه عمل می‌کند. بنابراین، جریان به‌طور کامل از شاخه مربوط به خازن عبور می‌کند و اصلاً مقاومت انتقال شارژ را در برابر خود نمی‌بیند، بنابراین یگانه مقاومتی که در برابر عبور جریان است، مقاومت محلول است. سمت چپ (امپدانس در کمترین فرکانس) بیانگر مجموع مقاومت‌هاست که عملاً به‌دلیل این‌که مقاومت محلول در برابر مقاومت لایه اکسیدی سطح و مقاومت پلاریزاسیون خوردگی قابل اغماض است، این مقدار را می‌توان به مقاومت کل سیستم نسبت داد. به‌دلیل این‌که اگر در مدار الکتروشیمیایی فرض کنیم فرکانس آن‌قدر کم باشد که عملاً بتوان جریان را DC فرض کرد (سینوسی نباشد)، در این صورت در همان میکرو ثانیهٔ ابتدایی خازن پر می‌شود و دیگر اجازه عبور جریان از شاخه خود را نمی‌دهد. پس جریان از مقاومت‌ها (به‌صورت سری) عبور می‌کند و مجموع مقاومت‌ها را در برابر خود می‌بیند، پس هر چقدر سمت چپ نمودار بالاتر باشد، بیانگر مقاومت بیشتر است [39]. نکتهٔ مهم دیگری را باید درباره امپدانس واربرگ مدنظر داشت، در مدل فیزیکی استفاده‌شده برای به‌دست‌آوردن روابط مربوط به این عنصر امپدانس از فرض بی‌نهایت‌بودن ضخامت لایهٔ نفوذی استفاده می‌شود. یعنی فرض بر این است که گونهٔ نفوذکننده از فواصل کاملاً دور و از بطن محلول به سطح الکترود نفوذ می‌کند. با استفاده از این فرض و همان‌طور که بر روی نمودار نایکوئیست برای امپدانس

واربرگ مشخص است، در حد جریان DC از لحاظ نظری امپدانس واربرگ به‌سمت بی‌نهایت میل می‌کند و این از نظر فیزیکی با مقاومت بی‌نهایت برای سیستم الکتروشیمی در حد DC متناظر است، ولی درعمل فرض بی‌نهایت‌بودن ضخامت لایهٔ نفوذ جای خود را به ضخامت محدود و مقاومت سیستم می‌دهد [۴۰].

در نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی، افزوده‌شدن مقادیر المان خازنی نشان از ورود یون‌ها و محلول خورنده به پو شش دارد و به‌طورکلی کاهش مقاومت پو شش ا ست که با کاهش مقاومت مربوط به این المان‌ها همراه می‌شود. همچنین همان‌طور که دیده می‌شود، برای نشان‌دادن ظرفیت خازنی پوشش‌ها از المان‌های فاز ثابت استفاده شده است که علت آن ایدئال‌نبودن پوشش‌ها به‌علت نقایص سطحی موجود ا ست یا به‌عبارتی ترک‌ها و حفرات تخلیهٔ برجامانده روی سطح پوشش موجب خارج‌شدن این ظرفیت از حالت ایدئال می‌شود. باتوجه‌به جدول ۵، نمونه‌های پوشش‌دار نسبت به زیرلایهٔ بدون پوشش مقدار مقاومت بیشتری را نشان می‌دهند که این امر بیانگر مقاومت بیشتر در برابر خوردگی است. به‌علاوه هر ۲پوشش متراکم داخلی و متخلخل خارجی، ظرفیت خازنی به‌مراتب پایین‌تری دارند که این امر نیز بیانگر مقاومت بی‌شتر نمونهٔ پو شش‌دار PEO و دوپلکس در برابر خوردگی است. برای توجیه مقدار پایین ظرفیت خازنی در افزایش مقاومت به خوردگی می‌توان گفت که هرچه مقدار ظرفیت خازن کمتر باشد، با مصرف جریان کمتر شارژ می‌شود و از مدار خارج می‌شود. با خارج شدن خازن از مدار دیگر جریان برقرار نیست، زیرا با شارژشدن خازن، جریان از آن عبور نمی‌کند و مدار قطع می‌شود. لایهٔ اکسیدی متراکم بر روی سطح تیتانیم نیز چنین حالتی دارد و مانند یک خازن پس از شارژشدن کامل، با خارج‌شدن از مدار، مدار الکتریکی را قطع می‌کند و درنتیجه نرخ خوردگی فلز را کاهش می‌دهد [۳۸]. با مشاهدهٔ نمودارهای EIS و داده‌های به‌دست‌آمده می‌توان نتیجه گرفت که مقاومت به خوردگی نمونه با پوشش اکسایش الکترولیتی پلاسمایی بهتر از نمونهٔ بدون پوشش است.

به‌طورکلی برای نمونه‌های TiO_2 و TiO_2-N، می‌توان گفت به‌دلیل نفوذ آسان محلول خورنده به حفرات لایهٔ خارجی، این لایه اثر چندانی در طیف سنجی امپدانس الکترو شیمیایی از خود نشان نداده است. بنابراین، این لایه نقشی در مقاومت به خوردگی ندارد. ازاین‌رو منطقی است که لایهٔ داخلی پو شش را به‌عنوان سدی در برابر حملات خوردگی بپذیریم. این لایه سدی فیزیکی در برابر محلول خورنده ایجاد می‌کند و سبب افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود.

نتیجه‌گیری

۱. انجام فرایند نیتراسیون گازی بر روی سطح تیتانیم و اکسید تیتانیم مشخص کرد که نیتروژن در سطح نمونه‌ها نفوذ کرده و باعث ایجاد فازهای TiN، TiO_2-N و $TiO_{0.34}N_{0.74}$ شده است. همچنین در راستای تأیید آنالیز پراش پرتو ایکس، آنالیز FTIR انجام شد و نشان داد که در نمونهٔ اکسید تیتانیم نیتروره‌شده پیوندهای نیتروژن با اکسیژن به‌وجود آمده است؛

۲. بررسی مورفولوژی ساختار نمونه‌های TiN و TiO_2-N نشان داد که ساختار نمونهٔ TiN دارای ظاهری متراکم همراه با چاله‌هایی در سطح است، درحالی‌که ساختار نمونهٔ TiO_2-N مشابه نمونهٔ TiO_2 است، با این تفاوت که در کنار حفرات موجود ذرات کروی‌شکل پدید آمده است. ساختار نمونه‌های یادشده در این مرحله به‌ترتیب ۳/۳ و ۸/۷میکرون اندازه‌گیری شد، به‌طوری‌که نمونهٔ TiO_2-N علاوه بر لایهٔ اکسیدی یک لایهٔ نازک TiN روی سطح تشکیل شده است که این تحلیل در آنالیز اسکن خطی مقطع این نمونه کاملاً مشهود است؛

۳. رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار TiO_2، TiN و TiO_2-N نشان داد که بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به نمونهٔ TiO_2 است که دلیل آن عایق‌بودن پوشش و درنتیجه انتقال الکترون و تبادل بار الکتریکی کمتر گمانه زده شده است.

مراجع

۱. م. شکوه‌فر، ج. دهقانیان، م. منتظری، «اعمال پوشش به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیم در دو الکترولیت مختلف و بررسی رفتار خوردگی آن»، چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسان متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گران ایران، ص ۲۶۰۲-۲۶۱۶، تهران، (۱۳۸۹).

2. Quintero, D., Galvis, O., Calder´on, J. A., Casta˜no, J. G., Echeverr´ıa, F., "Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, No. 258, Vol. 258, pp. 1223-1231, (2014).

۳. آ. فتاح الحسینی، س. ا. گشتی، «بررسی رفتار الکترو شیمیایی تیتانیم خالص تجاری در محلول‌های اسید سولفوریک»، علوم و مهندسی سطح، شماره ۲۱، ص ۲۱-۳۱، (۱۳۹۳).

4. Alves de Souza, K., Robin, A., "Influence of concentration and temperature on the corrosion behavior of titanium, titanium-20 and 40 % tantalum alloys and tantalum in sulfuric acid solutions", *Materials Chemistry and Physics*, No. 103, Vol. 103, pp. 351–360, (2007).

5. Gonza´lez, J. E. G., Mirza-Rosca, J. C., "Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, No. 471, Vol. 471, pp. 109–115, (1999).

6. Petit, J. A., Chatainier, G., Dabosi, F., "Inhibitors for the corrosion of reactive metals: titanium and zirconium and their alloys in acid media", *Corrosion Science*, No. 21, Vol. 21, pp. 279-299, (1981).

۷. س. شکاری مکی‌آبادی نژاد، م. رشیدی هویه، م. گشتاسبی راد، «آندایزینگ تیتانیم و بررسی عوامل مؤثر بر ضخامت و رنگ اکسید آن»، بیست‌ویکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، ص ۶۸۹-۶۹۲، دانشگاه شهید بهشتی، (۱۳۹۳).

8. Şerban, V., Roşu, R. A., Bucur, A. I., Pascu, D. R., "Deposition of titanium nitride layers by electric arc reactive plasma spraying method", *Applied Surface Science*, Vol. 265, pp. 245-249, (2013).

9. Kim, S., Lee, S., Kwak, S., Kim, C., Kim, K., "Nano porous anodic oxidation titanium enhances cell proliferation and differentiation of immortalized mouse embryonic cells", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 228, pp. S37-S40, (2013).

10. Harada, Y., Kumai, S., "Effect of ceramics coating using sol–gel processing on corrosion resistance and age hardening of AZ80 magnesium alloy substrate", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 228, pp. 59-67, (2013).

11. Lukaszkowicz, K., Czyzniewski, A., Kwasny, W., Pancielejko, M., "Structure and mechanical properties of PVD coatings deposited onto the X40CrMoV5-1 hot work tool steel substrate", *Vacuum*, Vol. 86, pp. 1186-1194, (2012).

۱۲. م. رکنیان، آ. فتاح الحسینی، س. ا. گشتی، «بررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خاص تجاری در محیط شبیه‌سازی بدن»، علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۲، ص ۵۹- ۷۰، (۱۳۹۵).

۱۳. ا. دانش پژوه، آ. زارع بیدکی، م. حاجی صفری، «بررسی تأثیر زمان فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر رفتار خوردگی آلیاژ Zr-13Nb-Ti در محلول رینگر هوازدایی‌شده»، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۲، ص ۱۴۷-۱۵۵، (۱۳۹۶).

14. Gu, W. C., Lv, G. H., Chen, H., Chen, G. L., Feng, W. R., Zhang, G. L., Yang, S. Z., "Investigation of

morphology and composition of plasma electrolytic oxidation coatings in systems of Na_2SiO_3–NaOH and $(NaPO_3)_6$–NaOH", *journal of material processing technology,* No. 182, pp.28-33, (2007).

15. Gnedenkov, S. V., Khrisanfova, O. A., Zavidnaya, A. G., Sinebrukhov, S. L., Kovryanov, A. N., Scorobogatova, T. M., Gordienko, P. S., " Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge", *surface and coatings technology,* No. 123, pp. 24-28, (2000).
16. lian, J., Luo, Z., Qi, S., Sun, X., "stracture antiwear behavior of micro-arc oxidation coating on aluminium alloy", *surface and coatings technology,* No. 154, pp. 1-7, (2007).
17. Lv, G., Gu, W., Chen, H., Feng, W., Khosa, M. L., Erwu, L. L., Zhang, N. G., Yang, S. Z., "Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte", *applied surface science,* No. 253, pp. 2974-2952, (2006).
18. Curran, J. A., Clyne, T.W., "Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium", *surface and coatings technology,* No. 199, pp.168-176, (2005).
19. Matykina, E., Berkani, A., Skeldon, P., Thompson, G. E., "Real- time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium", *Electrochimica Acta,* No.53, pp.1987–1994, (2007).
20. علم‌خواه، ح، «*ایجاد پوشش‌های نانوساختار TiN بر روی فولاد $AISI\ H_{11}$ نیتروژن‌دهی پلاسمایی‌شده با استفاده از روش PACVD*»، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۸۸).
21. Zhecheva, A., Sha, A., Malinov, S., Long, A., "Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods", *Surface & Coatings Technology,* No.200, pp.2192 – 2207, (2005).
22. Zukalova, M., Prochazka, J., Bastl, Z., Duchoslav, J., Rubacek, L., Havlicek, D., Kavan, L., "Facile Conversion of Electrospun TiO_2 into Titanium Nitride/Oxynitride Fibers", *Chem. Mater,* No. 22, pp. 4045–4055, (2010).
23. Maleki-Ghaleh, H., Khalil-Allafi, J., Aghaie, E., Siadat, M. H., "Effect of TiO_2–Ti and TiO_2–TiN composite coatings on corrosion behavior of NiTi alloy", *Surface and Interface Analysis,* Vol. 47, pp. 99–104, (2015).
24. نیازی، ح و گلستانی‌فرد، ف و شاهمیری، م، «*افزایش مقاومت به خوردگی موضعی تیتانیم خالص تجاری در محیط اسید سولفوریک با استفاده از روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی*»، مواد نوین، جلد ٦، شماره ٢، ص ١٢٧–١٣٨، (١٣٩٤).
25. Xiaohong, W., Zhaohua, J., Huiling, L., Shigang, X., Xinguo, H., "Photo-catalytic activity of titanium dioxide thin films prepared by micro-plasma oxidation method", *Thin Solid Films,* No. 441, pp.130–134, (2003).
26. Bok Lee, D., Pohrelyuk, I., Yaskiv, O., Lee, J. C., "Gas nitriding and subsequent oxidation of Ti-6Al- 4V alloys ", Nanoscale Research Letters, Vol. 7, No. 21, pp. 1-5, (2012).
27. Perillo, P. M., "Corrosion Behaviour of Titanium Nitride Coating on Titanium and Zircaloy-4", *American Journal of Materials Science and Application,* No. 3, Vol. 2, pp. 18-25, (2015).
28. احمدپور، ا، حقیقی اصل، ع، فلاح، ن، «*سنتز نانو دی‌اکسید تیتانیم دوپ شده با نیتروژن به‌منظور مدل سازی تصفیه فتوکاتالیستی پساب اسپنت کاستیک صنایع پتروشیمی در نور مرئی با استفاده از روش طراحی آزمایش*»، شیمی کاربردی، دوره ١٢، شماره ٤٢، ص ٢٥٣–٢٨٥، (١٣٦).

۲۹. علی‌اف خضرایی، م ، بخشی، ر ، مرادی، م.ح ، صبور روح‌اقدم، ع، «*پوشش‌های اکسیدی نانو ساختار*»، فدک ایساتیس، تهران، (۱۳۹٤).

30. Li, H., Cui, Z., Li, Z., Zhu, S., Yang, X., "Surface modification by gas nitriding for improving cavitation erosion resistance of CP-Ti", *Applied Surface Science*, No. 298, pp.164–170, (2014).

۳۱. ح. ر. باقری، م. علی‌اف خضـرایی، ه. فخرنبوی، م. قیطانی، ح. ر. مسـیحا، ع. ر. صـبور روح اقدم، «*بررسـی اثر نانوبلوری‌سـازی بر تغییر خواص پوشش اکسیداسیون پالسمایی الکترولیتی آلیاژ AZ31B*»، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۹، ص ۷۷–۸۹، (۱۳۹۵).

32. Yu, S., "Corrosion Resistance of Titanium Alloys", *in Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ed: ASM International*, Vol. 13A, pp. 703–711, (2003).

۳۳. کریم‌زاده، ن، «*بررسـی رفتار خوردگی و تریبوخوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ تحت عملیات تیتراسـیون پلاسـمایی و نیتراسـیون- اکسـیداسـیون پلاسمایی*»، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد، (۱۳۹۱).

۳٤. شریفی، ح، علی‌اف خضرایی، م، عرفانی‌فر، ا، صبور روح‌القدم، ع، «*بررسی مورفولوژی و خواص خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی اکسیداسیون پلاسـمایی الکترولیتی تشـکیل‌شـده در الکترولیت حاوی پنی‌سـیلین بر روی تیتانیم*»، علوم و مهندسـی خوردگی، شـماره ۷، ص ٤٥–٥٦، پاییز، (۱۳۹٤).

35. Tsunekawa, S., Aoki, Y., Habazaki, H., "Two-step plasma electrolytic oxidation of Ti–15V–3Al–3Cr–3Sn for wear-resistant and adhesive coating", *Surface & Coatings Technology*, No. 205, pp. 4732–4740, (2011).

۳٦. مولایی، م، فتاح الحسینی، آ، گشتی، س.ا، «*بررسی ریز ساختار و رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی سطح آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲٤*»، علم و مهندسی سرامیک، دوره ۵، شماره ۱، ص ۲۳–۳۳، بهار، (۱۳۹۵).

37. Venkateswarlu, K., Rameshbabu, N., Sreekanth, D., Bose, A. C., Muthupandi, V., Subramanian, S., "Fabrication and characterization of micro-arc oxidized fluoride containing titania films on Cp Ti", *Ceramics International*, No.39, pp.801–812, (2013).

۳۸. شکوه‌فر، م، دهقانیان، چ، «*اعمال پوشش اکسیدی به‌روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیم در الکترولیت‌های پایه کربناتی و بررسی رفتار خوردگی*»، مهندسی متالورژی، شماره ۳۸، ص ٦۳–٦۹، تابستان، (۱۳۸۹).

39. Li, Q., Liang, J., Wang, Q., "Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals", *Modern Surface Engineering Treatments, ed. By M. Aliofkhazraei*, pp.75-99, Intech, (2013).

٤۰. حسینی، م، احدزاده، ا، «*طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)- مبانی و کاربردها*»، انجمن خوردگی ایران، تهران، (۱۳۹۰).

بررسی اثر عوامل شیمیایی و مکانیکی بر پوشش روی (Zn) آبکاری‌شده بر زیرلایهٔ فولادی st۱۲*

سمیرا علائی[۱]   بهروز شایق بروجنی[۲]   احسان اکبری خراجی[۳]

چکیده

هدف این پژوهش بررسی رفتار خوردگی پوشش نانوکریستالی روی (Zn) ایجادشده بر زیرلایهٔ فولادی st12 به‌روش عملیات مکانیکی سطحی تدریجی (SMAT) و آبکاری الکتریکی از طریق حمام کلریدی در حضور و عدم حضور ژلاتین بوده است. برای مشخصه‌یابی ساختار و رفتار پوشش‌ها از آزمون‌های تفرق اشعهٔ ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف‌سنجی توزیع انرژی اشعهٔ ایکس (EDS)، آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید و آزمون میکروسختی استفاده شد. نتایج نشان داد عملیات SMAT باعث کاهش اندازهٔ بلورک‌ها شده و از طرفی حضور ژلاتین سبب ایجاد جهت‌گیری ترجیحی در رسوب Zn شده است، به‌طوری‌که اندازهٔ دانه برای نمونهٔ ساده نسبت به نمونهٔ در حضور ژلاتین و عملیات SMAT از ۵۵ به ۲۹نانومتر و جریان خوردگی آن به‌ترتیب از ۸۰/۸ به ۲۰/۱میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع رسیده است.

واژه‌های کلیدی: آبکاری الکتریکی روی، عملیات مکانیکی تدریجی سطحی (SMAT)، مقاومت خوردگی.

Investigation of the Effect of Chemical and Mechanical Parameters on the Electroplated Zinc Coating on Steel Substrate of st12

S. Alaei   B. Shayegh Boroujeny   E. Akbari Kharaji

Abstract

This study aimed to investigate the corrosion behavior of zinc nano-crystalline coating on st12 steel substrate by surface mechanical attrition treatment (SMAT) and electroplating process into chloride bath with and without of gelatin. To study the behavior of coatings, they were characterized by using X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, EDS, potentiodynamic polarization and EIS tests in 3.5 wt. % NaCl solution. The results showed that SMAT process reduced the size of the crystallites and the presence of gelatin caused the induced orientation of Zn deposition so that the grain size in the presence of gelatin and SMAT reached from 55 to 29 nm and the rate of its corrosion reached from 80.8 to 20.1 µA.cm^{-2}.

Key Words Zinc electroplating, Surface mechanical attrition treatment (SMAT), Corrosion resistance.

* تاریخ دریافت مقاله۹۹/۲/۲۶ و تاریخ پذیرش آن ۹۹/۶/۲۰ می‌باشد.

(۱) کارشناسی ارشد شناسایی، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد.

(۳) کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شهرکرد.

Email: B.Shayegh@eng.sku.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v32i1.86901

مقدمه

فولادهای پوشش‌داده‌شده با روی (Zn) و آلیاژهای آن، به‌طور وسیعی در صنایع ساختمان، خودروسازی، تأسیسات عمومی و ابزارهای صنعتی استفاده می‌شود. تقریباً نیمی از تولیدات روی در جهان صرف پوشش‌دهی ورق‌های فولادی می‌شود. نرخ خوردگی روی در بیشتر اتمسفرها دست‌کم ۱۰برابر از فولاد کمتر است. پوشش‌های روی باعث بهبود رنگ‌پذیری سطح و افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. بدین‌ترتیب استفاده از این پوشش‌ها برای جلوگیری از خوردگی فولاد از بیشترین کاربرد برخوردار است.

به حفاظت از فولاد با پوشش روی، به‌علت ارزان‌قیمت‌بودن روی و پوشش‌دهی آسان و همچنین بهبود مؤثر حفاظت گالوانیک در برابر خوردگی بسیار توجه می‌شود، به‌طوری‌که عموماً از پوشش روی برای حفاظت مؤثر فولاد در محیط‌های خورنده استفاده می‌شود. پوشش روی علاوه بر نرخ خوردگی کمتر و باتوجه‌به فعال‌تربودن آن نسبت به فولاد، می‌تواند به‌صورت گالوانیکی مانع از خوردگی فولاد شود. خوردگی پوشش‌های روی وابستگی زیادی به بافت و مورفولوژی پوشش دارد، ازاین‌رو می‌توان با تغییر روش پوشش‌دهی و به‌دست‌آوردن بافت و مورفولوژی مناسب، نرخ خوردگی ورق‌های گالوانیزه را کاهش داد [۱].

رسوب الکتروشیمیایی روشی نسبتاً ساده و کم‌هزینه است که به‌طور گسترده‌ای برای اعمال پوشش‌های فلزی استفاده می‌شود. در این روش محدودیتی در شکل هندسی زیرلایه وجود ندارد و جوانه‌زنی رسوب روی نمونه‌ها با سرعت زیادی انجام می‌شود و می‌توان به‌آسانی به فیلم‌هایی با ضخامت چند میکرومتر دست یافت. علاوه بر موارد ذکرشده، در این روش می‌توان به‌آسانی با تغییر در پتانسیل کاری یا دانسیتهٔ جریان اعمالی در حین رشد فیلم، ترکیب آلیاژی دقیقی را متناسب با خواص مکانیکی، مغناطیسی و خوردگی مدنظر ایجاد کرد [2,3].

از آن‌جایی که بهبود ریزساختار و خواص سطحی یک راه مؤثر برای افزایش عمر قطعات در حین سرویس‌دهی است، اصلاح ریزساختار سطح به‌وسیله ایجاد یک لایهٔ سطحی نانوساختار سودمند است [4,5]. برای ایجاد سطوح نانوکریستالی می‌توان از عوامل ریزکننده دانه نیز استفاده کرد. امروزه از روش‌های جدیدی مانند عملیات مکانیکی سطحی تدریجی (SMAT) برای ایجاد یک لایهٔ سطحی نانو کریستالی در سطح مواد فلزی استفاده می‌شود. عملیات مکانیکی سطحی تدریجی یک روش نوین و مؤثر برای به‌وجودآوردن این لایهٔ نانوکریستالی بر روی سطح است [6]. نکتهٔ اصلی در این فرایند، ایجاد یک لایهٔ سطحی نانوکریستالی در سطح ماده از طریق ایجاد تعداد زیادی از عیوب یا فصل مشترک‌هاست که در این صورت ریزساختار به بلورهایی با اندازه نانومتر تبدیل می‌شود.

اکنون در حمام‌های آبکاری روی از افزودنی‌های شیمیایی برای اصلاح ساختار سطح پوشش‌های روی استفاده می‌شود و درنتیجه مطالعات عمدتاً روی بررسی اثر این مواد بر ساختار سطح پوشش متمرکز بوده و تأثیر ساختار سطح زیرلایه بر ساختار و خواص پوشش‌های روی کمتر مطالعه شده است. از آن‌جایی‌که عملیات مکانیکی سطحی تدریجی (SMAT) به‌عنوان روشی نوین و ارزان‌قیمت قادر به اصلاح سطح زیرلایه بوده و درنتیجه ممکن است بر ساختار و ویژگی‌های پوشش آبکاری‌شده روی بسیار مؤثر باشد، در این پژوهش کوشش شده است با استفاده از روش‌های ارزان‌قیمت مانند عملیات مکانیکی سطحی تدریجی و آبکاری الکتریکی، لایهٔ نانوکریستالی سطحی برای بهبود مقاومت به خوردگی بر سطح زیرلایهٔ فولادی ایجاد شود. به این منظور، ابتدا سطح نمونه‌ها تحت عملیات SMAT قرار گرفته است، سپس با استفاده از حمام کلریدی در حضور و عدم حضور ژلاتین یک لایهٔ نانوکریستالی روی (Zn) بر زیرلایهٔ فولادی رسوب داده شد. سپس رفتار خوردگی نمونه‌های عملیات سطحی‌شده پوشش‌دار و بدون پوشش و همچنین رفتار نمونه‌های عملیات سطحی‌شده و پوشش‌داده‌شده در حضور و عدم حضور ژلاتین در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید (NaCl) با یکدیگر مقایسه شد. برای مشخصه‌یابی پوشش‌های نانوکریستالی Zn ایجادشده از

آزمون‌های تفرق اشعهٔ ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی اشعهٔ ایکس (EDS) استفاده شد. همچنین مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکریستال Zn با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید بررسی شد.

مواد و روش تحقیق

برای آماده سازی نمونه‌ها، از ورق فولادی st12 با ضخامت ۲میلی‌متر به ابعاد ۱۰×۱۰میلی‌متر به‌عنوان زیرلا یه برای رسوب پوشش روی استفاده شد.

با هدف دستیابی به یک ساختار درشت و همگن، زیرلایه‌ها در دمای $600\ ^{o}C$ به‌مدت ۲ساعت تحت عملیات حرارتی آنیل قرار گرفتند و پس از سردشدن به‌مدت ۳۰دقیقه تحت عملیات SMAT قرار گرفتند. فرکانس لرزش دستگاه ۵۰هرتز، فاصله نمونه‌ها از کف محفظه ۱سانتی‌متر بود و از گلوله‌های فولادی با قطر ۳میلی‌متر استفاده شد. برای انجام فرایند آبکاری، نمونه‌ها مانت شد تا لبه‌های تیز و سطح پشت نمونه پوشیده شود و توزیع جریان الکتریکی در همهٔ قسمت‌ها یکسان باشد. سطح الکترود کار (زیرلایه) برای افزایش بازدهی پوشش‌دهی، افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه و بهبود خواص نهایی پوشش، با سمباده از شماره مش‌های ۲۰۰ تا ۸۰۰ آماده‌سازی شد. ۲حمام استفاده‌شده از نوع کلریدی بوده که ترکیب شیمیایی هرکدام در جدول ۱ آمده است. در حمام‌های یادشده، ژلاتین به‌عنوان افزودنی مؤثر در کاهش اندازهٔ دانه‌های پوشش استفاده شد. زمان پوشش‌دهی ۵دقیقه در نظر گرفته شد و اسیدیتهٔ محلول به‌کمک pH متر دیجیتالی، مقدار ۵ تعیین شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی الکترولیت آبکاری (گرم بر لیتر)

محلول	$ZnCl_2$	NH_4Cl	H_3BO_3	Gelatin
۱	۶۰	۱۷۰	۲۰	–
۲	۶۰	۱۷۰	۲۰	۰/۵

برای نام‌گذاری بهتر نمونه‌ها، هرکدام به‌صورت اختصاری نام‌گذاری شده است، به‌طوری‌که به‌ترتیب پوشش‌های بدون ژلاتین بر زیرلایهٔ ساده، حاوی ژلاتین-زیرلایهٔ ساده، بدون ژلاتین-زیرلایهٔ SMATشده و نمونهٔ حاوی ژلاتین-زیرلایهٔ SMAT شده به‌صورت نمونه‌های S، GS، S-SMAT و G-SMAT نام‌گذاری شدند.

در همهٔ اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، از یک سل سه‌الکترودی استفاده شد، به‌طوری‌که از نمونه‌های فولادی به‌عنوان الکترود کار با ابعاد سطح ۱۰×۱۰میلی‌متر، از الکترود Ag/AgCl به‌عنوان الکترود مرجع و از پلاتین با ابعاد ۲۰×۲۰میلی‌متر به‌عنوان الکترود کمکی استفاده شد. فاصله بین الکترودها در تمام آزمون‌ها ثابت و برابر ۱سانتی‌متر بود. برای بررسی پتانسیل نشست از آزمون ولتامتری با سرعت اسکن ۱۰میلی‌ولت بر ثانیه در محدوده ۱/۵- تا ۰/۵ولت استفاده شد.

برای بررسی مورفولوژی سطح و مقطع پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM, MIRA3 TESCAN - XMU) استفاده شد. ترکیب شیمیایی پوشش‌ها، از طریق آزمون طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) تعیین شد. ارزیابی سختی پوشش‌ها با آزمون میکروسختی با دستگاه Microhardness-tester HVS-1000 انجام شد، به‌طوری‌که از هر نمونه ۳ آزمون گرفته شد و در هر مرحله از نیروی ۵۰گرمی و مدت ۱۰ثانیه استفاده شد. ساختار کریستالی و اندازهٔ بلورک نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش‌سنج اشعهٔ ایکس X’pert Pro MPD شرکت Panalytical با هدف مسی ($Cuk_a = 0.154$ nm) در محدوده (2θ) ۵ تا ۸۰درجه با اندازهٔ گام (step size) ۰/۰۲۶درجه بررسی شد. برای تحلیل اطلاعات آزمون اشعهٔ ایکس از نرم‌افزار Xpert Highscore استفاده شد. محاسبه اندازهٔ بلورک‌ها با استفاده از روش ویلیامسون-هال انجام شد.

رفتار خوردگی نمونه‌ها با آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی(EIS) در محلول۳/۵درصد سدیم‌کلرید و به‌وسیلهٔ دستگاه پتانسیواستات Parstat مدل ۲۲۷۳ بررسی شد. نرخ روبش ۱ mV/sو دمای آزمایش،

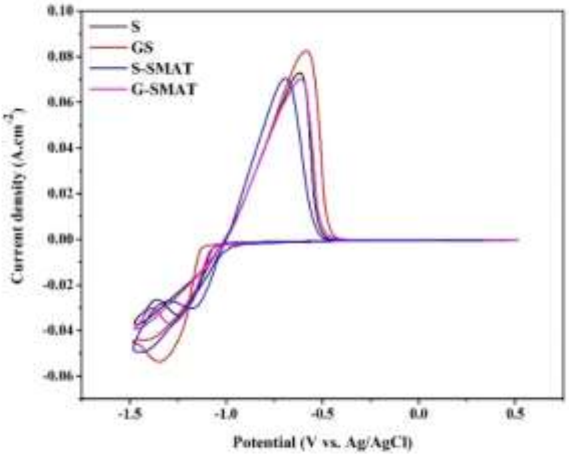
دمای اتاق در نظر گرفته شد. زمان غوطه‌وری هر نمونه در پتانسیل مدار باز برای رسیدن به حالت تعادل، ۳۰دقیقه انتخاب شد. برای تحلیل نمودار ها و برون یابی تافلی منحنی‌های پلاریزاسیون از نرم‌افزار CorrView استفاده شد. برای بررسی‌های دقیق‌تر رفتار پوشش‌ها، روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به کار گرفته شد. آزمون EIS در مقدار پتانسیل مدار باز (OCP) و با به‌کارگیری دامنهٔ mV ۱۰ نسبت به OCP در محدودهٔ فرکانسی ۱۰۰میلی تا ۱۰۰کیلو هرتز انجام شد. برای انجام این آزمون ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت ۳۰دقیقه در محلول نگهداری شد. انتخاب مدل تئوری مناسب برای تحلیل منحنی‌های آزمون EIS با نرم‌افزار Zview انجام شد. راندمان حفاظت نمونه های پوشش‌داده‌شده به‌کمک رابطهٔ (۱) محاسبه شده است که در آن R_t و R_{t0} به‌ترتیب مقاومت پلاریزاسیون نمونه در حالت پوشش‌های مختلف و پوشش ساده است.

$$IE=\left(1-\frac{R_t}{R_{t0}}\right)\times 100 \qquad (۱)$$

نتایج و بحث

آزمون ولتامتری سیکلی

شکل ۱ نمودارهای آزمون ولتامتری در محدوده ۱/۵- تا ۰/۵ولت نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl درون محلول‌های آبکاری Zn بر سطح زیرلایهٔ ساده و SMA شده با و بدون ژلاتین را نشان می‌دهد. باتوجه‌به نتایج، هنگام آبکاری نمونهٔ S، جریان کاتدی Zn از پتانسیل تقریبی ۱/۱- ولت شروع شده است. با اضافه‌شدن ژلاتین به محلول (نمونهٔ GS)، پتانسیل احیای Zn به‌سمت مقادیر منفی‌تر (۱/۱۷-) انتقال پیدا کرد. براساس مطالعات انجام‌شده [۸] زمانی که افزودنی به محلول اضافه می‌شود، قبل از این‌که پتانسیل به پتانسیل احیای فلز Zn بر سطح نزدیک شود، سطح الکترود از افزودنی پوشیده می‌شود و سطح مکان‌های فعال برای جوانه‌زنی را اشغال می‌کند. در این شرایط، انتقال بار بین یون‌های Zn درون الکترولیت و سطح الکترود باید از بین لایهٔ افزودنی که این مکان‌ها را پوشانیده است، انجام شود. به همین دلیل در حضور افزودنی به پتانسیل‌های بیشتری برای احیای فلز Zn بر روی سطح نیاز است.



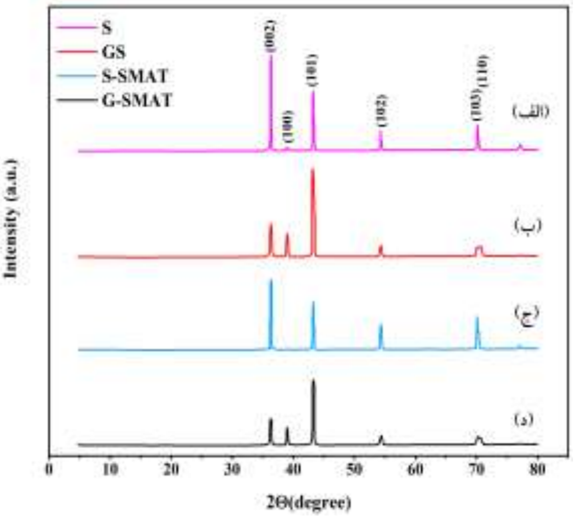
شکل ۱ ولتاگرام سیکلی از محلول آبکاری بر زیرلایهٔ فولادی در حالت‌های مختلف در محدودهٔ پتانسیل ۰/۵ تا ۱/۵-ولت نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl

برای نمونهٔ S-SMAT، پتانسیل احیای Zn به مقادیر مثبت‌تر (۱/۰۸-) انتقال پیدا کرد. این بدان معنی است که به پتانسیل کمتری برای احیای فلز Zn بر روی سطح الکترود نیاز است. مطابق تحقیقات، با انجام فرایند SMAT زبری سطح افزایش می‌یابد و ناهمواری ایجاد می‌شود. به‌عبارتی دانسیتهٔ مناطق مستعد برای احیا از جمله عیوب یا لبه‌ها زیاد می‌شوند و به‌این‌ترتیب احیای فلز Zn راحت‌تر صورت می‌پذیرد. از طرفی باتوجه‌به شکل ۱، دانسیتهٔ جریان کاتدی فلز Zn کاهش می‌یابد که علت این امر می‌تواند تغییر سطح باشد. با وجود یکسان‌بودن سطح ظاهری، سطح اصلی با وجود پستی‌وبلندی‌های زیاد می‌تواند بیشتر از سطح ظاهری باشد. باتوجه‌به افزایش سطح، دانسیتهٔ جریان کاهش یافته است، اما کاهش دانسیتهٔ جریان را نمی‌توان دلیلی بر تمایل کمتر برای احیای یون Zn بر سطح الکترود دانست. برای نمونهٔ G-SMAT پتانسیل احیای Zn نزدیک به پتانسیل احیای حالت اول (نمونهٔ S) بوده است. ازاین‌رو، می‌توان گفت که

به‌دلیل تأثیر عملکرد هم‌زمان و معکوس ژلاتین و عملیات SMAT، مقدار پتانسیل تغییر چندانی نداشته است.

بررسی ساختار فازی

شکل ۲ الگوی XRD پوشش‌های Zn در حضور و عدم حضور ژلاتین بر روی زیرلایهٔ ساده و SMATشده را نشان می‌دهد. پیک‌های تفرق در زوایای پراکندگی (2θ) (۳٦/۲۹، ۳۸/۹۹، ٤۳/۲۳، ٥٤/۳۳، ۷۰/۰٥، ۷۰/٦٦۳، ۷۷/۰۳۰) به‌ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۰۳)، (۱۱۰) و (۰۰٤) هستند. جدول ۲ مقادیر محاسبه‌شده اندازهٔ بلورک پوشش‌ها را با استفاده از روش ویلیامسون–هال نشان می‌دهد.



شکل ۲ الگوهای پراش اشعهٔ ایکس پوشش Zn آبکاری‌شده از محلول: (الف) S، (ب) GS، (ج) S-SMAT و (د) G-SMAT

جدول ۲ اندازه کریستالیت و میزان میکروکرنش برای پوشش‌های Zn آبکاری‌شده

نمونه	اندازهٔ کریستالیت (nm)	میکروکرنش
S	٥٥	۱×۱۰^{٤}
GS	٤۳	۳×۱۰^{٥}
S-SMAT	٤۰	$۱/٥\times۱۰^{٤}$
G-SMAT	۲۹	٥×۱۰^{٥}

باتوجه‌به نتایج، پوشش آبکاری‌شده S دارای بزرگ‌ترین اندازهٔ کریستالیت (٥٥نانومتر) و پوشش آبکاری‌شده G-SMAT، دارای کمترین اندازهٔ کریستالیت (۲۹نانومتر) بوده است.

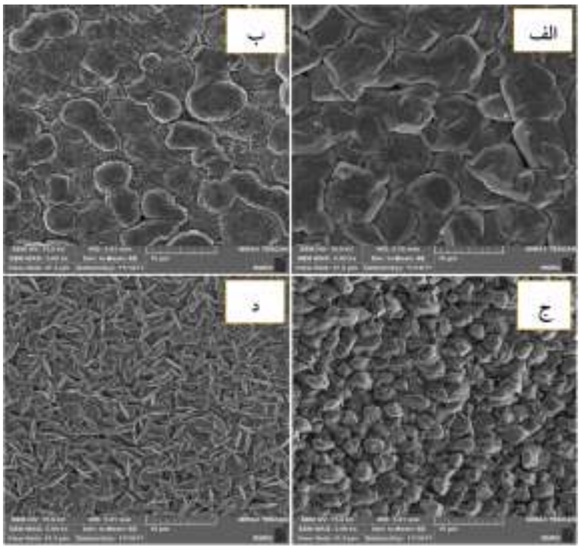
باتوجه‌به طیف ۲–ب بر اثر اضافه‌شدن ژلاتین به محلول، رشد ترجیحی ایجاد می‌شود و می‌توان گفت ژلاتین نقش ریزدانه‌کننده را دارد. به‌صورتی که در حضور ژلاتین، رشد در صفحه‌های (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲) (۱۰۳) کاهش یافته، درحالی‌که رشد در صفحه‌های (۱۰۰) و (۱۰۱) به‌طرز چشمگیری افزایش یافته است. همچنین می‌توان مشاهده کرد که پهنای پیک‌ها نسبت به طیف ۲–الف افزایش یافته که نشان‌دهنده کاهش اندازهٔ بلورک‌هاست. در طیف ۲–ج مشاهده می‌شود که بر اثر انجام عملیات SMAT، شدت پیک‌ها کاهش یافته است و پیک‌ها پهن‌تر شده‌اند که این موضوع به‌دلیل کاهش اندازهٔ بلورک در اثر انجام عملیات SMAT است. مقایسهٔ طیف‌های ۲–الف و ۲–ج نشان می‌دهد عملیات SMAT بر سطح زیرلایه تأثیر زیادی بر جهت رشد نداشته و فقط باعث کاهش اندازهٔ کریستالیت‌ها شده است. در طیف ۲–د مشاهده می‌شود که شدت همهٔ پیک‌ها کاهش یافته و پیک‌ها پهن‌تر شده است که نشان‌دهنده کاهش اندازهٔ کریستالیت‌هاست. همچنین هم‌زمان با کاهش رشد در صفحات کریستالی (۰۰۲)، (۱۰۲) (۱۰۳) رشد در صفحه (۱۰۰) افزایش یافته است.

بررسی مورفولوژی سطح

شکل ۳ تصاویر FESEM مورفولوژی پوشش‌های روی در حضور و عدم حضور ژلاتین روی زیرلایهٔ ساده و SMATشده را نشان می‌دهد. باتوجه‌به شکل ۳، لایه‌های متراکمی از Zn در همهٔ نمونه‌ها ایجاد شده است. تصویر ۳–الف مورفولوژی پوشش نمونهٔ S را نشان می‌دهد. این ساختار متشکل از بلورهای هگزاگونال است که در راستای محور C بر روی یکدیگر چیده شده‌اند و یک دانه را ایجاد می‌کنند.

در تصویر ۳–ب، یعنی برای نمونهٔ GS، اندازهٔ دانه‌ها کاهش یافته است. علت این امر این است که در هنگام اعمال

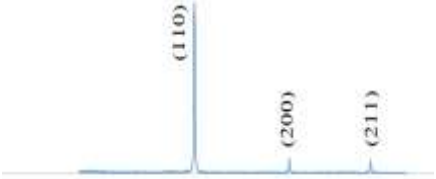
پوشش، ژلاتین خود را به سطح کاتد می‌رساند و مکان‌های فعال روی سطح را می‌پوشاند و رشد را در یک جهت متوقف می‌کند. از طرفی به‌دلیل حضور ژلاتین روی سطح کاتد، نفوذ کاتیون‌های Zn نیز دشوارتر می‌شود و درنتیجه کاتیون‌های فلزی کمتری توانایی رسیدن به مکان‌های رشد را دارند و دراین‌صورت تشکیل جوانه‌های جدید به‌جای رشد جوانه‌های قبلی ترجیح داده می‌شود. از طرفی اندازهٔ صفحات بلوری کاهش یافته و بر تعدادشان اضافه شده است و در هر دانه، جهات مختلفی از چیده‌شدن بلورک‌ها را می‌توان مشاهده کرد. علت به‌هم‌ریختگی و رشد تصادفی را نیز می‌توان به مکانیزم اثر ژلاتین در آبکاری، یعنی جذب بر سطوح پرانرژی و رسوب روی مکان‌های رشد و به‌موجب آن اثر منفی یا بازدارنده بر مکان‌های فعال رشد دانست [10]. طبق نتایج آزمون XRD در این پوشش، رشد در صفحات (۱۰۰) و (۱۰۱) ارجحیت داشته است که می‌توان گفت باتوجه‌به افزایش پلاریزاسیون کاتدی در حضور ژلاتین، رشد به بیرون صورت گرفته و رشد در صفحات زاویه‌دار و منشوری افزایش یافته است [11,12].



شکل ۳ تصاویر FESEM از مورفولوژی پوشش Zn آبکاری‌شده از محلول:(الف) S، (ب) GS، (ج) S-SMAT و (د) G-SMAT

در تصـــویر ۳-ج برای نمونهٔ S-SMAT، اندازهٔ دانه‌ها کوچک‌تر شـــده اســـت. درواقع از آن‌جایی که در عملیات SMAT اندازهٔ دانه های زیرلایه کاهش و ناهمواری های سـطح افزایش یافته‌اند، دانسـیتهٔ مناطق مسـتعد برای احیا افزایش می‌یابد و باعث تشـکیل جوانه‌های Zn بیشـتری نسـبت به حالتی که زیرلایه سـاده اسـت، می‌شـود. این مورفولوژی نیز شـبیه مورفولوژی پوشـش در حالت الف بوده، با این تفاوت که اندازهٔ دانه ها به‌طرز چشـمگیری کاهش یافته اسـت. همچنین اندازهٔ لایه‌ها بسـیار کمتر شـده اسـت، اما حالت منظم و یکنواخت خود را در جهت موازی یکدیگر حفظ کردند. طبق نتایج آزمون اشـعهٔ ایکس در این پوشش، رشد در صفحات (۰۰۲) ارجحیت داشته است. مطالعات نشـان داده اسـت که بین جهت‌گیری کریسـتالی بلورهای Zn و زیرلایهٔ فولادی ارتباط وجود دارد. مطالعات پیشین نیز نشان داده است که بسته به نوع صفحه بلوری زیرلایـه، روی نحوهٔ قرارگرفتن بلورهـای هگزاگونـال Zn به‌شدت تأثیرگذار است [13].

بـاتوجـه‌بـه نتـایج الگوی XRD زیرلایـهٔ فولادی نمایش‌داده‌شـده در شـکل ٤، جهت‌گیری غالباً در صـفحهٔ (۱۱۰) بوده است و بر روی صفحات (۱۱۰) زیرلایهٔ فولادی، بلورهایی که صفحات آن‌ها به موازات سطح زیرلایه هستند تشـکیل خواهد شـد. می‌توان گفت باتوجه‌به کاهش پلاریزاسـیون کاتدی در اثر انجام عملیات SMAT روی زیرلایه، رشـد جانبی ترجیح داده می‌شـود که علت آن کوچک‌تربودن انرژی لازم برای رشد در صفحات پردانسیتهٔ (۰۰۲) به موازات سـطح فولاد به‌علت قوی‌تربودن انرژی پیوند بین اتم‌های صـفحات پردانسـیته با زمینهٔ فولاد اسـت [12].



شکل ٤ الگوی XRD زیرلایهٔ فولادی

تصویر ۳-د مورفولوژی پوشش G-SMAT را نشان می‌دهد. این پوشش بیشتر دارای بلورک‌های نازک Zn است که هر دانه دارای جهت‌گیری خاصی است که همچنین می‌تواند متفاوت با دیگر دانه‌ها باشد. باتوجه‌به وجود مناطق مستعد جوانه‌زنی روی زیرلایهٔ SMATشده، تعداد زیادی جوانه تشکیل خواهد شد. در ادامه ژلاتین با جذب بر سطوح پرانرژی و رسوب روی مکان‌های رشد مانع رشد می‌شود و مجدداً جوانه‌های جدید تشکیل می‌شود. به‌این‌ترتیب ساختار کاملاً به‌هم ریخته است و رسوبات ریزدانه شده‌اند.

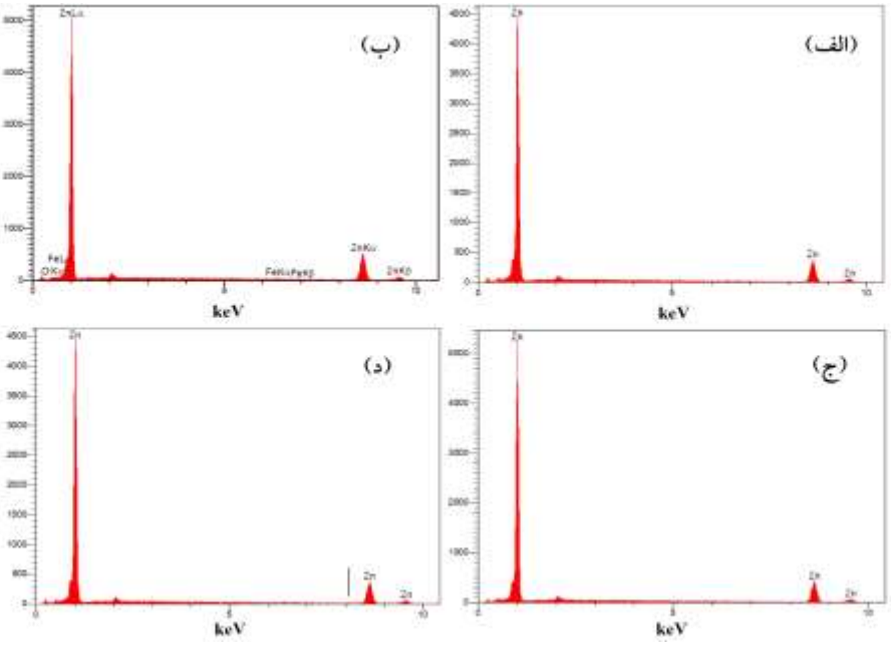
ترکیب شیمیایی پوشش‌ها

ترکیب شیمیایی پوشش‌های آبکاری‌شده از طریق آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی اشعهٔ ایکس (EDS) بررسی شد و نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است.

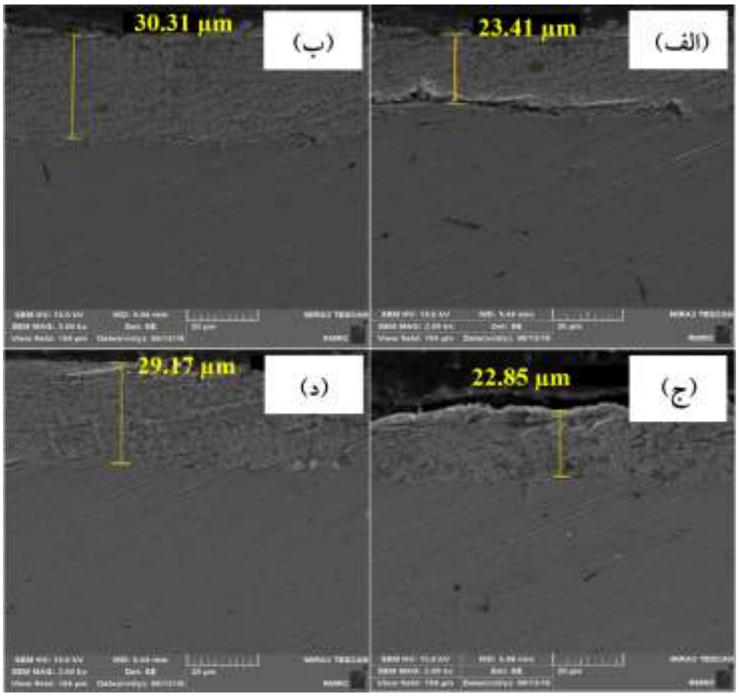
باتوجه‌به شکل، در همهٔ پوشش‌ها به‌جز پوشش نمونهٔ S، فقط عنصر روی شناسایی شده است. در پوشش یادشده، علاوه بر روی، آهن و اکسیژن نیز شناسایی شده‌اند که علت آن را می‌توان بالابودن پتانسیل اضافی هیدروژن به‌عنوان مانعی برای احیای Zn بر سطح کاتد [9] و همچنین ضخامت کمتر پوشش نسبت داد.

شکل ٦ تصاویر FESEM پوشش‌های Zn آبکاری‌شده در حالت‌های مختلف را نشان می‌دهد. باتوجه‌به تصویر ناحیه‌ای از عدم چسبندگی در نمونهٔ الف، مشاهده می شود که همان‌طور که در نتایج مربوط به EDS مشاهده شد، امکان جداشدن این پوشش از روی سطح وجود دارد و بدین‌ترتیب آهن دیده شده در نتایج EDS قابل توجیه است.

همان‌طور که مشخص است، ضخامت پوشش Zn در محلول‌های حاوی ژلاتین افزایش یافته است که علت آن را می‌توان بالابودن پتانسیل اضافی Zn یا به‌عبارتی بالابودن سرعت نشست یون‌ها در محلول حاوی ژلاتین دانست. به‌طوری‌که در شکل نیز مشاهده می‌شود، ضخامت پوشش برای پوشش‌های S، GS، S-SMAT و G-SMAT به‌ترتیب ۲۳٫٤۱، ۳۰٫۳۱، ۲۲٫۸۵ و ۲۹٫۱۷میکرون اندازه‌گیری شدند. باتوجه‌به تصاویر ٦-ج و ٦-د می‌توان مشاهده کرد که فاصلهٔ بین پوشش و زیرلایه کمتر می‌شود، به‌طوری‌که مرزی بین زیرلایه و پوشش مشاهده نمی‌شود. به‌نظر می‌رسد انجام عملیات SMAT بر سطح زیرلایه سبب اتصال بهتر پوشش به زیرلایه شده باشد.



شکل ۵ نتایج آزمون EDS پوشش Zn آبکاری‌شده از محلول: (الف) S، (ب) GS، (ج) S-SMAT و (د) G-SMAT

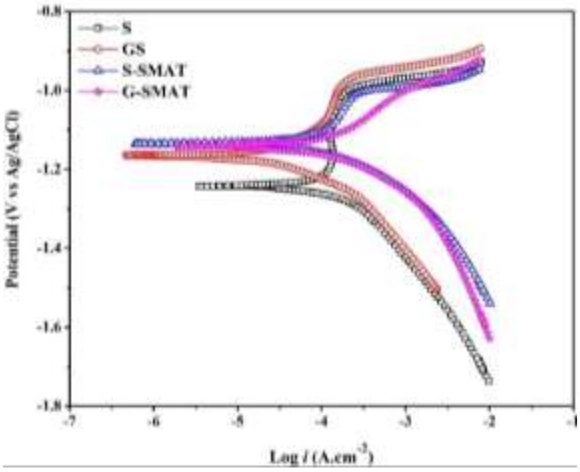


شکل ٦ تصاویر FESEM از ضخامت پوشش Zn آبکاری‌شده از محلول: (الف) S، (ب) GS، (ج) S-SMAT و (د) G-SMAT

ارزیابی رفتار خوردگی

شکل ۷ نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش Zn آبکاری‌شده را نشان می‌دهد. نتایج این آزمون در جدول ۳ آمده است. مقاومت پلاریزاسیون در همهٔ حالت‌ها نسبت به پوشش نمونهٔ S افزایش یافته است. باتوجه‌به نتایج پلاریزاسیون و تصاویر FESEM پوشش‌ها می‌توان مشاهده کرد که با ریزترشدن دانه‌های پوشش، دانسیتهٔ جریان خوردگی کمتر شده است. به‌عبارت دیگر، دانسیتهٔ جریان خوردگی به‌ترتیب از پوشش نمونهٔ S، نمونهٔ GS، نمونهٔ S-SMAT تا پوشش نمونهٔ G-SMAT کاهش یافته است.

مرزدانه‌ها به‌عنوان مکان‌های آندی مرجح شناخته می‌شوند و بنابراین نقش آند، و دانه نقش کاتد را ایفا می‌کند. در این حالت نسبت مساحت آند به کاتد بر میزان شدت خوردگی بسیار مؤثر است. سطح کاتد بزرگ واکنش احیا را تسهیل می‌کند و بنابراین انحلال آندی مطابق اصل خنثایی الکتریکی باید کاهش یابد. به‌عبارت دیگر زمانی که سطح دانه بزرگ‌تر از مرزدانه باشد، سرعت خوردگی در مرزدانه‌ها افزایش خواهد یافت. با ریزشدن دانه‌ها در ابعاد نانو می‌توان این‌گونه تصور کرد که نسبت آند به کاتد به‌نفع مرز دانه‌ها تغییر کرده و از مکان‌های کاتدی به‌شدت کاسته شده است. در این صورت فرایند خوردگی دچار کنترل کاتدی می‌شود، به این معنی که چون مکان‌های انجام واکنش کاتدی کاهش یافته است، به‌دنبال آن از سرعت واکنش‌های آندی نیز کم و درنهایت منجر به کاهش سرعت خوردگی می‌شود [14].



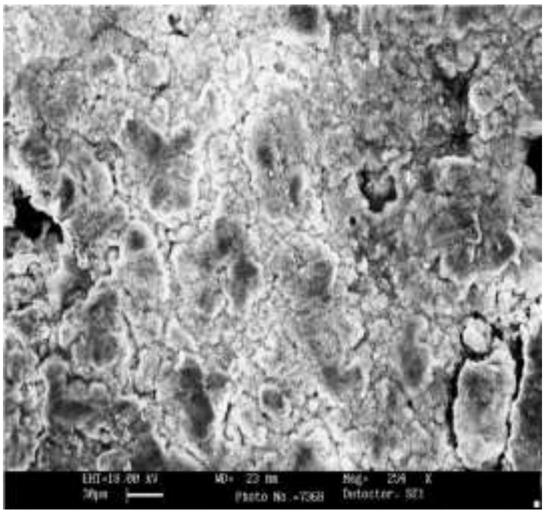
شکل ۷ منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش Zn آبکاری‌شده در حالت‌های مختلف در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl

از طرفی پوشش‌ها پتانسیل پسیو متفاوتی از خود نشان دادند. در پوشش نمونهٔ S، پتانسیل پسیو کمتر از سایر پوشش‌هاست. از آن‌جایی که حلالیت نمک محدود است، تراکم بیش از حد یون‌های فلزی در نزدیکی سطح الکترود باعث خواهد شد نمک روی سطح الکترود رسوب کند و بخش چشمگیری از سطح را بپوشاند، ولی جریان در قسمت‌های پوشیده‌نشده به‌شدت افزایش می‌یابد. به‌محض هیدرولیزشدن سدیم‌کلرید و آب، یون‌هایی که ایجاد می‌شوند توانایی تشکیل فیلم پسیو را بر روی (Zn) دارند و به‌دنبال آن مهاجرت یا نفوذ کاتیون‌ها از شبکه فلز به درون الکترولیت از میان چنین لایهٔ پسیوی مشکل‌تر خواهد بود. همچنین اگرچه واکنش اکسیداسیون الکترود به‌وسیلهٔ یون‌های هیدروکسیل، کلر یا اکسیژن به‌طور هم‌زمان شدت می‌یابد، ضخامت فیلم پسیو افزایش پیدا می‌کند. این موضوع باعث می‌شود حرکت کاتیون‌های فلزی از شبکه به الکترولیت باز هم سخت‌تر شود، پس درنتیجه تغییرات جریان آندی کاهش پیدا می‌کند و با افزایش پتانسیل، جریان ثابت می‌ماند.

جدول ۳ پارامترهای الکتروشیمیایی به‌دست‌آمده از برون‌یابی تافل منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش Zn آبکاری‌شده در حالت‌های مختلف در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید

نمونه	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	E_{corr} (V)	R_p ($ohm.cm^{-2}$)
S	۸۰/۸	−۱/۲	۱۹۷/۸
GS	۷٤/۵	−۱/۱	۲۳۲/۸
S-SMAT	٦۰/٦	−۱/۱	۲۳۳/۲
G-SMAT	۲۰/۱	−۱/۱	۸۲۸/۱

شکل ۸ تصویر SEM سطح پوشش G-SMAT را پس از انجام آزمون پلاریزاسیون تافل نشان می‌دهد. به‌دلیل مشابهت، از آوردن تصاویر سطح پوشش‌های دیگر خودداری شده است. آنالیز EDS سطح نمونهٔ وجود عناصر Zn، O و Cl را تأیید کرد.



شکل ۸ تصویر SEM سطح پوشش G-SMAT پس از انجام آزمون پلاریزاسیون تافل

طبق تحقیقات، محصولات خوردگی Zn در محلول سدیم‌کلرید شامل ZnO، $Zn(OH)_2$، $ZnCl_2$، $Zn_5(OH)_8Cl_2.2H_2O$ و $Zn_5(OH)_6CO_3.H_2O$ است. طبق بررسی‌ها درصد هیدروکسید روی $Zn(OH)_2$ تشکیل‌شده در لایهٔ پسیو کم است و می‌توان گفت هیدروکسید روی در ابتدای تشکیل طبق واکنش‌های (۲) و (۳) زیر به‌سرعت به سایر محصولات تبدیل می‌شود.

$$Zn^{۲+} + ۲OH^- = Zn(OH)_۲ \quad (۲)$$

$$Zn(OH) = ZnO + H_۲O \quad (۳)$$

به‌دلیل حضور یون‌های کلر درون محلول مطابق با واکنش (٤)، هیدروکسید کلرید روی تشکیل خواهد شد.

$$۵Zn(OH)_۲ + ۲Cl^- + H_۲O = Zn_۵(OH)_۸Cl_۲.H_۲O + ۲OH^- \quad (٤)$$

در صورت حضور دی‌اکسیدکربن در اتمسفر و جذب آن بر روی سطح الکترولیت طبق واکنش (۵)، (٦) و (۷) هیدروکسید کربنات روی تشکیل می‌شود:

$$CO_2 + 2OH^- = CO_3^{2-} + H_2O \quad (۵)$$

$$CO_۳^{۲-} + H_۲O = HCO_۳^- + OH^- \quad (٦)$$

$$5Zn(OH)_2 + 2HCO_3^- + 2H^+ = Zn_5(OH)_6CO_3 + 4H_2O$$
(۷)

درنهایت مطالعات نشان داده است که هیدروکسید کربنات روی $Zn_5(OH)_6CO_3$ و هیدروکسید کلرید روی $Zn_5(OH)_8Cl_2.2H_2O$ محصولات اصلی خوردگی Zn، در محلول سدیم‌کلرید هستند [15,16]. بااین‌حال، هیدروکسید کربنات روی، یک لایهٔ متخلخل است و طی پلاریزاسیون آندی رفتار شبه‌پسیو دارد [17].

منحنی نایکوئیست در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید برای پوشش‌های Zn آبکاری‌شده در حالت‌های مختلف در شکل ۹ نشان داده شده است. باتوجه‌به منحنی نایکوئیست برای تفسیر الکتروشیمیایی این سیستم‌ها و محاسبهٔ پارامترهای الکتروشیمیایی R_s، C_{dl} و R_{ct} از مدار معادل شکل ۹–ب استفاده شده است. در این مدار، R_s مقاومت جبران‌نشده محلول بین الکترود مرجع و الکترود کاری (نمونهٔ پوشش‌داده‌شده)، R_{ct} مقاومت پلاریزاسیون در فصل مشترک محلول و الکترود که همان مقاومت انتقال بار است و Q (C_{dl}) ظرفیت فیلم پسیو است. درواقع به‌دلیل آن‌که صفحات لایهٔ دوگانه ایجادشده بین سطح الکترود و الکترولیت دقیقاً موازی باهم نیست و همچنین صفحه الکترود زبر و ناهمگون است، از المان فاز ثابت به‌جای خازن ایدئال استفاده می‌شود [14]. تفاوت این ۲عنصر در فرمول امپدانس خودش را نشان می‌دهد. امپدانس خازن با معادله (۸) برابر است:

$$Z=\frac{1}{j\omega C} \qquad (۸)$$

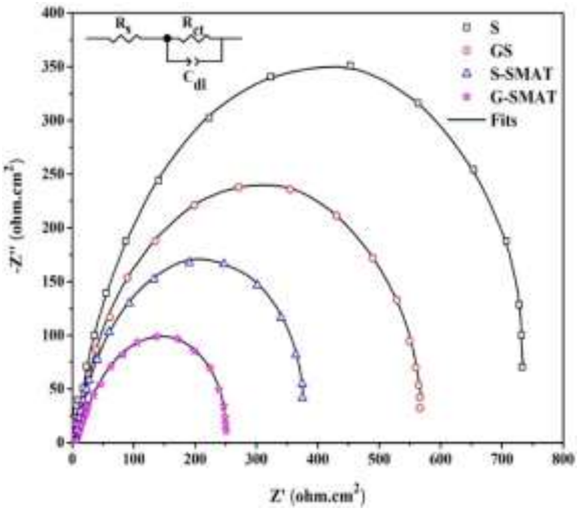
و این مقدار برای CPE با معادله (۹) برابر است:

$$Z=\frac{1}{(Y_0 j\omega)^n} \qquad (۹)$$

جایی که C به‌معنی ظرفیت خازنی، ω فرکانس زاویه‌ای (ω=2πf)، Y_0 ادمیتانس (برعکس امپدانس و معادل پارامتر ظرفیت در خازن ایدئال) و j عبارت موهومی $\sqrt{-1}$ است.

همان‌طور که دیده می‌شود، اختلاف این‌دو فقط در یک توان n است که این مقدار عددی بین صفر و یک است. مقدار صفر آن مقاومت ایدئال و مقدار یک آن خازن ایدئال را تداعی می‌کند، به‌طوری‌که هرچه این مقدار به مقدار ۱ نزدیک‌تر باشد، سطحی یکنواخت‌تر و ایدئال‌تر خواهیم داشت.

مقادیر به‌دست‌آمده از مدار معادل و انطباق آن‌ها با طیف‌های حاصل از آزمون، در جدول ٤ ثبت شد. باتوجه‌به این‌که R_{ct} مقاومت انتقال بار بوده و سرعت واکنش‌های خوردگی را مشخص می‌کند، هرچه این کمیت بزرگ‌تر باشد، مقاومت به خوردگی بیشتر است. همان‌گونه که از جدول ٤ مشخص است، پوشش نمونهٔ G-SMAT بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و بازده حفاظتی را دارد. همچنین طبیعت له‌شده و شبه‌دایره نمودارها با مرکز زیر محور افقی، بیانگر افزایش ناهمواری‌های سطحی و غیریکنواختی الکترود جامد در حین خوردگی و توزیع غیریکنواخت جریان روی سطح است. این مسئله را می‌توان با پارامتر n نیز بیان کرد. با مقایسه مقادیر n ملاحظه می‌شود که این پارامتر به‌ترتیب به ۱ نزدیک می‌شود که بیانگر یکنواختی بالای پوشش نسبت به دیگر پوشش‌هاست.



شکل ۹ منحنی نایکوئیست نمونه‌های پوشش Zn آبکاری‌شده در حالت‌های مختلف در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید

جدول ٤ نتایج آزمون امپدانس نمونه‌های پوشش Zn آبکاری‌شده در حالت‌های مختلف در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید

نوع پوشش	R_s ($ohm.cm^{-2}$)	R_t ($ohm.cm^{-2}$)	C_{dl} (F)$\times 10^{-5}$	n	درصد تخلخل	IE
S	۷	۱/۲۵	۱۲/٤	۰/۸۳	٦۰/۳	۳۹/۸
GS	۹	۳٦۹/۹	۲۰/۰	۰/۹٦	٤۱/۲	۵۸/۹
S-SMAT	٦	۵٦۱/۵	۲۱/۹	۰/۹۸	۲۷/۲	۷۲/۹
G-SMAT	۹	۷۳۲/۵	۲۲/۰	۱	۲۰/۸	۷۹/۱

باتوجه‌به آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در رابطه با تشکیل فیلم پسیو می‌توان مشاهده کرد که برای پوشش حاصل از نمونهٔ S، سریع‌تر فیلم پسیو تشکیل شده است. درحالی‌که در حالت‌های دیگر، فیلم پسیو در پتانسیل‌های بالاتر تشکیل شده است. باتوجه‌به مقدار n می‌توان گفت نمونهٔ یادشده بیشترین زبری سطح را در مقایسه با پوشش‌های دیگر دارد و افزایش زبری سطح سبب می‌شود تابع کار الکترون کاهش پیدا کند و به‌این‌ترتیب واکنش‌های الکتروشیمیایی مربوط به تشکیل لایهٔ پسیو راحت‌تر انجام می‌شود. برای محاسبه درصد تخلخل (درصدF) برای هر نمونه، از رابطه (۱۰) استفاده شد [18].

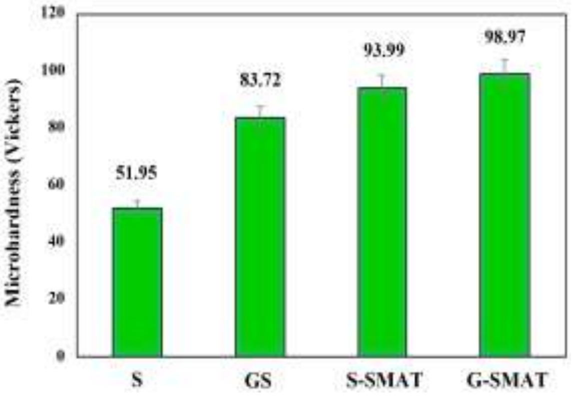
$$\text{درصد}F=\left(\frac{R_p^{\prime}}{R_p}\right)10^{-\left(\frac{\Delta E_{Corr}}{\beta_a}\right)}\times 100 \qquad (۱۰)$$

که در این رابطه $R_p^{\prime}$ و R_p به‌ترتیب مقاومت های پلاریزاسیون زیرلایه و پوشش و ΔE_{Corr} اختلاف پتانسیل خوردگی و β_a شیب ناحیهٔ آندی نمودار پلاریزاسیون هستند.

با مقایسه نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مشاهده شد که میزان تخلخل، به‌ترتیب از پوشش حاصل از نمونهٔ S تا درنهایت پوشش آبکاری حاصل از نمونهٔ G-SMAT روبه‌کاهش بوده که این کاهش تخلخل و متراکم‌شدن پوشش به‌خوبی در تصاویر FESEM نشان داده شده است. کاهش تخلخل پوشش نشان‌دهنده افزایش مقاومت به خوردگی است. درواقع کاهش تخلخل‌های پوشش موجب کاهش نفوذ محلول خورنده، افزایش بازده حفاظت از خوردگی و درنتیجه کاهش خورده‌شدن زیرلایه می‌شود [19]. درنهایت باتوجه‌به داده‌های به‌دست‌آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و همچنین امپدانس الکتروشیمیایی و اطلاعات حاصل، مشاهده شد که نتایج این ۲ آزمون از تطابق خوبی برخوردار است. همچنین باتوجه‌به نتایج آزمون ولتامتری انجام‌شده که در شکل ۱ نشان داده شد، می‌توان مشاهده کرد که در پوشش‌های اعمالی بر زیرلایهٔ SMATشده، جریان آندی کاهش یافته است که نشان‌دهنده افزایش مقاومت به خوردگی است [20]. باتوجه‌به نتایج یادشده تطابق هر ۳ آزمون تأیید می‌شود.

ارزیابی میکروسختی

از آن‌جایی‌که آزمون اندازه‌گیری میکروسختی یکی از آزمون‌های سنجش و مشخصه‌یابی برای پوشش‌هاست، از آن برای بررسی خواص پوشش اعمال‌شده کمک گرفته شد. شکل ۱۰ نتایج آزمون میکروسختی پوشش‌ها را نشان می‌دهد. باتوجه‌به نتایج، پوشش حاصل از نمونهٔ G-SMAT بیشترین میکروسختی (۹۸/۹ ویکرز) را داراست. می‌توان گفت از آن‌جایی‌که Zn ساختار هگزاگونال بوده، دارای خواص مکانیکی ناهمسان است و جهت‌گیری کریستالوگرافی به میزان چشمگیری روی خواص مکانیکی تأثیر می‌گذارد و با تغییر در جهت‌گیری و محدودشدن صفحات لغزشی پوشش، میکروسختی نیز تغییر می‌یابد [21].



شکل ۱۰ نتایج آزمون میکروسختی پوشش Zn آبکاری‌شده از محلول: (الف) S، (ب) GS، (ج) S-SMAT و (د) G-SMAT

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر عوامل شیمیایی و مکانیکی بر پوشش‌های Zn آبکاری‌شده همراه با عملیات مکانیکی سطحی تدریجی روی نمونه‌های فولادی بررسی شد. نمونه‌های نهایی از نظر مورفولوژی و خواص خوردگی ارزیابی شدند که برمبنای بررسی‌ها، نتایج زیر به‌دست می‌آید:

۱. در محلول حاوی ژلاتین روی زیرلایهٔ ساده (S)، پتانسیل نشست Zn افزایش یافته، در صورتی‌که در محلول بدون ژلاتین و زیرلایهٔ SMATشده (S-SMAT)، پتانسیل نشست کاهش یافته است؛

۲. الگوی XRD پوشش‌ها نشان داد که در حضور ژلاتین رشد ترجیحی ایجاد می‌شود و همچنین اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. درحالی‌که برای زیرلایهٔ SMATشده تغییری در جهت رشد ایجاد نشده و فقط اندازه بلورک کاهش یافته است. در صورت حضور ژلاتین و انجام عملیاتSMAT (نمونهٔ G-SMAT) رشد ترجیحی ایجاد می‌شود و اندازهٔ بلورک به‌طرز چشمگیری کاهش می‌یابد؛

۳. طبق تصاویر FESEM، اندازهٔ دانه برای پوشش حاصل از محلول حاوی ژلاتین بر روی زیرلایهٔ SMATشده (G-SMAT) دارای کمترین اندازهٔ دانه است. لازم به ذکر است در همهٔ حالت‌ها اندازه دانه نسبت به اندازهٔ دانهٔ نمونهٔ حاصل از محلول بدون ژلاتین روی زیرلایهٔ ساده (نمونهٔ S)، کمتر است؛

٤. طبق تصاویر FESEM در حضور ژلاتین، ضخامت پوشش افزایش یافته است و در نمونه‌هایی که زیرلایهٔ SMAT شده باشد، ناحیه اتصال پوشش با زیرلایه بهبود یافته است؛

۵. باتوجه‌به آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکترو شیمیایی، مقاومت به خوردگی پوشش حاصل از محلول حاوی ژلاتین بر روی زیرلایهٔ SMATشده (نمونهٔ G-SMAT) نسبت به پوشش‌های دیگر بهتر است؛

٦. نتایج آزمون میکروسختی نشان داد که پوشش حاصل از محلول حاوی ژلاتین روی زیرلایهٔ SMATشده (نمونهٔ G-SMAT) دارای سختی بالاتری نسبت به نمونه‌های دیگر است.

مراجع

۱. ایمان بقال‌زاده، "آبکاری روی و آلیاژهای آن"، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۹٤).

2. Varea, A., Pellicer, E., Pané, S., Nelson, B.J., Suriñach, S., Dolors Baró, M., and Sort, J., "Mechanical properties and corrosion behavior of nanostructured Cu-rich CuNi electrodeposited films," *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, pp. 1288-1302, (2012).

3. Orinakova, R. R., Turoňová, A., Kladekova, D., Galova, M., and Smith, R. M., "Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys," *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 36, No. 9, pp. 957-972, (2006).

4. Tao, N., Wu, X., Sui, M., Lu, J., and Lu, K., "Grain refinement at the nanoscale via mechanical twinning and

dislocation interaction in a nickel-based alloy", *Journal of materials research*, Vol. 19, No. 6, pp. 1623-1629, (2004).

5. Tao, N., Zhang, H., Lu, J., and Lu, K., "Development of nanostructures in metallic materials with low stacking fault energies during surface mechanical attrition treatment (SMAT)", *Materials Transactions*, Vol. 44, No. 10, pp. 1919-1925, (2003).
6. Tao, N., Lu, J., and Lu, K., "Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment", *in Materials science forum*, Vol. 579, pp. 91-108, (2008).
7. شایق بروجنی، ب.، اکبری خراجی، ا.، "اثر زمان عملیات مکانیکی سطحی تدریجی (SMAT) بر رفتار خوردگی مس خالص"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر مجلسی، سال نهم، شماره٤، ص‌ص ۷۳-٦۳ ، (۱۳۹٤).
8. Zhou, W., Inoue, S., Iwahashi, T., Kanai, K., Seki, K., Meyamae, T., Kim, D., Katayama, Y.,"Double layer structure and adsorption/ adsorption hysteresis of neat ionic liquid on Pt electron surface – an in-situ IR-visible sum-frequency generation spectroscopic", *Electrochemistry Communications*, Vol. 12, pp.672-675, (2010).
9. Baik, D.S., Fray, D.J.,"Electrodeposition of zinc from high acid chloride solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 31, pp. 1141-1147, (2001).
10. Nakano, H., Ura, T., Ouei, S., Kobayashi, S., "Effect of Preadsorption of Organic Additives on the Appearance and Morphology of Electrogalvanized Steel Sheets", *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, Vol. 99, No. 12, pp. 700–708, (2013).
11. Sorour, N., Zhang, W., Ghali, E., Houlachiorganic, G.,"additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation)", Hydrometallurgy, Vol. 171, No. 9, pp. 320-332, (2017).
12. Youssef, Kh.M.S., Koch, C.C., Fedkiw, P.S., "Influence of additives and plus electrodeposition parameters on production of nanocrystalline zinc from zinc chloride electrolytes", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 151, No. 2, pp. 103–111, (2004).
13. ساعت‌چی،ا.، یان،ه.، هاریس،س.، "تأثیر دانسیتهٔ جریان بر مورفولوژی و بافت پو شش‌های گالوانیزهٔ سرد بر روی سطح فولاد"، استقلال، سال بیستم، شماره ۱، (۱۳۸۰).
14. A. Nikfahm, I. Danaee, A. Ashrafi, M. Toroghinejad,"Effect of grain size changes on corrosion", *Materials Research*, Vol. 16, pp. 1379-1386, (2013).
15. Mouanga, M., Bercot, P., Raush, J.Y., "Comparison of corrosion behavior of zinc in NaOH and in NaCl solutions; Part 1: Corrosion layer characterization", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 3984–3992, (2010).
16. Mouanga, M., P. Bercot, P., "Comparison of corrosion behavior of zinc in NaOH and in NaCl solutions; Part 2: Electrochemical analyses", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 3993–4000, (2010).
17. Abd el-lateef, H.M., El-Sayed, A.R., Mohran H.S.,"Role of nickel alloying on anodic dissolution behavior of zinc in 3.5 % NaCl solution. Part II: Potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic studies", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 25, pp. 3152–3164, (2015).
18. Eidivandi S., Shayegh Boroujeny B., Dustmohammadi A., Akbari E., "The effect of surface mechanical

attrition treatment (SMAT) time on the crystal structure and electrochemical behavior of phosphate coatings", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 821, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153252, (2020) .

19. Taheri R., Oguocha I.N.A. and Yannacopoulos S., "The tribological characteristics of electroless NiP coatings", *Journal of Wear*, Vol. 249, pp. 389-396, (2001).
20. Erten, U., Unal, H.I., Zor, S., Atapek, S.H.,"Structure and electrochemical characterization of Zn-TiO_2 and Zn-WO_3 nanocomposite coating electrodeposited on St37", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 45, pp. 991-1003, (2001).
21. McDermid, J.R., Xia, X., Zhitomisky, I., "Electrodeposition zinc and composite zinc-yttria stabilized zirconia coating", *materials processing technology*, Vol.209, pp.2632–2640, (2009).

تأثیر مقادیر متفاوت ZnO بر تغییرات ریزساختاری در شیشه‌های آلومینوسیلیکاتی★

زهرا کهربایی(۱) سجاد ازغندی‌راد(۲) جواد نعیم‌آبادی(۳) مسعود توکلیان اکبری(٤) سحر ملازاده بیدختی(٥) محمد مزینانی(٦)

چکیده

در تحقیق حاضر تأثیر مقادیر متفاوت ZnO بر خواص فیزیکی و رفتار تبلور شیشه‌های سیستم SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5-CaF_2-CaO-K_2O-Na_2O-xZnO بررسی شده است و تأثیر اکسید روی بر دماهای شیشه‌ای‌شدن و تبلور با استفاده از DTA مطالعه شد. نوع و شدت پیوندها با استفاده از FTIR و RAMAN، نوع فازهای متبلورشده به‌کمک XRD و درنهایت ریزسختی شیشه‌ها با آزمون ویکرز مطالعه شد. برای مطالعهٔ تأثیر عملیات حرارتی بر دما و نوع فازهای متبلورشده، نمونه‌های تهیه‌شده به‌صورت جداگانه در ۲دمای ۷۵۰ °C و ۱۱۰۰ °C به‌مدت ۳ساعت عملیات حرارتی شدند. نتایج DTA نشان داد افزایش مقدار اکسید روی تا ۳درصد وزنی، منجر به افزایش نسبی دمای تبلور می‌شود. نتایج FTIR حاکی از آن بود که اکسید روی تأثیر چشمگیری بر نوع پیوندها در نمونه‌های شیشه‌ایی نداشته است. پس از نرماله‌کردن نتایج میکروسختی ویکرز و ارزیابی این نتایج به‌کمک ANOVA، مشخص شد در مقایسه با نمونهٔ بدون افزودنی، نمونه‌های حاوی ۱ و ۲گرم اکسید روی از سختی بالاتری برخوردارند.

واژه‌های کلیدی: شیشه – سرامیک، اکسید روی، عملیات حرارتی، میکروسختی.

The Effect of Different Amounts of ZnO on Structural Properties of Aluminosilicate Glasses

Z. Kahrobaie S. Azghandi rad J. Naiem abadi M. tavakolian abkari
S. Mollazadeh Beidokhti M. Mazinani

Abstarct

The effect of different amounts of ZnO on structural properties of SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5-CaF_2-CaO-K_2O-Na_2O-xZnO glasses was studied. The effect of ZnO addition on glass transition and crystallization temperatures were studied by DTA. FTIR and RAMAN were used to study the characteristic bands of prepared glasses. All samples were heat treated at two different temperatures of 750 and 1100°C. XRD analysis showed that anorthite and calciumphosphate were the main crystalline phases. Based on DTA and XRD results, samples with higher amounts of ZnO were crystallized at higher temperatures. No significant band changes were detected as a result of ZnO addition as spectroscopic results showed. Vickers microhardness numbers showed that ZnO addition up to 2gr lead to a significant ($p<0.05$) improvement in microhardness values.

Key Words: Glass-ceramic; Zinc Oxid; Heat-treatment; Micro-hardness.

★ تاریخ دریافت مقاله ۹٦/۷/۱۰ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/٤/٦ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی‌ارشد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(۲) دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(۳) دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(٤) دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(٥) نویسندهٔ مسئول، استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(٦) دانشیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

Email: Mollazadeh.b@um.ac.ir

DOI: 10.22067/jmme.2020.39262

مقدمه

شیشه‌های آلومینوسیلیکاتی به‌علت ماندگاری مقبول در محیط‌های شیمیایی، قابلیت شکل‌پذیری بالا و ضریب انبساط حرارتی کم، به یکی از پرکاربردترین مواد در حوزهٔ صنعت و فناوری تبدیل شده‌اند [1,2]. باتوجه‌به ویژگی‌های یادشده، این شیشه‌ها پتانسیل درخور توجهی برای استفاده در ترمیم دندان و بافت آسیب‌دیدهٔ استخوان نیز دارند [3-5]. با گسترش نگرانی‌های جدید در حوزهٔ استفاده از آمالگام به‌دلیل آزادشدن بخارات جیوه و همچنین افزایش تقاضا برای ترمیم‌های هم‌رنگ دندان، استفاده از سیمان‌های گلاس یونومر، توجه زیادی را به خود معطوف ساخته است [6,7]. گلاس یونومرها متشکل از ۲بخش پودر و مایع هستند: بخش مایع سیمان، محلولی شامل پلی‌آکریلیک اسید Polyacrylic acid و آب است، پودر نیز عموماً یک شیشهٔ سیلیکاتی یا آلومینوسیلیکاتی است که با بخش مایع سیمان وارد واکنش می‌شود [8]. تاکنون مطالعات بسیار وسیعی درباره خواص و ویژگی‌های شیشه‌هایی که در ساخت گلاس یونومرها به کار می‌روند، انجام شده است. در بیشتر این مطالعات، نقش تغییر و بهینه‌سازی ترکیب شیمیایی شیشهٔ پایه بر خواص فیزیکی، مکانیکی و پایداری شیمیایی شیشه‌ها مطالعه شده است [8,9]. نتایج این تحقیقات نشان می‌دهد که افزودن اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی به ترکیب شیشه، خواص مکانیکی ترکیب سیمانی نهایی را بهبود می‌بخشد [8,9] . علاوه‌براین، محققان دریافتند که افزودن شیشه‌های زیست‌فعال (شیشه‌هایی با ترکیب پایهٔ $CaO\text{-}SiO_2\text{-}P_2O_5$) به سیمان‌های دندانی، منجر به بازسازی عاج دندان می‌شود [10]. نتایج تحقیقات محققان نشان داده است که حضور CaF_2 (فلورین) در ترکیب شیشه نیز تأثیر مثبتی در تعدیل خواص آن داشته و منجر به کاهش دمای ذوب و گرانروی می‌شود. فلورین ساختار شیشه را برهم می‌زند و منجر به تشکیل یون‌های فلوئور و اکسیژن غیرپل‌زن می‌شود. یون‌های فلوئور خاصیت ضدباکتریال دارند و می‌توانند جلو تشکیل حفرات ثانویه در دندان‌ها را از طریق تعویض با یون‌های هیدروکسیل موجود در هیدروکسی آپاتیت بگیرند [10]. علاوه‌براین، مطالعات محققان نشان داد اضافه‌شدن اکسید روی به ساختار شیشه‌های سیلیکاتی و بوروسیلیکاتی منجر به بهبود خواص شیمیایی و مکانیکی این دسته از مواد می‌شود [11,12]. همچنین نقش اکسید روی بر ساختار و خواص شیمیایی شیشه‌های آلومینوسیلیکاتی مانند دانسیته، حجم مولی، شاخص شکست نوری، ضریب انبساط حرارتی مطالعه شده است و اثرات آن با حضور اکسیدهای منیزیم، کلسیم، استرانسیم و باریم مقایسه شده است [11,12] . ترکیب شیمیایی پایهٔ شیشهٔ استفاده‌شده در تحقیق حاضر به‌صورت $SiO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}P_2O_5\text{-}CaO$ انتخاب شد و از مقادیر اندک اکسیدهای قلیایی برای کاهش نقطهٔ ذوب و افزایش سیالیت مذاب استفاده شد. با وجود تحقیقات انجام‌شده برپایهٔ مطالعات نویسندگان مقاله حاضر، تاکنون اثر افزودنی اکسید روی در سیستم‌های آلومینوسیلیکاتی که کاربردهای زیستی دارند، بررسی نشده است. براین‌اساس، هدف تحقیق حاضر مطالعهٔ تأثیر اضافه‌کردن اکسید روی بر برخی خواص ساختاری شیشه‌های آلومینوسیلیکاتی است. بدین منظور درباره ترکیب نهایی $SiO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}P_2O_5\text{-}CaF_2\text{-}CaO\text{-}K_2O\text{-}Na_2O\text{-}xZnO$ تحقیق شد. تأثیر اکسید روی بر خواص و ساختار شیشه با استفاده از آزمون‌هایی همچون آنالیز حرارتی افتراقی (DTA)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)، طیف‌سنجی رامان و سختی‌سنجی میکرو ویکرز بررسی شد.

فعالیت‌های تجربی

برای تولید فریت شیشه، ترکیب پودر که شامل مواد اکسیدی ذکر شده در جدول ۱ است، تهیه و مخلوط شد. برای کدگذاری نمونه‌ها، نمونهٔ با صفر گرم اکسید روی به‌عنوان نمونهٔ شاهد با عنوان 0ZnO در نظر گرفته شد و به‌ترتیب کدهای 1ZnO، 2ZnO و 3ZnO مربوط به نمونه‌های حاوی ۱،۲ و ۳ گرم اکسید روی هستند.

جدول ۱ مقادیر مواد اولیهٔ اکسیدی استفاده‌شده برای تهیهٔ شیشه

نام ترکیب	مقدار(gr)	مقدار (mol)
Al_2O_3	۳۳	۰/۳۲
SiO_2	۲٤	۰/٤۰
CaF_2	۲۱/٦	۰/۲۸
P_2O_5	۱۸/۷	۰/۱۳
CaO	۹/۸	۰/۱۷
ZnO	۰-۱-۲-۳	۰-۰/۰۱۲-۰/۰۲۵-۰/۰٤۰
K_2O	۳	۰/۰۳۲
Na_2O	۱/۹۸	۰/۰۳۲

اکسید آلومینا، سیلیس، کربنات کلسیم، کربنات پتاسیم و اکسید روی با خلوص ۹۹/۹۰ درصد تهیه شده از شرکت لعاب مشهد با اندازه مش ٤۰۰ به‌عنوان مواد اولیهٔ استفاده‌شده است. همهٔ مواد بعد از توزین، با دقت هزارم گرم، مخلوط شدند. برای انجام عملیات ذوب، از بوته‌های ۱۵۰سی‌سی آلومینایی استفاده شد. گرمایش با نرخ ۱۰ °C/min تا دمای C° ۱٤٥۰ انجام شد، سپس نمونه‌ها به‌مدت ۲ساعت در دمای C° ۱٤٥۰ نگهداری شدند. بعد آن مذاب حاصله در حوضچه‌های آب با دمای C° ۲٥ کوئنچ شد و فریت نمونه‌ها تولید شد. برای شناسایی تأثیر مقادیر متفاوت اکسید روی بر ساختار ذرات شیشه، پودرهای تولیدشده در قالب ٤کد، بعد از آسیاب تحت آزمون حرارتی DTA قرار گرفتند. این آزمون با استفاده از دستگاه NETZSCH Geratebau با سرعت ۱۰ °C/min انجام شد. برای مطالعه تأثیر افزودن اکسید روی بر رفتار تبلور نمونه‌های شیشهٔ حاوی این اکسید، همهٔ نمونه‌ها به‌صورت جداگانه در ۲دمای ۷٥۰ °C و ۱۱۰۰ °C عملیات حرارتی شدند. عملیات حرارتی به‌صورت دومرحله‌ایی انجام شد و نمونه‌ها با سرعت 5°/min تا دمای 600°C حرارت داده شدند و پس از ۳ساعت نگهداری در این دما با سرعت 5°/min تا دمای نهایی گرم و ۳ساعت نیز در آن دما نگه داشته شدند. نمونه‌های به‌دست‌آمده با دستگاه پراش پرتو ایکس (PHILIPS PW1730) Tube:Cu LFF (X-ray λ=1.540598 Å) مطالعهٔ فازی شدند. بررسی‌های FTIR با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی (Avatar 370) FT-IR انجام شد. بررسی‌های رامان با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی Almega Thermo Nicolet Dispersive Spectrometer Raman انجام شد. طیف‌سنجی در محدودهٔ ٤۲۰۰-۱۰۰ cm^{-1} بود. لیزر استفاده‌شده تکفام، و با طول موج ٥۳۲ nm است. وضوح خروجی دستگاه ٤ cm^{-1} است. میکروسختی با استفاده از دستگاه میکروسختی ویکرز MITECH HV-1000 Micro Vickers Hardness Tester انجام شد. برای دستیابی به نتایج قابل مقایسه، نمونه‌های شیشه‌ای در قالب ٤گروه دوازده‌تایی آزموده شدند.

آزمون نرمال‌بودن توزیع متغیرها

در ابتدا لازم است داده‌های جمع‌آوری‌شده تحت آزمون مناسب، جهت سنجشِ نرمال‌بودنِ توزیع قرار گیرد. آزمون نرمال‌بودنِ توزیع داده‌ها از شایع‌ترین آزمون‌ها برای تعداد نمونه‌های کم و محدود است که محقق به نرمال‌بودن آن مشکوک است. آزمون‌های معمول تعیین نرمال‌بودن متغیرها شامل آزمون Shapiro-Wilk، Anderson-Darlin، Lilliefors، Jorqur-Bera و Kolmogorov–Smirnov است. آزمون استفاده‌شده در تحقیق حاضر در بیشتر موارد آزمون کولموگروف اسمیرونف (Kolmogorov–Smirnov) است. اساس این روش بر اختلاف بین فراوانی تجمعی نسبی مشاهدات با مقدار مورد انتظار تحت فرض صفر است. در فرض صفر گفته می‌شود که نمونه انتخاب‌شده دارای توزیع نرمال (پواسن، نمایی یا یکنواخت) است. آزمون کلموگروف اسمیرونوف یا K-S برای تطابق توزیع، احتمال‌های تجمعی مقادیر در مجموعه داده‌ها را با احتمال‌های تجمعی همان مقادیر در یک توزیع نظری خاص مقایسه می‌کند. اگر اختلاف آن به‌قدر کافی بزرگ باشد، این آزمون نشان خواهد داد که داده‌ها با هیچ‌کدام از توزیع‌های نظری تطابق ندارد. در این آزمون اگر معیار تصمیم (P-value) کمتر از ٥درصد (۰/۰٥) باشد، فرض صفر رد می‌شود؛ یعنی داده‌ها نمی‌توانند از یک توزیع خاص مانند نرمال، پواسن، نمایی یا یکنواخت برخوردار باشند. فرضیه‌های آزمون در تحقیق حاضر بدین شرح است:

H0: توزیع متغیرها نرمال است.

H1: توزیع متغیرها نرمال نیست.

بعد از اطمینان از نرمال‌بودن توزیع داده‌ها، می‌توان از ابزارهای دیگر آماری برای بررسی داده‌ها استفاده کرد.

آزمون آنالیز واریانس یک‌جهتهٔ ANOVA (Analysis of variances)

بعد از اطمینان از نرمال‌بودن داده‌های استخراج‌شده از آزمون میکروسختی، برای مقایسهٔ میانگین بیش از ۲جامعه از روش آنالیز واریانس استفاده شد که در آن تأثیر یک متغیر مستقل بر متغیر وابسته (در این تحقیق اکسید روی) بررسی می‌شود. فرض‌های استفاده‌شده در این آزمون:

H0: تفاوت معناداری بین نمونه‌ها وجود ندارد.

H1: تفاوت معناداری بین نمونه‌ها وجود دارد.

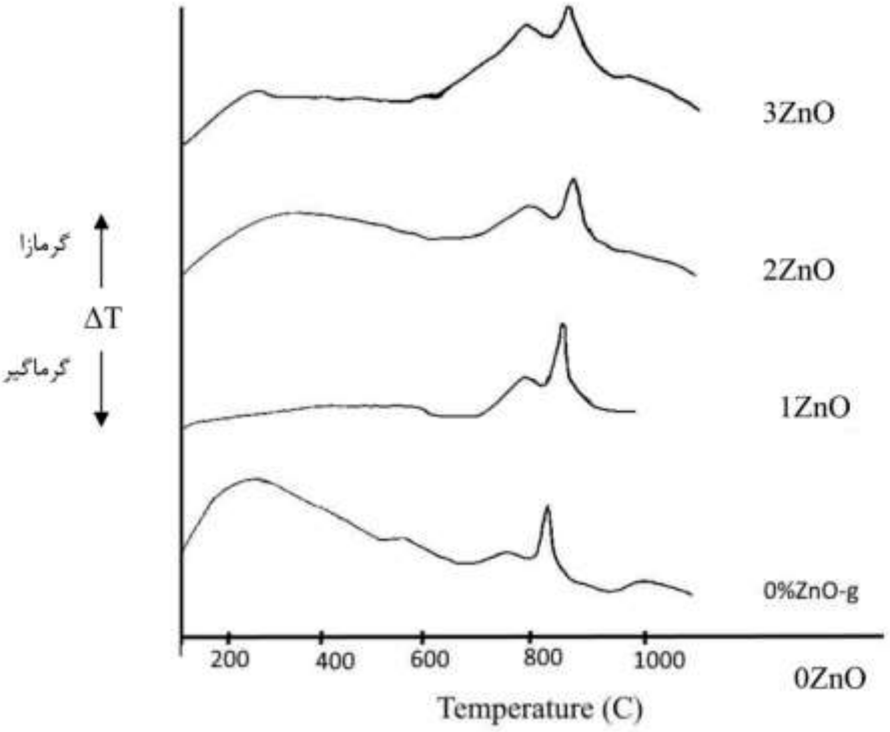
چنان‌چه مقدار محاسبه‌شده در این آزمون Fcritic از مقدار تعیین شدهٔ F بیشتر باشد، تفاوت معناداری دست‌کم بین میانگین ۲گروه از نمونه‌ها وجود دارد.

نتایج و بحث

شکل ۱ نتایج آنالیز DTA را نشان می‌دهد. آنالیز حرارتی افتراقی تا دمای ۱۱۰۰درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۰درجه در دقیقه انجام شد. این آزمون برای مطالعه دمای تبلور شیشه‌ها استفاده می‌شود. پیک‌های گرماده در این آزمون نشان‌دهندهٔ استحالهٔ تبلور شیشه‌اند[13] . دماهای شیشه‌ای‌شدن و تبلور همهٔ نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. براساس نتایج DTA، می‌توان دریافت که با افزایش مقدار اکسید روی از مقدار صفر گرم در نمونهٔ ZnO۰ تا مقدار ۲گرم در نمونهٔ ۲ZnO، دمای تبلور افزایش می‌یابد. این افزایش می‌تواند ناشی از افزایش در ویسکوزیتهٔ شیشه یا ساختار منسجم‌تر این نمونه‌ها درنتیجهٔ تغییر در ترکیب باشد [13]. با افزایش بیشتر مقدار اکسید روی، در نمونهٔ ۳ZnO دمای تبلور تا حدودی کاهش یافته است. باید در نظر داشت همواره تیزترین و کمترین دمای پیک تبلور معیاری برای انتخاب بهترین رفتار بلورینگی است، به این معنا که شیشه با دمای کمتر در پیک تبلور، به‌دلایلی هم‌چون بازبودن ساختار و جدایش فازی تمایل بیشتری به بلورینگی دارد [13]. رفتار تبلور و استحکام ساختار شیشه رفتار عکس نشان می‌دهند [14]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت در شیشه با رفتار تبلور ضعیف‌تر یا دمای بلورینگی بالاتر می‌توان خواص مکانیکی بالاتری را انتظار داشت [14].

لازمه تشریح رفتار حرارتی در شیشه‌ها، دستیابی به درک درست از ریزساختار و شناخت نقش هر یون در این مواد است. یون‌هایی که با قرارگیری در ساختار تتراهدرال نقش یون شبکه‌ساز را ایفا می‌کنند، به‌دلیل برقراری پیوند با اکسیژن‌های پل‌زن، ساختار شیشه را مستحکم‌تر و پایداری شیمیایی را افزایش می‌دهند. برعکس یون‌هایی که به‌عنوان جبران‌کنندهٔ بار بین مکان‌های تتراهدرال قرار می‌گیرند، کامل با اکسیژن‌ها تبادل الکترون نمی‌کنند و فقط با جبران بار ساختار را پایدار می‌کنند و باعث بازشدن ساختار، کاهش پایداری شیمیایی و افت خواص مکانیکی شیشه می‌شوند. با کاهش پایداری شیمیایی، تمایل به تبلور نیز افزایش می‌یابد. یون‌های اصلاح‌کننده با بازکردن ساختار، شرایط نفوذ و جدایش فازی را ایجاد می‌کنند و درنتیجه تمایل برای جوانه‌زایی و تبلور فاز جدید حاصل می‌شود [2]. کاتیون روی نیز مانند آلومینیم در ساختار شیشه آلومینوسیلیکاتی می‌تواند به‌عنوان یون واسطه ایفای نقش کند. ادعا می‌شود یون روی در مقادیر کم وارد مکان‌های تتراهدرال می‌شود و مانند یک یون شیشه‌ساز عمل می‌کند؛ درحالی‌که در مقادیر بالاتر، این یون نقش اصلاح‌کنندهٔ ساختار را خواهد داشت و بار اضافی منفی در ساختار را جبران می‌کند [2]. برای مطالعه تأثیر افزودن اکسید روی، بر رفتار تبلور نمونه‌های شیشهٔ حاوی این اکسید، همهٔ نمونه‌ها به‌صورت جداگانه در ۲دمای ۷۵۰ و ۱۱۰۰درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شدند. نتایج XRD در قسمت‌های الف و ب در شکل ۲ ارائه شده است. نتایج این آنالیز نشان می‌دهد که فازهای آنورتیت و آپاتیت مهم‌ترین فازهای متبلورشده در همهٔ نمونه‌ها هستند. عملیات حرارتی در دمای 750°C منجر به تبلور آپاتیت می‌شود، درحالی‌که افزایش دما تا 1100°C منجر به تبلور فاز آنورتیت

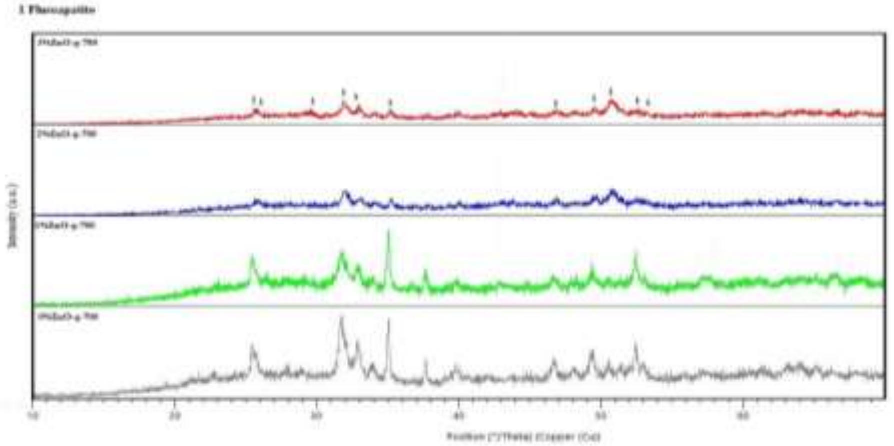
می‌شود. مقایسه نتایج XRD نمونهٔ ۰ZnO با دیگر نمونه‌ها نشان می‌دهد که اکسید روی نقشی در تغییر نوع فازهای متبلورشده نداشته است. همان‌گونه که شکل ۲ نشان می‌دهد، پس از عملیات حرارتی به‌مدت ۳ساعت در دمای 750°C و 1100°C با افزایش مقدار ZnO از شدت پیک‌های XRD کاسته می‌شود. همان‌گونه که نتایج DTA نیز نشان داد، افزایش مقدار اکسید روی، شدت تبلور فازهای بلورین را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد و این استحاله را به دماهای بالاتر منتقل می‌کند.



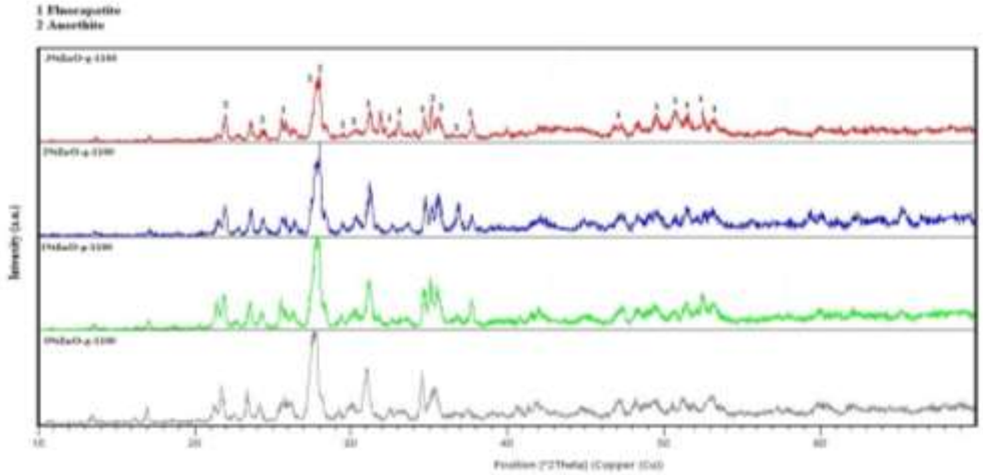
شکل ۱ آنالیز حرارتی افتراقی برای ٤ کد نمونهٔ شیشه‌ای

جدول ۲ دماهای مربوط به پیک تبلور ۲فاز و دمای شیشه‌ای‌شدن در شیشه‌های تحت آزمون

کد نمونه	T_g (°C)	T_{C1}(°C)	T_{C2}(°C)
0ZnO	۵۲۵	۷۵۰	۸۲۵
1ZnO	۵۷۵	۷۷۵	۸۴۰
2ZnO	۵۷۵	۷۸۵	۸۷۰
3ZnO	۵۵۰	۷۷۵	۸۵۰



(الف)

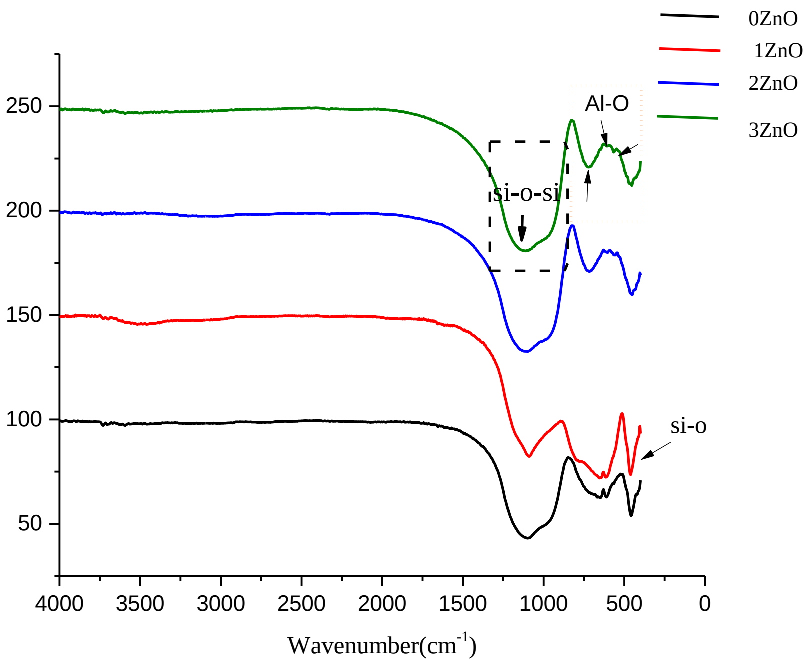


(ب)

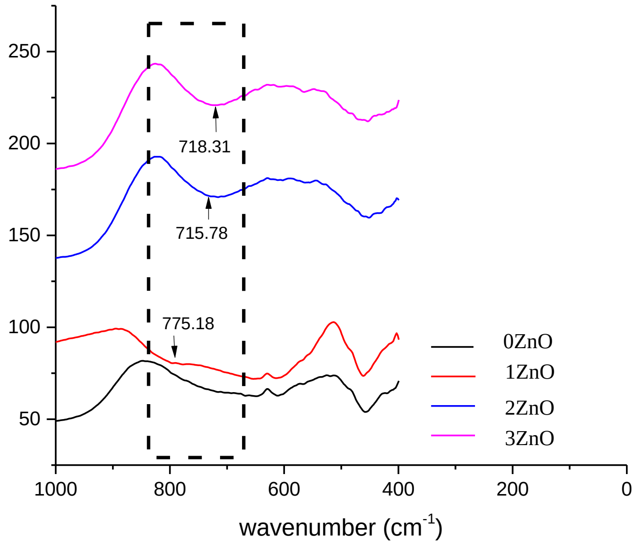
شکل ۲ نتایج XRD نمونه‌های عملیات حرارتی‌شده در: (الف) 750°C و (ب) 1100°C به‌مدت ۳ساعت

شکل ۳ نتایج آنالیز FTIR نمونه‌های شیشهٔ حاوی مقادیر متفاوت اکسید روی را نشان می‌دهد. در همهٔ ٤ نمونه پیک‌های جذبی قوی در محدودهٔ cm^{-1} ۱۳۵۰-۱۰۰۰ دیده می‌شود. این طول موج همراه با پیک موجود در $۴۵۰cm^{-1}$ پیک‌های مشخصهٔ مربوط به ارتعاشات پیوندی سیلیسیم هستند. پیک جذبی وسیع در محدودهٔ cm^{-1} ۱۳۰۰-۸۰۰ شامل ۳پیک مشخصهٔ Si-O-Si است که این ۳باند مربوط به ارتعاشات متقارن کششی و خمشی‌اند. پیک موجود در عدد موج $۴۵۰cm^{-1}$ نیز مربوط به ارتعاشات خمشی Si-O است [15-17]. عدد همسایگی اکسیژن های غیر پل‌زن در تراهدرال‌های SiO_4 در این ۲پیک جذبی باهم متفاوت بوده است [15-17]. پیک‌های جذبی Al-O که در محدوده cm^{-1} ۲۰۰-۶۵۰ و cm^{-1} ۹۰۰-۶۵۰ دیده می‌شوند، به‌ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی AlO_4 و AlO_6 هستند [17].همان‌گونه که شکل ٤ نشان می‌دهد، در محدودهٔ عدد موج cm^{-1} ۷۰۰ در نمونهٔ ZnO۰ پیکی مشاهده نمی‌شود، اما با افزایش مقدار اکسید روی، در ابتدا در نمونهٔ ZnO۱ شانه‌ای در عدد موج cm^{-1} ۷۷۵/۱۸ مشاهده می شود. این شانه در نمونه‌های ZnO ۲ و ZnO۳ به یک پیک شارپ به‌ترتیب در محدوده $۷۱۵/۷۸cm^{-1}$ و $۷۱۸/۳۱cm^{-1}$ تبدیل می‌شود. براساس آنچه پیش از این بیان شد، این پیک مربوط به ارتعاشات کششی AlO_4 است. پیک‌های مشاهده‌شده در

محدودهٔ $650-500 \text{ cm}^{-1}$ نیز همان‌طور که گفته شد، مربوط به ارتعاشات کششی آلومینیم در عدد کوردیناسیون ٦ است. در نمونه‌های ZnO۱ و ZnO۰ در محدودهٔ 1630 cm^{-1} پیک مربوط به جذب آب دیده می‌شود که این پیک جذبی کوچک در نمودارهای دیگر قابل شناسایی نیست. در نمونه ZnO۱ پیک وسیع موجود در محدودهٔ $1350-1000 \text{ cm}^{-1}$ که به ارتعاشات کششی Si-O-Si مربوط است، به پیک شارپ تبدیل شده است که این امر می‌تواند مرتبط با تغییرات ساختاری در نمونه باشد.

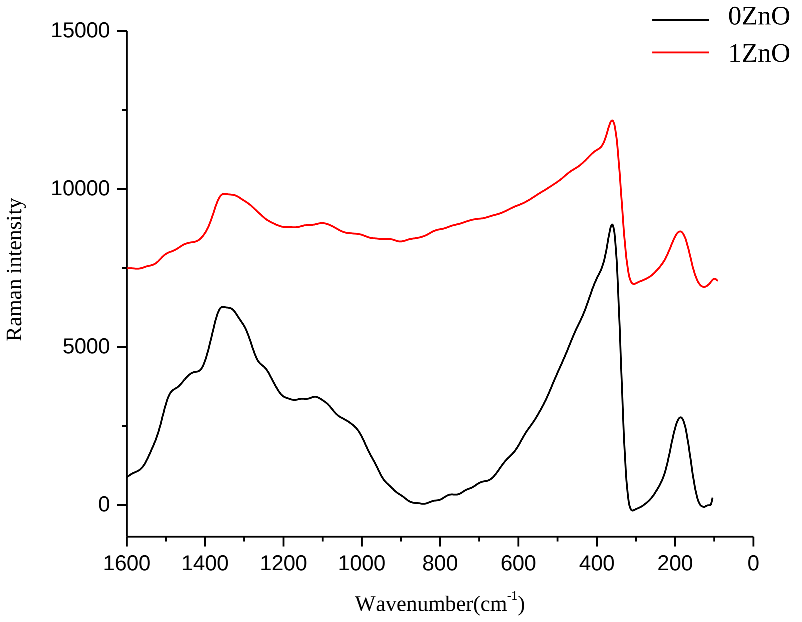


شکل ۳ نتایج FTIR نمونه‌های شیشه

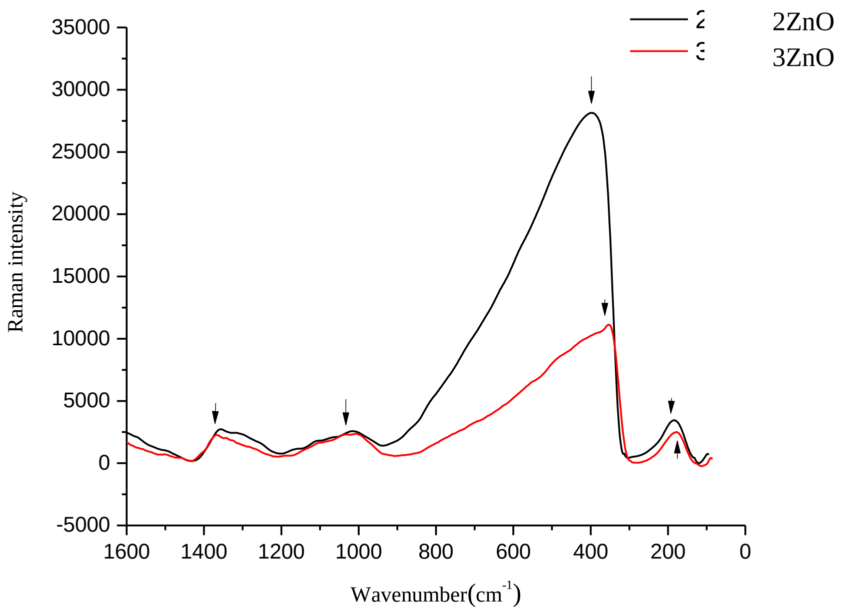


شکل ٤ محدودهٔ طول موج مربوط به پیک‌های مربوط به Al-O در ساختار شیشه

طیف‌سنجی رامان برای کامل‌کردن اطلاعات در حوزهٔ پیوندها، به‌عنوان مکمل در کنار آزمون FTIR انجام می‌شود. شکل‌های ۵ و ٦ نتایج طیف‌سنجی رامان شیشه‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهد. تحلیل FTIR مربوط به نمونهٔ ۲ZnO و ۳ZnO مشابهت در پیوندهای موجود در این ۲نمونه را نشان داد. نتایج رامان نیز مؤید همین موضوع است. برای سهولت در تشخیص، نمودار و اطلاعات مربوط به ۲نمونهٔ ۰ZnO و ۱ZnO و همچنین ۲ZnO و ۳ZnO در ادامه به‌ترتیب و به‌صورت جداگانه در شکل‌های ۵ و ٦ جدول ۳ ارائه شده است.



شکل ۵ نمودار طیف‌سنجی رامان نمونه‌های 0ZnO و 1ZnO



شکل ٦ نمودار طیف سنجی رامان نمونه‌های ۲ZnO و ۳ZnO

جدول ۳ پیک‌های تشخیص‌داده‌شده در طیف رامان نمونه‌های ۰ZnO، ۱ZnO ، ۲ZnO و ۳ZnO

۳ZnO	۲ZnO	۱ZnO	۰ZnO
۱۷۸ cm^{-1}	۱۸٤ cm^{-1}	۱۷۹ cm^{-1}	۱۸٦cm^{-1}
۳۵۸ cm^{-1}	۳۹۷ cm^{-1}	۳۵۸ cm^{-1}	۳٦۱ cm^{-1}
۱۰۰۸ cm^{-1}	۱۰۱٦ cm^{-1}	--	۱۱۱۹ cm^{-1}
۱۳٦۷ cm^{-1}	۱۳۵۷ cm^{-1}	۱۳٦۰ cm^{-1}	۱۳۵٤ cm^{-1}

در مطالعات رامان، ارتعاشات سیلیسیم در ساختار تتراهدرال را به ٤گروه تقسیم شده است و به‌صورت SinQ بیان می‌شود که n تعداد اکسیژن‌های پل‌زده‌نشده در یک ساختار تتراهدرال را نشان می‌دهد. در ساختار تتراهدرال سیلیسیم عدد n می‌تواند از ۰ تا ٤ تغییر کند [17].

باند مشاهده‌شده در محدودهٔ ۱۰۰۰cm^{-1} مربوط به ارتعاش گروه‌های ساختاری SiQ_4 است. حضور کاتیون‌های دوظرفیتی ممکن است به ایجاد چنین پیوندی منجر شده باشد. تحقیقات نشان می‌دهد حضور یون کلسیم و منیزیم منجر به جابه‌جایی طول موج به‌سمت اعداد کوچک‌تر می شود. همچنین یون کلسیم به‌دلیل شعاع بالاتر نسبت به منیزیم در تغییر طول موج پیوند بیشتر اثرگذار بوده است [17]. یون روی به‌دلیل مشابهت اندازهٔ شعاع با یون منیزیم و مشابهت بار احتمالاً رفتار مشابه از خود نشان‌می‌دهد، بنابراین با اضافه شدن یون روی در نمونهٔ ۳ZnO نسبت به نمونهٔ ۲ZnO شاهد کاهش فرکانس هستیم. هرچند اضافه شدن مقدار کمی از این یون تأثیر کمی در جابه‌جایی فرکانس پیوند داشته است. فرکانس موجود در محدوده‌های ۱۷۸cm^{-1} و ۱۸٤cm^{-1} مرتبط با ارتعاشات مشخصهٔ Si-O-Si است. همچنین در شیشه‌های آلومینو سیلیکات می‌توان این فرکانس های پایین (محدوده۱۰۰) را مرتبط با پیوندهای ناشی از حضور کاتیون سدیم در ساختار دانست که به‌دلیل اضافه‌شدن آلومینا به ساختار، به محدوده‌های فرکانس بالاتر منتقل شده‌اند. باندهای موجود در محدودهٔ فرکانس‌های پایین ۲۰۰-٤۰۰cm^{-1} مرتبط با حضور کاتیون‌های اصلاح‌کننده در ساختارند و فرکانس شناسایی‌شده در محدودهٔ ۳۵۳cm^{-1} و ۳۹۷cm^{-1} می‌تواند مربوط به مجموع فرکانس ارتعاشی شبکهٔ SiO_4 و Ca-O باشد. گزارش شده‌است که [18] اضافه‌شدن ZnO به ساختار سبب انتقال این پیک به‌سمت اعداد کمتر می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با اضافه‌شدن اکسید روی، باند مشخص‌شده از ۳۹۷cm^{-1} به ۳۵۳cm^{-1} انتقال یافته و شدت آن به‌طور واضحی کاهش یافته است. پیوندهای اکسیژن با کاتیون در این فرکانس ظهور می‌کند که به‌دلیل اضافه‌شدن یون روی در ساختار این انتقال اتفاق می‌افتد [18]. فرکانس ۱۳۵۷cm^{-1} و ۱۳٦۷cm^{-1} مربوط به ارتعاشات متقارن P-O است [19,20]. مشاهده می‌شود با اضافه‌شدن یون روی، طول موج به‌سمت اعداد کمتر می‌رود. نتایج میکروسختی برای نمونه‌های شیشه در جدول ٤ ارائه شده است. نیرو و زمان اعمالی به‌ترتیب ۵۰گرم و ۲۰ثانیه بوده است. نرمال‌بودن نمونه‌ها با استفاده از آزمون K-S مطالعه شد. نتایج این آزمون در جدول ۵ آورده شده است. همان‌طور که نتایج جدول‌های ٤ و ۵ نشان می‌دهد، آزمون K-S برای همهٔ متغیرهای تحقیق در ناحیه پذیرش فرض صفر آماری قرار گرفت. بنابراین، داده‌ها در هر گروه با احتمال ۹۵در صد نرمال هستند. پس دربارهٔ این متغیرها می‌توان از روش‌های آماری پارامتریک مانند آنالیز واریانس یک‌جهته استفاده کرد.

برای مقایسهٔ معناداربودن تفاوت سختی در گروه‌ها، از تحلیل واریانس یک‌راههٔ ANOVA استفاده شده است. نتایج این آزمون در جدول ٦ ارائه شده است. در این آزمون ۲فرض اولیه عبارت‌اند از:

H0: تفاوت معناداری بین نمونه‌ها وجود ندارد.

H1: تفاوت معناداری بین نمونه‌ها وجود دارد.

جدول ٤ عدد سختی نمونه‌های شیشه‌ای بر مبنای سختی‌سنجی ویکرز

3ZnO	2ZnO	1ZnO	0ZnO	نمونه
۷۹۳ ± ۹۰	۸۱٦ ± ۵۰	۷۷۰ ± ۱۲۰	٦۷۷ ± ۱۰۰	متوسط

جدول ۵ تعیین نرمال‌بودن داده‌های سختی‌سنجی نمونه‌های شیشه

متغیر	تعداد	آماره z	نتیجه
ZnO۰	۸	۰/۰٦۸	نرمال است
ZnO۱	۸	۰/۱۲۲	نرمال است
ZnO۲	۸	۰/۰٤٦	نرمال است
ZnO۳	۸	۰/۲۹۹	نرمال است

جدول ٦ نتایج تحلیل واریانس یک‌راههٔ ANOVA برای مقایسهٔ درصدهای مختلف اکسید روی

ANOVA	مجموع مربعات	درجهٔ آزادی	F	F critic	نتیجه
بین گروه‌ها	۸۹۰۳۱/۵۱	۳	۷/٤۳	۲/۹٤	رد فرض صفر
داخل گروه‌ها	۱۱۱۸۸۹/٤	۲۸			
کل	۲۰۰۹۲۰/۹	۳۱			

باتوجه‌به جدول ٦ با احتمال ۹۵درصد، فرضیه صفر آماری رد می‌شود. به‌عبارت دیگر، دست‌کم بین ۲گروه از نمونه‌ها تفاوت معناداری وجود دارد. از نظر رتبه‌بندی در میان نمونه‌های تحت آزمون، نمونهٔ ZnO۲ و نمونهٔ ZnO ۰ به‌ترتیب دارای بیشترین و کمترین مقادیر سختی‌اند. این نتایج با نتایج آنالیزهای DTA و FTIR هم‌راستاست. سختی و پیوند شیمیایی در ساختار شیشه رابطهٔ مستقیمی با یکدیگر نشان می‌دهند، به‌گونه‌ایی که با مستحکم‌ترشدن پیوندهای شیشه‌ای، ساختار مستحکم‌تری را شاهد خواهیم بود. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، با افزایش مقدار ZnO در ساختار تا میزان ۰/۰۲۵مول، تمایل به تبلور و جوانه‌زنی کاهش و پیوندهای شیشه‌ساز افزایش می‌یابد و درنتیجه ساختار شیشه مستحکم‌تر می‌شود. بنابراین، انتظار می‌رود مقادیر سختی در شیشه با مقادیر بالاتر ZnO مقدار بالاتری را نشان دهد. در نمونه‌های مطالعه‌شده در پژوهش اخیر، نمونه‌های حاوی ۱ و ۲گرم اکسید روی، مقادیر ریزسختی بالاتری در مقایسه با نمونه بدون افزودنی داشتند. این افزایش تا زمانی ادامه می‌یابد که نقش اصلاح‌کنندگی ساختار توسط یون روی بر افزایش پیوندهای شیشه‌سازی آلومینیم غلبه کند. بنابراین، با افزایش بیشتر مقدار اکسید روی تا مقدار ۳گرم، ساختار کلی شیشه بازتر می‌شود و مقادیر سختی کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

افزودن اکسید روی تا ۲گرم به ترکیب شیشهٔ پایهٔ آلومینوسیلیکاتی منجر به افزایش دمای تبلور فازهای بلورین در شیشهٔ حاوی این اکسید شد. افزایش دمای تبلور نشان‌دهندهٔ بهبود انسجام ساختار شیشه و خواص مکانیکی آن است. در صورتی که از این شیشه در ساخت سیمان‌های دندانی استفاده شود، در ترکیب سیمانی نهایی، خواص مکانیکی و ریزسختی بهبود خواهد یافت. آپاتیت و آنورتیت به‌ترتیب مهم‌ترین فازهای متبلورشده در شیشه پس از عملیات حرارتی در دماهای ۷۰۰ °C و ۱۱۰۰ °C بودند. با وجود تغییرنیافتن نوع و شدت باندهای موجود در ترکیبات شیشه، قدرت پیوند بالاتر این اکسید با آنیون اکسیژن بهبود چشمگیری در نتایج ریزسختی نمونه‌های حاوی ۲گرم اکسید روی را به‌همراه داشت. مقدار ریزسختی ویکرز شیشه‌های بدون افزودنی در حدود ۱۰۰ ± ٦۷۷ بود که با افزودن اکسید روی و افزایش مقدار آن تا ۲گرم، مقدار ریزسختی تا ۵۰ ± ۸۱۵ افزایش یافت. افزایش ریزسختی شیشه، ریزسختی سیمان حاوی آن را بهبود خواهد داد و درنتیجه خواص سطحی ترمیم مانند مقاومت سایشی می‌تواند افزایش یابد. مطالعات آماری نشان داد که بهبود صورت‌گرفته با $p < 0.05$ معنادار است.

مراجع

1. S. Shorvazi, F. Kermani, S. Mollazadeh, A. Kiani-Rashid, S. Kargozar, and A. Youssefi, “Coating Ti6Al4V substrate with the triple-layer glass-ceramic compositions using sol–gel method; the critical effect of the composition of the layers on the mechanical and in vitro biological performance,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol. 94, pp. 743–753, (2020).
2. F. Darvishian, S. Mollazadeh, and Z. Tayarani, “Highly improved biological and mechanical features of bioglass-ceramic / gelatin composite scaffolds using a novel silica coverage,” *Ceram. Int.*, Vol. 47, pp. 14048–14061, (2021).
3. Smedskjaer, Morten M., Randall E. Youngman, and John C. Mauro., "Impact of ZnO on the structure and properties of sodium aluminosilicate glasses: Comparison with alkaline earth oxides." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 381, pp. 58-64, (2013).
4. S. Mollazadeh, B. Eftekhari Yekta, J. Javadpour, A. Yusefi, and T. S. Jafarzadeh, “The role of TiO_2, ZrO_2, BaO and SiO_2 on the mechanical properties and crystallization behavior of fluorapatite-mullite glass-ceramics,” *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 361, pp. 70–77, (2013).
5. S. Mollazadeh, J. Javadpour, B. E. Yekta, T. S. Jafarzadeh, and A. Youssefi, “Synthesis and characterisation of dental composite materials reinforced with fluoroapatite-mullite glass-ceramic particles,” *Adv. Appl. Ceram.*, Vol. 112, pp. 294–300, (2013).
6. Armstrong, S., et al., "Adhesion to tooth structure: a critical review of "micro" bond strength test methods". *Dental Materials*, Vol. 26(2), pp. 50-62, (2010).
7. Bayne, S. C., et al., "Sturdevant's art and science of operative dentistry". *Chaper*, Vol. 7, pp. 307-44, (2006).
8. Wood, D., and Hill, R., "Glass ceramic approach to controlling the properties of a glass-ionomer bone cement". *Biomaterials*, Vol. 12.2, pp. 164-170, (1991).
9. Davis, H. B., et al., "Ion release from, and fluoride recharge of a composite with a fluoride-containing bioactive glass". *Dental Materials*, Vol. 30(10), pp. 1187-1194, (2014).
10. Khoroushi, M., and Keshani, F., "A review of glass-ionomers: From conventional glass-ionomer to bioactive glass-ionomer", *Dental research journal*, Vol. 10.4, pp. 411, (2013).
11. Xie, D., Zhao, J., Weng, Y., Park, J.G., Jiang, H., Platt, J.A., "Bioactive glass-ionomer cement with potential therapeutic function to dentin capping mineralization", *Eur J Oral Sci*. Vol. 116, pp. 479–87, (2008).
12. Yli-Urpo, H., Lassila, L.V., Närhi, T., Vallittu, P.K., "Compressive strength and surface characterization of glass ionomer cements modified by particles of bioactive glass", *Dent Mater*. Vol. 21, pp. 201–9, (2005).
13. F. Kermani, S. M. Beidokhti, F. Baino, Z. Gholamzadeh-Virany, M. Mozafari, and S. Kargozar, “Strontium- and cobalt-doped multicomponent mesoporous bioactive glasses (MBGS) for potential use in bone tissue engineering applications,” *Materials (Basel).*, Vol. 13, pp. 1348-1368, (2020).
14. A. Fathi et al., “Three-dimensionally printed polycaprolactone/multicomponent bioactive glass scaffolds for potential application in bone tissue engineering,” *Biomed. Glas.*, Vol. 6, pp. 57–69, (2021).

15. F. Kermani, A. Gharavian, S. Mollazadeh, S. Kargozar, A. Youssefi, and J. Vahdati Khaki, “Silicon-doped calcium phosphates; the critical effect of synthesis routes on the biological performance,” *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 111, pp. 110828, (2020).
16. F. Kermani, S. Kargozar, Z. Tayarani-Najaran, A. Yousefi, S. M. Beidokhti, and M. H. Moayed, “Synthesis of nano HA/βTCP mesoporous particles using a simple modification in granulation method,” *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 96, pp. 859-871, (2019).
17. Aronne, A., S. Esposito, and P. Pernice. "FTIR and DTA study of lanthanum aluminosilicate glasses." *Materials chemistry and physics*, Vol. 51, pp. 163-168, (1997).
18. Anand, Vikas, K. J. Singh, and Kulwinder Kaur. "Evaluation of zinc and magnesium doped 45S5 mesoporous bioactive glass system for the growth of hydroxyl apatite layer." *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 406, pp. 88-94, (2014).
19. F. Kermani, S. Mollazadeh, S. Kargozar, and J. V. Khakhi, “Solution combustion synthesis (SCS) of theranostic ions doped biphasic calcium phosphates; kinetic of ions release in simulated body fluid (SBF) and reactive oxygen species (ROS) generation,” *Mater. Sci. Eng. C,* Vol. 118, pp. 111533, (2021).
20. F. Kermani, S. Mollazadeh, S. Kargozar, and J. V. Khakhi, “Improved Osteogenesis and angiogenesis of Theranostic ions doped calcium phosphates (CaPs) by a simple surface treatment process: A state-of-the-art study,” *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 124, pp. 112082, (2021).

اتصال غیرمشابه فلز/پلیمر با روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای★

مهرداد محمودی[۱]   بهروز بیدختی[۲]   سمانه صاحبیان سقی[۳]

چکیده

در اتصال ورق‌های آلومینیم و پلی‌اتیلن با روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای، عوامل مختلفی بر استحکام اتصالات تأثیرگذار است که در این پژوهش، اثر شرایط سطحی و زمان ماندگاری ابزار بررسی شد. نتایج نشان‌دهنده افزایش نیروی شکست کشش برشی با طولانی‌شدن زمان ماندگاری ابزار بود که این امر ناشی از گرمای اصطکاکی بیشتر، حجم بیشتر مذاب پلی‌اتیلن و درنتیجه افزایش سطح چسبندگی آلومینیم با مذاب پلیمر است. استفاده از سنبه‌ای که خراش‌های بیشتر با اندازه‌های کوچک‌تر به صورت نقطه‌ای ایجاد کرد، استحکام را به میزان بیشتری افزایش داد، به‌گونه‌ای که بیشترین نیروی برشی اتصالات در حدود N ۷۸۵ به‌دست آمد. همچنین با استفاده از مطالعات ماکروسکوپی و میکروسکوپی، مشخص شد که مکانیزم‌های اصلی اتصال‌دهی ایجاد قفل مکانیکی بین ورق‌ها با ابزار و سنبه‌ها و نیز چسبندگی مذاب پلی‌اتیلن به سطح آلومینیم است.

واژه‌های کلیدی: جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی، آلومینیم، پلی‌اتیلن، اتصال.

Dissimilar Joining of Metal/Polymer Using Friction Stir Spot Welding Method

M. Mahmoudi   B. Beidokhti   S. Sahebian Saghi

Abstract

In the joining of aluminum and polyethylene sheets with friction stir spot welding method, various factors affect the strength of joints. In this study, the effect of surface conditions and the dwell time of tool have been investigated. The results indicated the increased shear tension load with the prolonged dwell time due to the higher frictional heating, more molten polyethylene formation and an increased adhesion area. The use of mandrill that created more scratches with smaller dimensions was more effective to increase the strength. The highest shear tension load of joints was 785 N. Macroscopic and microscopic studies revealed that the mechanical interlocking and adhesion of molten polyethylene on the aluminum surface were the main joining mechanisms.

Key Words Friction stir welding, Aluminum, Polyethylene, Joining.

★ تاریخ دریافت مقاله ۹۷/۶/۱۱ و تاریخ پذیرش آن ۹۹/۲/۲۲ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(۲) نویسندهٔ مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(۳) استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

Email: beidokhti@um.ac.ir

DOI: 10.22067/jmme.2020.39263

مقدمه

با وجود استفاده گسترده از روش‌های سنتی مانند اتصال با چسب و اتصال مکانیکی برای اتصال «نقطه‌ای» فلز به پلیمر، این روش‌ها دارای نقاط ضعفی هستند. اتصال مکانیکی باعث افزایش وزن و ایجاد نقاط تمرکز تنش در سازه می‌شود، هرچند به‌تازگی گزارش شده است که اتصالات هیبریدی می‌توانند استحکام مناسبی نشان دهند [1]. نیاز به آماده‌سازی سطح و زمان طولانی ایجاد اتصال نیز از جمله معایب اتصال چسبی است [2-4]. درنتیجه، در سال‌های گذشته روش‌های جدیدی برای اتصال نقطه‌ای پلیمرها به آلیاژهای فلزی توسعه یافته‌اند. یکی از این روش‌ها، جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای (FSSW) است که به‌صورت‌های مختلفی از آن استفاده می‌کنند [5-7].

گوشه‌گیر و همکارانش [4]، از فرایند جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای با پرکردن مجدد (FSpJ) برای اتصال آلومینیم AA2024 به پلی‌فنیلن سولفید تقویت‌شده با 50درصد حجمی فیبر کربن (PPS-CF) استفاده کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که با افزایش عمق نفوذ ابزار در محل اتصال، نیروی برشی لازم برای شکست و مقدار جابه‌جایی تا شکست به‌دلیل افزایش سطح اتصال در فصل مشترک، افزایش می‌یابد. استیوس و همکارانش [8]، آلیاژ آلومینیم AA6181-T4 و کامپوزیت زمینهٔ پلی‌فنیلن سولفید تقویت‌شده با الیاف کربن (CF-PPS) را از طریق فرایند FSpJ به یکدیگر متصل کردند. نتایج به‌دست‌آمده از پژوهش آنها نشان داد که سرعت چرخشی ابزار بیشترین تأثیر را بر نیروی شکست جوش‌ها دارد. علاوه‌براین، افزایش استحکام با افزایش سطح اتصال بین آلومینیم و پلیمر و همچنین تشکیل قفل مکانیکی ماکروسکوپی در فصل مشترک ورق‌های پایه ارتباط داده شد. کرمی پابندی و همکارانش [9]، از یک فرایند جدید با عنوان جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای با سوراخ رزوه‌دار برای اتصال ورق‌های آلومینیم و پلی‌پروپیلن تقویت‌شده با الیاف کوتاه کربن (PP-SCF) استفاده کردند. نتایج آنها نشان‌دهندهٔ افزایش استحکام و انرژی شکست اتصال با افزایش سرعت چرخشی ابزار، به‌دلیل کاهش سطح ذوب‌نشده در قسمت میانی سوراخ و افزایش سطح تحمل‌کنندهٔ نیروست. آنها همچنین مکانیزم‌های اصلی اتصال را ایجاد قفل مکانیکی بین پلیمر منجمدشده و رزوه‌های موجود در سوراخ و نیز تشکیل لایهٔ واکنشی در بین آنها معرفی کردند.

بالاکریشنان و همکارانش [10]، با استفاده از جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای (FSSW)، ورق‌های آلیاژ آلومینیم و نایلون را به یکدیگر متصل کردند. آنها با مقایسهٔ اتصالات ایجادشدهٔ این روش و اتصالات ایجادشده از طریق چسب، برتری روش FSSW را اثبات کردند. آنها مکانیزم اتصال را چسبندگی مذاب نایلون به سطح زیرین آلومینیم و همچنین تشکیل قفل مکانیکی بین ورق‌ها به‌دلیل تغییر شکل ایجادشده بر روی آلومینیم به‌وسیله ابزار عنوان کردند. یوسف و همکارانش [11]، تأثیر عمق و نرخ فرورَوی را بر اتصالات آلیاژ آلومینیم به پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که با کاهش نرخ فرورَوی و افزایش عمق فرورَوی، در منطقهٔ تحت‌تأثیر حرارت بزرگ‌تری ایجاد شد و در اطراف منطقهٔ تماس ابزار حباب‌های کمتر با اندازه‌های کوچک‌تر شکل گرفت.

در این پژوهش، از فرایند جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای (FSSW)، برای ایجاد اتصال بین ورق‌های آلومینیم و پلی‌اتیلن دانسیتهٔ بالا (HDPE) بهره گرفته شد و بعد از ایجاد اتصال بین ورق‌ها، مکانیزم‌های اتصال و همچنین تأثیر شرایط سطحی و زمان ماندگاری ابزار بر رفتار مکانیکی اتصال مطالعه شد.

روش پژوهش

در این پژوهش از ورق‌های آلومینیم ۱۱۲۰ و پلی‌اتیلن دانسیتهٔ بالا (HDPE) به‌ترتیب به‌عنوان بخش فلزی و پلیمری اتصال با ضخامت‌های ۲mm استفاده شد. ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم در جدول ۱ آمده است. نتایج کوانتومتری با آلیاژ آلومینیم ۱۱۲۰ هم‌خوانی دارد. مشخصات پلی‌اتیلن دانسیتهٔ

بالا نیز در جدول ۲ شرح داده شده است. برای انجام جوشکاری، ورق‌های آلومینیم و پلی‌اتیلن در اندازه‌های ۱۰۰×۵۰mm با استفاده از گیوتین برش داده شدند.

برای بررسی اثر شرایط سطحی بر استحکام کشش برشی نمونه‌های جوش‌داده‌شده، با استفاده از ۲سنبه با شکل‌های مختلف به قطر ۱۸mm خراش‌هایی با عمق متوسط ۰/۲mm روی سطح آلومینیم با هدف افزایش زبری سطح ایجاد شد. در ادامه قبل از انجام جوشکاری، سطح آلومینیم با استفاده از سنباده تمیز شد. سپس ورق آلومینیم به اندازهٔ ۱۰۰×۵۰mm روی ورق پلی‌اتیلن گذاشته شد و فرایند جوشکاری در مدت‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ثانیه انجام شد. در این پژوهش، دیگر پارامترهای فرایند از قبیل سرعت چرخشی ابزار ۲۵۰۰rpm، نرخ فروروی ابزار ۱۰۰mm/min و عمق فروروی ابزار ۳/۲mm ثابت در نظر گرفته شدند. لازم به ذکر است از ابزاری به‌شکل مخروطی با مشخصات قطر شانه ۱۵mm، قطرهای ته پین ٤mm و نوک آن ۲mm، ارتفاع پین ۳/۲mm و زاویهٔ تقعر ابزار حدود 3° استفاده شد. شرایط جوشکاری در جدول ۳ خلاصه شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم ۱۱۲۰ استفاده‌شده در این پژوهش (برحسب درصد وزنی)

Al	Fe	Cu	Mg	Mn	Cr	Zn	Ni	Ti	Tb
۹۹/۲۲۰	۰/۵۳۱	۰/۰٤۰	۰/۰۱۹	۰/۰۰۸	۰/۰۰۵	۰/۰۰۷	۰/۰۰۹	۰/۰۲۷	۰/۰۰۵
Si	Ag	Ca	Co	Ga	Sb	B	Bi	V	-----
۰/۰۹۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۲	۰/۰۰٦	۰/۰۰۵	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰٤	۰/۰۱٦	----

جدول ۲ مشخصات پلی‌اتیلن دانسیتهٔ بالا (HDPE)

دانسیته (gr/cm^3)	هدایت حرارتی ((W/(m.K))	ظرفیت گرمایی ویژه ((J/(gr.K))
۰/۹٤ تا ۰/۹٦	۰/۳۳ تا ۰/۵۳	۱/۸ تا ۲/۷
ضریب انبساط حرارتی خطی(10^{-6}/K)	مدول یانگ (MPa)	دمای تجزیهٔ حرارتی (°C)
۲۰۰ تا ۲۵۰	٦۰۰ تا ۱٤۰۰	٤۸۷ تا ٤۹۸
آنتالپی ذوب (J/gr)	دمای ذوب (°C)	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)
۲۹۳	۱۲۵ تا ۱۳۵	-۱۰۰

جدول ۳ شرایط جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای

شرایط سطحی	سطح صاف S0	خراش با سنبهٔ ۱، S1	خراش با سنبهٔ ۲، S2
سرعت چرخشی (rpm)	۲۵۰۰	۲۵۰۰	۲۵۰۰
عمق فروروی (mm)	۳/۲	۳/۲	۳/۲
نرخ فروروی (mm/min)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
زمان ماندگاری (s)	۱۵-۱۰-۵	۱۵-۱۰-۵	۱۵-۱۰-۵

برای اندازه‌گیری دما از ترموکوپل‌های نوع K در مناطق مختلف نمونه استفاده شد. بدین منظور ۳ترموکوپل در مرکز جوش، در طرف آلومینیم با فاصلهٔ ۱۲mm از مرکز جوش و در طرف پلی‌اتیلن با فاصلهٔ ۱۲mm از مرکز جوش قرار گرفت. باتوجه‌به نحوهٔ قرارگیری ورق‌ها به‌صورت لبه‌روی‌هم، ترموکوپل طرف پلی‌اتیلن و مرکز جوش از سمت پشت و ترموکوپل طرف آلومینیم از سمت رو نصب شد.

برای ارزیابی رفتار مکانیکی نمونه‌های اتصال‌داده‌شده، آزمون کشش برشی به‌صورت بهینه‌شده شرایط استاندارد DIN EN ISO ۱۴۲۷۳ انجام شد. به‌منظور آماده‌سازی نمونه‌ها برای آزمون کشش، ۲طرف ورق‌هایی با ابعاد ۱۰۰×۵۰mm لقمه‌هایی با ضخامت ۲mm چسبانده شد تا قسمت‌هایی که در داخل فک دستگاه قرار می‌گیرند، مانند قسمت هم‌پوشانی ضخامت ٤mm داشته باشد. نرخ حرکت فک‌های دستگاه ۰/۵mm/min انتخاب و از هر حالت برای کاهش خطای آزمایش ۳نمونه کشیده شد. میانگین حداکثر نیروی شکست این ۳نمونه به‌عنوان نیروی کشش برشی گزارش شد. همچنین برای تهیه نمونه‌های متالوگرافی، نمونه‌های جوش‌داده‌شده با استفاده از دستگاه برش با آب (Waterjet) در اندازه‌های معین برش داده شدند. مزیت استفاده از این روش انجام فرایند برشکاری به‌صورت سرد و ایجادنشدن تنش حرارتی در ماده است. سپس نمونه‌ها مانت سرد شدند و با استفاده از سنباده و نمد آغشته به ذرات آلومینای ۰/۰۵ µm صیقل‌کاری شدند. بررسی فصل مشترک اتصال با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد.

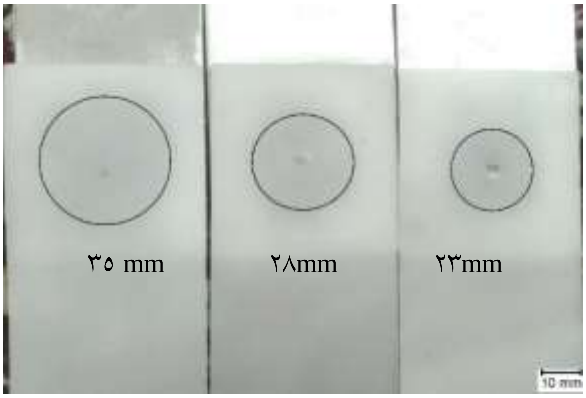
نتایج و بحث

سطح مقطع اتصال

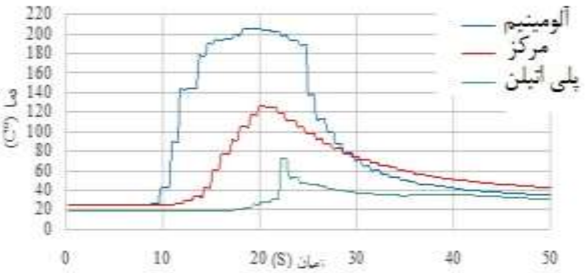
در مرحلهٔ ابتدایی این پژوهش تلاش شد با قراردادن پلی‌اتیلن بر روی آلومینیم جوشکاری انجام شود، اما باتوجه‌به پایین‌بودن ضریب هدایت حرارتی پلی‌اتیلن، گرمای لازم از طریق ضخامت ورق نتوانست به آلومینیم منتقل و باعث نرم‌شدن آن شود. درنتیجه اتصالی بین ورق‌های آلومینیم و پلی‌اتیلن حاصل نشد. ازاین‌رو، برای انجام جوشکاری، آلومینیم روی پلی‌اتیلن گذاشته شد و فرایند جوشکاری انجام شد. در این حالت به‌دلیل بالابودن ضریب هدایت حرارتی آلومینیم، گرما از طریق ضخامت ورق به پلی‌اتیلن منتقل و موجب ذوب سطحی آن شد. با پایان‌یافتن فرایند جوشکاری و بیرون‌آمدن ابزار، مذاب پلی‌اتیلنی که با آلومینیم در تماس است (پدیده ترشوندگی)، تحت فشار گیره‌های نگهدارنده در دمای محیط منجمد و به‌این‌ترتیب بین ورق‌ها اتصال ایجاد می‌شود. در شکل ۱ به‌عنوان نمونه نمای پشت جوش‌های با سطح صاف نشان داده شده است که سطح ترشوندگی آلومینیم به‌وسیلهٔ مذاب پلی‌اتیلن به‌شکل‌های یک دایره با قطرهای مختلف است. مقایسهٔ سطح ترشوندگی در شرایط سطحی و زمان‌های مختلف نشان داد که با تغییر شرایط سطحی میزان ترشوندگی به‌صورت چشمگیری تغییر نمی‌کند. با طولانی‌ترشدن زمان ماندگاری، سطح ترشوندگی آلومینیم به‌وسیلهٔ مذاب پلی‌اتیلن افزایش می‌یابد که دلیل آن ایجاد گرمای اصطکاکی بیشتر و درنهایت تولید حجم مذاب بالاتر در زمان‌های طولانی‌تر است. دماهای اندازه‌گیری‌شده در طول فرایند نیز این قضیه را نشان می‌دهد که با تغییر شرایط سطحی تغییرات دمایی چشمگیری به‌وجود نیامد. با اختلافی حدود ۳ تا ٤ درجه سانتی‌گراد، دماهای به‌دست‌آمده از نمونه‌ها باهم قابل مقایسه است. با ازدیاد زمان ماندگاری، دما نیز افزایش یافت. از آن‌جایی که ضریب هدایت حرارتی آلومینیم در مقایسه با پلی‌اتیلن خیلی بیشتر است، دما در طرف آلومینیم بیشتر افزایش پیدا می‌کند.

درتماس‌بودن آلومینیم با پلی‌اتیلن و انتقال حرارت از طریق آن نیز باعث افزایش دمای پلی‌اتیلن می‌شود.

در زمان‌های زیاد، حجم مذاب پلیمر بیشتر با دماهای بالاتری ایجاد می‌شود و چسبندگی پلیمر به فلز افزایش می‌یابد. حداکثر دمای اندازه‌گیری‌شده در فرایند، مربوط به نمونه‌هایی بود که در بیشترین زمان ماندگاری (۱۵ثانیه) قرار گرفتند که نمودار آن در شکل ۲ آمده است.



شکل ۱ مقایسهٔ سطح ترشوندگی آلومینیم به‌وسیلهٔ مذاب پلی‌اتیلن در شرایط سطحی یکسان صاف با زمان‌های (الف) ۵ثانیه، (ب) ۱۰ثانیه و (ج) ۱۵ثانیه



شکل ۲ نمودار دماهای اندازه‌گیری‌شده در فرایند در زمان ۱۵ثانیه

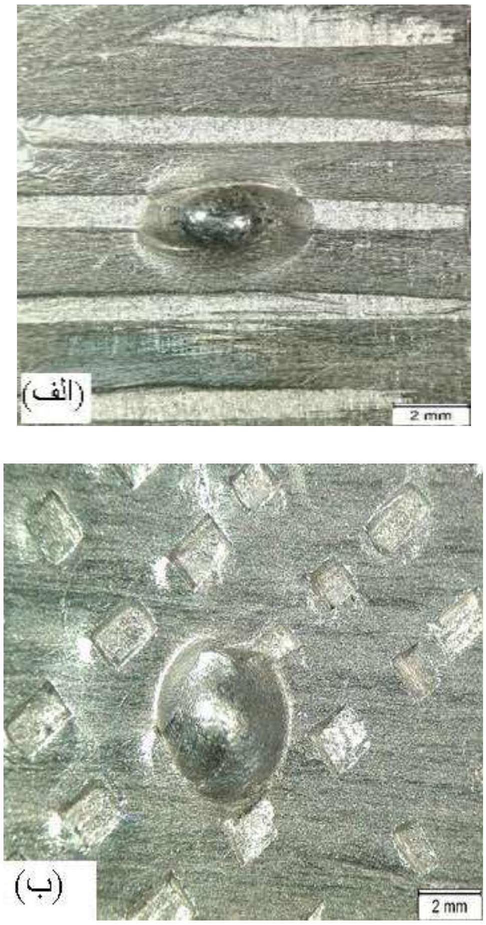
مکانیزم‌های اتصال

عموماً در اتصال فلز-پلیمر به‌روش FSSW، مکانیزم اتصال چسبندگی و ترشوندگی سطح فلز به‌وسیلهٔ مذاب پلیمر و همچنین قفل‌شدگی مکانیکی است [11,12]. البته ممکن است لایه‌ای واکنشی در بین پلیمر و فلز که اتم‌های هر ۲ماده در آن حضور داشته باشد نیز به‌وجود آید [10] یا تجزیه پلیمر در نزدیکی سطح اتصال رخ دهد [13]. در این پژوهش، درباره اتصال آلومینیم به پلی‌اتیلن گرمای اصطکاکی تولیدشده در فصل مشترک ابزار چرخشی و سطح آلومینیم از طریق ضخامت ورق به پلی‌اتیلن منتقل می‌شود و باعث ذوب موضعی آن در اطراف منطقه تماس ابزار و مناطق در تماس با سطح آلومینیم می‌شود. همان‌طور که پلی‌اتیلن ذوب می‌شود، برآمدگی در سطح پایین آلومینیم به‌شکل پین ابزار شکل می‌گیرد و با منجمدشدن پلی‌اتیلن اطراف این آلومینیم تغییرشکل‌یافته، قفل مکانیکی ایجاد می‌شود [11]. ایجاد قفل مکانیکی در فصل مشترک اتصال توسط پاتل و همکارانش [14] نیز گزارش شده است. همچنین خراش‌های ایجادشده سنبه‌ها بر روی سطح آلومینیم نیز به‌عنوان قفل مکانیکی عمل می‌کند و مذاب پلی‌اتیلن در این محل‌ها می‌تواند به دام بیفتد و منجمد شود. درواقع یک حالت نر و مادگی بین آلومینیم و پلی‌اتیلن ایجاد می‌شود و به‌این‌ترتیب ۲ماده به یکدیگر متصل می‌شوند. بنابراین، مکانیزم اتصال شامل ترشوندگی سطح آلومینیم به‌وسیلهٔ مذاب پلی‌اتیلن و تشکیل مراکز قفل مکانیکی به‌وسیلهٔ ابزار و سنبه‌هاست. شکل ۳ تصاویر برآمدگی و خراش‌های ایجادشدهٔ سنبه‌ها به‌عنوان قفل مکانیکی بر روی آلومینیم و همچنین اثر آن‌ها بر روی پلی‌اتیلن بعد از منجمدشدن را نشان می‌دهد.

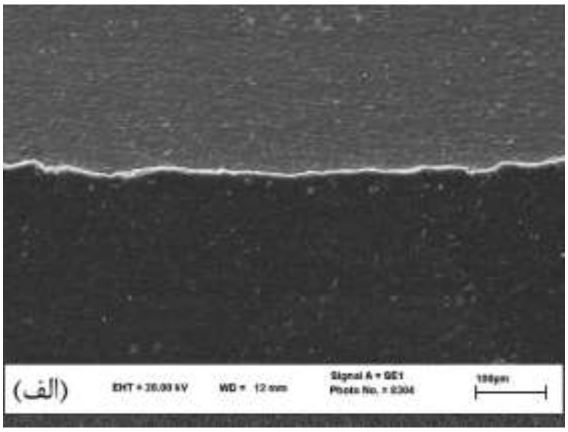
سنبهٔ ۲ خراش‌های بیشتر با اندازه‌های کوچک‌تر به‌صورت نقطه‌ای و سنبهٔ ۱ خراش‌های کمتر با اندازه‌های بزرگ‌تر به‌صورت طولی در جهت عرض ورق ایجاد می‌کند. ایجاد قفل مکانیکی همراه با چسبندگی مناسب نقش مهمی در افزایش استحکام اتصالات هیبریدی فلز-پلیمر دارد [15].

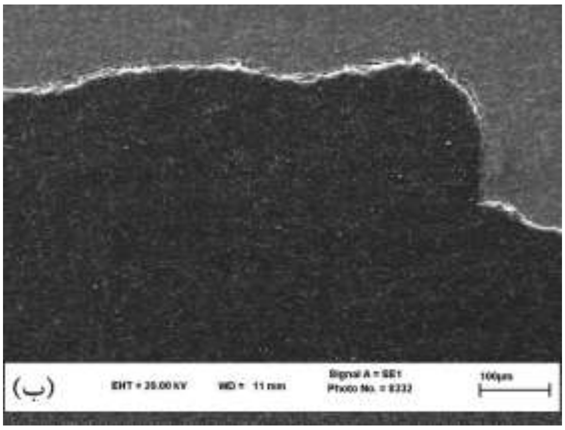
تصاویر SEM گرفته‌شده از نمونه‌ها، چسبندگی مطلوب در فصل مشترک آلومینیم و پلی‌اتیلن را نشان می‌دهد (شکل ٤-الف). یکی از مشکلات جوشکاری فلزات و پلیمرها تفاوت زیاد در ضریب انبساط حرارتی آن‌هاست که سبب ایجاد شکاف در فصل مشترک بین مواد می‌شود. در این پژوهش، با منجمدشدن پلی‌اتیلن در دمای محیط، فشار گیره‌های نگهدارنده مانع از جدایش پلی‌اتیلن از سطح آلومینیم و ایجاد شکاف بین آن‌ها شد؛ درنتیجه اختلاف ضریب انبساط حرارتی مواد به‌صورت تنش‌های حرارتی در ماده باقی ماند. تصاویر SEM به‌دست‌آمده از نمونه‌هایی که با سنبه بر روی آن‌ها خراش ایجاد شده است نیز نشان می‌دهد که مذاب پلی‌اتیلن به‌صورت کامل خراش‌ها را پر کرده است و چسبندگی مطلوبی با دیواره‌های آلومینیمی آن دارد که این خراش‌ها به‌عنوان مراکز قفل مکانیکی عمل می‌کنند (شکل ٤-ب). بنابراین، با وجود مشاهدهٔ نواحی کوچک عدم اتصال، بازهم استحکام و نیروی تحمل‌پذیر این نمونه‌ها بیشتر از

نمونهٔ با سطح صاف بود.



شکل ۳ برآمدگی ناشی از آلومینیم تغییرشکل‌یافته به‌وسیلهٔ ابزار و خراش‌های ایجادشده به‌وسیلهٔ: الف) سنبهٔ ۱، ب) سنبهٔ ۲



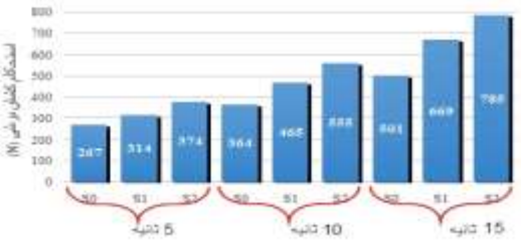


شکل ٤ (الف) تصویر SEM از سطح مقطع اتصال: الف) نمونهٔ جوشکاری‌شده با سطح صاف، ب) نمونهٔ جوشکاری‌شده با سنبهٔ شماره ۲

نتایج آزمون کشش برشی

شکل ۵ میانگین نیروی کشش برشی نمونه‌ها در شرایط مختلف را نشان می‌دهد. مقایسهٔ نتایج مربوط به نمونه‌های تحت شرایط سطحی مختلف، اثر مثبت ایجاد خراش بر روی آلومینیم به‌وسیلهٔ سنبه‌ها را تأیید می‌کند، زیرا سبب افزایش استحکام شده است. سنبهٔ ۲ در مقایسه با سنبهٔ ۱ استحکام را به مقدار بیشتری افزایش داد، زیرا خراش‌های بیشتر با اندازه‌های کوچک‌تر به‌صورت نقطه‌ای ایجاد کرد.

سنبهٔ ۱ نیز با ایجاد خراش‌های کمتر با اندازه‌های بزرگ‌تر به‌صورت طولی، استحکام بالاتری نسبت به سطح صاف از خود نشان داد. بنابراین، در یک زمان ثابت استفاده از سنبهٔ ۲ برای ایجاد خراش توصیه می‌شود. مقایسهٔ استحکام نمونه‌ها در شرایط سطحی یکسان با زمان‌های مختلف نیز نشان می‌دهد که با زیادشدن زمان ماندگاری، استحکام نیز افزایش می‌یابد. علت افزایش سطح ترشوندگی فلز به‌وسیلهٔ مذاب پلیمر به‌دلیل افزایش گرمای اصطکاکی ایجادشده است. ضمن اینکه زمان‌های طولانی‌تر، مذاب با دمای بالاتری ایجاد می‌کند و چسبندگی محکم‌تری بین مواد تشکیل می‌دهد. کیمورا و همکارانش [16] نیز نشان داده‌اند که عملیات سطحی می‌تواند استحکام اتصالات فلز–پلیمر را بهبود بخشد.



شکل ۵ میانگین استحکام کشش برشی نمونه‌های جوشکاری‌شده در شرایط مختلف (S0: سطح صاف، S1: خراش ایجادشده با سنبهٔ ۱ و S2: خراش ایجادشده با سنبهٔ ۲)

نکته شایان توجه این است که نمونهٔ ۱۰-S0 در مقایسه با نمونهٔ ۵-S1 نیروی بیشتری و در مقایسه با نمونهٔ ۵-S2 نیروی کمتری را تحمل کرده است. به‌نظر می‌رسد افزایش سطح ترشوندگی و ایجاد مذاب با دمای بالاتر بر قفل مکانیکی ایجادشده به‌وسیلهٔ سنبهٔ ۱ غلبه کرده و باعث افزایش استحکام شده است، زیرا چنین شرایطی در نمونهٔ ۱۵-S0 نیز مشاهده می‌شود که نسبت به نمونهٔ ۱۰-S1 تحت نیروی بیشتر اما نسبت به نمونهٔ ۱۰-S2 بر اثر نیروی کمتری شکسته است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش از فرایند جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای برای اتصال ورق‌های آلومینیم و پلی‌اتیلن استفاده شد و با ارزیابی خواص مکانیکی و فصل مشترک اتصالات، نتایج زیر به‌دست آمد:

۱. مکانیزم‌های اصلی اتصال در این روش، ایجاد قفل مکانیکی بین ورق‌ها به‌وسیلهٔ ابزار و سنبه‌ها و نیز چسبندگی مذاب پلی‌اتیلن به سطح آلومینیم است؛

۲. با افزایش زمان ماندگاری به‌دلیل ایجاد گرمای اصطکاکی بیشتر، مذاب پلی‌اتیلن زیادتر و با دمای بالاتری ایجاد شد و به‌تبع آن ترشوندگی و چسبندگی سطح آلومینیم افزایش یافت؛

۳. استفاده از سنبه‌ها بای ایجاد خراش موجب افزایش استحکام شد. سنبهٔ ۲ در مقایسه با سنبهٔ ۱ به‌دلیل ایجاد خراش‌های بیشتر با اندازه‌های کوچک‌تر، نیروی شکست را به میزان بیشتری افزایش داد. بیشترین مقدار نیرو برابر N ۷۸۵ در ۱۵ثانیه با خراش ایجادشده به‌وسیلهٔ سنبهٔ ۲ به‌دست آمد؛

٤. تصاویر SEM گرفته‌شده از نمونه‌ها، چسبندگی مطلوبی را در سراسر منطقهٔ اتصال و در داخل خراش‌های ایجادشده نشان داد.

مراجع

1. Liu, Y., Zhuang W., "Self-piercing riveted-bonded hybrid joining of carbon fibre reinforced polymers and aluminium alloy sheets", *Thin-Walled Structures*, Vol. 144, Article 106340, (2019).
2. Khodabakhshi, F., Haghshenas, M., Sahraeinejad, S., Chen, J., Shalchi, B., Li, J., and Gerlich, A. P., "Microstructure-property characterization of a friction-stir welded joint between AA5059 aluminum alloy and high density polyethylene", *Materials Characterization*, Vol. 98, pp. 73-82, (2014).
3. Abibe, A. B., Sônego, M., Dos Santos, J. F., Canto, L. B., and Amancio-Filho, S. T., "On the feasibility of a friction-based staking joining method for polymer–metal hybrid structures", *Materials & Design*, Vol. 92, pp. 632-642, (2016).
4. Goushegir, S. M., Dos Santos, J. F., and Amancio-Filho, S. T., "Friction spot joining of aluminum AA2024/carbon-fiber reinforced poly (phenylene sulfide) composite single lap joints: microstructure and mechanical performance", *Materials & Design*, Vol. 54, pp. 196-206, (2014).

5. Mishra, R. S., Mahoney, M. W., Sato, Y., Hovanski, Y., and Verma, R., "Friction Stir Welding and Processing VII", John Wiley & Sons, NJ, (2013).
6. Pan, T. Y., "Friction Stir Spot Welding (FSSW)-A Literature Review (No. 2007-01-1702)", SAE Technical Paper, Pennsylvania, (2007).
7. Yuan, W., "Friction stir spot welding of aluminum alloys", Missouri University of Science and Technology Pub., Missouri, (2008).
8. Esteves, J. V., Goushegir, S. M., Dos Santos, J. F., Canto, L. B., Hage, E., and Amancio-Filho, S. T., "Friction spot joining of aluminum AA6181-T4 and carbon fiber-reinforced poly (phenylene sulfide): effects of process parameters on the microstructure and mechanical strength", *Materials & Design*, Vol. 66, pp. 437-445, (2015).
9. Pabandi, H. K., Movahedi, M., and Kokabi, A. H., "new refill friction spot welding process for aluminum/polymer composite hybrid structures", *Composite Structures*, Vol. 174, pp. 59-69, (2017).
10. Balakrishnan, K. N., Kang, H. T., and Mallick, P. K., "Joining aluminum to nylon using frictional heat (No. 2007-01-1701)", SAE Technical Paper, Pennsylvania, (2007).
11. Yusof, F., Miyashita, Y., Seo, N., Mutoh, Y., and Moshwan, R., "Utilising friction spot joining for dissimilar joint between aluminium alloy (A5052) and polyethylene terephthalate", *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 17(7), pp. 544-549, (2012).
12. ASM International, ASM International. Handbook Committee, & ASM International. Alloy Phase Diagram Committee, "Metals Handbook: Properties and selection-Vol. 2", ASM International, Ohio, (1990).
13. Kadoya, S., Kimura, F., and Kajihara, Y., "PBT–anodized aluminum alloy direct joining: Characteristic injection speed dependence of injected polymer replicated into nanostructures", *Polymer Testing*, Vol. 75, pp. 127-132, (2019).
14. Patel, A. R., Kotadiya, D. J., Kapopara, J. M., Dlawadi, C. G., Patel, N. P., and Rana, H. G., "Investigation of Mechanical Properties for Hybrid Joint of Aluminium to Polymer using Friction Stir Welding (FSW)", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 5, pp. 4242-4249, (2018).
15. Meng, X., Huang, Y., Xie, Y., Li, J., Guan, M., Wan, L., Dong, Z., Cao, J., "Friction self-riveting welding between polymer matrix composites and metals", *Composites Part A*, Vol. 127, Article 105624, (2019).
16. Kimura, F., Yamaguchi, E., Hurie, N., Suzuki, G., and Kajihara, Y., "Formation of boehmite crystals on microblasted aluminum surface to enhance performance of metal–polymer direct joining", Materials Letters, Article 126963, (2019).

increase the strength. The highest shear load of joints was 785N.

4. Conclusions

The high thermal conductivity of aluminum led to the surface melting of polymer; however, the aluminum sheet was the hotter part during welding. The tool plunging created a knob on the lower surface of the Al sheet. The results indicated the increased tensile shear fracture load with the increased dwell time due to the higher frictional heating on FSSW. Macroscopic and microscopic studies revealed that the mechanical interlocking and adhesion of molten polyethylene on the aluminum surface were the main joining mechanisms.

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.31, No.2, 2021.

Dissimilar Joining of Metal/Polymer Using Friction Stir Spot Welding Method

Mehrdad Mahmoudi[1] Behroz Beidokhti[2]

Samaneh Sahebian Saghi[3]

1. Introduction

Although mechanical bonding and adhesives are used to join dissimilar polymer/metal connections, these methods have some weaknesses. Mechanical bonding causes stress concentration in the structure and increases the weight. Adhesives needs long bonding times and proper surface cleaning. Recently, welding methods including friction stir spot welding (FSSW) have been developed for these purposes. In the joining of aluminum and polyethylene sheets with friction stir spot welding method, various factors affect the strength of joints. In this study, the effect of surface conditions and the dwell time of tool have been investigated.

2. Experimental procedures

AA1120 aluminum alloy and high density polyethylene (HDPE) sheets with the thickness of 2 mm were used as the base materials. FSSW was done on specimens using specimens with various surface treatments. The surface treatment was done by three different mandrels. The tool rotational speed and the plunge depth were fixed at 2500 rpm and 3.2 mm. The temperature gradient was measured using type K thermocouples.

The shear tensile strength of samples was measured. The strain rate for the shear-tensile test was 0.5 mm/min. The optical and scanning electron microscopy techniques were applied for more characterization of welds. The Olympus BX60M optical microscope (OM) and a LEO 1450VP scanning electron microscope (SEM) were used for microstructural studies.

3. Results and discussion

The major problem during dissimilar joining of aluminum and HDPE was the large difference between thermal expansion coefficients which could cause the failure of joints. Also, the high thermal conductivity of aluminum led to the surface melting of polymer; however, the aluminum part was the hotter side during welding. According to Fig. 1, the wetting area on the aluminum surface was developed with the increased dwell time. Furthermore, the temperature gradients of different regions during welding are shown in Fig. 2.

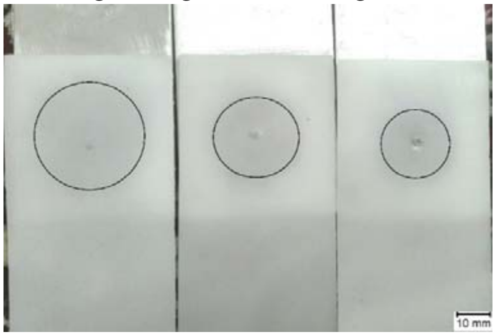


Figure. 1. The increased wetting surface with the dwell time from the right to the left.

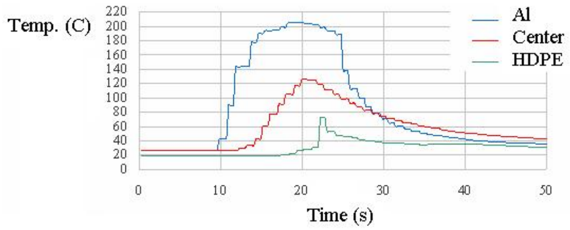


Figure. 2. The temperature gradients.

On melting of polymer, the tool plunging created a knob on the lower surface of the metal sheet. The mechanism of joining was wetting of the metal surface by the molten polymer and mechanical interlocking. The increased dwell time promoted the tensile shear strength of joints. The tensile shear load values are presented in Fig. 3.

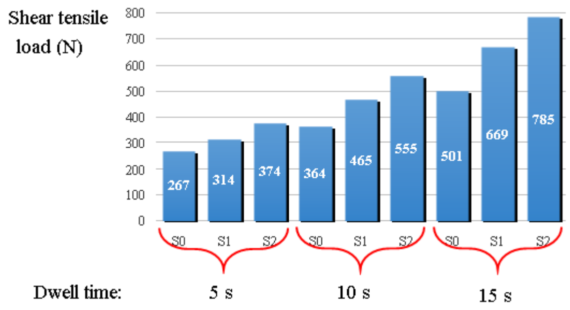


Figure. 3. The tensile shear fracture loads.

The results indicated the increased shear strength with the prolonged dwell time due to the higher frictional heating, more molten polyethylene and adhesion enhancement. The use of mandrill that created more scratches with smaller dimensions was more effective to

---

[1] M.Sc. Student, Materials and Metallurgical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad.

[2] Corresponding author: Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad. Email: beidokhti@um.ac.ir

[3] Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

Table 4. The Vickers microhardness values for all glass samples in this investigation

Sample	0%ZnO	1%ZnO	2%ZnO	3%ZnO
Average Microhardness	677	770	816	793

4. Conclusion

Results reveal that increasing ZnO up to 1.8 wt. % in the glass system shows a transformation in DTA extracted peaks. The Apatite and Anorthite crystallization temperature were increased from 750°C to 785°C and form 825°C to 875°C respectively, which can be contributed to a more condense glass system. Hence, a better mechanical property was expected. Vickers micro hardness of glass particles varied from 677 to 816 Hv which could be a representative for the better mechanical properties.

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.31, No.2, 2021.

The Effect of Different Amounts of ZnO on Structural Properties of Aluminosilicate Glasses

Zahra Kahrobaee[1] Sajad Azghandirad [2]

Javad NaeemAbadi[3] Masoud Tavakolian Akbari[4]

Sahar Mollazadeh beidokhti[5]

Mohammad Mazinani[6]

1. Introduction

The demands for aesthetics have put the dentists under the pressure to use new tooth-colored dental materials with a more natural look. New restorative dental materials are bioactive and biocompatible exhibiting a biological effect in addition to their main function in restoring decayed or fractured teeth. Aluminosilicate glasses, as a new generation of the dental restorative materials, have acceptable toughness and strength. Zinc oxide is known to be helpful in culturing bone tissue and is also vital to correct functioning of immune system. Addition of Zinc oxide to aluminosilicate glasses can result in decreasing their glass transition temperature, T_g. Limited number of studies have been conducted regarding the effect of the variation in the content of zinc oxide on the microstructures of the aluminosilicate glasses. In this investigation, the variation of zinc oxide content has been examined on the physical properties of an aluminosilicate glassy system.

2. Materials and methods

The glass samples were prepared from reagent grade powders, i.e., alumina, quartz, calcium fluoride, mono ammonium phosphate, calcium carbonate, zinc oxide, potassium carbonate, and sodium carbonate. The weighed samples were melted in an electrically heated furnace in alumina crucibles with a heating cycle consisting of heating from room temperature (20 °C) to 1450 °C with the heating rate of 10 °C/min and holding for another 2 hours at 1450°C. The glass samples were labeled according to their approximate ZnO content. Differential thermal analysis *(*DTA) was conducted for all the glass samples using NETZSCH Geratebau test machine with the heating rate of 10 °C/min in order to evaluate the effect of ZnO content on the structure of frits produced in the process and to determine the glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_c). Characterization of the crystalline phases was done using X-Ray Diffraction (XRD) analysis by means of X' Pert PW 3040/60, Philips, and the analysis software of X'pert Highscore plus.

3. Result and discussion

The results of DTA analysis of four glass samples are shown in Figure 1. The first peak in all four DTA curves represents the T_g temperature for each test sample. The second and third peaks show the first and second critical temperatures, i.e., T_{c1} and T_{c2}, correspond to the crystallization of Apatite and Anorthite phases, respectively, according to the XRD patterns obtained for these samples. It is assumed that the sharpest temperature peak at lower temperatures represents a better crystallization behavior in a glass system. As can be observed in Figure 1, both the critical temperatures T_{c1} and T_{c2} have increased with increasing the ZnO content up to 1.8 wt.% in the system, i.e., the crystallization behavior has become less significant suggesting that glass viscosity is higher and mechanical properties are improved. The results in Table 4 show that the sample with no ZnO (0%ZnO-g) has the lowest hardness value (677 Vickers) and the hardness increases with the addition of ZnO to the sample up to 1.8wt.% (i.e., the maximum hardness is obtained in 2%ZnO-g sample with the hardness value of 816 Vickers) and hardness decreases when a greater amount of ZnO (2.6wt.%) is added to the sample (i.e., 3%ZnO-g sample with the hardness value of 793 Vickers).

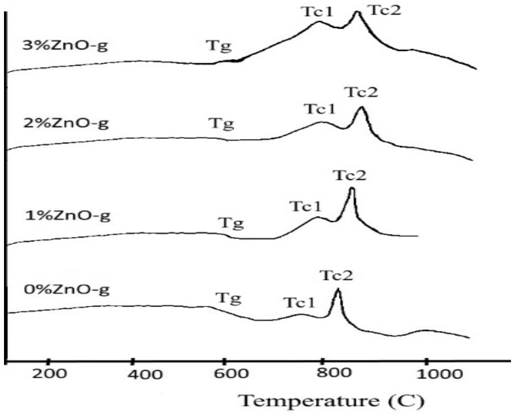


Figure 1. The results of DTA analysis for four glass samples investigated.

---

[1] M.Sc. Student, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

[2] Masters, Student, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

[3] Masters, Student, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

[4] Masters, Student, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

[5]Corresponding author: Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad. Email: mollazadeh.b@um.ac.ir.

[6] Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

Table 2. crystallites size and micro-strain of samples.

Micro-strain	crystallite size (nm)	Sample
1×10^4	55	S
3×10^5	43	GS
1.5×10^4	40	S-SMAT
5×10^5	29	G-SMAT

Figure 3 illustrates FESEM images of the surface morphology of the coatings. According to the EDS results, only zinc element has been identified in all coatings except for S sample coating that in addition to zinc, iron, and oxygen have been characterized.

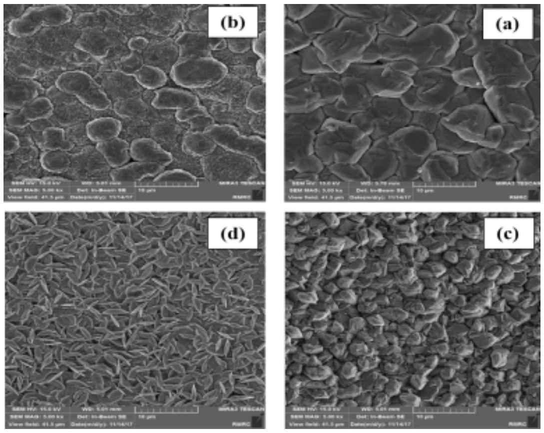


Figure 3. FESEM images of: (a) S, (b) GS, (c) SSMAT and (d) GSMAT samples.

Figure 4 shows the cross-section of coatings and their thicknesses (S:23.41µm, GS:30.31 µm, SSMAT: 22.85 µm, GSMAT: 29.17 µm). The results of the micro-hardness test shows GSMAT sample has the highest microhardness among other coatings (98.9 Vickers).

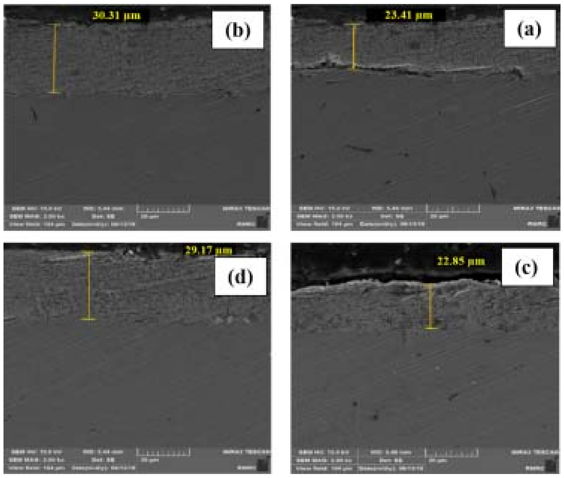


Figure. 4 FESEM cross-section images of: (a) S, (b) GS, (c) SSMAT and (d) GSMAT samples.

Figure 5 shows the polarization curves and table 3 lists polarization data.

Figure 6 and table 4 show EIS plots and achieved fit data, respectively.

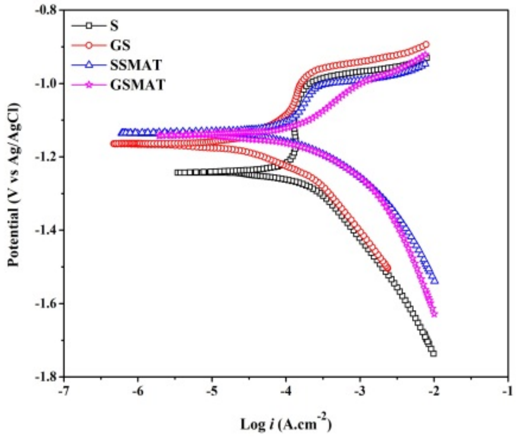


Figure. 5. Polarization curves of samples in 3.5%NaCl.

Table 3. Electrochemical data extracted from potentiodynamic polarization curves.

R_p (ohm.cm^{-2})	E_{corr} (V)	I_{corr} (µA.cm^{-2})	Samples
197.8	-1.2	80.8	S
232.8	-1.1	74.5	GS
233.2	-1.1	60.6	SSMAT
828.1	-1.1	20.1	GSMAT

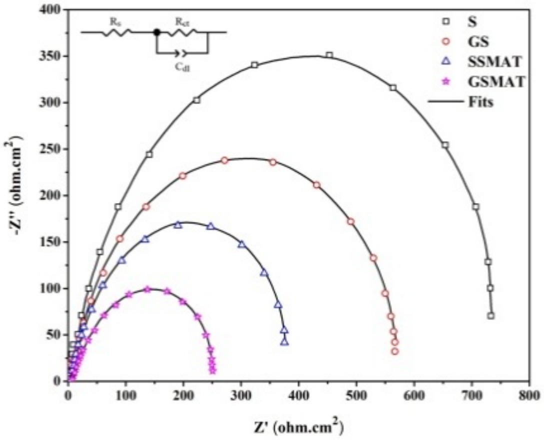


Figure 6. EIS curves of samples in 3.5%NaCl.

Table 4. Fitting results of the EIS data in Fig. 6.

Porosity (%)	n	C_{dl} ($\times10^{-5}$ F)	R_t (ohm.cm^{-2})	Sample
60.3	0.83	12.4	1.25	S
41.2	0.96	20.0	369.9	GS
27.2	0.98	21.9	561.5	SSMAT
20.8	1	22.0	732.5	GSMAT

4- Conclusion

The results showed that SMAT process reduced the size of the crystallites and the presence of gelatin caused the induced orientation of Zn deposition so that the grain size in the presence of gelatin and SMAT reached from 55 to 29 nm and the rate of its corrosion reached from 80.8 to 20.1 µA.cm^{-2}.

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.31, No.2, 2021.

Investigation the Effect of Chemical and Mechanical Parameters on the Electroplated Zinc Coating on Steel Substrate of st12

Samira Alaei[1] Behroz Shayegh Boroujeny[2]
Ehsan Akbari[3]

1- Introduction

Zinc coated steels (Zn) and its alloys are widely used in industries. Approximately 50% of the zinc production in the world is utilized for the coating of steel sheets. The corrosion rate of zinc in most atmospheres is at least ten times lower than steel. Zinc coatings improve surface paintability and increase corrosion resistance. Thus, the use of these coatings to prevent corrosion of steel is the most widely applied. Electrochemical deposition is a relatively simple and low-cost method that is widely used for exerting metal coatings. Surface mechanical attrition treatment (SMAT) is a new and effective method to produce a nanocrystalline layer on the metals' surface. Finer grain size can also be used to create a nano-crystalline layer on the surfaces. In this study, using inexpensive methods such as SMAT and electrodeposition, a nano-crystalline layer was formed on the substrate to improve the corrosion resistance of the steel surface.

2- Experimental

St12 steel sheet with a thickness of 2 mm with dimensions of 10×10 mm was used as a substrate for zinc coating deposition. The substrates were annealed at 600 ºC for two hours and after cooling, the SMAT was performed for 30 minutes. The vibration frequency of the device was 50 Hz. Steel balls with a diameter of 3 mm were used for this purpose. Samples were prepared by sanding from the mesh number of 200 to 800. Two chloride baths (chemical compositions are listed in Table 1) were used. Gelatin was utilized as an effective additive in reducing the size of coated grains. The coating time was 5 minutes and the pH of the solution determined at 5.

Table 1: Chemical composition of electrolytes (g l^{-1})

Gelatin	H_3BO_3	NH_4Cl	$ZnCl_2$	Bath
-	20	170	60	1
0.5	20	170	60	2

The samples named S, GS, SSMAT and GSMAT as coated st12 substrate without gelatin, coated st12 substrate with gelatin, and SMATed samples with and without gelatin, respectively. A three electrodes cell was applied for all electrochemical tests in 25 °C; Steel samples were used as working electrodes, Ag/AgCl electrode as a reference electrode, and platinum with dimensions as the counter electrode. To study the behavior of coatings, they were characterized by using X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, EDS, potentiodynamic polarization and EIS tests in 3.5 wt.% NaCl solution. For further investigation the voltammetry test was performed on the samples.

3- Result and discussion

Figure 1 shows voltagrams in the range of -1.5 to 0.5 V compared to the reference Electrode Ag/AgCl in the Zn coating bath for bare sample and SMATed substrate with/without gelatin.

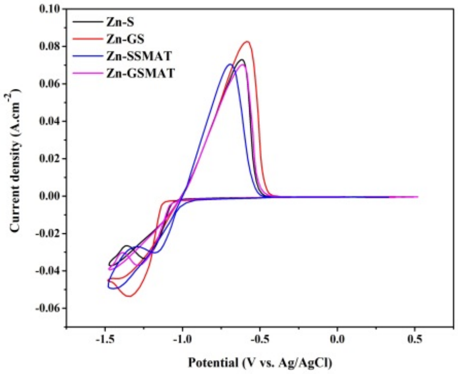


Figure 1. cyclic voltammograms of coated S, GS, SSMAT and GSMAT samples.

According to the results, for the S sample, the cathode current of Zn started from the approximate potential of -1.1 V. By adding gelatin to the solution (GS sample), the Zn reduction potential becomes more negative (-1.17). For the SSMAT sample, the potential of Zn reduction was closed to more positive values (-1.08). For the GSMAT sample, Zn reduction potential is close to the potential of the initial sample (S sample). Figure 2 shows the XRD patterns of samples. Table 2 shows the calculated values of the crystallite size of coatings using the Williamson-Hall method.

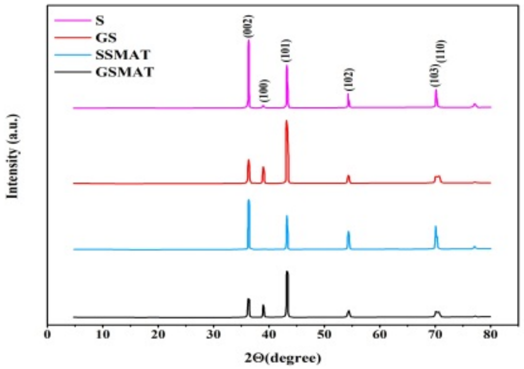


Figure 2. XRD patterns of coated S, GS, SSMAT and GSMAT samples.

[1] M.Sc. in Materials Science and Engineering, Department of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.
[2] Corresponding author: Assistant Professor, Department of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.
Email: B.shayegh@eng.sku.ac.ir
[3] M.Sc. in Materials Science and Engineering, Department of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.

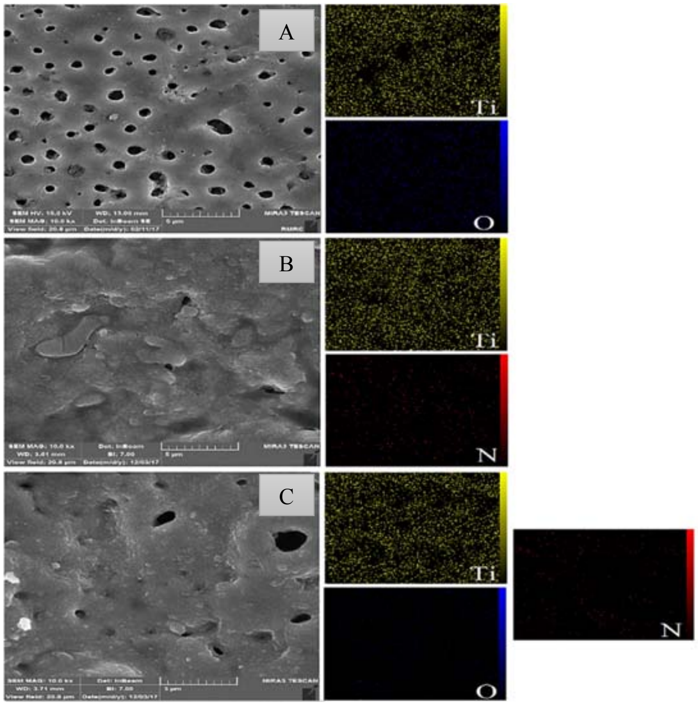


Figure 2. SEM images: (a) TiO2 coated by PEO method, (b) TiN coated by gas nitriding, and (c) TiO2 coated nitrified (duplex) samples by PEO method and gas nitriding

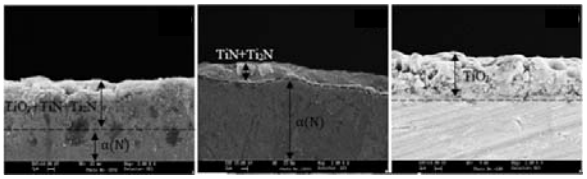


Figure 3. Cross-sectional images of coated specimens: (a) TiO_2, (b) TiN and (c) TiO_2-N

Figure 3 shows the cross-sectional images of the coated samples TiO_2, TiN, and TiO_2-N. As can be seen, after gas nitriding of TiO_2 coating, PEO, the filling of pores and cross-section porosity are observable, which indicates the penetration of nitrogen in the titanium oxide coating.

According to the corrosion results, the coated samples show a higher corrosion resistance compared to non-coated samples. Besides, both dense inner and outer porous coatings have much lower capacitance, indicating higher corrosion resistance of PEO and duplex coated specimens. In general, for TiO_2 and TiO_2-N samples, it can be said that due to the corrosive solution's easy penetration into the cavities of the outer layer, this layer has not shown much effect in electrochemical impedance spectroscopy. Therefore, this layer has no role in corrosion resistance. It, therefore, makes sense to accept the inner layer of the coating as a barrier against corrosion attacks. This layer creates a physical barrier against the corrosive solution and increases the corrosion resistance.

4- Conclusion

During the gas nitriding process on the surface of titanium and titanium oxide, nitrogen diffused into the surface of the samples and caused the formation of TiN, TiO_2-N, and TiO0.34N0.74 phases. The morphology of the TiN and TiO_2-N samples showed that the structure of the TiN sample has a dense appearance with holes in the surface, while the structure of the TiO_2-N sample is similar to the TiO_2 sample, except that the existing cavities are spherical. The corrosion behavior of TiO_2, TiN, and TiO_2-N coated samples showed that the highest corrosion resistance is related to the TiO_2 sample due to the coating's insulation as a result of less probable electron transfer and electrical charge exchange.

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.31, No.2, 2021.

The Effect of Gas Nitriding Process on the Corrosion Behavior of TiO_2 Coating Formed by Plasma Electrolytic Oxidation

Hassan Bakhtiari-Zamani[1] Ehsan Saebnoori[2]

S.Ali Hassanzadeh-Tabrizi[3] Fatemeh Salahshouri[4]

1. Introduction

Titanium has excellent corrosion resistance in acidic, alkaline, and organic environments. Different methods have been proposed for titanium coating, referred to as plasma spraying, anodic oxidation, sol-gel, and vapor deposition. Plasma electrolytic oxidation (PEO) is a relatively new method; Coatings applied by PEO have a two-layer structure consisting of an insulation layer and a porous layer. Coatings applied with this method have good adhesion to the substrate, which increases its performance. In general, the PEO is based on the anodic polarization in an aqueous electrolyte under plasma discharge conditions on an anode surface. Today, nitriding is used as an essential process in the industry. Nitriding was first used in industrially in 1920. Surface nitriding increases wear resistance, fatigue strength, surface hardness, and corrosion resistance. If the nitriding temperature exceeds 600□, the rate of nitrogen incorporation into the titanium oxide increases, and the oxygen content of the system decreases to the point where the non-stoichiometric TiO_xN_y becomes a stoichiometric and stable TiN.

This study aimed to investigate the effect of the gas nitriding process on the corrosion behavior of titanium oxide coating formed by plasma electrolytic oxidation.

2- Materials and methods

The test samples in this study were selected from a grade 2 mm commercially pure titanium sheet with dimensions of 13×13 mm. The coating process was carried out in the first stage by PEO in electrolytes containing 0.2 M sodium carbonate with 5 g/l sodium hydroxide to form titanium oxide. Supplementary coating operation in the second stage was performed by gas nitriding in a tube furnace with N_2 gas (99.99%) flow at a temperature of 1000 °C and a nitrogen pressure of 1.5 bar for 6 hours.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the X-ray diffraction patterns after PEO and gas nitriding processes in comparison with each other and the substrate metal. The X-ray diffraction pattern of the TiO_2 sample is related to the sample coated by the PEO, which contains rutile crystalline titanium oxide with a tetragonal structure. The XRD pattern of the TiN sample is related to the formation of a nitride layer in the flow of nitrogen gas on the surface of the titanium at high temperatures causing nitrogen to be adsorbed on the surface and diffused into the titanium; It consists of a composite layer on the metal surface consisting mainly of titanium nitrides with a cubic structure such as TiN and Ti_2N, followed by a diffusion zone consisting of a solid solution in the Ti-HCP α phase. In the TiO2-N, in addition to the mentioned phases δ-TiN, ε-Ti_2N, the phase of $TiO_{0.34}N_{0.74}$ with monoclinic structure along with rutile TiO_2 is also observed. The presence of $TiO_{0.34}N_{0.74}$ phase is due to the presence of nitrogen in the structure of TiO_2, which causes the amount of oxygen in the titanium oxide to decrease, increasing the penetration and formation of the mentioned phase and formation a non-stoichiometric composition.

Figure 2 shows a scanning electron microscope image of the surface of samples coated by PEO and gas nitriding. TiO_2 structure (2-a) consists of grains of different sizes and micro-cavities on these grains (pancake structure). The TiN (2-b) sample shows a dense appearance where the nitrified layer is entirely formed on the surface. The TiO_2-N morphology (2-c) is similar to the TiO_2 structure except that spherical particles have formed next to the existing cavities called cauliflower structure.

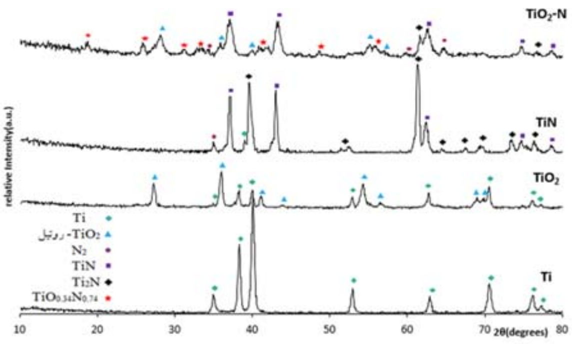


Figure 1. XRD pattern of uncoated and coated

[1] Master of Science, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

[2] Corresponding author, Assistant professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran. Email: saebnoori@pmt.iaun.ac.ir.

[3] Associate professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

[4] Master of Science, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

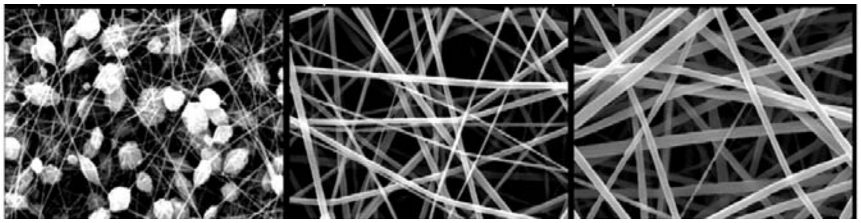


Figure 1. SEM images of PSU mats electrospun from three different concentrations.

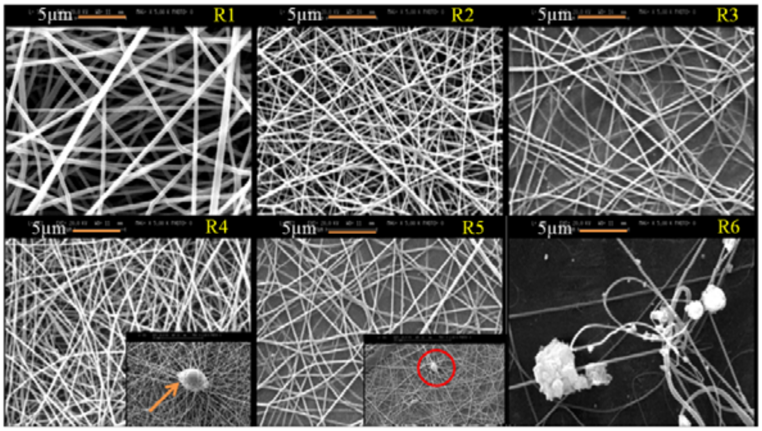


Figure 2. SEM images of CS/PVA blend fibers with different mass ratios.

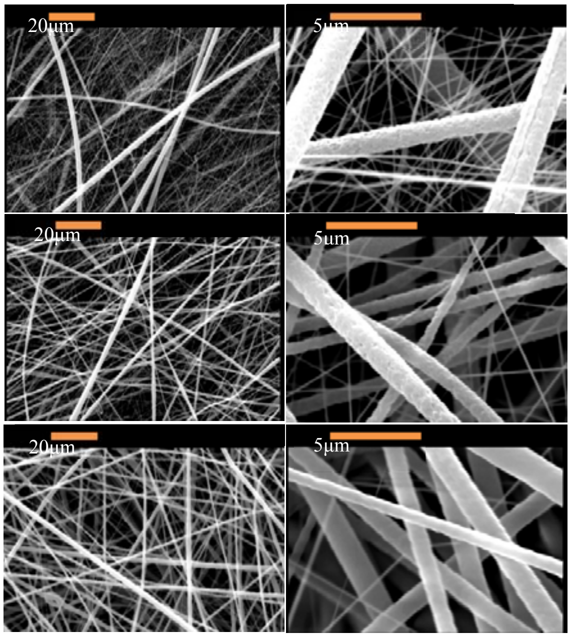


Figure 3. SEM images of PSU-CS/PVA composite samples with different weight ratios.

4-Conclusions

A direct relationship between chitosan content and uniformity of blend PVA/CS fibers was observed in this study. CS/PVA sample with 30:70 mass ratio showed a uniform morphology with maximum chitosan content. This composition was utilized for fabrication of a fibrocomposite membrane made of PSU-PVA/CS Fiber.

Fabrication of Polysulfone/Chitosan/Polyvinyl alcohol composite by electrospinning method and investigation of its morphology

Sanaz Rezaei Soulegani[1] Maryam Rasouli[2]

Zahra Sherafat[3]

1-Introduction

Electrospinning is a versatile route for preparation of high porous polymeric membranes. Polysulfone (PSU) is a thermoplastic polymer with unique properties which is mostly used in filtration applications. However, the intrinsic hydrophobicity of this polymer makes polysulfone membranes more susceptible to be fouled. One approach to alter wettability of PSU membrane is fabrication of an electrospun fibrous composite mat made of polysulfone fibers and a distinct fibrous polymer with inherent hydrophilicity such as chitosan (CS). Since chitosan is not easily electrospinnanble, it was blended with polyvinyl alcohol (PVA) to enhance its electrospinnability. The aim of the current research is to fabricate a fibrous composite mat consisting of polysulfone-chitosan/polyvinyl alcohol fibers with uniform morphology.

2-Experimental procedure

For preparation of a fibrous composite mat, PSU solution and CS/PVA blend solution were fed into two distinct syringes and were electrospun simultaneously under co-electrospinning condition. In the first stage, in order to obtain a beadles polysulfone mat with minimum fiber diameter, PSU in dimethyl formamide solutions with three different concentrations (i.e., 15, 20, 25 wt.%) were electrospun at fixed voltage, feed rate, and distance of 15 kV, 1.5 ml/h and 15 cm respectively. In the second stage, PVA and CS solutions were mixed in different proportions. The resultant blend solutions were electropun under fixed voltage of 15 kV and feeding rate of 0.5 ml/h to determine optimum concentration for fabrication of CS/PVA fibers. The optimum CS/PVA concentration was further used to prepare PSU-CS/PVA fibrous composite mat via co-electrospinning. Morphology of the resultant composite mat made of CS/PVA with six mass ratios (0:100, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50 and 60:40 wt%) was examined by SEM. Finally, according to the optimum concentration for electrospinning of CS/PVA solution, fibrocomposite membrane made of PSU-CS/PVA was fabricated with three mass ratios (i.e., 90:10, 80:20 and 70:30) under co-electrospinning process.

3-Results and discussion

SEM observations revealed that PSU electrospun from solution with 15wt% concentration, had bead-on-string structure, while PSU mat electrospun from 20wt% concentration possess beadless thin fibers with average fiber diameter of 0.954 µm. As the concentration increased to 25 wt.%, uniform thicker fibers with average fiber diameter of 1.592 µm formed (Figure1). Since thinner fibers are more favorable for membrane applications, PSU with 20 wt.% concentration was selected for preparation of fibro composite mats. From the SEM images, higher chitosan concentrations did not lead to a proper fiber formation. The composite sample made of chitosan/polyvinyl alcohol blend fibers with 30:70 mass ratio, showed uniform beadless morphology with maximum chitosan content and minimum fiber diameter (Figure2). Therefore, CS/PVA sample with 30:70 mass ratio was considered as optimum sample for further examinations. CS/PVA solution with optimum concentration were electrospun at three levels of feed rate (0.5, 0.9 and 1.5 ml/h). It was observed that as the feed rate exceeds 0.9 ml/h, bead like defects arise. Therefore, 0.9 ml/h was considered as maximum possible feeding rate for electrospinning of CS/PVA blend fibers.

According to the optimum concentration for electrospinning of CS/PVA fiber which was 30:70 mass ratio, fibrocomposite membrane made of PSU-CS/PVA was fabricated with three mass ratios (i.e., 90:10, 80:20 and 70:30) under co-electrospinning process. For this purpose, PSU solution (20 wt% concentration) and CS/PVA solution (30:70 mass ratio) were fed into two syringes separately and then placed in two adverse sides of the collector. Next, CS/PVA blend solution was electrospun with appropriate feed rate discussed above (0.9 ml/h), while feeding rate of PSU solution varied from 0.8 to 3.2 ml/h to fabricate various fibrocomposite PSU-CS/PVA mats with three different mass ratios. According to the SEM observations for three fibrocomposite samples, thicker fibers represent PSU fibers while, thinner fibers in the composite are CS/PVA blend fibers.

---

[1] M.Sc. Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.
[2] M.Sc. Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.
[3] Corresponding Author: Assistant professor, Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran. Email: zsherafat@shirazu.ac.ir

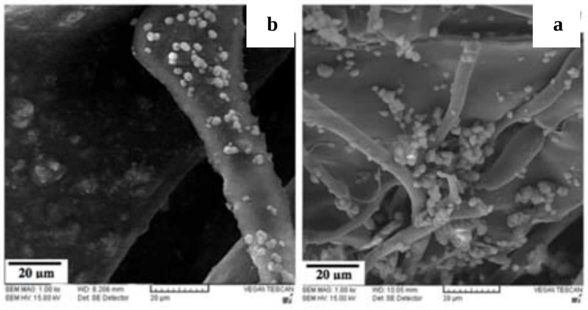


Figure 1 SEM images of a) SF/N-TiO_2-F and b) SF/N-TiO_2 nanocomposites immersed in SBF for 28 days.

Fig. 2 and 3 show the changes of calcium ions and phosphorous ions of SBF solution which SF/N-TiO_2 and SF/N-TiO_2-F nanocomposite scaffolds were immersed in.

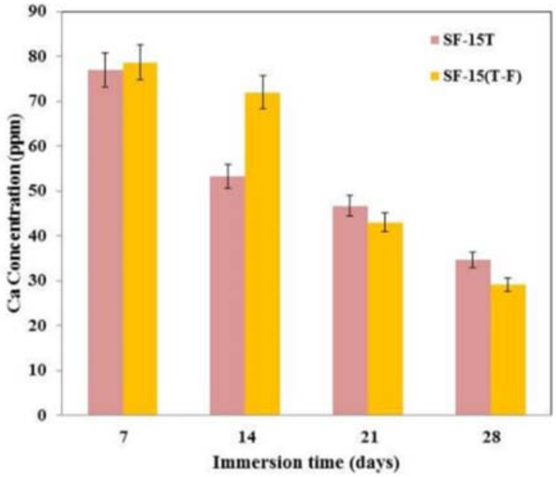


Figure 2. The changes of Ca concentration of SBF which SF/N-TiO_2-F and SF/N-TiO_2 nanocomposites immersed in.

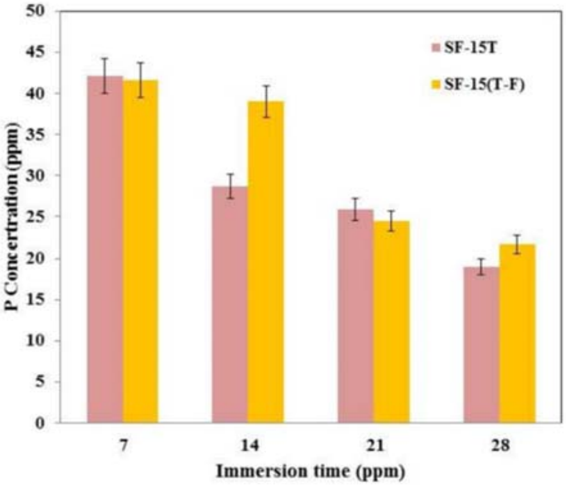


Figure 3. The changes of P concentration of SBF which SF/N-TiO_2-F and SF/N-TiO_2 nanocomposites immersed in.

The decrease of Ca and P concentrations reveals that these ions have been consumed and changed into apatite and deposit on the surface of the prepared scaffolds.

Fig. 4 shows the EDS spectrum of white sphere-like particles precipitated on the surface of SF/N-TiO_2-F nanocomposites which reveal the presence of Ca and P ions in white sphere-like particles.

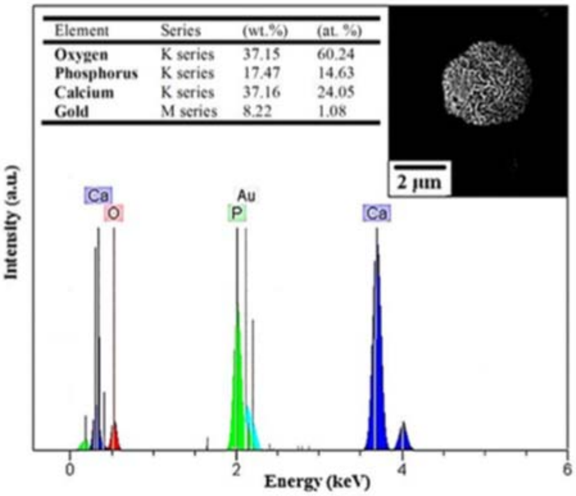


Figure 4. EDS spectrum of SF/N-TiO_2-F nanocomposites.

Bioactivity evaluation showed that these white sphere-like particles are bonelike apatite. The presence of flour ions in SF/N-TiO_2-F nanocomposite enhanced the bioactivity of SF.

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.31, No.2, 2021.

The Comparison of the Bioactivity of Fibroin/Titanium Dioxide Nanoparticles and Fibroin/Fluoridated Titanium Dioxide Nanoparticles Scaffolds for Bone Tissue Engineering

Narges Johari[1] HamidReza MadaahHosseini[2]
Ali Samadikuchaksaraei[3]

1- Introduction

One of the most important human health issues is the defecting of an organ or tissue. The tissue engineering scaffold provides a means for the delivery of cells and/or growth factors to the site of damage and an appropriate template for new tissue formation throughout the construct. Its function is different from traditional bone fillers, in that the goal of tissue engineering is to entirely replace the implanted scaffold with new bone tissue. While for bone fillers, integration with existing bone and equivalent mechanical strength are fundamental design criteria, the tissue engineering scaffold should ideally possess a three-dimensional structure that endures only as long as necessary for replacement after new bone growth. A scaffold for bone tissue engineering should thus approximate the mechanical function of the callus in natural bone repair, providing a dynamically durable–degradable three-dimensional structure, which over time can be replaced by cell-derived tissue function. Also, bone is a heterogeneous composite material with constituents including hydroxyapatite mineral ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), a mixed organic component (type I collagen, lipids and non-collagenous proteins) and water. During scaffold manufacture it would therefore seem logical to include a combination of materials to create a composite scaffold, potentially allowing greater scaffold bioactivity and structural biomimicry to be achieved. Scaffold bioactivity is also increased by incorporating materials that possess the ability to interact with or bind to living tissues. Increased scaffold bioactivity can in turn improve bone cell ingrowth, stable anchoring of scaffolds to host bone tissue, stimulation of immature host cells to develop into osteogenic cells, and increase vascularization.

In current study, two groups of nanocomposite scaffolds have been prepared with silk fibroin/titanium dioxide nanoparticles (SF/N-TiO_2) and silk fibroin/fluoridated titanium dioxide nanoparticles (SF/N-TiO_2-F) and their bioactivity have been evaluated by immersing in simulated body fluid (SBF) up to 28 days.

2- Experimental study

Silk fibroin (SF) was extracted from *Bombyx mori* silk cocoons (Iran Silkworm Research Center, Guilan, Iran). Accordingly, silk cocoons were boiled in 0.02 M sodium carbonate solution for 1 h to remove sericin. Then, they were absolutely rinsed with consecutive immersion in cold and hot distilled water to complete degumming treatment. Degummed silk fibers were dried overnight at room temperature and dissolved in 9.3 M lithium bromide solution at 50–60 °C for 4 h. Afterward, the solution was dialyzed for 3 days using deionized water. To prepare the SF/TiO_2 solution, the SF solution was added to the dispersed TiO_2 in DI water. The obtained mixture was frozen at −20 °C for 4 h and at −80 °C for 12 h; eventually the frozen mixtures were freeze-dried overnight. The prepared SF/N-TiO_2 nanocomposite scaffolds were immersed in methanol for 1 h to treat the structure of SF. To prepare the SF/N-TiO_2-F nanocomposite scaffolds, TiO_2 nanoparticles were incubated in 2.0 vol% HF for 120 s. Thereafter, N-TiO_2-F nanoparticles were uniformly dispersed in deionized water. The SF/N-TiO_2-F nanocomposite scaffolds were prepared similar to the SF/TiO2 nanocomposite scaffolds.

The phase structure of SF/N-TiO_2 and SF/N-TiO_2-F nanocomposite was analyzed using a STEO-D 64295 diffractometer (XRD, STEO, Germany) at 40 kV and 40 mA. The functional groups of SF/N-TiO_2 and SF/N-TiO_2-F nanocomposite were studied using a Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR, MB series, ABB Bornem, Canada) in an IR spectrum range within the range of 400–4000 cm^{-1}.

In vitro bioactivity of SF/N-TiO_2 and SF/N-TiO_2-F nanocomposite was evaluated by immersing the composite in SBF with pH of 7.4 at 37 °C. The standard SBF solution was prepared according to Kokubo's protocol. The apatite formation on the surface of SF/N-TiO_2 and SF/N-TiO_2-F nanocomposite was observed by SEM and analyzed using an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) device (TESCAN, Czech Republic) and X-ray diffractometer.

3- Conclusion

In this study, silk fibroin (SF) was extracted from Bombyx mori cocoons and SF/N-TiO_2 and SF/N-TiO_2-F nanocomposites were synthesized. The effects of SF, TiO_2 nanopowders and flour ions on bioactivity of SF/N-TiO_2 and SF/N-TiO_2-F nanocomposites were investigated. It was found that after immersing the composite in SBF, some agglomerates of white sphere-like particles were formed on the surface of SF/N-TiO_2 and SF/N-TiO_2-F nanocomposites (Fig. 1).

[1] Assistant professor, Department of Materials Science and Engineering, Golpayegan University of Technology, Golpayegan, Iran.
[2] Professor, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.
[3] Corresponding author, Professor, Department of Medical Biotechnology, Faculty of Allied Medicine, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
Email: Johari_narges@yahoo.com

microstructure of the aluminum alloy (Al-Si-Cu) of the engine cylinder-heads, has been studied.

Obtained results of the sensitivity analysis and empirical measurements indicated that the effect of the ageing process on the increase in the hardness value was much greater than the dissolution process. Regression functions, which were obtained by the statistical analysis, implied high accuracy in predicting the hardness value of such a material.

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.31, No.2, 2021.

Sensitivity Analysis of Heat Treatment Parameters on Cylinder-head Aluminum Alloy Properties by Regression Method

Mohammad Jafar Sharifi[1] Mohammad Azadi[2]
Mahboobeh Azadi[2]

1. Introduction

The cylinder-head is one of most important components of an automotive engine that is subjected to various mechanical and thermal loading conditions. Therefore, improving the mechanical properties, as well as investigating the effect of the temperature on the mechanical properties and the microstructure have always been a topic of the interest for researchers.

In this article, by the regression analysis, suitable patterns for the hardness and the microstructure of the cylinder-head aluminum alloy have been presented. Objective functions were the hardness, the phase size of Si, Al-Cu, and their spherical degree. Furthermore, the temperature and the time of the solution and ageing, were selected as variables of the experiments.

2. Materials and Experiments

Standard specimens were prepared by the stir-casting method. To enhance the quality of samples, degassing and preheating were performed. The casting temperature was 745°C. Dissolution temperatures were selected based on the literature, from 490 to 510°C and the ageing temperature was considered from 175 to 250°C, in order to investigate the effect of ageing on the hardness and the microstructure.

For the microscopic examination, specimens were firstly grinded to 2000 grit and polished with the alumina powder, with 0.3 μm particles. The Keller solution was used to etch samples. In addition, an image analysis software (Image J) was utilized to evaluate microscopic images. To study the influence of the heat treatment on the hardness, specimens were subjected to the Vickers hardness test. The applied force was 30 kg.

The statistical analysis was done using the MINITAB software. After the sensitivity analysis and using regression analysis, a function was fitted based on variables, considering P1, P2,… to estimate the hardness (H).

3. Results

The optimal heat treatment was determined to achieve the smallest value of the phase area, as well as the higher amount of the spherical phases. Results showed that the highest hardness (164 VHN) obtained, when the sample was heated at 510°C for 300 minutes; and then, aged for 360 minutes at 175°C. It has been reported that the longer time of the dissolution heat treatment, the greater the solubility of the precipitates, such as intermetallic phases in the aluminum matrix. In addition, the temperature was more effective than the time of the dissolution process. Microstructural studies also implied that the sample that dissolved at 500°C for 300 minutes and aged at 200°C for 120 minutes had the highest spherical degree factor (as shown in Figure 1).

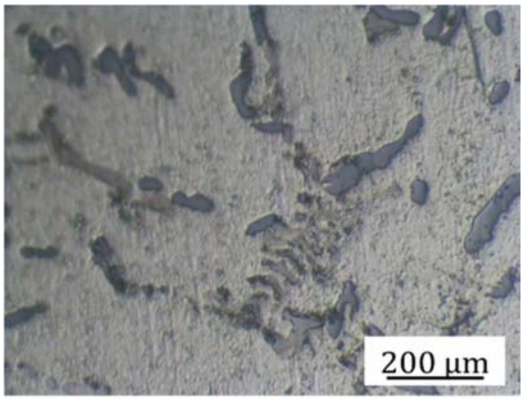


Figure 1. The optical microscopy image of a specimen, heated at 500°C for 300 minutes and aged at 200 °C for 120 minutes

The lowest hardness value was measured for the sample that was dissolved at 500°C and then, aged at 250°C due to the increase in the area of the Al-Cu phase. Finally, the optimum heat treatment was achieved according to the smallest phase area, as well as more spherical degree of phases.

4- Conclusions

In this research, the effect of the heat treatment i.e., the dissolution temperature, the dissolution time, the ageing temperature and the ageing time on the hardness and the

[1] Graduated Master of science, Faculty of Mechanical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.
[2] Associate professor, Faculty of Mechanical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.
[3] Corresponding author, Associate professor, Faculty of Material and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.
Email: m.azadi@semnan.ac.ir

Effects of mesh size. The effects of the mesh size on the experimental and simulated compressive stress-strain curves are shown in Fig. 2. The elastic deformation is linearly observed at the beginning of the curves. The linear sections of the simulated curves are exactly the same and are very slightly different from the experimental curve. Therefore, the simulation results in the elastic region are very close to the experimental results, and the mesh size has a little effect in these conditions.

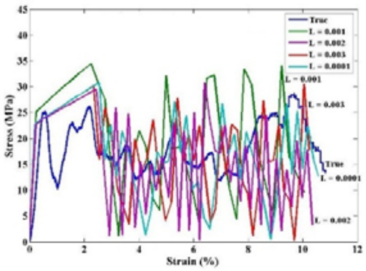


Figure. 2. Effects of mesh size on compressive stress-strain curves at f_n=0.004, q_1=1.25, and q_2=1.75.

Effects of f_n .Fig. 3 shows the results obtained from the change in f_n values on the simulated compressive stress-strain curves. It is seen that the simulated stress-strain curves in the elastic and plastic regions are entirely coincident with each other, and the change in f_n value has little effect on the stress-strain curves.

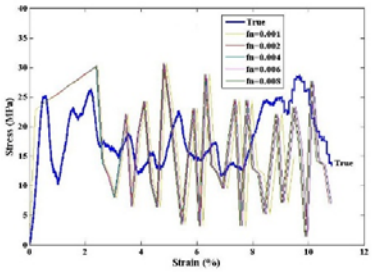


Figure. 3. Effects of f_n on compressive stress-strain curves for L=0.003, q_1=1.25, and q_2=1.75.

Effects of q_1. The effects of q_1 on the compressive stress-strain curves are shown in Fig. 4. It can be observed that unlike fn, q_1 has a strong effect on the compressive stress-strain curves. Increasing the value of q_1 reduces the number of simulated points and the curved shape is out of the saw-tooth. At q_1=1/25, first the linear elastic region and then the saw-tooth plateau region is observed. At q_1=1.5 and q_1=1.75, the number of teeth in the plateau region decreases and at q_1= 2, no teeth are observed.

Effects of q_2. The effects of q_2 on the compressive stress-strain curves are shown in Fig. 5. As it can be seen, the behavior of the simulated stress-strain curves is very close to each other. In all curves, after the elastic region, the long saw-tooth plateau region is formed.

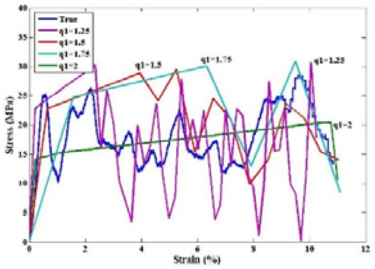


Figure. 4. Effects of q_1 on compressive stress-strain curves for L=0.003, f_n=0.004, and q_2=1.75.

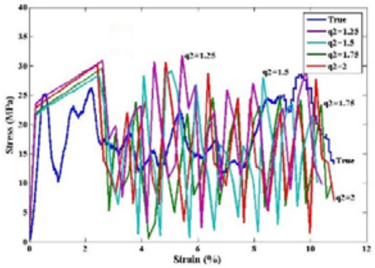


Figure. 5. Effects of q_1 on compressive stress-strain curves for L=0.003, f_n=0.004, and q_1=1.25.

4- Conclusions

In this work, experimental specimens of steel foams were manufacture through powder metallurgical space holder technique, and the porosity, microstructure, and compressive properties of steel foams were investigated. In addition, the effects of simulation parameters from the Gurson-Tvergaard-Needleman equation on the stress-strain curves were evaluated. The following results were obtained.

- The porosity percentage of steel foams was measured to be 79.3%.
- The porosity of steel foams is composed of cells formed on the basis of leaching the urea granules and residual pores between sintered iron particles.
- The microstructure of cell walls is pearlite, which is a phosphorous phase formed in the boundaries of iron particles.
- The formation of phosphorous phases at the boundaries of iron particles leads to the liquid phase sintering and improves the particles bonding.
- The experimental and simulated results of stress-strain curves have an acceptable agreement, especially in the elastic region and in the middle of the plastic region.
- The mesh size, f_n, q_1, and q_2 are effective on the simulated compressive stress-strain curves.
- The effect of f_n and q_2 is not significant compared to q_1. However, changing the value of f_n has the least impact.
- Decreasing the values of q_1 improves the simulation results. At q_1=1.25, the best agreement with the experimental results is observed.

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.31, No.2, 2021.

Investigation on the Compressive Behavior of Steel Foams Manufactured by Powder Metallurgy Route

Hamid Sazegaran[1] Ali Mohammad Naserian-Nik[2]
Mohammad Reza Akbari[3] Ali Akbar-Nejad Fogh[4]

1- Introduction

Metallic foams or cellular metals as a new class of advanced engineering materials are widely used in the manufacturing of thermal and acoustic insulation, lightweight structures, shock absorbers, heat exchangers, filtration, etc., due to their exclusive properties such as low density, high energy absorption, and high impact toughness, interesting acoustic, and thermal properties. Also, metallic foams have been used successfully in medical applications such as implants and prostheses [1-4]. These materials are successfully manufactured from various metals and alloys. Aluminum has received a lot of attention due to its low weight. Besides, foams of steel, titanium, magnesium, nickel, gold, etc. are also being manufactured and developed [5-7].

Intriguing properties of metallic foams depend on the porosity, cell morphology (open or closed, size, shape, and distribution of cells), the material of cell walls, the thickness of cell walls, and defects, which are often influenced by the manufacturing process [8,9]. The main manufacturing processes of metallic foams include fusion metallurgy and powder metallurgy [1,2]. In the manufacturing of steel foams, due to the high temperature of solidus and other challenges related to melting and casting processes, manufacturing processes based on the powder metallurgy are commonly used [10-12]. Powder metallurgy allows the manufacturing of open cells with uniform shape and size and relatively even distribution [13-15]. Among these processes, the powder metallurgical space holder technique is a widely used method. In this method, iron powders and other additives are mixed with space holder materials in the form of granules, powders, or particles. Then, compaction and leaching processes were sequentially carried out. Finally, the green materials were thermally sintered in the proper conditions [15-18].

Due to the fact that different manufacturing processes have various effects on the mechanical behavior and performance of metallic foams, simulating the mechanical behavior of these materials is essential. The finite element method is often a useful method for estimating the mechanical behavior of metallic foams. It is noteworthy, the simulation results are highly dependent on the way the materials are modeled. In this work, the objective is to manufacture the steel foams through powder metallurgy using urea granules, as spacer holder materials, and to evaluate the compressive properties of steel foams using Gurson-Tvergaard-Needleman model. In addition, the influences of effective parameters on the Gurson-Tvergaard-Needleman equations have been studied.

2- Experimental method

To manufacture the steel foams, a powder metallurgy route based on using urea granules as a space holder was applied. The stages of manufacturing process include: 1) blending powders and additives, 2) coating urea granules by powder mixture, 3) compaction, 4) leaching, and 5) sintering. The density and porosity percentage of manufactured steel foams were determined. To investigate the microstructure of cell walls, an optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM) were applied. In order to find the mechanical properties, compressive test was conducted on the steel specimens. Also, the Gurson-Tvergaard-Needleman model was used to simulate mechanical properties. The effects of mesh size (L) and effective parameters of the Gurson-Tvergaard-Needleman model (f_n, q_1, and q_2) were studied on the compressive properties of the steel foams.

3- Results and discussion

Morphology of cells. Fig. 1 shows OM and SEM images of the cells and cell walls of the steel foams. It is seen that the cells are formed based on the leaching of the urea granules. The distribution of cells is uniform. Also, the cells formed in some sections are interconnected to each other. It can be related to the applied pressure during the compression stage and the leaching and dissolution of the urea granules by absolute water. The formation of interconnections between the cells has led to the formation of open cells.

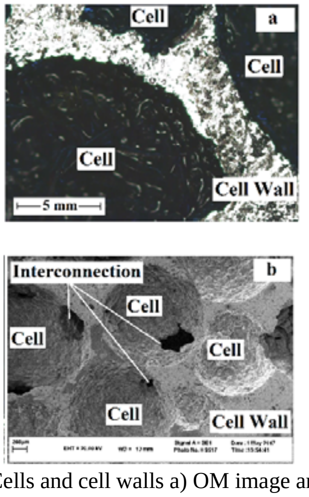


Figure.1. Cells and cell walls a) OM image and b) SEM micrograph.

[1] Corresponding author, Assistant Professor, Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Quchan University of Technology, Quchan, Iran. Email: h.sazegaran@qiet.ac.ir.
[2] Assistant Professor, Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Quchan University of Technology, Quchan, Iran.
[3] M.Sc. Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Quchan University of Technology, Quchan, Iran.
[4] M.Sc. Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Quchan University of Technology, Quchan, Iran.

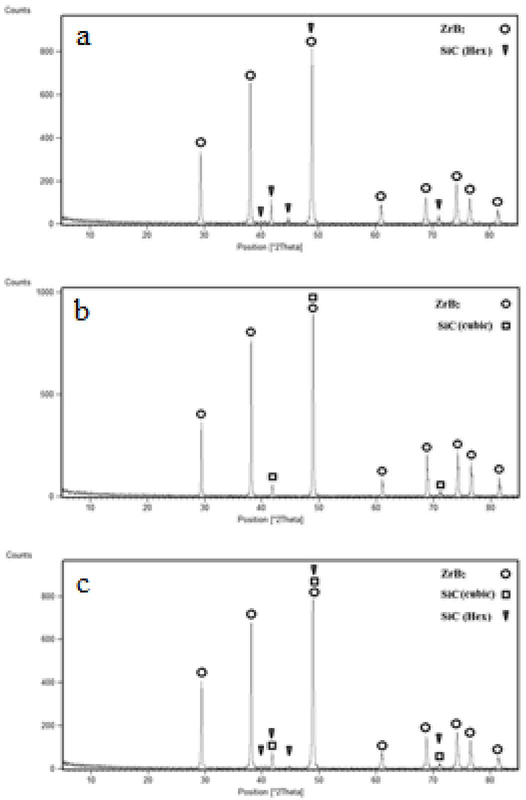


Figure 2. XRD maps of ZrB_2 ceramics reinforced with (a) SiC_p, (b) SiC_w and (c) SiC_p/SiC_w (Reproduced and reused with permission from Y. Pazhouhanfar et al., Ceramics International 46 (2020) 5773–5778).

The result of XRD pattern for the ZrB_2-SiC_w sample is a little different. In addition to the ZrB_2 phases peaks, the β-SiC peaks with cubic crystalline structure are observed that indicates this reinforcement is whisker. The XRD analysis of ZrB_2-SiC_p/SiC_w, indicates the peaks of α-SiC and ZrB_2 as well as β-SiC. In all the samples, SiC is a non-reactive additive. There is no difference between the phase composition of SPSed samples and initial powder mixture, therefore, the sintering process is non-reactive.

A Vickers hardness value of 13.1 GPa was measured for the additive free ceramic. Vickers hardness of SiC reinforced ZrB_2 composite is higher than those additive free one. Measured hardness value for ceramics reinforced with SiC_p, SiC_w and SiC_p/SiC_w were 19.5, 21.9 and 23, respectively. The simultaneous presence of SiC_p and SiC_w in the sintered microstructures, led to the increase in the hardness value. It seems that the more effective inhibitory role of SiC_w on dislocation motion (compered to SiC_p) is a reason for such an observation. Therefore, SiC_w may resist in a great trend than the SiC_p against the deformation over the hardness testing.

Fracture toughness of ceramics reinforced with SiC_p, SiC_w and SiC_p/SiC_w were estimated 4.3, 4.7 and 6.2 MPa $m^{½}$, respectively. These values is higher than measured fracture toughness for Z sample (3.2 MPa $m^{½}$). The FESEM results of indentation-created cracks on the polished ZrB_2-SiC_p are depicted in Figure 3. Deflections have been induced by the interaction of the initiated crack with secondary grains as reinforcement. In addition to the deflections, other toughening mechanisms including the crack bridging, branching and the defragmentation of a big SiC can also be observed. In ZrB_2-SiC_w, whiskers may pull out or fracture over the propagation of cracks or reactivate other mechanisms e.g. deflection or bridging. In the ZrB_2-SiC_p/SiC_w, an upgrade in the fracture toughness is attributed to the simultaneous toughening roles of silicon carbide particles and whiskers.

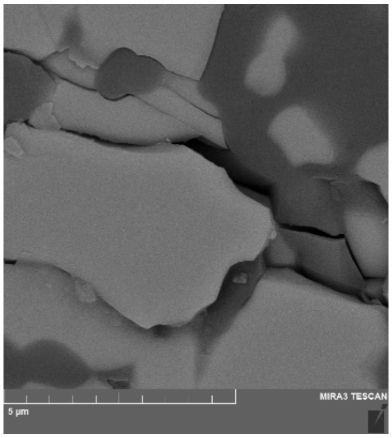


Figure 3. FESEM image of an indentation-created path of crack in the polished section of ZrB_2-SiC_p composite.

4-Conclusion

To investigate the role of silicon carbide morphology on densification and mechanical response of ZrB_2-matrix composites, a monolithic ZrB_2 ceramic and 3 ZrB_2-based ceramics strengthened with 25 vol% silicon carbide in several morphologies (particulate, whisker and particulate/whisker mixture) were field assisted sintered at 1900 °C for 7 min under 40 MPa. Compared to the monolithic part (with a relative density of 96%), the other materials reached their complete densities.

The mechanical performance (hardness and fracture toughness) of carbide reinforced samples were better than those for the monolithic one. Synergistic influence were observed on the improvement of mechanical efficiency of composite by the simultaneous addition of SiC particulates/whiskers.

Spark Plasma Sintering of ZrB_2-Based Ceramic Reinforced with SiC Particles and Whiskers

Mehdi Shahedi Asl[1] Zohre Ahmadi[2]

1-Introduction

Materials based on the transition metals nitride, boride, and carbide possess immensely high melting temperatures and are classified as ultra-high temperature ceramics. Zirconium diboride has shown better combination of features including moderate density, extreme melting temperature and considerable thermal conductivity. This summation of characteristics has converted boride materials candidates for engineering applications such as melted metals crucibles, furnace elements, electronics, industrial tools, and aerospace technology. Anyway, due to the covalent strong bondings and negligible coefficient of self-diffusion, it is hard to densify these materials with no applied external pressure and/or high temperature. On the other hand, the high-temperature oxidation resistance of ZrB_2 (at >1000 °C) and its mechanical properties (such as fracture toughness) are not suitable. Therefore, the many studies have done to improve this limitations of ZrB_2. Various additive parts such as disilicides, carbides, nitrides and metals are employed to upgrade the sinterability and properties of diboride ceramics. The introduction of SiC, as the most common phase in zirconium diborides, not only encourage the sintering mechanism but also increase the bending strength of composite ceramic because of the stoppage of ZrB_2 coarsening over the manufacturing processes.

Up to now, few researchers have focused on the role of the silicon carbide phase morphology on the microstructure, densification and mechanical performance of ZrB_2-based parts manufactured by the field assisted sintering method. For this purpose, a baseline monolithic ZrB_2 and 3 ceramics reinforced with 25 vol% silicon carbide in different morphologies (particulate, whisker and particulate/whisker mixture) were manufactured for 7 min at 1900 °C under 40 MPa by spark plasma sintering process.

2-Experimental

Commercially available ZrB_2 powders (purity>99.9%, Xuzhou Hongwu Co., particle size 2 μm), SiC particulate (SiC_P: purity>99.0%, Xuzhou Hongwu Co., particle size 500 nm) and SiC whiskers (SiC_W: purity>99.0%, Xuzhou Hongwu Co., 500 nm D < 1000 nm, L < 20 μm) were bought as starting materials. The powders were weighted and the slurries of mixed powders were mixed ultrasonically, then dried by hot stirrer plate. The dried powder mixtures were milled using agate mortar and then passed through a sieve. After inserting the mixture into the selected die with an inner diameter of 30 mm, lined with foils of graphite, the field assisted sintering was completed at a temp. of 1900 °C for a hold time of 7 min under a loading of 40 MPa.

The bulk density of the as-SPSed samples were calculated by means of the Archimedes formula with distilled water as the medium. The relative densities of the specimens were computed as the ratio of the bulk per the theoretical densities determined by the rules of mixtures. Microstructures of the fractured/polished sections and the phase investigations of the samples were done by a Mira3 field emission Tescan scanning electron microscope and a PW1800 X–ray Philips diffractometer, respectively. The harnesses values of the sintered samples were obtained via a ZHV10 Zwick Roell Vickers indenter. The fracture toughness of the composites were also estimated by the indentation method of direct crack measurements.

3-Result and discussion

Measured relative densities of as-SPSed samples are displayed in Figure 1. A density of 96% was measured for monolithic ZrB_2 specimen. A near fully dense ZrB_2-based composites with a relative density value of 99.9% were achieved by field assisted sintering under 40 MPa at 1900 ºC in 7 min. It seems that the sintering conditions are desirable to achieve a fully dense samples. The simultaneous addition of the SiC_w and SiC_p leads to the fabrication of the composites with their theoretical densities.

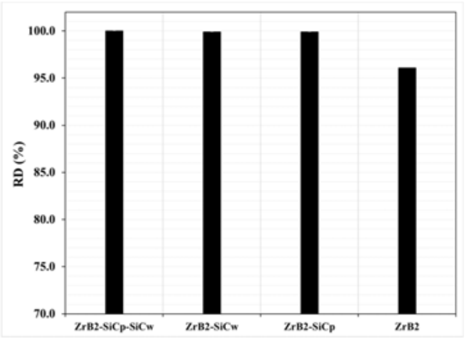


Figure 1. Relative density of spark plasma sintered samples (Reproduced and reused with permission from Y. Pazhouhanfar et al., Ceramics International 46 (2020) 5773–5778).

Figure 2 demonstrates the XRD results of the as-SPSed ZrB_2-based parts. As it can be seen for ZrB_2-SiC_p sample, the detected crystalline lattice of the silicon carbide phase is “hexagonal”, on the foundation of the XRD test. This observation confirms that no fresh phase has created in the SPS process. Therefore, the composite manufacturing process can be considered as non-reactive sintering.

[1] Corresponding author, Associate Professor, Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran. Email: shahedi@uma.ac.ir.
[2] Member of Researchers Foundation of University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.

precipitated during cooling from 1200°C. These precipitated γ′ was coarse than formed γ′ in 1180 °C/2h/AC specimen. At the inter-dendritic regions, the size of the remaining γ′ precipitates was reduced to 675 nm, the area-fraction of γ′ in this region was reduced also. Therefore, it can be said that the dissolution of the precipitates also occurred in the inter-dendritic regions.

Heat treatment at 1200°C/4h/AC resulted in complete dissolution of primary γ′ had not occurred. Therefore, for more complete dissolution, to achieve a higher level of homogeneity, and to dissolve initial γ′ and eutectic phases, the samples were heat treated at 1230°C for 40 minutes. The results showed that after heat treatment at 1230°C/40min/AC, the microstructure of the alloy was significantly more uniform than previous cycles. It was also revealed that the initial γ′ particles were dissolved completely in the matrix and the number and size of the eutectic phases also reduced due to the higher dissolution rate at 1230°C temperature.

Microhardness results showed that the microhardness did not change by the heat treatment temperature of the heat treatment process, but the hardness was affected by the area fraction of remaining γ′ precipitates and precipitated γ′ during cooling in the core and inter-dendrites regions. The highest hardness values were obtained at 1200 °C and the lowest at 1120 °C heat treated specimens respectively.

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.31, No.2, 2021.

Influence of the Solution Heat Treatment on the Behavior of γ′ Precipitates and Microhardness of Dendrite Core and Inter-Dendritic Regions of Cast Superalloy GTD-111.

Sara Jaffarpoor[1] Ali Reza Mashreghi[2]
Masoud Mosallaee[3] Mehdi Kalantar[4]

1- Introduction

Increasing the operating temperature of gas turbines to improve their efficiency has been made the use of heat-resistant alloys inevitable. Turbine blades are equipment that service at high temperatures and made from nickel, nickel–iron, and/or cobalt based superalloys. One of the most famous nickel base superalloys that used in the manufacturing of single crystal blades is GTD-111 superalloy. This alloy is age-hardened by precipitation of γ′-phase, $Ni_3(Al,Ti)$, which is a coherent precipitate in the Ni-rich matrix phase. The microstructure of these alloys consists of different phases such as reinforced gamma prime (γ′), carbides and eutectic γ-γ′ phases in the gamma (γ) matrix. Each of which is essential to achieve the desired properties. Although the strength of the superalloys is determined by the theses phases, but characteristics of γ′-precipitate such as its size, morphology and volume fraction influence the properties of the superalloy significantly. This should be noted that the elastic strain energy between the precipitate and matrix and γ′ nucleation rate are dependent on factors such as solutioning temperature and cooling rate which affects the shape and number of precipitates. So information about the dissolution and deposition temperature of γ′ precipitates is necessary for design suitable heat treatment cycles in different conditions.

2- Experimental

The laboratory specimens used in this study were made from a cast ingot of nickel-based superalloy GTD-111. The ingot was melted by a vacuum induction melting furnace and then casted. To determine the starting and finishing of the γ′ solutioning temperature of γ′ precipitate in the GTD-111 cast specimens, the thermal analysis test was performed from ambient temperature to 1300 °C with the rate of 20 °C/ min. According to the results of this test, different heat treatment temperatures were selected. The cast specimens of GTD-111 superalloy heat treated according to the heat treatment cycles designed in Table 1. Microstructure of specimens after etching was investigated by using of a scanning electron microscopy. Also, for measuring of volume fraction, density and size of the γ′ precipitates was used from the Clemex Image analysis software. Hardness of different heat treated specimens was measured by using Vickers micro-hardness method.

Table 1: Heat treatment cycles applied to GTD-111 superalloy

solutioning temperature (˚C)	solutioning time (min)				Cooling environment
1100	60	120	180	240	AC
1120	60	120	180	240	AC
1150	60	120	180	240	AC
1180	60	120	180	240	AC
1200	60	120	180	240	AC
1230	40	60	-	-	AC

3- Results and Discussion

The primary microstructure of the cast superalloy is a dendritic structure. Primary γ′ precipitates were created during solidification and affected from cooling rate. Non-equilibrium conditions during solidification caused non-favorable morphology and volume fraction of γ′ precipitates in the cast structure. Therefore, the effect of solutioning temperature on the variations of shape, morphology and volume fraction of γ′ precipitants in the core and inter dendritic zones was evaluated, Heat treatment according to the 1100℃/2h/AC cycle results in formation of irregular coarse cubical γ′ precipitates in both core and inter-dendritic regions

Increasing the solution temperature up to (1120 ℃/ 2h/AC), solved areas of primary γ′-precipitate between dendrite core and inter-dendritic regions were increased. The agglomeration of γ′ precipitates and changing morphology of these precipitates from cubic to oval shape.

After heat treatment at 1150℃/2h/AC, the morphology of γ′ precipitates in the dendrite core region was spherical and larger than the cast samples and heat treated samples at lower temperatures. Furthermore, the morphology of inter-dendritic γ′ precipitates was flower like.

After heat treatment at 1180℃/2h/AC, primary γ′ precipitates at the dendrite core areas were completely solved and new γ′ were precipitated during cooling to the room temperature. In the areas of inter dendritic, γ′ precipitates was not dissolved completely. The size of the remained γ′ precipitates was around 898nm that was larger than the γ′ in the as-cast and heat-treated at lower temperatures specimens.

After heat treatment at 1200℃/2h/AC, large precipitates in the dendrite core, were completely dissolved in the matrix. Due to the supersaturation of the matrix phase, the spherical γ′ precipitates were

[1] M.Sc. Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.
[2] Corresponding Author: Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran. Email: amashreghi@yazd.ac.ir
[3] Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.
[4] Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.

Table 2. Levels of temperature and acid concentration in design of experiments

	Levels				
Variables	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Temperature (°C)	22	30	50	70	78
Acid Concentration	1.17* (0.057**)	2 (0.098)	4 (0.196)	6 (0.294)	6.83 (0.335)

*Acid value is reported as multiply stoichiometry values.
**Acid value is reported as Molar.

Where C_0 is the initial acid concentration of the solution, C_S is the stoichiometric concentration according to (1) and X is the fraction of the progress of reaction.

In this research, Runge-Kutta 4th order method was used for fitting the models to the experimental data using the least squares method and for plotting curve *X* vs. t. The results showed that acceptable fit was not achieved in the previous assumed model. In the study of the rate reaction affected only by the temperature and the fraction of the reaction, instead of the acid concentration, the fraction of the reacted molybdenite is introduced into the rate equation. The use of the fraction of the reaction in the rate equation is somewhat equivalent to the effect of the surface effects on the rate equation. By reducing the amount of molybdenite in the reaction chamber, the total surface area is reduced and, as a result, the dissolution rate decreases.

If X considered as the fraction of the reaction, the remained amount of molybdenite in solution will be proportional to (1-X). So, it can be written:

$$r = \frac{dX}{dt} = k \cdot (1 - X)^n \quad (4)$$

There n is reaction order with respect to the residual of the molybdenite content. In this case, acceptable fit was not achieved. In the next step, the simultaneous effect of the concentration of acid and the fraction of the reaction are considered in the equation rate. Accordingly, the final relation being as follows:

$$r = \frac{dX}{dt} = k \cdot C^m \cdot (1 - X)^n \quad (5)$$

Investigations showed that in this case, better fitting than the previous ones is achieved. But in order to introduce the effect of the complexity of the mechanical activation process of particles, the concept of variable activation energy was employed. According to which the activation energy is considered to be a linear function of the fraction of the reaction (equation 6), and it is increased with the advancement of the reaction.

$$E = E^0\left(1 - \alpha(1 - X)\right) \quad (6)$$

By putting this relation in *k* (Arrhenius's relation), finally, the relation between the rate of the previous state (5) is written as follows:

$$\frac{dX}{dt} = \exp\left(\frac{b_1(1-X)-b_2}{T} + b_3\right)(1 - X)^n (C_0 - XC_s)^m \quad (7)$$

The results of the fitting of the above model to the empirical dissolution data in four modes of mechanical activation experiments are shown in Figure 1, which indicates acceptable fitting.

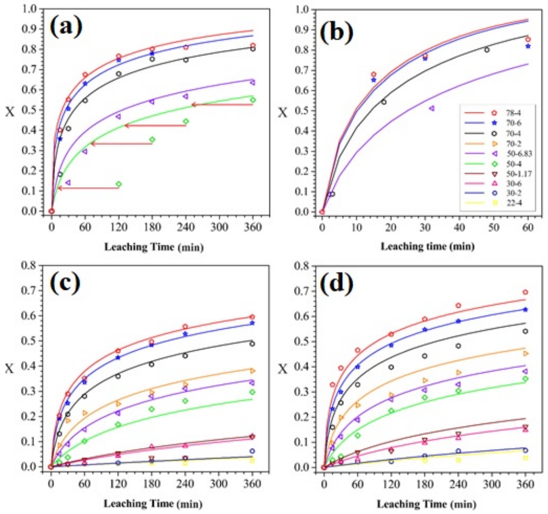


Figure 1. Fitting results of the final developed model of variable activation energy on the leaching data in nitric acid media for mechanically activated molybdenite: (a) 4hr of activation, (b) 24hr of activation, (c) 2hr of activation in the presence of alumina, (d) 12hr of activation in the presence of alumina.

4. Conclusion

In this research, it was tried to make some changes in the shrinking core model to develop a kinetic model for predicting the dissolution behavior of mechanically activated molybdenite under different conditions. Considering the effect of acid concentration, the fraction of the reaction and the complexities related to the activation of particles, finally a suitable model with an acceptable fitting on the empirical data of molybdenite dissolution in nitric acid was obtained.

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.31, No.2, 2021.

Development of a Kinetic Model for Predicting the Dissolution Behavior of Activated Molybdenite by Mechanical Activation

Hossein Shalchian[1] Hadi Nasiri[2]

Abolfazl Babakhani[3] Masumeh Torabi Parizi[4]

1. Introduction

Shrinking core model (SCM) is used frequently in investigation of the rate of the dissolution reactions of minerals. In kinetic studies the SCM fits well for spherical particles, but it has some limitations. For instance, the concentration of acid during the dissolution process is considered to be fixed in this model, while it is in contrary with the practical results. On the other hand, physical properties and mineralogical factors may result in some complications and affecting the reaction rate. Such limitations show the importance of a deeper study on the dissolution reactions mechanism of molybdenite particles with unusual shape and geometry. As a result, this work tries to investigate a suitable model to forecast the dissolution behavior of milled molybdenite. Accordingly, achieving to variable activation energy model from shrinking core model is explained step by step.

2. Materials and Method

Molybdenite concentrate used in this research was prepared from Sarcheshme Copper Mine. Chemical analysis of this concentrate shows that the weight percent of molybdenum is more than 55%. Mechanical activation experiments were carried out in a planetary ball-milling machine with steel cups and balls, in the presence and absence of alumina as an additive. The milling conditions are given in Table 1.

Table 1. Milling conditions of mechanical activation tests

No.	Time (hour)	Ball/Powder	Speed (rpm)	Aluminum (Wt.%)
1	4	40	300	0
2	24	40	300	0
3	2	40	300	50
4	12	40	300	50

The dissolution experiments of the activated samples was performed under different conditions. In these experiments, nitric acid was used to dissolve molybdenite (Equation 1):

$$MoS_2 + 6HNO_3 \rightarrow MoO_3.nH_2O + 2H_2SO_4 + 6NO + (1-n) H_2O \quad (1)$$

The central composite design method (CCD) was used to design the space for dissolution experiments (Table 2). The pulp density was kept constant at 1.3 g / l and the stirring rate was fixed at 500 rpm in all tests. Finally, the prepared solution was centrifuged at 4000 rpm. The molybdenum concentration and the dissolution efficiency were determined by ICP and mass balance, respectively.

3. Result and Discussion

In order to develop a suitable model and obtain a rate equation, different situations can be assumed as follows:

- The rate equation is only affected by temperature and acid concentration.
- The rate equation is only affected by the temperature and the fraction of the reaction.
- The relationship of the rate is affected by the temperature, acid concentration, and fraction of the reaction.
- In addition to the effect of the temperature, acid concentration, and fraction of the reaction, the rate equation is also affected by the above-mentioned complications (mechanical activation effects).

In order to investigate the effect of acid concentration on the reaction rate of the dissolution, the following equation can be used:

$$r = \frac{dX}{dt} = k \cdot C^m \quad (2)$$

In which k is the rate constant that according to the Arrhenius equation is a function of temperature, C is the momentary concentration of acid, and finally m is the reaction order with respect to the acid concentration. The momentary concentration of acid can be calculated from the difference between the initial and final amount of acid used:

$$C = C_0 - XC_S \quad (3)$$

[1] Ph.D. Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad.

[2] Corresponding Author: Assistant Professor, Birjand University of Technology, Faculty of Mechanic and Materials, Materials Engineering. Email: h.nasiri85@yahoo.com

[3] Professor, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad.

[4] Research and Development Division, Sarcheshmeh Copper Complex, Kerman, Iran.

CONTENTS

Development of a Kinetic Model for Predicting the Dissolution Behavior of Activated Molybdenite by Mechanical Activation	H. Shalchian - H. Nasiri - A. Babakhani M. Torabi Parizi	1
Influence of the solution heat treatment on the behavior of γ′ precipitates and microhardness of dendrite core and inter-dendritic regions of cast superalloy GTD-111	S. Jaffarpoor - A.R. Mashreghi M. Mosallaee poor – M. Kalantar	19
Spark Plasma Sintering of ZrB_2-Based Ceramic Reinforced with SiC Particles and Whiskers	M. Shahedi Asl – Z. Ahmadi	33
Investigation on the Compressive Behavior of Steel Foams Manufactured by Powder Metallurgy Route	H. Sazegaran- A.M. Naserian-Nik M.R. Akbari - A. Akbar-Nejad Fogh	45
Sensitivity Analysis of Heat Treatment Parameters on Cylinder-head Aluminum Alloy Properties by Regression Method	M. Jafar Sharifi - M. Azadi - M. Azadi	57
Bioactivity Comparison of Silk Fibroin/Nano-Titanium Dioxide and Silk Fibroin/Nano-Titanium Dioxide Containing Flour Ions for Bone Tissue Engineering	N. Johari - H. R. Madaah Hosseini A. Samadikuchaksaraei	75
Fabrication of Polysulfone/Chitosan/Polyvinyl Alcohol Composite by Electrospinning Method and Investigation of Its Morphology	S. Rezaei Soulegani - M. Rasouli Z. Sherafat	85
The Effect of Gas Nitriding Process on the Corrosion Behavior of TiO_2 Coating formed by Plasma Electrolytic Oxidation	H. Bakhtiari-Zamani - E. Saebnoori S.A. Hassanzadeh-Tabrizi - F. Salahshouri	93
Investigation of the Effect of Chemical and Mechanical Parameters on the Electroplated Zinc Coating on Steel Substrate of st12	S. Alaei - B. Shayegh Boroujeny E. Akbari Kharaji	111
The Effect of Different Amounts of ZnO on Structural Properties of Aluminosilicate Glasses	Z. Kahrobaie - S. Azghandi rad J. Naiem abadi - M. Tavakolian abkari S. Mollazadeh Beidokhti - M. Mazinani	125
Dissimilar Joining of Metal/Polymer Using Friction Stir Spot Welding Method	M. Mahmoudi - B. Beidokhti S. Sahebian Saghi	137

JOURNAL OF METALLORGICAL AND MATERIALS ENGINEERING FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD

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	Shiraz University
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: Yoosef Bina - S. Mollazadeh Beidokhti **Administrative Director:** T. Hooshmand
Typist: A. Noie – 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)

Development of a Kinetic Model for Predicting the Dissolution Behavior of Activated Molybdenite by Mechanical Activation 1
H. Shalchian - H. Nasiri - A. Babakhani - M. Torabi Parizi

Influence of the solution heat treatment on the behavior of γ' precipitates and microhardness of dendrite core and inter-dendritic regions of cast superalloy GTD-111 19
S. Jaffarpoor - A.R. Mashreghi - M. Mosallaee poor – M. Kalantar

Spark Plasma Sintering of ZrB2-Based Ceramic Reinforced with SiC Particles and Whiskers 33
M. Shahedi Asl – Z. Ahmadi

Investigation on the Compressive Behavior of Steel Foams Manufactured by Powder Metallurgy Route 45
H. Sazegaran- A.M. Naserian-Nik - M.R. Akbari
A. Akbar-Nejad Fogh

Sensitivity Analysis of Heat Treatment Parameters on Cylinder-head Aluminum Alloy Properties by Regression Method 57
M. Jafar Sharifi - M. Azadi - M. Azadi

Bioactivity Comparison of Silk Fibroin/Nano-Titanium Dioxide and Silk Fibroin/Nano-Titanium Dioxide Containing Flour Ions for Bone Tissue Engineering 75
N. Johari - H. R. Madaah Hosseini
A. Samadikuchaksaraei

Fabrication of Polysulfone/Chitosan/Polyvinyl Alcohol Composite by Electrospinning Method and Investigation of Its Morphology 85
S. Rezaei Soulegani - M. Rasouli -Z. Sherafat

The Effect of Gas Nitriding Process on the Corrosion Behavior of TiO2 Coating formed by Plasma Electrolytic Oxidation 93
H. Bakhtiari-Zamani - E. Saebnoori
S.A. Hassanzadeh-Tabrizi - F. Salahshouri

Investigation of the Effect of Chemical and Mechanical Parameters on the Electroplated Zinc Coating on Steel Substrate of st12 111
S. Alaei - B. Shayegh Boroujeny - E. Akbari Kharaji

The Effect of Different Amounts of ZnO on Structural Properties of Aluminosilicate Glasses 125
Z. Kahrobaie - S. Azghandi rad- J. Naiem abadi
M. Tavakolian abkari - S. Mollazadeh Beidokhti
M. Mazinani

Dissimilar Joining of Metal/Polymer Using Friction Stir Spot Welding Method 137
M. Mahmoudi - B. Beidokhti - S. Sahebian Saghi

Serial No. 23

Vol. 32, No. 1
Autumn & Winter 2021