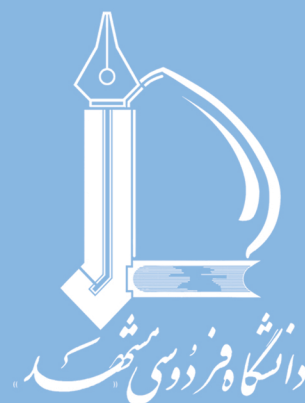




نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

دوفصلنامه علمی

شماره پیاپی: ۲۵

تأثیر نانوذرات رس و نانولوله کربنی بر خواص کامپوزیت

اپوکسی/الیاف شیشه

فؤاد جاودانه - آرمان صدقی - فرانک فرهادی نیا

سنتر و مطالعه اثر pH بر فعالیت آنتی باکتریال نانوذرات

ZnSe روی باکتری‌های گرم منفی اشرشیاکولی و

سودوموناس آئروژینوزا با استفاده از زیست-آزمون

انتشار دیسک

داریوش سوری - سعید محقق‌نژاد - مهدی قبولی

تغییر انتخابی استحکام فوم سلول‌بسته آلایژ Al-Si-Cu

و مقایسه آن با استحکام استخوان تازه گوسفند

آذین آل‌صفر - سید محمد حسین میرباقری

تحلیل حساسیت متغیرهای پیرسختی بر خواص آلایژ منیزیم AZ91

به‌روش رگرسیون

احمد یوسفی پرچین علیا - محمد آزادی - مهدی مختاری شیرازآباد

بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال غیرهم‌جنس

فولاد زنگ‌زن ۳۲۱ به فولاد کم‌آلیژ استحکام بالای API X65

محمود شریفی تبار - سحر خواجه محمودی

سنتر و مشخصه‌یابی نانو کامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع

در محیط آب فوق‌بحرانی

مرتضی گل محمدی - هادی نصیری

ارزیابی مورفولوژی و مکانیزم‌های شکل‌گیری نانوذرات اکسید

روی و اکسیدمس ساخته‌شده به‌روش هم‌رسوبی

نرگس جوهری - فائزه زهری - فاطمه رفعتی

بررسی دقت روابط تحلیلی مرسوم درجهت پیش‌بینی خواص

نانو کامپوزیت‌های تقویت‌شده با نانوذرات مختلف

سینا مسلمان - سامرند رش احمدی

ریزساختار و خواص مکانیکی فولاد A283 روبه‌کاری‌شده

توسط اینکونل ۶۲۵ و فولاد ۳۴۷ به‌روش GTAW

فرهاد استوان

بررسی اثر نوع سوخت بر سنتر اکسید روی نانوساختار

به‌روش احتراق محلولی

هادی نصیری - مرتضی گل محمدی - میلاد قربان زاده

تولید پودر نانو کامپوزیت Ni-NiO به روش سنتر احتراقی

در محلول و ارزیابی مورفولوژی آن

مهلا سرفراز - مصطفی میرجلیلی - عبدالکریم سجادی

جلیل وحدتی خاکی - حمیدرضا عظیمایی

سال ۳۳، شماره ۱

پاییز و زمستان، ۱۴۰۰

هیئت تحریریه:

دانشگاه صنعتی سهند تبریز	دانشیار	دکتر رسول آذری خسروشاهی
دانشگاه مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف	استاد	دکتر رضا باقری
دانشگاه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران	استاد	دکتر جعفر جوادپور
مشهد، دانشگاه صنعتی سجاد	استاد	دکتر علی حائریان اردکانی
گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	استاد	دکتر محسن حداد سبزواری
گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز	استاد	دکتر سید مجتبی زبرجد
گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	استاد	دکتر سید عبدالکریم سجادی
دانشگاه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان	استاد	دکتر مهدی صالحی
دانشگاه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان	دانشیار	دکتر محمدرضا طرقي نژاد
دانشگاه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران	استاد	دکتر حسین عربی
گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	استاد	دکتر مهرداد کاشفی تربتی
گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	استاد	دکتر علیرضا کیانی رشید
گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	دانشیار	دکتر محمد مزینانی
گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	استاد	دکتر جلیل وحدتی خاکی

ویراستار متن: دکتر سحر ملازاده بیدختی - الهام دهقان

مسئول دفتر نشریه: تکتّم هوشمند

ویرایش و صفحه آرایی: عاطفه نوعی باغبان-تکتّم 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: ۹۱۷۷۵-۱۱۱۱

تلفن: ۳۸۸۰۶۰۲۴ پست الکترونیکی: ejour@um.ac.ir وب سایت: <http://jmme.um.ac.ir>

فهرست مطالب

۱	فؤاد جاودانه - آرمان صدقی فرانک فرهادی نیا	تأثیر نانوذرات رس و نانولوله کربنی بر خواص کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه
۱۵	داریوش سوری - سعید محقق نژاد - مهدی قبولی	سنتز و مطالعه اثر pH بر فعالیت آنتی باکتریال نانوذرات ZnSe روی باکتری های گرم منفی اشرشیاکولی و سودوموناس آئروژینوزا با استفاده از زیست-آزمون انتشار دیسک
۲۵	آذین آل صفر - سید محمد حسین میرباقری	تغییر انتخابی استحکام فوم سلول بسته آلیاژ Al-Si-Cu و مقایسه آن با استحکام استخوان تازه گوسفند
۴۹	احمد یوسفی پرچین علیا - محمد آزادی مهدی مختاری شیرازآباد	تحلیل حساسیت متغیرهای پیرسختی بر خواص آلیاژ منیزیم AZ91 به روش رگرسیون
۷۱	محمود شریفی تبار - سحر خواجه محمودی	بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال غیرهم جنس فولاد زنگ نزن ۳۲۱ به فولاد کم آلیاژ استحکام بالای API X65
۸۷	مرتضی گل محمدی - هادی نصیری	سنتز و مشخصه یابی نانو کامپوزیت بنتونیت- دی اکسید قلع در محیط آب فوق بحرانی
۹۷	نرگس جوهری - فائزه زهری - فاطمه رفعتی	ارزیابی مورفولوژی و مکانیزم های شکل گیری نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس ساخته شده به روش هم رسوبی
۱۰۷	سینا مسلمان - سامرند رش احمدی	بررسی دقت روابط تحلیلی مرسوم در جهت پیش بینی خواص نانو کامپوزیت های تقویت شده با نانوذرات مختلف
۱۲۵	فرهاد استوان	ریزساختار و خواص مکانیکی فولاد A283 رویه کاری شده توسط اینکونل ۶۲۵ و فولاد ۳۴۷ به روش GTAW
۱۴۵	هادی نصیری - مرتضی گل محمدی میلاذ قربانزاده	بررسی اثر نوع سوخت بر سنتز اکسید روی نانوساختار به روش احتراق محلولی
۱۵۷	مهلا سرفراز - مصطفی میرجلیلی عبدالکریم سجادی - جلیل وحدتی خاکی حمیدرضا عظیمایی	تولید پودر نانو کامپوزیت Ni-NiO به روش سنتز احتراقی در محلول و ارزیابی مورفولوژی آن

تأثیر نانوذرات رس و نانولوله کربنی بر خواص کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه*

مقاله پژوهشی

فؤاد جاودانه^(۱) آرمان صدقی^(۲) فرانک فرهادی نیا^(۳)

چکیده کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه یکی از انواع کامپوزیت‌ها است که در سال‌های اخیر به دلیل خواص خوب و قیمت تمام‌شده پایین مورد توجه قرار گرفته است. استحکام خمشی نسبتاً پایین و احتمال برش بین لایه‌ای بالا، از مواردی است که کاربرد کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه را محدود کرده است. تحقیقات زیادی برای شناسایی روش‌های بهبود خواص این کامپوزیت و در نتیجه افزایش دامنه کاربردهای آن، به‌ویژه از طریق ساخت کامپوزیت هیبرید با اضافه کردن ذرات تقویت‌کننده به زمینه انجام شده است. در این میان نانوذرات رس و نانولوله‌های کربنی به دلیل عملکرد مناسب در زمینه اپوکسی به‌عنوان تقویت‌کننده، مورد توجه قرار گرفته‌اند. افزودن این ذرات هرچند سبب بهبود خواص کامپوزیت شده اما عموماً روش‌های تولید پیشنهادی، سبب افزایش هزینه تولید این کامپوزیت شده و این تحقیقات، عملاً نتیجه‌ای درخور برای صنعت به‌همراه نداشته‌اند. در این تحقیق نانورس و نانولوله کربنی به‌وسیله روش اختلاط مکانیکی با هم‌زن مکانیکی ساده با سرعت ۴۰۰-۳۰۰ rpm به زمینه اپوکسی اضافه شده و تغییرات استحکام خمشی و برشی بین لایه‌ای کامپوزیت‌های هیبرید و کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد، افزایش نانوذرات رس به زمینه کامپوزیت سبب افزایش استحکام خمشی می‌شود و بیشترین میزان افزایش استحکام خمشی حدود ۲۵٪ و مربوط به نمونه حاوی ۰.۵٪ نانورس نسبت به نمونه بدون نانوذرات رس است. استحکام برشی بین لایه‌ای نیز با افزودن ۲٪ نانورس به میزان ۵٪ افزایش یافته است. با این وجود افزودن نانولوله کربنی در این روش تولید، تأثیری معکوس بر خواص داشت.

واژه‌های کلیدی کامپوزیت هیبرید، اپوکسی/الیاف شیشه، استحکام برشی، برش بین لایه‌ای، نانوذرات رس، نانولوله کربنی.

مقدمه

ذرات تقویت‌کننده در یک زمینه از جنس پلیمر قرار گرفته‌اند و در نتیجه ماده‌ای با خواص فیزیکی و مکانیکی ایجاد می‌شود که هیچ‌کدام از مواد مورد استفاده به‌عنوان زمینه یا تقویت‌کننده‌ها، به‌تنهایی دارا نیستند [3]. کامپوزیت‌های زمینه پلیمری خواص بسیار خوب شیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی را دارا هستند. استفاده از این نوع کامپوزیت‌ها به دلیل وزن سبک، استحکام بالا و قابلیت ساخت شکل‌های پیچیده آیرودینامیکی در صنعت حمل‌ونقل سبب کاهش هزینه‌های مصرف سوخت شده است. همچنین مقاومت به خوردگی خوب این نوع کامپوزیت‌ها و هزینه تولید پایین آن‌ها سبب کاهش قیمت ماشین‌آلات و کاهش هزینه‌های تعمیر و نگهداری به دلیل افزایش عمر مفید قطعات شده است [4].

امروزه کامپوزیت‌ها جایگزین بسیار مناسبی برای مواد معمول فلزی و پلیمری به‌شمار می‌روند و حتی در بسیاری موارد عملکردی بهتر هم دارند. مهم‌ترین دلیل برتری کامپوزیت‌ها در بسیاری موارد سبک‌تر، مستحکم‌تر و ارزان‌تر بودن آن‌ها نسبت به مواد معمول است. کامپوزیت‌ها به‌صورت عمومی برای ساخت پل‌ها، ساختار بدنه قایق‌ها، پل‌ها یا استخرهای شنا، بدنه ماشین‌های مسابقه، حمام‌ها و مخازن ذخیره‌سازی، کاربردهای نیازمند مقاومت به سایش و وزن کم و... مورد استفاده قرار می‌گیرند [1]. کامپوزیت‌ها را می‌توان به سه دسته کامپوزیت‌های با ذرات تقویت‌کننده، کامپوزیت‌های با الیاف تقویت‌کننده و کامپوزیت‌های ساختاری (لایه‌ای و ساندویچ پل) تقسیم‌بندی کرد [2].

کامپوزیت‌های زمینه پلیمری موادی هستند که الیاف یا

* تاریخ دریافت مقاله ۱۳۹۹/۳/۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۵/۱۵ می‌باشد.

(۱) کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانش‌آموخته دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، تهران.

(۳) کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانش‌آموخته دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، تهران.

مهم‌ترین مواد به‌شمار می‌رود. رزین اپوکسی یک پلیمر ترموست است که نسبت هزینه به عملکرد بسیار پایینی دارد و لذا از این منظر در سال‌های اخیر برای ساخت بسیاری از کامپوزیت‌های زمینه پلیمری از این نوع رزین استفاده شده‌است. رزین اپوکسی به‌دلیل ویژگی‌های خاصی مثل استحکام و مقاومت به خزش مناسب، چسبندگی مناسب به بسیاری از مواد، ویسکوزیته پایین و انقباض کم در هنگام انجماد، از جمله موادی است که طی سال‌های اخیر برای ساخت بسیاری از ساختارهای کامپوزیتی مورد استفاده قرار گرفته‌است. از این جمله می‌توان کاربردهایی هم‌چون ساخت کشتی‌ها، کاربردهای هوافضا و اتومبیل‌سازی را نام برد [6].

تقویت‌کننده‌ها در کامپوزیت‌های زمینه پلیمری می‌توانند از منابع تجدیدپذیر و طبیعی مثل الیاف گیاهی (الیاف چوب یا برگ و...)، الیاف حاصل از چوب‌های بازیافتی یا کاغذهای ضایعاتی، محصولات جانبی حاصل از تولید غلات، ضایعات کشاورزی و... یا الیاف مصنوعی و دست‌ساز هم‌چون آرامید، کربن و شیشه باشد. در کامپوزیت‌ها، الیاف سبب افزایش سختی و استحکام می‌شوند و هم‌چنین خواص نهایی فاز زمینه را بهبود می‌دهند [2].

خواص مکانیکی کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف اصولاً بستگی دارد به استحکام الیاف تقویت‌کننده، پایداری شیمیایی، استحکام زمینه و اتصال قوی و خوب بین الیاف تقویت‌کننده و زمینه کامپوزیت که انتقال‌دهنده تنش اعمالی بین زمینه و الیاف تقویت‌کننده است. ترکیب و جهت‌گیری مناسب الیاف تقویت‌کننده می‌تواند سبب ایجاد خواص مکانیکی مناسب در کامپوزیت شود و عملکرد آن‌ها را تا سطح فولاد افزایش دهد و سختی آن را تا سطح آلومینیوم بالا آورد [7].

رشد استفاده از الیاف شیشه‌ای به‌دلیل قیمت و دانسیته پایین و مقاومت دمایی بالای این فیبرها، در انواع زمینه‌های پلیمری به‌عنوان تقویت‌کننده در سال‌های اخیر بالا بوده‌است [8]. الیاف شیشه‌ای مورد استفاده به‌عنوان تقویت‌کننده پلیمرها به سه دسته شیشه نوع E، الیاف شیشه با استحکام بالا (HS) و الیاف شیشه مقاوم در برابر خوردگی (CR) تقسیم می‌شوند. برای اولین بار از شیشه نوع E به‌صورت عمده به‌عنوان تقویت‌کننده در زمینه پلیمری و در کاربردهای نیازمند به

می‌شود. فاز زمینه باید ویژگی‌های ذیل را دارا باشد:

۱. پایداری شکل و اندازه قطعه را فراهم کند.
۲. امکان توضیح مناسب تقویت‌کننده‌ها را فراهم آورد.
۳. تحت اعمال بارگذاری مکانیکی و یا اعمال حرارت تا محدوده تعیین‌شده برای کارکرد قطعه، پایدار بماند و دربرابر تغییرات شکلی مقاومت کند.
۴. بار اعمالی در حین عملکرد را به تمامی اجزای تشکیل‌دهنده کامپوزیت شامل ذرات و الیاف تقویت‌کننده انتقال دهد.

۵. متناسب با محیط کاری قطعه ساخته شده، دارای پایداری شیمیایی و فیزیکی مناسب باشد.

بر این اساس به‌منظور انتخاب مواد مورد استفاده برای ساخت کامپوزیت‌ها، باید براساس محل استفاده و شرایط کاری مورد انتظار قطعات تولیدی، موارد ذیل مشخص شود:

۱. سختی و ویژگی‌های تک‌فازی.
۲. استحکام باتوجه به شرایط بارگذاری حرارتی و مکانیکی مدنظر.
۳. میزان کرنش در یک تنش مشخص.
۴. میزان پایداری مواد در شرایط کاری مورد نظر.

باتوجه به موارد مشخص‌شده در خصوص شرایط کاری، می‌توان مواد مورد نیاز را درجهت ساخت کامپوزیت‌ها انتخاب نمود. یک پلیمر برای استفاده به‌عنوان زمینه یک کامپوزیت باید ویژگی‌های ذیل را دارا باشد:

۱. در دمایی کمتر از دمای ذوب، تجزیه حرارتی یا دمای بی‌نظم شدن ساختاری الیاف تقویت‌کننده، میزان خیس شدن الیاف در پلیمر زمینه مناسب باشد.
۲. زمینه نباید با ذرات یا الیاف تقویت‌کننده واکنش شیمیایی بدهد.

۳. قابلیت اتصال مناسب و قوی بین تقویت‌کننده‌ها و زمینه وجود داشته باشد.

۴. امکان قالب‌گیری و شکل‌دهی قطعات در دمایی که تجزیه حرارتی و شکست مکانیکی تقویت‌کننده‌ها رخ ندهد و هم‌چنین توزیع تقویت‌کننده‌ها یکنواخت باقی بماند [5].
- از میان پلیمرهای مورد استفاده به‌عنوان زمینه کامپوزیت‌های پلیمری، رزین اپوکسی به‌دلیل خواص خود از

بیش‌ترین سطح تماس است، به گونه‌ای که تنش به صورت مؤثری از زمینه ضعیف به نانوذرات مستحکم منتقل شود. انتقال مؤثر تنش بین نانوذرات/ پلیمر، مهم‌ترین عامل در دستیابی به خواص بهبودیافته در این نوع کامپوزیت‌ها است؛ لذا فرایند تولید که تأثیری تعیین‌کننده در نحوه و میزان توزیع نانوذرات دارد، از مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار در خواص کامپوزیت خواهد بود.

در این پژوهش تأثیر اضافه کردن نانولوله‌های کربنی به زمینه همراه با نانوذرات رس و بدون نانوذرات رس مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از این عمل مقایسه بین خواص و احتمال بهبود آن‌ها در نتیجه افزودن این ذرات در فرایند تولیدی با قیمت مناسب (اختلاط مکانیکی با هم‌زن ساده) است.

روش تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل اپوکسی بیسفنل A از نوع گرانروی متوسط به عنوان رزین، عامل پخت HA205 به عنوان عامل ایجاد اتصالات عرضی، پارچه بافته شده (Woven roving or Woven cloth) از شیشه نوع E، نانورس و نانولوله کربنی به عنوان تقویت‌کننده‌ها است. مشخصات مواد مورد استفاده در

جدول ۱) نشان داده شده است. جدول ۲) نشان‌دهنده ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی پارچه شیشه‌ای بافته شده و نانوذرات رس مورد استفاده است.

به منظور ساخت نمونه‌ها رزین و عامل پخت به نسبت وزنی ۵۵ به ۱۰۰ مخلوط می‌شوند، سپس نانوذرات با درصد‌های وزنی متفاوت به مخلوط اضافه می‌گردند و به مدت ۱ دقیقه مخلوط نهایی با هم‌زن مکانیکی ساده با سرعت ۳۰۰-۴۰۰ rpm هم‌زده می‌شود و به الیاف از پیش بریده شده و روی هم قرار گرفته مالیده می‌شود. سپس تمامی نمونه‌ها به مدت ۰/۵ ساعت در دمای ۷۰°C و با فشار Kg/m^2 ۲۶ تحت فشار پخت می‌شوند.

عایق‌های الکتریکی استفاده شد. این نوع از الیاف شیشه بیش‌ترین استفاده را به عنوان تقویت‌کننده داشته است. مهم‌ترین دلیل این موضوع را می‌توان قیمت پایین این ماده و توسعه این الیاف پیش از سایر انواع الیاف شیشه عنوان کرد [9].

از طرفی امروزه استفاده از ذرات بسیار کوچک با توان ایجاد تغییرات بزرگ، تحت عنوان تکنولوژی استفاده از نانوذرات، علم مهندسی را بسیار تحت تأثیر قرار داده است. یکی از این مواد، نانوذرات رس است که از لحاظ قیمتی نیز نسبت به بسیاری از مواد نانومتری دیگر، مناسب‌تر است و خواص مکانیکی و مقاومت به سایش قابل توجهی نیز دارد [10].

تاکنون ساخت کامپوزیت‌های هیبرید شامل زمینه اپوکسی حاوی نانوذرات رس و فیبرهای شیشه در چندین پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است [1,6,8,10,11]. A. Thiagarjan et. Al. نشان داد که با افزایش ۳ در صد وزنی نانوذرات رس، استحکام کششی کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه حدود ۳۰ درصد افزایش دارد [12]. با این وجود در ساخت این کامپوزیت‌ها عمدتاً از روش‌هایی با قیمت بالا برای مخلوط کردن ذرات نانو (هم‌چون التراسونیک [13] و High Shear Mixer (HSM) [10]) در زمینه استفاده شده است. این مسئله سبب شده یکی از ویژگی‌های مهم اپوکسی، الیاف شیشه و نانوذرات رس که قیمت مناسب آن‌ها است، تحت تأثیر قرار بگیرد و عملاً این ویژگی از بین برود.

نانولوله‌های کربنی نیز با دارا بودن خواص ویژه الکتریکی، حرارتی و مکانیکی، امروزه به عنوان یکی از مواد نوین مورد توجه برای ساخت بسیاری از کامپوزیت‌ها هستند [14,15]. M. Imran و A. Rahaman نشان دادند که مقاومت برشی کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه با افزودن نانولوله کربنی به میزان ۰,۵ در صد حدود ۲۷ درصد افزایش خواهد یافت [16].

مهم‌ترین چالش در ساخت کامپوزیت زمینه اپوکسی با نانوذرات، پخش یک‌نواخت ذرات در زمینه پلیمری است [15]. پخش یک‌نواخت نانوذرات در جهت رسیدن به

جدول ۱ مشخصات مواد مورد استفاده برای تولید کامپوزیت‌ها

ماده	کد تجاری	تولیدکننده
اپوکسی بیسفنل A	EPIKOTE 828	Gena عربستان سعودی
سخت‌کننده HA205	EPIKURE F205	Gena عربستان سعودی
نانورس	Cloisite 30b	Southern Clay
الیاف شیشه	EW100	Hitex - چین
نانولوله کربنی	MWCNT	پژوهشگاه صنعت نفت

جدول ۲ مشخصات فیزیکی و مکانیکی پارچه شیشه بافته‌شده و نانوذرات رس مورد استفاده

خواص پارچه شیشه بافته شده		
Style		EW100
Weave		Plain
Warp (Ends/cm)		20
Fill (Ends/cm)		17
Warp Yarn		EC9 24 1/2
Fill yarn		EC9 24 1/1
Weight (gram/m2)		100
Thick		0.1
Strength N/5 Cm		500
		600
UTS در دمای اتاق		۳/۴ تا ۳/۵
کرنش شکست		۴/۵ تا ۵
مدول یانگ		۶۵ تا ۷۵
مدول برشی		۲۸ تا ۳۲
نسبت پواسون		۰/۲۰۰۰
UTS در دمای اتاق		۳/۴ تا ۳/۵
خواص نانو ذرات رس		
وزن مخصوص	-	1.98 g/cc
چگالی	Loose	0.2283 g/cc
	Packed	0.3638 g/cc
اندازه ذرات	٪۱۰	≤ 2.00μm
	٪۵۰	≤ 6.00μm
	٪۹۰	≤ 13.00μm
سختی (Shore D)		83
استحکام کششی		101 MPa
ازدیاد طول در نقطه شکست		8.00%
مدول الاستیک		4.657 GPa
مدول خمشی		3.78 GPa

ابعاد نمونه‌های مورد استفاده در آزمون استحکام خمشی براساس استاندارد ASTM D790 که مورد استفاده قرار گرفت، ۱۲۷×۱۲،۷ میلی‌متر و با ارتفاع ۳ میلی‌متر بود. همچنین براساس استاندارد ASTM D2344 که برای بررسی استحکام برشی بین لایه‌ای مورد استفاده قرار گرفت، ابعاد نمونه‌های ساخته‌شده برای انجام این تست ۱۲×۴۰ میلی‌متر و با ارتفاع ۶ میلی‌متر بودند.

مشخصات نمونه‌های مورد بررسی و علائم اختصاری انتخاب‌شده برای هر نمونه به‌منظور نمایش بهتر در نمودارها، در جدول (۳) نشان داده شده‌است.

جدول ۳ میزان و نوع نانوذرات مورد استفاده در زمینه نمونه‌های مختلف

درصد نانولوله کربنی	درصد نانورس	نام نمونه
0	0	0
0	0.5	5 NC
0	1	10 NC
0	1.5	15 NC
0	2	20 NC
0	2.5	25 NC
0.5	0	5 NT
0.5	0.5	5 NC-5 NT

پس از فرآیند ساخت، براساس استانداردهای ASTM D2344 و ASTM D790 استحکام برشی بین لایه‌ای (Interlaminar Shear Strength) و خواص خمشی کامپوزیت‌ها، با استفاده از دستگاه تست کشش Zwick/Roel و مدل Z100 مورد بررسی قرار گرفت. طبق الزامات استاندارد ASTM D2344 باید حداقل تعداد ۵ تست روی نمونه‌ها انجام شود. البته در این تحقیق به دلیل دقت بیشتر روی بعضی از نمونه‌ها تا ۷ تست نیز انجام شد؛ لذا تعداد ۴۳ عدد نمونه مورد بررسی قرار گرفت.

در انتها سطوح شکست نمونه‌ها نیز به‌منظور بررسی مکانیزم و مورفولوژی شکست با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل CAM SCAN MV2300 از شرکت Electron Optic Services (EOS) ساخت کشور کانادا، مورد بررسی قرار گرفت.

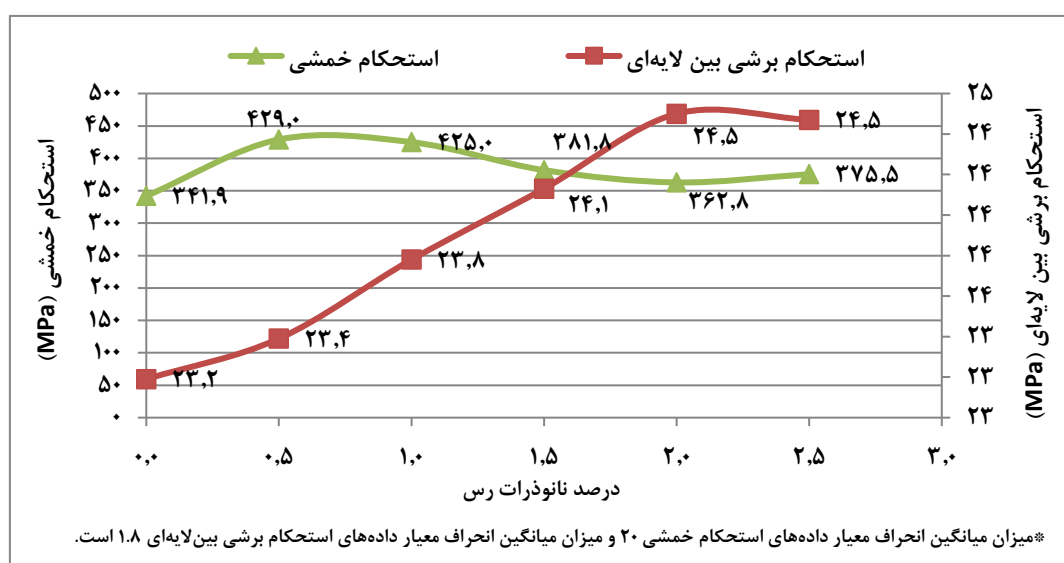
نتایج و بحث

شکل (۱) نشان‌دهنده استحکام خمشی نمونه‌های کامپوزیتی مورد بررسی در این پژوهش است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود افزایش نانوذرات رس تا حد ۰/۵ درصد وزنی سبب بهبود مقاومت خمشی نمونه به اندازه ۲۵ درصد می‌شود؛ اما افزایش بیش‌تر نانوذرات رس نتیجه معکوس دارد و استحکام خمشی کاهش می‌یابد و پس از تقریباً ۱/۵ درصد نانوذرات رس، تقریباً ثابت باقی می‌ماند. دلیل این مسئله به نحوه پخش ذرات در زمینه باز می‌گردد. نانوذرات به دلیل بالا بودن سطح ویژه (Surface Area Specific) انرژی سطحی بالایی دارند و لذا تمایل زیادی به آگلومره شدن دارند [17]. به عبارت دیگر، به دلیل بالا بودن سطح ویژه نانوذرات، آن‌ها تمایل به آگلومره شدن و ایجاد مجموعه‌های متصل به همدیگر را دارند. نیروهای واندروالسی ذرات را به هم متصل می‌کند و از خوب پخش شدن آن‌ها (که یکی از مهم‌ترین عوامل در اثرگذاری حداکثری نانوذرات در کامپوزیت‌ها است) جلوگیری می‌کند.

تمایل به آگلومره شدن سبب افزایش ویسکوزیته مخلوط رزین/نانوذره می‌شود، که این مسئله درمورد نانولوله کربنی شدت بیشتری دارد؛ به گونه‌ای که در برخی مقالات، استفاده بیش از ۰/۵ درصد وزنی نانولوله کربنی را مناسب

نمی‌دانند و کاهش خواص را به افزایش ویسکوزیته نسبت می‌دهند [18]. افزایش ویسکوزیته سبب خوب پخش نشدن نانوذره در زمینه رزین و به دام افتادن حباب‌های ایجادشده از فرآیند اختلاط خواهد شد. بر همین اساس نیز برخی از پژوهش‌ها روش قالب‌گیری انتقالی رزین با کمک خلأ را پیشنهاد داده‌اند. در این روش به دلیل استفاده از خلأ حباب‌های ایجادشده حین اختلاط نانوذره و رزین حذف می‌شوند و نتیجه بهتری به دست می‌آید [19]. تمایل به آگلومره شدن و افزایش ویسکوزیته رزین از جمله عوامل ایجاد انحراف معیار در نتایج به دست آمده و نشان داده شده در شکل (۱) است. آگلومره شدن و افزایش ویسکوزیته رزین سبب عدم پراکندگی یکنواخت ذرات در زمینه می‌شود و در نتیجه خواص مکانیکی نمونه‌ها نیز پراکندگی نشان خواهند داد.

در پژوهش مشابهی که از روش هم‌زن التراسونیک و قالب‌گیری تزریقی با استفاده از خلأ انجام شده بهترین نتیجه به دست آمده برای استحکام خمشی در ۳ درصد وزنی نانورس حدود ۲۰۷ مگاپاسکال بوده است [20]. در پژوهش حاضر بهترین نتیجه به دست آمده در ۰/۵ درصد وزنی و برابر با ۴۲۹ مگاپاسکال بوده است.



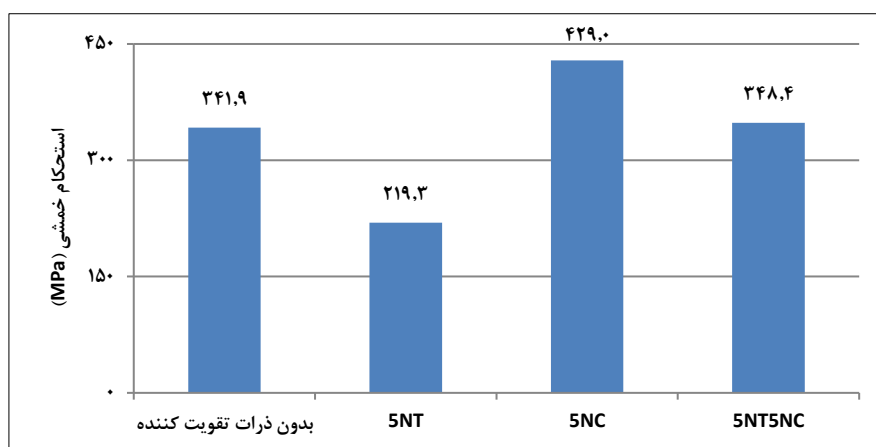
شکل ۱ استحکام خمشی و استحکام برشی بین لایه‌ای در نمونه‌ها با افزایش نانوذرات رس

۰/۵ درصدی نانولوله کربنی سبب افت حدود ۳۶ درصدی در استحکام خمشی نسبت به نمونه بدون ذرات تقویت کننده خواهد شد. این تأثیر منفی در نمونه حاوی ۰/۵ درصد نانوذرات رس نیز مشاهده می شود و افزایش ۰/۵ درصد نانولوله کربنی سبب کاهش حدود ۱۹ درصدی استحکام خمشی نمونه 5NT5NC نسبت به نمونه 5NC خواهد شد.

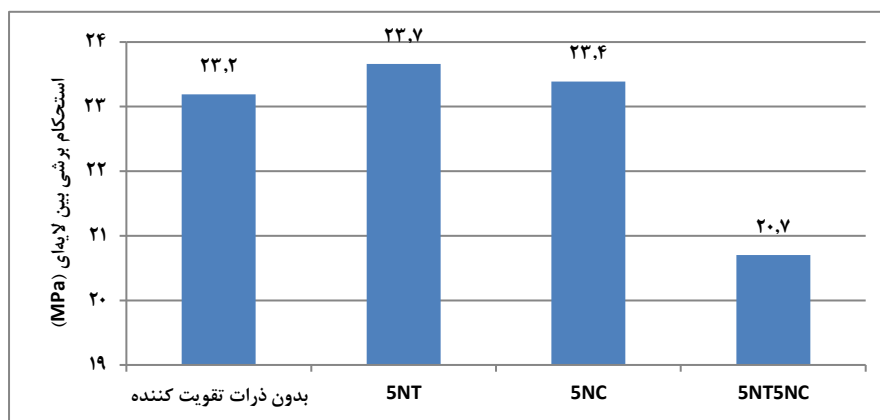
با این وجود، استحکام برشی بین لایه ای شکل (۳) در کامپوزیت اپوکسی/شیشه با افزودن ۰/۵ درصد نانولوله کربنی اندکی افزایش می یابد، اما در نمونه 5NT5NC افت خواص (نسبت به نمونه های 5NT، 5NC و نمونه بدون تقویت کننده) همچنان به صورت قابل توجهی قابل مشاهده است به گونه ای که استحکام برشی بین لایه ای بیش از ۱۱ درصد، نسبت به نمونه 5NC کم تر است.

افزایش استحکام برشی بین لایه ای در درجه اول به افزایش استحکام زمینه با افزودن نانوذرات مربوط است. نانوذرات در زمینه در برابر رشد ترک به عنوان مانع عمل می کنند و سبب افزایش استحکام برشی خواهند شد؛ بدین معنی که ترک در حین مسیر رشد خود با نانوذره برخورد می کند و مجبور به تغییر جهت و یا توقف تا زمان رسیدن به سد انرژی لازم می شود. در درجه دوم ایجاد فصل مشترک بهتر بین نانوذرات و الیاف شیشه نیز می تواند سبب بهبود خواص شود. چسبندگی نانوذره به الیاف، انرژی لازم برای شکست را افزایش خواهد داد.

نکته قابل توجه در این تحقیق اثر معکوس افزایش نانولوله کربنی به کامپوزیت اپوکسی/شیشه بر روی استحکام خمشی این کامپوزیت و کاهش آن است (شکل ۲).



شکل ۲ استحکام خمشی نمونه های 5NT، 5NC، 5NT5NC در مقایسه با نمونه بدون تقویت کننده



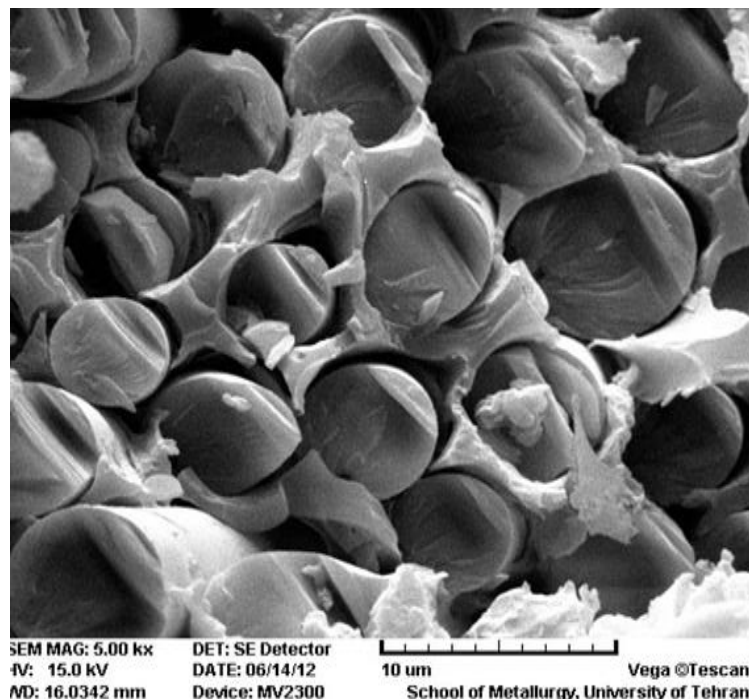
شکل ۳ استحکام برشی بین لایه ای نمونه های 5NT، 5NC، 5NT5NC در مقایسه با نمونه بدون تقویت کننده

پایین رزین و الیاف سبب می شود استحکام الیاف به زمینه منتقل نشود و به عبارتی کارکرد اصلی کامپوزیت که استفاده هم زمان از خواص خوب تقویت کننده و زمینه در آن واحد است، رخ نخواهد داد (یا به اندازه کافی رخ نخواهد داد). به همین دلیل چسبندگی مناسب و بهینه زمینه و الیاف می تواند بهترین نتایج را ارائه دهد. این مسئله به خوبی در مورد نمونه 5NC قابل مشاهده است (فلش های نشان داده شده در شکل ۶-الف).

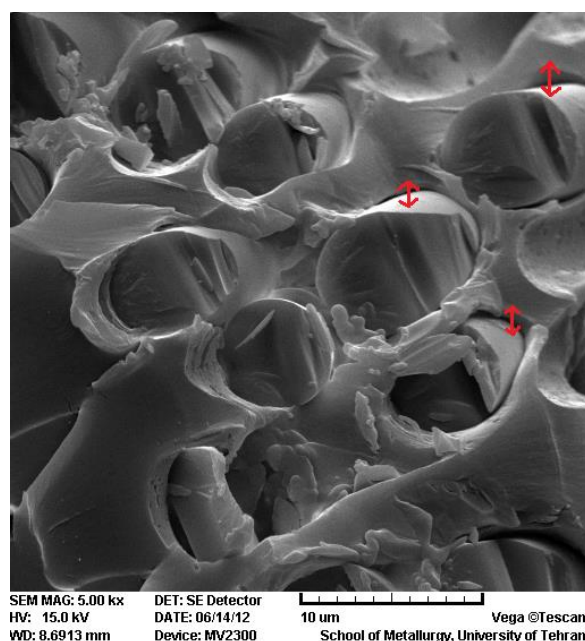
در الیاف شکسته شده نمونه های بدون نانورس، سطح الیاف کاملاً تمیز و عاری از ذرات پلیمر و الیاف خرد شده هستند و الیاف جدا شده از کامپوزیت آغشته به رزین نیستند؛ اما در نمونه های حاوی نانوذرات رس، سطح الیاف با لایه ای از رزین مخلوط شده با نانورس پوشیده شده است و رزین به طور محکم به الیاف چسبیده است شکل (۶-ب) و سطح شکست نیز زبرتر است. این موضوع یکی از دلایل بهبود در خواص کامپوزیت است. این نکته توسط Yuan Xu و همکارانش نیز تأیید شده است [21].

شکل (۴) تا شکل (۶) نشان دهنده ریزساختار سطح شکست نمونه های کامپوزیتی 0، 5NC و 5NT است. همان گونه که مشخص است فاصله بین زمینه و الیاف بعد از شکست در این نمونه ها متفاوت است، به گونه ای که در نمونه بدون نانوذرات شکل (۴) بیشترین مقدار و در نمونه حاوی ۰/۵ درصد نانولوله کربنی شکل (۵)، کمترین مقدار است. فاصله بالای بین زمینه و الیاف در نمونه بدون ذرات تقویت کننده، که از چسبندگی پایین رزین و الیاف شیشه ناشی می شود، سبب افت استحکام کامپوزیت خواهد شد. از طرف دیگر همان گونه که در شکل (۵) ملاحظه می شود در نمونه 5NT میزان چسبندگی رزین حاوی نانولوله های کربنی چند لایه به الیاف بسیار بالا است، به گونه ای که فاصله بین الیاف و رزین (فلش های نشان داده شده در شکل (۵) در سطح شکست، بسیار اندک است.

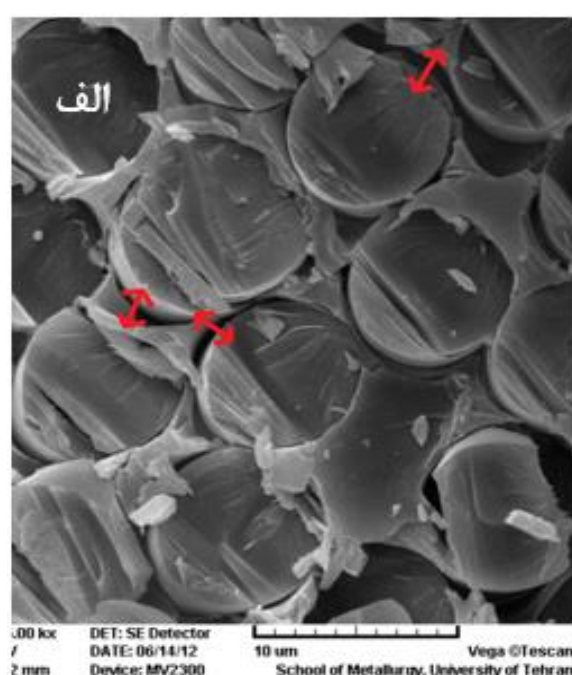
چسبندگی بالای رزین به الیاف سبب می شود در حین خم شدن، زمینه اطراف الیاف اجازه هیچ تغییر فرمی نداشته باشد و دچار شکست ترد شود. از طرف دیگر چسبندگی



شکل ۴ سطح مقطع شکست نمونه بدون ذرات تقویت کننده



شکل ۵ سطح مقطع شکست نمونه حاوی ۰/۵ درصد نانولوله کربنی



شکل ۶ (الف) سطح مقطع شکست، (ب) الیاف شکسته شده در نمونه حاوی ۰/۵ درصد نانوذرات رس

مکانیکی را بازی می کند که با شرایط شبیه سازی تئوری بسیار متفاوت است. براساس استاندارد ASTM D790، مدول الاستیک خمشی طبق فرمول زیر به دست می آید:

هم چنین عیبی مانند پوک بودن نانولوله های کربنی نیز در نتایج بسیار مؤثر است. به دلیل ضعیف بودن جاذبه بین لایه ای (پیوندهای واندروالس) بین صفحات تشکیل دهنده نانولوله کربنی، فقط لایه خارجی نانوله نقش تقویت کننده

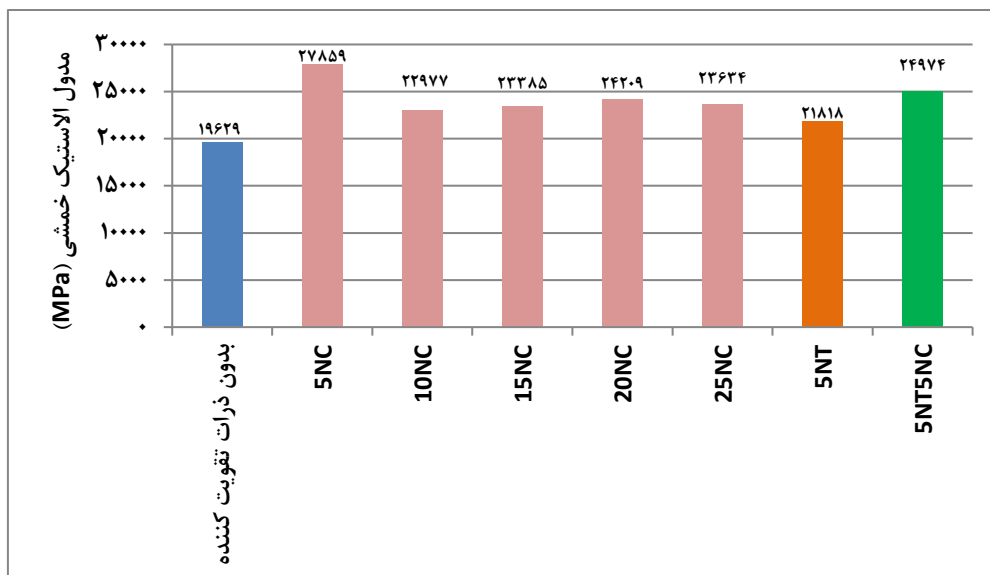
این مسئله امکان ساخت ارزان قیمت این نوع کامپوزیت در کنار بهبود خواص آن را به صورت هم‌زمان، تأیید می‌کند. اتصال خوب بین ذرات نانورس با زمینه اپوکسی دلیل این افزایش در مدول الاستیک خمشی است. در حالت کلی نیز افزودن ذرات سبب می‌شود، بخشی از بار اعمالی توسط آن‌ها تحمل شود و لذا مدول الاستیک در تمام کامپوزیت‌های هیبرید تولیدی از کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه بیش‌تر باشد. این مسئله در نتایج به‌دست‌آمده توسط Olusanya و همکاران [11] نیز مشاهده شده‌است. براساس نظر Olusanya و همکاران در هر گروه از نانوکامپوزیت‌ها که فقط از یک نوع نانوذره استفاده شده‌است، خواص مکانیکی پس از درصد وزنی مشخصی کاهش می‌یابد. این موضوع در پژوهش حاضر نیز با افزودن نانورس بیش از ۵٪ درصد وزنی رخ داد که به دلیل آگلومره شدن و ایجاد ناخواسته کلوخه‌های میکرومتری است. ذرات آگلومره برهم کنش کمتری با زمینه پلیمری دارند و قابلیت کم‌تری برای انتقال تنش دارند. هم‌چنین افزایش هم‌زمان دو نوع نانوذره امکان ایجاد آگلومره را افزایش می‌دهد و بنابراین کاهش در مدول الاستیک خمشی نیز رخ خواهد داد.

$$E_B = L^3m/4bd^3$$

که در آن E_B مدول الاستیک خمشی (MPa)، L فاصله دو تکیه‌گاه زیرین نمونه حین تست (mm)، b عرض نمونه (mm)، d ضخامت نمونه (mm)، m شیب قسمت صاف نمودار نیرو-جاب‌جایی (N/mm) که از دستگاه استخراج می‌شود. نتایج این محاسبات برای تمامی نمونه‌های مورد بررسی در شکل (۷) ارائه شده‌است.

افزایش مقدار نانوذرات همراه با پخش‌شوندگی مناسب باعث افزایش پیوند و چسبندگی بین سطحی ذرات نانو و زمینه پلیمری شده که موجب محدود شدن جنبش و تحرک زنجیرهای پلیمری هنگام بارگذاری می‌شود. نتیجه این امر افزایش مدول الاستیک نانو کامپوزیت هیبرید است.

باتوجه نتایج به‌دست‌آمده در این حالت نیز نمونه 5NC بهترین ویژگی را از خود نشان می‌دهد (شکل ۷). باید توجه داشت بهبود مدول الاستیک از جمله مهم‌ترین مواردی است که سبب توسعه کاربردهای یک ماده خواهد شد. با افزایش ۵٪ درصد وزنی نانوذرات رس به اپوکسی و تنها به‌وسیله اختلاط مکانیکی ساده، حدود ۴۲ درصد افزایش در مدول الاستیک خمشی کامپوزیت (اپوکسی + نانورس)/الیاف شیشه نسبت به کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه، مشاهده می‌شود.



شکل ۷ مدول الاستیک خمشی محاسبه‌شده برای نمونه‌های مختلف

نتیجه گیری

بیش تر به آگلومره شدن پخش شونده گی مناسبی را باتوجه به روش اختلاط استفاده شده در این پژوهش ندارند و همچنین سبب افزایش ویسکوزیته زمینه خواهند شد. ۳. افزودن هم زمان نانورس و نانولوله کربنی نیز تا حدی سبب افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت می شود؛ اما به دلیل تمایل دو نانوذره به جذب سطحی و آگلومره شدن، این افزایش بسیار کم تر از نمونه حاوی نانوذرات رس است. ۴. استفاده از روش تولید مورد بررسی در این پژوهش به عنوان روشی ارزان و در دسترس برای تولید در مقیاس بالا، نتایج خوبی را به همراه داشت؛ لذا می توان با بهینه کردن برخی شرایط (هم چون قدرت و سرعت هم زن مکانیکی، فشار پرس، زمان و...) با استفاده از این روش، خواص کامپوزیت های اپوکسی / شیشه مورد نیاز برای بسیاری از صنایع را با قیمت مناسب و تنها با افزودن اندکی ذرات نانوذرات رس بهبود داد و این کامپوزیت ها را در مقیاس بالا تولید نمود. با این وجود استفاده از این روش برای پخش کردن نانولوله های کربنی در زمینه اپوکسی به دلیل تمایل بالای این مواد به آگلومره شدن و در نتیجه بالارفتن ویسکوزیته زمینه، توصیه نمی شود.

۱. افزودن ۰/۵٪ وزنی نانورس به زمینه اپوکسی در کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه، استحکام خمشی را به میزان ۲۵٪ افزایش داد و از ۳۴۲ به ۴۲۹ مگاپاسکال رساند؛ اما افزایش بیش تر نانورس نتیجه معکوس دارد به طوری که استحکام خمشی کاهش می یابد و پس از حدود ۱/۵ درصد تقریباً ثابت باقی می ماند. افزودن نانولوله کربنی به کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه یا اضافه کردن نانولوله کربنی و نانورس به صورت هم زمان اثر منفی بر روی استحکام خمشی دارد. این مسئله ناشی از تغییر میزان چسبندگی زمینه به الیاف شیشه و ویسکوزیته رزین است که نهایتاً سبب تغییر فاصله بهینه بین زمینه و الیاف می شود. ۲. استحکام برشی بین لایه ای با افزودن نانوذره افزایش می یابد. استحکام برشی بین لایه ای نمونه حاوی ۲٪ نانو رس بیشترین مقدار است و حدود ۵٪ افزایش نشان می دهد و به ۲۴,۵ مگاپاسکال رسید؛ اما با افزودن نانولوله افزایش جزئی (۲٪) مشاهده می شود. این مسئله به دلیل پخش شونده گی بهتر ذرات نانورس در زمینه نسبت به نانولوله های کربنی است. نانولوله های کربنی به دلیل تمایل

مراجع

1. Sharma, B. K., Sharma, G., Rahaman, A., "Mechanical and Thermal Properties of Nanoclay/Glass Fiber/Epoxy Laminated Composite", *International Research Journal of Engineering and Technology*, Vol. 04, pp. 3116-3119, (2017).
2. Thakur V. K., Thakur M. K., Pappu A., "Hybrid Polymer Composite Materials", Woodhead Publishing, Cambridge, pp. 57-82, (2017).
3. Guolong Wang, Demei Yu, Ajit D. Kelkar, Lifeng Zhang, "Electrospun Nanofiber: Emerging Reinforcing Filler in Polymer Matrix Composite Materials", *Progress in Polymer Science*, Vol. 75, pp. 73-107, (2017).
4. Meyers R. A., "Encyclopedia of Physical Science and Technology", Academic Press, Inc., Cambridge, pp. 455-468, (2003).
5. Shalin, R. E., "Polymer Matrix Composites", Chapman & Hall, London, pp. 1-86, (1995).
6. Sivasaravanana, S., BupeshRajab, V. K., Manikandanc, "Impact Characterization of Epoxy LY556/E-Glass Fibre/Nano Clay Hybrid Nano Composite Materials", *Procedia Engineering*, Vol. 97, pp. 968-974, (2014).
7. Sathishkumar, TP., Satheeshkumar, S., and Naveen, J., "Glass Fiber-Reinforced Polymer Composites- A

- Review", *Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 33, No. 13, pp.1258-1275, (2014).
8. Singh, S. K., Singh, S., Sharma, S., Sharma, V., "Strength Degradation of Mechanical Properties of Unidirectional E-Glas Fiber Epoxi Resin Nanoclay Composites under Hydrothermal Loading Condition", *Procedia Materials Science*, Vol. 5, No. 1, pp. 113-119, (2014).
 9. Zweben, C. H., "Composites: Overview", In *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, Elsevier Academic Press, Cambridge, pp.192-208, (2005).
 10. Rafiq, A., Merah, N., Boukhili, R., Al-Qadhi, M., "Impact Resistance of Hybrid Glass Fiber Reinforced Epoxy/Nanoclay Composite", *Polymer Testing*, Vol. 57, No. 1, pp. 1-11, (2017).
 11. Olusanya, J., Kanny, K., Singh, Sh., "Bulk Cure Study of Nanoclay Filled Epoxy Glass Fiber Reinforced Composite Material", *Jornal of Polymer Engineering*, Vol. 37, No. 3, pp. 247-259, (2016).
 12. Thiagarajan, A., Kaviarasan, K., Vigneshwaran, R., Venkatraman, K. M., "The Nano Clay Influence on Mechanical Properties of Mixed Glass Fibre Polymer Composites", *International Journal of ChemTech Research*, Vol. 6, No. 3, pp. 1840-1843, (2014).
 13. Karippal, J. J., Murthyl, H. N., Rai, K. S., Sreejith1, M., Krishna, M., "Study of Mechanical Properties of Epoxy/Glass/Nanoclay Hybrid Composites", *Journal of Composite Materials*, Vol. 45 (18), pp. 1893-1899, (2016).
 14. Zeiler, R., Kuttner, C., Khalid, U., Kothmann, M. H., Dijkstra, D. J., Altstadt, V., "The Role of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Nanocomposites and Resin Transfer Molded Glass Fiber Hybrid Composites: Dispersion, Local Distribution, Thermal, and Fracture/Mechanical Properties", *Polymer Composites*, Vol. 38 (9), pp. 1849-1863, (2015).
 15. Rathore D. K., Prusty R. K., Kumar D. S., Ray B. C., "Mechanical Performance of CNT-Filled Glass Fiber/Epoxy Composite in In-Situ Elevated Temperature Environments Emphasizing the Role of CNT Content", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 84, pp. 364-376, (2016).
 16. Rahaman, A., Imran, M., "Epoxy-Carbon Nanotubes as Matrix in Glass Fiber Reinforced Laminated Composites", *Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Vol. 25, pp. 559-562, (2017).
 17. Paul, D. R., and Robeson, L. M., "Polymer Nanotechnology: Nanocomposites". *Polymer*, Vol. 49 (15), pp. 3187-3204, (2008).
 18. Gojny, F. H., et al., "Influence of Nano-Modification on the Mechanical and Electrical Properties of Conventional Fibre-Reinforced Composites", *Composites: part A*, Vol. 36 (11), pp. 1525-1535, (2005).
 19. Wichmann, M. H. G., et al., "Glass-Fibre-Reinforced Composites with Enhanced Mechanical and Electrical Properties– Benefits and Limitation of a Nanoparticle Modified Matrix", *Engineering Fracture Mechanics*. Vol. 73 (16), pp. 2346-2359, (2006).
 20. Hoseini, S. A., Pol, M. H., "Investigation of the Tensile and the Flexural Properties of the Glass/Epoxy Composites Reinforced with Nanoclay Particles", *Modares Mechanical Engineering (Persian)*, Vol. 14 (7),

pp.103-108, (2014).

21. Xu, Y., Van Hoa, S., "Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Epoxy/Clay Nanocomposites". *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 854-861, (2008).

Effect of nano clay and carbon nano-tube on the mechanical properties of glass fiber- epoxy hybrid composites

Foad Javdane¹ Arman Sedghi²
Faranak Farhadinia³

1- Introduction

In recent years epoxy/fiberglass composite has attracted much attention, due to its good properties and low production cost. Relatively low flexural and interlaminar shear strength are the two most important weaknesses of this composite, which limit its uses. One way to improve these properties is producing hybrid composites by adding reinforcing particles to the matrix. Carbon nanotube and nanoparticles of clay, based on their good function as reinforcements have attracted much attention for such purpose. Although, adding these kinds of particles will improve the properties of epoxy/fiberglass composite, generally will increase its production cost, as well. The most important challenge in the fabrication of epoxy-based composites with nanoparticles is reaching the uniform distribution of particles in the polymer matrix. The uniform distribution of nanoparticles leads to achieve the highest contact surface so that the stress is effectively transferred from the weak matrix to the strong nanoparticles. Effective stress transfer between nanoparticles/polymers is the most important factor in achieving improved properties in these types of composites. Therefore, the production process, which has a decisive effect on the structure and amount of distribution of nanoparticles, will be one of the most important factors affecting the properties of the composite.

2- Experimental Study

In this research, the effect of adding carbon nanotubes to the matrix with and without clay nanoparticles has been investigated. The raw materials used in this study include epoxy bisphenol-A of medium viscosity type as resin, baking agent HA205 as a crosslinking agent, woven roving of type E glass, as well as, nano clay and carbon nanotube as the reinforcements.

To make the samples, the resin and baking agent were mixed in a weight ratio of 55 to 100, then nanoparticles with different weight percentages were added to the mixture. The final mixture was mixed with a simple mechanical mixer at the speed of 400-300 rpm for 1 minute. Then it is scrubbed on woven roving of glass fibers which were placed on top of each other. All samples were then baked for 0.5 hours at 70 ° C at a pressure of 26 Kg/m².

Table 1- Sample coding

Sample name	Nano clay (w.t. %)	Carbon nanotube (w.t. %)
0	0	0
5 NC	0.5	0
10 NC	1	0
15 NC	1.5	0
20 NC	2	0
25 NC	2.5	0
5 NT	0	0.5
5 NC-5 NT	0.5	0.5

According to the ASTM D790 standard, The dimensions of the specimens which were used in the flexural strength tests were 12.7 * 12.7 * 3 mm. Also, according to the ASTM D2344 standard, which was used to evaluate the shear strength between layers, the dimensions of the samples made for this test were 12 x 40 x 6 mm.

3-Result and discussion

The results show that adding 0.5% by weight of nano clay to the epoxy matrix in the epoxy/glass fiber composite increased the flexural strength by 25% from 342 to 429 MPa. However, further increase of nano clay has a negative effect, and flexural strength decreases then remain almost constant. Also, adding carbon nanotubes to the epoxy/glass fiber composite or adding carbon nanotubes and nano clay both had a negative effect on the flexural strength (Fig 1). It shows that changing the adhesion of the substrate to the glass fibers and the viscosity of the resin, will change the optimal distance between the matrix and the fibers.

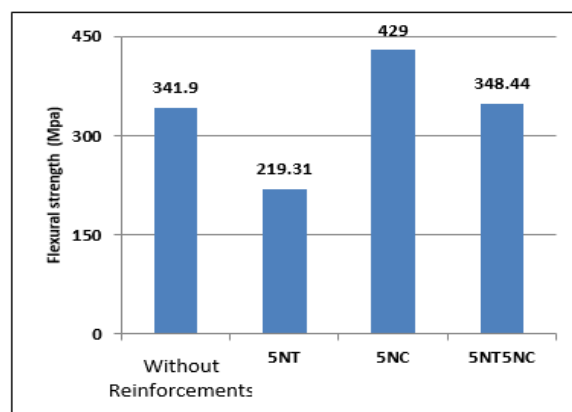


Figure 1. Flexural strength of samples

The interlaminar shear strength also increases with adding nanoparticles. The interlaminar shear strength of the sample containing 2% wt.% nano clay is the highest and shows an increase of about 5% and

¹ Holder of master degree in material engineering, Saveh Azad University.

² Corresponding Author: Associate Professor of Imam Khomeini International University. sedghi@eng.ikiu.ac.ir

³ Holder of master degree in material engineering, Imam Khomeini International University.

reached 24.5 MPa. But with the addition of nanotubes, a slight increase (2%) is observed due to the better dispersion of nano clay particles in the matrix than carbon nanotubes (Fig 2). Due to a greater tendency to agglomerate, carbon nanotubes have bad dispersion in the mixing method that used in this study, and they will also increase the viscosity of the matrix.

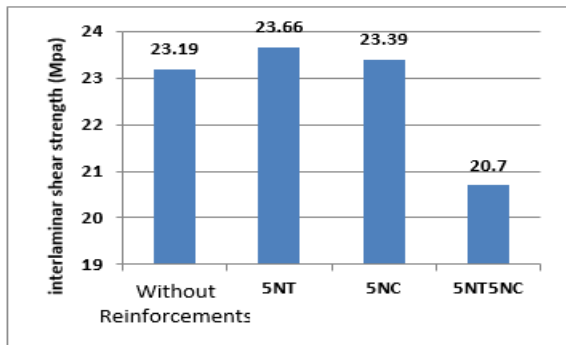


Figure 2- Interlaminar shear strength

In addition, the simultaneous adding of nano clay and carbon nanotubes increases the mechanical properties of the composite to some extent. However, due to the tendency of the nanoparticles to agglomerate, this increase is much smaller than the sample only containing clay nanoparticles. The sample with 5 w.t.% of nano clay shows better elastic module (Fig 3).

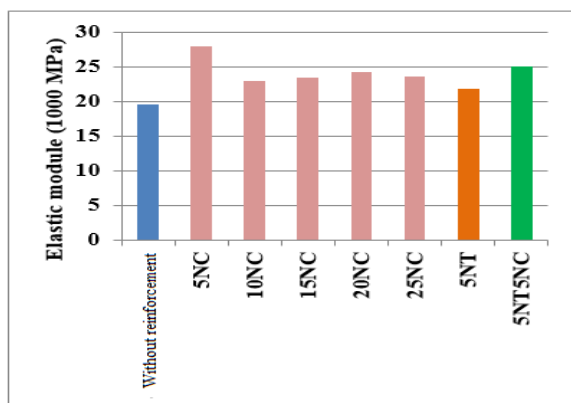


Figure 3- Elastic module of samples

The high adhesion of the matrix to the fibers causes the deformation of the matrix around the fibers will not happen during bending and prevent brittle breaking. On the other hand, the low adhesion of the resin and fibers means that the strength of the fibers is not transferred to the matrix, in other words, the main function of the composite, which is the simultaneous use of good reinforcement properties and the matrix at the same time, will not occur (or will not occur enough). For this reason, proper and optimal adhesion of the matrix and fibers can provide the best results. This can be seen in the case of the 5NC sample (Fig 4).

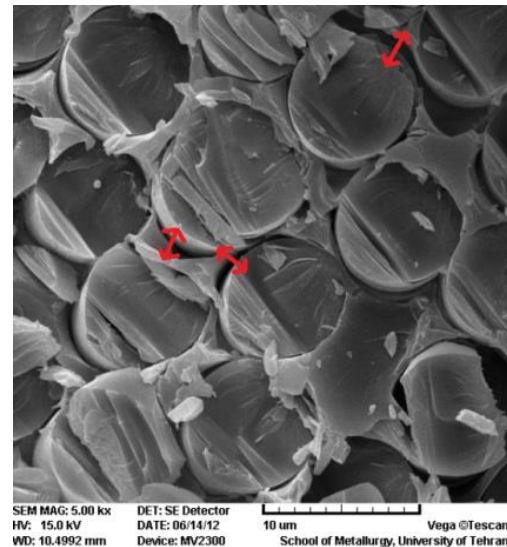


Figure 4- Fracture cross section shows distance between field and sample fibers 5NC

4- Conclusion

The present study shows that the production method studied in this research as an available and low-cost method for large-scale production led to good mechanical results. Therefore, by optimizing some conditions (such as power and speed of mechanical mixing, press pressure, time, etc.), the properties of epoxy/glass composites are provided for many industries with a reasonable price and only with a slight addition of clay nanoparticles.

سنتر و مطالعه اثر pH بر فعالیت آنتی باکتریال نانوذرات ZnSe روی باکتری‌های گرم منفی اشریشیا کولی و سودوموناس آئروژینوزا با استفاده از زیست-آزمون انتشار دیسک*

مقاله پژوهشی

داریوش سوری^(۱) سعید محقق‌نژاد^(۲) مهدی قبولی^(۳)

چکیده در پژوهش حاضر، نانوذرات سلنید روی (ZnSe) به روش آبی در pHهای ۸، ۱۰/۲، ۱۱/۲ و ۱۲/۲ سنتز شده و توسط تابش امواج مایکروویو در مدت زمان‌های تابش صفر و شش دقیقه رشد یافتند. در فرایند سنتز، منابع یون‌های سلنیم و روی تهیه و در حضور تیوگلیکولیک اسید به عنوان عامل پوششی به هم افزوده شدند. خاصیت آنتی باکتریال این نانوذرات با استفاده از زیست-آزمون انتشار دیسک (در محیط کشت جامد مولر-هیتون-آگار) علیه باکتری‌های گرم منفی اشریشیا کولی و سودوموناس آئروژینوزا در حجم بارگذاری ۱۴۰ میکرولیتر از نانوذرات انجام شده است؛ نتایج نشان دادند که به طور کلی با افزایش زمان تابش از صفر به شش دقیقه منطقه مهار رشد باکتری توسط نانوذرات در باکتری سودوموناس آئروژینوزا نسبت به باکتری اشریشیا کولی افزایش یافته است؛ بیشترین فعالیت آنتی باکتریال به حالات ۱۱/۲ و pH=۱۰/۲ اختصاص دارد و این نمونه‌ها را می‌توان به عنوان مؤلفه‌های جدایی در زمینه کاربردهای نانو زیست-فناوری معرفی نمود.

واژه‌های کلیدی باکتری گرم منفی، نانوذرات ZnSe، تابش مایکروویو، روش انتشار دیسک، خاصیت آنتی باکتریال.

مقدمه

یون‌های آزاد شده از نانو مواد با گروه‌های تیول (SH) پروتئین-های سطحی سلول‌های باکتریایی واکنش دهند. تعدادی از این پروتئین‌های غشای سلول‌های باکتریایی عمل انتقال مواد معدنی از سطح دیواره سلول را به عهده دارند، که نانو مواد با اثر بروی این پروتئین‌ها باعث غیرفعال شدن و نفوذناپذیری غشا می‌شوند [2]. غیرفعال شدن تراوایی غشا در نهایت باعث مرگ سلول می‌شود [3]. نانوذرات در دنیای فناوری امروزه و در حوزه‌های مختلف نقش‌های کاربردی فراوانی را کسب نموده‌اند. نقاط کوانتومی سلنید روی از جمله مهم‌ترین نقاط کوانتومی نیم‌رسانا است که دارای گاف انرژی پهن و مستقیم ۲/۷۲ الکترون‌ولت در حالت توده‌ای، و شعاع بوهر ۸ نانومتر در دمای اتاق می‌باشد. علاوه بر این نانوذرات سلنید روی به دلیل سمیت کم‌تر نسبت به نانو ساختارهای کادمیومی، در

فناوری نانو به دلیل قرارگیری در ابعاد و اندازه‌های نانومتری قادر به مطالعه پدیده‌ها، مشخصه‌نگاری، طراحی و مهندسی نانو ابرارها است. هم‌چنین با استفاده از نانو بیوتکنولوژی امکان مطالعه عملی روی نانوذرات مطالعه شده در سیستم‌های بیولوژیکی فراهم شده است و به دلیل اهمیت بالای آن همواره در حال گسترش می‌باشد [1]. مطالعات گسترده‌ای منبئ بر واکنش‌های احتمالی بین نانوذرات با میکروارگانیسم‌های موجودات زنده انجام گرفته است. با جذب نانوذرات به سطح دیواره سلولی میکروارگانیسم، واکنش بین نانوذرات و میکروارگانیسم‌ها صورت می‌گیرد و باعث مرگ سلول‌های میکروارگانیسم می‌گردد. هم‌چنین احتمال داده می‌شود که

* تاریخ دریافت مقاله ۱۳۹۹/۴/۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۷/۳ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول، استاد، فیزیک ماده چگال، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر.

(۲) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر.

(۳) استادیار، دانشکده کشاورزی، گروه زراعت و اصلاح نباتات، دانشگاه ملایر.

سودوموناس آئروژینوزا، مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

روش تجربی

به منظور سنتز نانوذرات سلنید روی به روش آبی، ابتدا با استفاده از واکنش بین پودر سلنیوم و پودر سدیم بوروهیدرید، منبع یون Se تهیه می‌شود و سپس با استفاده از پودر استات روی حل شده در حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه، محلول حاوی منبع یون روی تهیه می‌شود. در این مرحله از تیوگلیکولیک اسید (TGA) به عنوان عامل پوششی و محلول سدیم هیدروکسید به عنوان تنظیم کننده pH استفاده می‌گردد. در نهایت محلول حاوی منبع یون روی (Zn)، قطره‌قطره به منبع یون سلنیوم (Se) تزریق می‌شود و نانوذرات سلنید روی ساخته می‌شوند. جزئیات بیشتر سنتز نانوذرات در مراجع [۴] و [۵] آمده‌است.

در مرحله بعد، برای آشکار سازی فعالیت آنتی باکتریال نانوذرات سلنید روی روش انتشار دیسک در آگار انجام می‌شود. در روش انتشار دیسک در آگار، ابتدا برای ایجاد بستر کشت جامد، مقدار ۴/۲ گرم پودر مولر- هیتون براث (MHB) با ۳ گرم پودر آگار در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل می‌شود و محلول حاصل پس از استریل شدن در اتوکلاو به داخل پتريدیش‌هایی با اندازه‌های مساوی و به تعداد مورد نیاز در حجم‌های مساوی ریخته می‌شود. تمامی مقادیر طبق پروتکل شرکت سازنده اندازه‌گیری شده‌اند. سپس برای ایجاد نیم مک برای تلقیح پلیت آگار، مقدار ۱/۰۵ گرم پودر MHB را در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل می‌کنند و در ادامه برای تهیه سوسپانسیون میکروبی با استفاده از لوپ یک کولنی از هر سویه میکروبی به ۵ میلی‌لیتر محیط کشت (MHB + آب مقطر) اضافه می‌گردد. برای ایجاد نیم مک از استاندارد مک فارلاند (Mc Farland) تنظیم شده با دسته‌گاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۳۰ نانومتر و میزان جذب باکتری‌ها در بازه ۰/۰۸-۰/۱۳ استفاده شد. در ادامه سطح حاوی کشت جامد آگار استریل را با سوسپانسیون نیم مک

برچسب‌های زیستی کاربرد ویژه‌ای دارند [۴]. از اصلی‌ترین چالش‌های استفاده از نیم‌رساناهای توده‌ای، هزینه بالای تهیه مواد اولیه و همچنین کارایی پایین آن‌هاست. با توجه به قابلیت تنظیم گاف انرژی در نانوذرات نیم‌رسانا، تاحدودی می‌توان بر این مشکلات غلبه کرد؛ بنابراین روش فراوری این مواد از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. روش‌های مختلفی از جمله روش قوس الکتریکی، سل-ژل، احیای شیمیایی، سونو شیمی، هیدروترمال و... برای سنتز نانوذرات ZnSe وجود دارد [۵]. به تازگی، نانوذرات نیم‌رسانا با استفاده از روش آبی مایکروویو- همراه که یک روش جدید، سریع و کم‌هزینه، و جزء روش‌های پایین به بالای ترموشیمیایی محسوب می‌شود، سنتز می‌گردد. در این روش با استفاده از گرمادهی مایکروویو امواج الکترومغناطیس به طور مستقیم با مولکول‌های موجود در محلول‌ها جفت می‌شود و منجر به افزایش سرعت انتقال حرارت و رشد نانوذرات می‌شود [6,7].

یک روش معمول مورد استفاده که در بسیاری از آزمایشگاه‌های میکروبیولوژیکی برای تست قابلیت آنتی باکتریال مواد استفاده می‌شود، روش زیست سنجی انتشار دیسک (Disc diffusion) در آگار است که در عین کم هزینه بودن به راحتی می‌تواند در آزمایشگاه‌ها مورد بهره‌برداری قرار گیرد [8]. در خصوص خاصیت آنتی باکتریال نانوذراتی از قبیل ZnS [۹]، ZnO [10] و... گزارش‌هایی وجود دارد، اما در مورد خواص آنتی باکتریال نانوذرات ZnSe گزارش مدونی وجود ندارد. لازم به ذکر است که در کار حاضر نانوذرات سلنید روی به روش آبی در ۱۲/۲، ۱۱/۲، ۱۰/۲، pH=۸ سنتز و تحت تابش مایکروویو (در زمان‌های مختلف صفر و شش دقیقه) رشد یافته‌اند و سپس با در نظر گرفتن ملاحظات نوری و ساختاری آن‌ها، خواص آنتی باکتریال این نانوذرات به روش انتشار دیسک روی باکتری‌های گرم منفی اشریشیاکولی و

(۱) آمده است. گزارش شده است که افزایش pH و زمان تابش میکروویو روی ساختار کلی بلوری نانوذرات سلنید روی اثری ندارد و صرفاً تغییر اندازه نانوذرات با تغییر شرایط سنتز هر نمونه مشهود است. هم‌چنین با استفاده از رابطه شرر [11] می‌توان اندازه نانوذرات را به دست آورد و باتوجه به داده‌های گزارش شده در جدول (۱) مشاهده می‌شود با افزایش زمان تابش، اندازه نانوذرات بزرگ‌تر می‌شود ولی با افزایش pH نمی‌توان روندی را برای اندازه نانوذرات تعریف کرد.

هم‌چنین طیف جذب الکترومغناطیس در گستره فرابنفش- مرئی برای نانوذرات نیم‌رسانای سلنید روی به منظور مطالعه خواص نوری استفاده شده است. جدول (۱) داده‌های گزارش شده قبلی [۴] را برای گاف انرژی و اندازه نانوذرات با بهره‌گیری از تقریب جرم مؤثر [12] برای نمونه‌های با شرایط سنتز و رشددهی مختلف نشان می‌دهد. باتوجه به جدول (۱)، مشاهده می‌گردد که با افزایش مقدار pH، لبه جذب به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شود. هم‌چنین باتوجه به گزارش‌های موجود [۴]، این روند برای افزایش زمان تابش میکروویو نیز صادق است. نتایج اندازه نانوذرات با بهره‌گیری از داده‌های گاف انرژی توده‌ای سلنید روی و گاف نانوذرات (گزارش شده در جدول ۱)، مؤید روند معکوس آن نسبت به گاف نانوذرات می‌باشد و این اندازه‌ها در مرتبه اندازه‌های گزارش شده از رابطه شرر می‌باشند.

(اشرشیاکولی و سودوموناس آئروژینوزا) با استفاده از سواب کشت چمنی داده می‌شود و سپس دیسک‌های کاغذی حاوی نانوذرات مورد بررسی (با حجم بارگذاری $1 \mu\text{L}$) بر روی سطح محیط کشت جامد آگار قرار داده می‌شود. در بخش آنتی‌باکتریال از نانوذراتی که در ابتدای کار به روش آبی در $12/2$ و $11/2$ ، $10/2$ و $\text{pH}=8$ سنتز شدند و در داخل میکروویو در زمان‌های ۰ و ۶ دقیقه رشد یافتند، استفاده می‌شود. لازم به ذکر است هر آزمایش نانوذره ۳ بار تکرار می‌شود تا روند منطقی و قابل قبولی از منظر آماری وجود داشته باشد. هم‌چنین پلیت‌ها به مدت ۱۸ ساعت در دمای 37°C درجه سانتی‌گراد انکوبه گردید. در نهایت میزان اثر pH محلول نانوذرات سلنید روی در زمان تابش‌های مختلف میکروویو صفر و شش دقیقه بر قطر هاله ممانعت از رشد باکتری‌های گرم منفی مشخص گردید.

بحث و نتایج

نتایج مشخصه‌نگاری نوری و ساختاری نانوذرات سلنید

روی

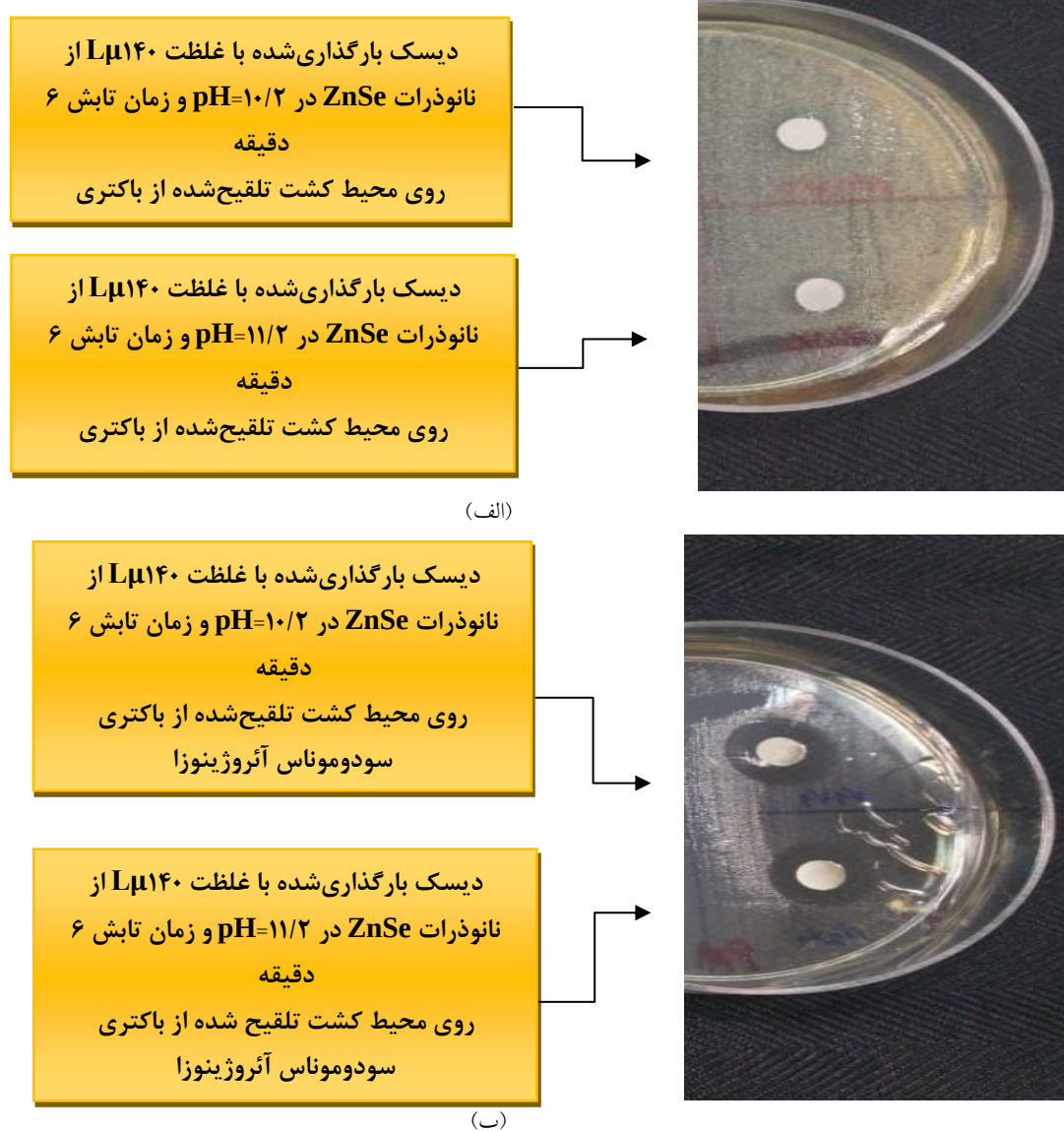
باتوجه به گزارش‌های قبلی [۴] و [5]، اطلاعات کامل اندازه نانوذرات سلنید روی به دست آمده از طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های مورد بررسی در $12/2$ و $11/2$ ، $10/2$ و $\text{pH}=8$ و در زمان‌های تابش میکروویو صفر و شش دقیقه در جدول

جدول ۱ نتایج مربوط به ملاحظات نوری و اندازه ذرات نانوبلورهای سلنیدروی سنتز شده در این پژوهش [۴]

نمونه ZnSe	زمان تابش میکروویو صفر دقیقه				زمان تابش میکروویو شش دقیقه			
	$\text{pH}=8$	$\text{pH}=10/2$	$\text{pH}=11/2$	$\text{pH}=12/2$	$\text{pH}=8$	$\text{pH}=10/2$	$\text{pH}=11/2$	$\text{pH}=12/2$
اندازه ذرات از رابطه شرر	۱/۷۳۶	۱/۴۹۶	۱/۹۴۲	۱/۷۷۳	۲/۰۴۸	۱/۹۹۳	۲/۱۴۲	۲/۱۸۰
$E_{gap}^{DASF}(\text{eV})$	۳/۷۲۱	۳/۶۵۵	۳/۶۵۲	۳/۷۲۰	۳/۵۷۷	۳/۵۲۹	۳/۵۰۰	۳/۴۸۸
اندازه نانوذرات (نانومتر) در تقریب جرم مؤثر	۱/۵۳۹	۱/۵۹۱	۱/۵۹۳	۱/۵۳۹	۱/۶۵۱	۱/۷۰۷	۱/۷۳۸	۱/۷۵۱

از رشد باکتری اشرشیاکولی و سودوموناس آئروژینوزا را در اطراف دیسک‌های بارگذاری شده از نانوذرات سلنید روی با حجم ۱۴۰ میکرولیتر در $pH=10/2$ و $pH=11/2$ و زمان تابش ۶ دقیقه نشانه می‌دهد، که مؤید ایجاد هاله واضح ممانعت از رشد بر روی محیط کشت مولر- هینتون آگار در اطراف دیسک و اتمن می‌باشد.

زیست‌آزمون خاصیت آنتی باکتریایی نانوذرات سلنید روی علیه باکتری‌های گرم منفی اشرشیاکولی و سودوموناس آئروژینوزا به روش انتشار دیسک قبل از تلقیح باکتری و انجام زیست‌آزمون نانوذرات، تست‌های کنترل مثبت و منفی به ترتیب به منظور اعتبارسنجی صحت عملکرد باکتری و استریل بودن نانوذرات انجام شده است. شکل (۱- الف و ب) به صورت نوعی هاله ممانعت



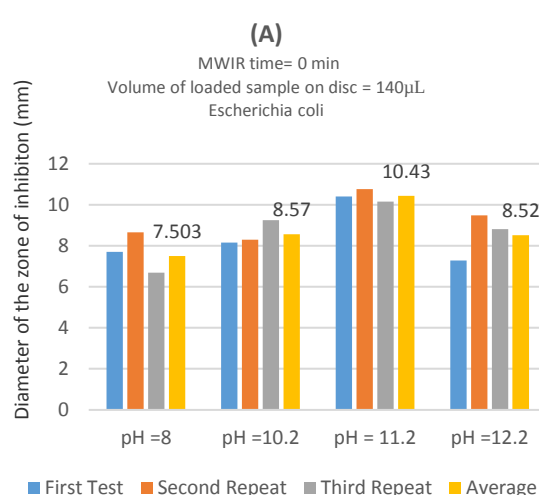
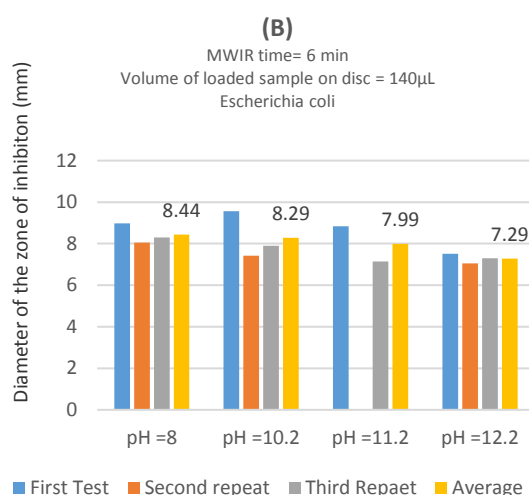
شکل ۱ (الف) تصویر نوعی منطقه مهار رشد باکتری اشرشیاکولی در اطراف دیسک‌های بارگذاری شده با غلظت ۱۴۰ میکرولیتر از حجم نانوذرات سلنید روی با $pH=10/2$ و $pH=11/2$ در زمان تابش ۶ دقیقه، (ب) تصویر نوعی منطقه مهار رشد باکتری سودوموناس آئروژینوزا در اطراف دیسک‌های بارگذاری شده با غلظت ۱۴۰ میکرولیتر از حجم نانوذرات سلنید روی با $pH=10/2$ و $pH=11/2$ در زمان تابش ۶ دقیقه

این در حالی است که با افزایش مقدار pH به ۱۲/۲، این روند ادامه نمی‌یابد. هم‌چنین با افزایش زمان تابش مایکروویو از صفر به شش دقیقه، طبق نمودار B-۲ شاهد کاهش مقدار نفوذپذیری نانوذرات با افزایش مقدار pH از ۸ تا ۱۲/۲ می‌باشیم. می‌توان نتیجه گرفت که با رشد نانوذرات و افزایش مقادیر pH، میزان نفوذ پذیری آن‌ها به دیواره سلولی باکتری اشرشیاکولی کاهش یافته‌است.

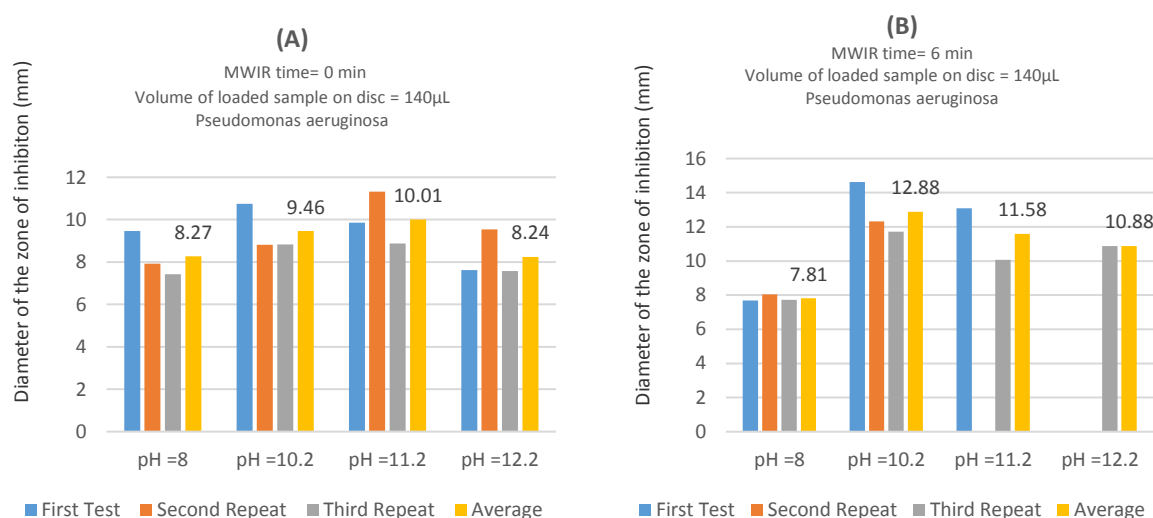
جدول (۲) جزئیات نمونه‌ها و باکتری‌ها و اندازه‌های قطر هاله‌های ممانعت از رشد را نشان می‌دهد. طبق داده‌های این جدول، شکل (۲) نمودار هیستوگرام فعالیت ضد باکتری نانوذرات علیه باکتری اشرشیاکولی را نشان می‌دهد. طبق نمودار A-۲، با افزایش مقدار pH از ۸ تا ۱۱/۲ و در زمان تابش مایکروویو صفر دقیقه، خاصیت آنتی باکتریال نانوذرات نیز افزایش می‌یابد و بیشترین هاله ممانعت از رشد باکتری اشرشیاکولی در pH=۱۱/۲ مشاهده می‌گردد.

جدول ۲ شعاع هاله عدم رشد باکتری استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سرئوس در حضور نانوذرات سلنید روی با غلظت بارگذاری برابر ۱۴۰ میکرولیتر در ۱۲/۲، ۱۱/۲، ۱۰/۲، ۸ و pH و زمان‌های تابش مایکروویو صفر و شش دقیقه

نمونه ZnSe		شعاع هاله عدم رشد باکتری‌های گرم مثبت مورد آزمون (mm)							
		زمان تابش مایکروویو صفر دقیقه				زمان تابش مایکروویو صفر دقیقه			
		pH=۸	pH=۱۰/۲	pH=۱۱/۲	pH=۱۲/۲	pH=۸	pH=۱۰/۲	pH=۱۱/۲	pH=۱۲/۲
باکتری اشرشیاکولی	تکرار اول	۷/۱۶	۸/۱۶	۱۰/۴۰	۷/۲۹	۸/۹۸	۹/۵۶	۸/۸۴	۷/۵۲
	تکرار دوم	۸/۶۶	۸/۳۰	۱۰/۷۶	۹/۴۸	۸/۰۶	۷/۴۲	-	۷/۰۵
	تکرار سوم	۶/۶۹	۹/۲۵	۱۰/۱۵	۸/۸۱	۸/۳۰	۷/۹۰	۷/۱۵	۷/۳۰
میانگین قطر هاله عدم رشد		۷/۵۰	۸/۵۷	۱۰/۴۳	۸/۵۲	۸/۴۴	۸/۲۹	۷/۹۹	۷/۲۹
باکتری سودوموناس آئروژینوزا	تکرار اول	۹/۴۷	۱۰/۷۴	۹/۸۵	۷/۶۲	۷/۶۸	۱۴/۶۳	۱۳/۰۹	-
	تکرار دوم	۷/۹۲	۸/۸۱	۱۱/۳۲	۹/۵۴	۸/۰۵	۱۲/۳۱	-	-
	تکرار سوم	۷/۴۲	۸/۸۳	۸/۸۷	۷/۵۷	۷/۷۲	۱۱/۷۲	۱۰/۰۷	۱۰/۸۸
میانگین قطر هاله عدم رشد		۸/۲۷	۹/۴۶	۱۰/۰۱	۸/۲۴	۷/۸۱	۱۲/۸۸	۱۱/۵۸	۱۰/۸۸



شکل ۲ نمودار مقایسه‌ای میزان حساسیت آنتی باکتریایی نانوذرات رشدیافته در ۱۲/۲، ۱۱/۲، ۱۰/۲، ۸ و pH در حجم بارگذاری نانوذرات ۱۴۰ میکرومتر علیه باکتری اشرشیاکولی، (A) برای زمان تابش مایکروویو صفر دقیقه، (B) برای زمان تابش مایکروویو شش دقیقه



شکل ۳ نمودار مقایسه‌ای میزان حساسیت آنتی باکتریایی نانوذرات رشد یافته در pH=۸، ۱۰/۲، ۱۱/۲ و ۱۲/۲ در حجم بارگذاری نانوذرات ۱۴۰ میکرومتر علیه باکتری سودوموناس آئروژینوزا، (A) برای زمان تابش مایکروویو صفر دقیقه، (B) برای زمان تابش مایکروویو شش دقیقه

است [13-16].

نتیجه‌گیری

ارزیابی نتایج زیست‌آزمون انتشار دیسک نانوذرات سلنید روی سنتز شده در pHهای مختلف و در دو زمان تابش مایکروویو صفر و شش دقیقه علیه باکتری‌های گرم منفی اشرشیاکولی، سودوموناس آئروژینوزا حاکی از حساسیت به قطر نانوذرات است. همچنین اثر خواص آنتی باکتریایی نانوذرات بر روی هر دو باکتری مورد بررسی متفاوت بوده و به‌طور کلی خاصیت آنتی باکتریال نانوذرات روی باکتری سودوموناس آئروژینوزا بیشتر بوده است که این موضوع را می‌توان با توجه به ساختار دیواره سلولی باکتری‌های مورد آزمایش توجیه کرد. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که ویژگی ضد باکتری نانوذرات مطالعه شده، آن‌ها را به‌عنوان گزینه‌های مناسبی در کاربردهای زیستی و پزشکی معرفی می‌کند.

قدردانی

از حمایت‌های دانشگاه ملایر و همچنین از سرکار خانم دکتر حدیث طوافی به پاس در اختیار قرار دادن باکتری‌های مورد استفاده در این آزمایش تشکر و قدردانی می‌گردد.

طبق شکل (۳-A و B)، در زمان تابش مایکروویو صفر دقیقه با افزایش مقدار pH از ۸ تا ۱۱/۲، خاصیت آنتی باکتریایی نانوذرات در ممانعت از رشد باکتری سودوموناس آئروژینوزا نیز افزایش یافته است اما این روند با افزایش pH به مقدار ۱۲/۲ دیده نمی‌شود. با افزایش زمان تابش مایکروویو از صفر به شش دقیقه، به‌طور کلی خواص آنتی باکتریایی نانوذرات سلنید روی در pH=۱۱/۲ نسبت به زمان تابش صفر دقیقه افزایش یافته است. می‌توان نتیجه گرفت خواص آنتی باکتریال نانوذرات سلنید روی در غلظت ۱۴۰ میکرولیتر علیه مقاومت باکتری سودوموناس آئروژینوزا عموماً با افزایش اندازه نانوذرات افزایش می‌یابد و بیشترین تأثیر باکتری‌کشی مربوط به pH=۱۰/۲ و زمان تابش ۶ دقیقه با شعاع هاله ۱۲/۸۸ میلی‌متر می‌باشد که به تدریج با افزایش اندازه نانوذرات خاصیت آنتی باکتریایی نانوذرات علیه باکتری سودوموناس آئروژینوزا کاهش یافته است. لازم به ذکر است که انتظار می‌رود با افزایش اندازه نانوذرات و کاهش احتمال نفوذ آن‌ها به دیواره سلولی باکتری‌ها، قطر هاله‌های عدم رشد باکتری کاهش یابد؛ اما باید توجه داشت که رشد باکتری‌ها به pH محیط کشت مولر-هیتون-آگار و شرایط محیطی نیز به شدت وابسته

مراجع

1. Sriram, M. I., Kalishwaralal, K., Barathmanikanth, S., Gurunathani, S., "Size-Based Cytotoxicity of Silver Nanoparticles in Bovine Retinal Endothelial Cells", *Nanoscience Methods*, Vol. 1, No. 1, pp. 56-77, (2012).
2. Selvam, S., Gandhi, R. R., Suresh, J., Gowri, S., Ravikumar, S., Sundrarajan, M., "Antibacterial Effect of Novel Synthesized Sulfated β -Cyclodextrin Crosslinked Cotton Fabric and its Improved Antibacterial Activities with ZnO, TiO₂ and Ag Nanoparticles Coating", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 434, No. 1-2, pp. 366-374, (2012).
3. Ghaznavi-Rad, E., Shamsudin, M. N., Sekawi, Z., Khoon, L. Y., Aziz, M. N., Hamat, R. A., Neela, V., "Predominance and Emergence of Clones of Hospital-Acquired Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* in Malaysia", *Journal of Clinical Microbiology*, Vol. 48, No. 3, pp. 867-872, (2010).
4. احمدیان، کبری، "اثر pH و زمان تابش بر خواص نوری و ساختاری نانوبلورهای ZnSe سنتز شده به روش تابش مایکروویو"، پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد، دانشکده‌ی علوم پایه، دانشگاه ملایر، (۱۳۹۶).
5. Souri, D., Sarfehjou, M., Khezripour, A. R., "The effect of ambient Temperature on the Optical Properties and Crystalline Quality of ZnSe and ZnSe: Cu NCs Grown by Rapid Microwave Irradiation", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 29, pp. 3411-3422, (2018).
6. Hopfield, J. J., "Theory of the Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals", *Physical Review*, Vol. 112, No. 5, pp.1555-1561, (1958).
7. Jiang, X., Xie, Y., Lu, J., Zhu, L., He, W., Qian, Y., "Simultaneous in Situ Formation of ZnS Nanowires in a Liquid Crystal Template by γ -irradiation", *Chemistry of Materials*, Vol. 13, No. 4, pp. 1213-1218, (2001).
8. Driscoll, A. J., Bhat, N., Karron, R. A., O'Brien, K. L., Murdoch, D. R., "Disk Diffusion Bioassays for the Detection of Antibiotic Activity in Body Fluids: Applications for the Pneumonia Etiology Research for Child Health Project", *Clinical Infectious Diseases*, Vol. 54, pp.159-164, (2012).
9. Kwamboka, B., Omwoyo, W., Oyaro, N., "Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of ZnS Nanoparticles", *Indian Journal of Nanoscience*, Vol. 4, No. 2, pp. 1-6, (2016).
10. Jafari, A., Ghane, M., Arastoo, S., "Synergistic Antibacterial Effects of Nano Zinc Oxide Combined with Silver Nanocrystals", *African Journal of Microbiology Research*, Vol. 5, pp. 5465-5473, (2011).
11. Edwards, A. J., Klug, H. P., Alexander, L. E., "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", *Wiley-Interscience, New York, 2nd Edn.*, pp. 966-983, (1975).
12. Singh, A. K., Viswanath, V., Janu, V. C., "Synthesis, Effect of Capping Agents, Structural, Optical and Photoluminescence Properties of ZnO Nanoparticles", *Journal of Luminescence*, Vol. 129, No. 8, pp.874-878, (2009).
13. Gilbert, R. J., "Bacillus Cereus", In H. Riemann and F. L., Bryan (Eds), "Food-borne Infections and Intoxications", 2nd Ed, Academic Press, New York, pp. 495-514. (1979).
14. Griffiths, M. W., Schraft, H., "Bacillus Cereus Food Poisoning", In Cliver, D.O., Riemann, H.P. (Eds.),

- "Foodborne Diseases", 2nd Ed, Academic Press, New York, NY., pp. 261–270, (2002).
15. Schraft, H., Griffiths, M.W., "Bacillus Cereus Gastroenteritis", In H. Riemann and D.O. Cliver (Eds). "Foodborne Infections and Intoxications", 3rd Ed, Academic Press, New York, NY., pp. 561–582. (2006).
16. Wijnands, L. M., Dufrenne, J. B., Zwietering, M. H., van Leusden, F. M., "Spores from Mesophilic Bacillus Cereus Strains Germinate Better and Grow Faster in Simulated Gastro-Intestinal Conditions than Spores from Psychrotrophic Strains", *International Journal of Food Microbiology* 112, pp.120–128, (2006).

Synthesis and Study of the pH Effect on the Antibacterial Activity of ZnSe Nanoparticles Against the Escherichia Coli and Pseudomonas Aeruginosa Gram-Negative Bacteria by Using Disc-Diffusion Bioassay

Dariush Souri¹ Saeid Mohaghegh Nejad²

Mehdi Ghabooli³

1. Introduction

Zinc Selenide (ZnSe) nanoparticles are II-IV semiconductors owing a direct bulk band gap energy (~2.72 eV) and beneficial in several applications such as lighting technology of LEDs, solar cells, sensors and biological applications. Several preparation methods such as sol-gel, co-precipitation, sonochemical, hydrothermal methods have been introduced to synthesis of ZnSe nanoparticles. Recently, aqueous microwave-assisted method which employs the microwave irradiation (MWIR) as up to down mechanism, is an eco-friendly synthesis method, rapid, and tunable to narrow size distribution. The present work aims to synthesis the ZnSe nanoparticles by aqueous method at pHs of 8, 10.2, 11.2 and 12.2 and investigate their growth by microwave irradiation at the times of 0 and 6 minutes; also, to detect and discuss their antibacterial potential. Antibacterial properties of nanoparticles were investigated by using disc diffusion method (in solid Muller-Hinton-Agar culture) against the Escherichia coli and Pseudomonas aeruginosa gram-negative bacteria in the loading volume of 140 μ L of nanoparticles.

2. Experimental procedure

To synthesis ZnSe NCs by aqueous method, at first, Se ions source is prepared from the reaction between NaBH_4 and Selenium powder. Besides, zinc acetate was dissolved in 150 ml of DI water and solution of Zn ions source is prepared. At this stage, thioglycolic acid (TGA) and NaOH solutions are used as capping agent and pH regulator, respectively. Finally, Zn ions source solution is added (injected) drop by drop to Se ions source, and so the zinc selenide nanoparticles are fabricated. Next, in order to detect the antibacterial activity of ZnSe nanoparticles, Agar disc-diffusion bio-assay is employed. In Agar disc-diffusion method, to provide the solid culture, 4.2 g Mueller-Hinton-

Broth powder (MHB) with 3g of agar powder have been dissolved in 200 ml of DI water; the obtained solution was poured on the same petri-dishes at same volumes. then, petri-dishes containing agar plates are swabbed with a standardized inoculum of the test bacteria of E. coli and P. aureginosa. Then, Wattman filter paper discs feed with the desired volume (140 μ L) of nanomaterial samples (ZnSe nanoparticles fabricated at pH's of 8.0, 10.2, 11.2 and 12.2) as antibacterial candidates, are added on the agar surface. Generally, antibacterial agent can penetrates into the agar and inhibits spread and growth of the test bacteria, resulting to a zone of inhabitation and probably bactericidal effect with an obvious diameter; then the diameters of inhibition zones are measured and discussed. Inoculated petri-dishes were incubated at 37 °C for 18 h. After incubation, the diameter of inhibition zones around the discs were measured in millimeter scale. Nanomaterial samples were tested three times and the results were averaged. Finally, the effect of pH of soultions containing ZnSe nanoparticles on the diameter of inhibition zone was investigated.

3. Results

In the present research, ZnSe nanoparticles were synthesized by aqueous method at pHs of 8, 10.2, 11.2 and 12.2 and were grown by microwave irradiation at the times of 0 and 6 minutes. Antibacterial properties of these nanoparticles have been carried out by using disc diffusion method (in solid Muller-Hinton-Agar culture) against the Escherichia coli and Pseudomonas aeruginosa gram-negative bacteria in the loading volume of 140 μ L of nanoparticles.

As shown in Figs. 1 and 2, by increasing the radiation time from 0 to 6 min, bacterial growth inhibition zone increased for Pseudomonas aeruginosa bacteria in compare with Escherichia coli bacteria; the highest antibacterial activity is devoted to the cases of pH=10.2 and 11.2, and these samples can be introduced as new agents in the field of nano-biotechnology applications.

4. Conclusions

Results of antibacterial tests on the ZnSe nanoparticles synthesized at pHs of 8, 10.2, 11.2 and 12.2 under the MWIR times of 0 and 6 min showed that by increasing the radiation time from 0 to 6 min, bacterial growth inhibition zone increased for Pseudomonas aeruginosa bacteria in compare with Escherichia coli bacteria; the highest antibacterial activity is devoted to

¹ Corresponding author: Professor, Faculty of Science, Department of Physics, Malayer University.
Email: d.souri@gmail.com

² M.Sc. Student Faculty of Science, Department of Physics, Malayer University.

³ Assistant Professor, Department of Agronomy and Plant Breeding, Faculty of Agriculture, Malayer University.

the cases of pH=10.2 and 11.2, and these samples can be introduced as new agents in the field of nano-biotechnology applications.

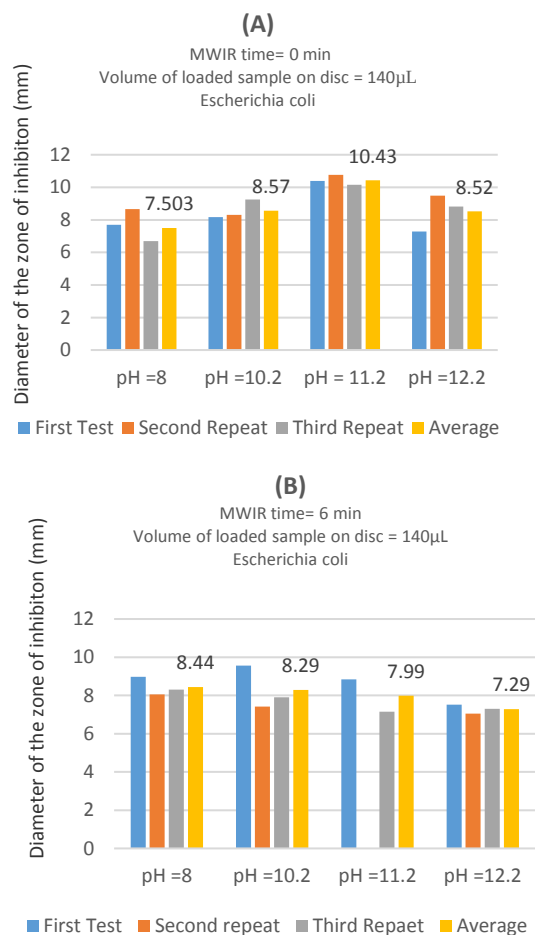


Figure. 1. Antibacterial sensitivity comparative plot of nanoparticles grown at pH= 8, 10.2, 11.2 and 12.2 for 140 μ l nanoparticle loading volume against *E. coli*, (A) for MWIR time = 0 min and , (B) for for MWIR time = 6 min .

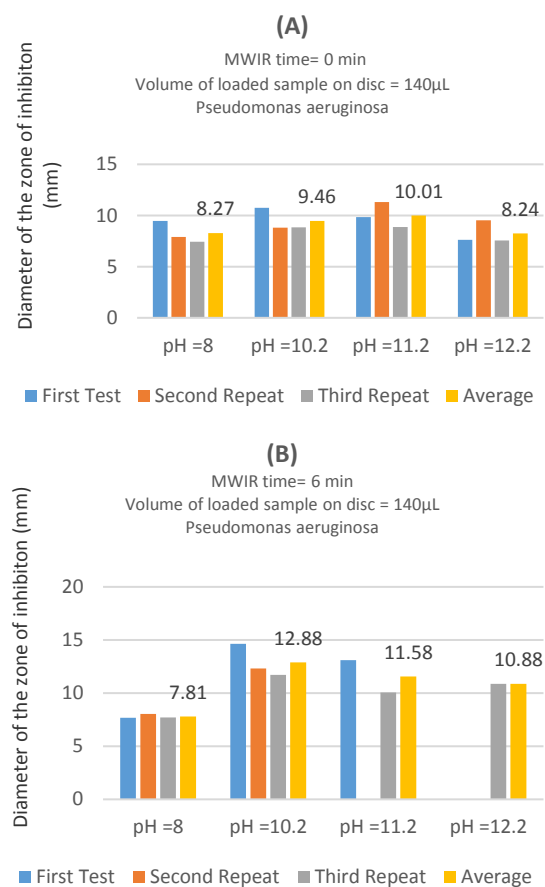


Figure. 2. Antibacterial sensitivity comparative plot of nanoparticles grown at pH= 8, 10.2, 11.2 and 12.2 for 140 μ l nanoparticle loading volume against *P. aeruginosa*, (A) for MWIR time = 0 min and , (B) for for MWIR time = 6 min .

تغییر انتخابی استحکام فوم سلول بسته آلایز Al-Si-Cu و مقایسه آن با استحکام استخوان تازه گوسفند *

مقاله پژوهشی

سید محمد حسین میرباقری^(۲)آذین آل صفر^(۱)

چکیده هدف از پژوهش حاضر تهیه استخوان مصنوعی از فوم سلول بسته فلزی با استحکامی نزدیک به استخوان طبیعی است. فوم فلزی از آلایز A356 آمریکایی با مفادیری مشخص از فلز مس تهیه شد. با عملیات حرارتی پیرسازی روی این فوم آلومینیم آلایزی می توان به استحکامهای فشاری و جذب انرژی شکست مورد نظر طراح، رسید. نتایج آنالیز میکرو سکوپ الکترونی نشان داد طی عملیات پیرسازی در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس و زمانهای مختلف ۲، ۷، ۱۵ و ۲۴ ساعت، ذرات مس حل شده در دیواره های نازک حباب های جامد فوم Al-Si-Cu توانسته اند با تجزیه مناطق GP غنی از مس، فازهای شبه پایدار و بسیار ریز θ'' و θ' را ایجاد نمایند. تعداد این فازهای شبه پایدار در واحد سطح، با عملیات پیرسازی افزایش می یابد و سبب بالا رفتن شدید استحکام استخوان مصنوعی می شود. برای صحت سنجی مقادیر استحکام فشاری و مقایسه با استخوان تازه ساق، نمونه های استخوان مصنوعی در زمان های پیرسازی فوق، تهیه شدند و همراه با استخوان تازه یک ساق کامل گوسفند، مقاومت به بارگذاری فشاری آنها در کنار یکدیگر اندازه گیری شد و مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه مربوط به سیکل پیرسازی در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس به مدت زمان ۱۵ ساعت، به ترتیب دارای استحکام الاستیک و انرژی شکست ۳۱ MPa و $13/60 \text{ MJ/m}^3$ نزدیک به استحکام استخوان طبیعی، 23 MPa و $12/00 \text{ MJ/m}^3$ است و با افزایش زمان پیرسازی بیشتر، استحکام مجدداً افت می کند.

واژه های کلیدی فوم آلومینیم سلول بسته، استخوان مصنوعی، آلایز Al-Si-Cu، عملیات پیرسازی، استحکام.

مقدمه

در برابر تنش فشاری مقاومت بالا، در برابر تنش کششی مقاومت کمتر و در برابر تنش های برشی مقاومت بسیار کمی از خود نشان می دهد. بخش آلی استخوان شامل فیبرهای کلاژن نوع یک، استئوپنتین (Osteopontin) و استئوکالسن (Osteocalcin) است [4]. با این که استخوان ها به طور کلی شکننده هستند اما به دلیل وجود کلاژن، الاستیسیتة خوبی از خود نشان می دهند. فیبرهای کلاژن نوع یک به ماتریکس استخوان الاستیسیتی، انعطاف پذیری و استحکام کششی می بخشد [5]. استحکام بافت استخوان وابسته به حضور کلاژن و هیدروکسی آپاتیت در کنار یکدیگر است [6]. استحکام استخوان، وابسته به چگالی مواد معدنی آن است که به آن BMD (Bone Mineral Density) گفته می شود. فاکتورهای دیگری مانند ساختار خود استخوان، بازسازی استخوان (Bone Remodeling) و هم چنین کیفیت

بافت استخوان، بافتی پویا و پر عروق است [1]. استخوان ها وظیفه ایجاد استحکام مکانیکی و تسهیل حرکت جاندار را برعهده دارند [2] این استحکام تابع عناصری هم چون منیزیم، کلسیم و فسفر هست [3]. بافت استخوان از ماتریکس خارج سلولی و سلول های استخوانی تشکیل شده است. ماتریکس خارج سلولی نیز از دو بخش آلی و غیر آلی تشکیل شده است. حدود ۲٪ استخوان از آب، ۸۸٪ از پروتئین و ۷۱٪ از مواد معدنی تشکیل شده است. بخش معدنی شامل یون های کلسیم، کربنات کلسیم و فسفات است. این بخش استخوان، تحت عنوان هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ شناخته می شود. این ماده حدوداً ۶۴٪ وزن استخوان را تشکیل می دهد به همین دلیل قدرت و سختی استخوان به وجود آن وابسته است [4]. استخوان

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۲/۱۵ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۸/۱۸ می باشد.

(۱) دانش آموخته دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه امیرکبیر تهران.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه امیرکبیر تهران.

[10-13]

به‌طور کلی برای تولید ایمپلنت‌های اورتو پدی که توانایی تحمل بار را داشته باشند، فوم‌های با تخلخل بالا، نسبت به فوم‌های فلزی سفت ارجحیت دارند. بیشتر بودن چقرمگی فلزهای زیست‌فعالی چون تیتانیوم، آلومینیوم و فولاد زنگ‌نزن نسبت به استخوان طبیعی، از دلایل اصلی استفاده از این فلزها برای تولید ایمپلنت است. تفاوت بالای چقرمگی ایمپلنت‌های فلزی و استخوان طبیعی اطراف آن، باعث کاهش توزیع بار در قسمتی می‌شود که استخوان وجود دارد [14] و این مهم، باز جذب استخوان پس از کاشتن ایمپلنت را به‌دنبال دارد. دلیل دیگر این است که فوم‌های فلزی ساخته شده از مواد زیست‌فعال، باعث حفظ بیشتر خواص فیزیولوژی فلز موردنظر (مانند زیست‌فعال بودن و مقاومت به خوردگی بالا هنگام مواجهه با مایع داخلی بدن) می‌شود.

هم‌چنین وجود حفره‌های نیمه‌باز روی سطح خارجی ایمپلنت ساخته شده از فوم‌های سلول‌بسته، مکان‌های خوبی برای رشد دوباره استخوان خواهند بود و گردش خون و عبور مایع داخلی بدن به داخل ایمپلنت را ممکن می‌سازند. یکی از مزایای اصلی فوم‌های سلول‌بسته در مقایسه با فوم‌های سلول‌باز، چقرمگی بیشتر آن‌ها هنگام بارگذاری ضربه‌ای است. ایمپلنت‌ها تحت تأثیر بارگذاری‌های ضربه‌ای متفاوتی مانند تصادف، لیز خوردن، افتادن، ضربه‌های وارد بر پا هنگام دویدن و... قرار می‌گیرند. فوم‌های سلول‌بسته، به‌طور کلی جذب انرژی و مقاومت به ضربه بهتری را از خود نشان می‌دهند [14,15].

برای استفاده از فوم‌های سلول‌بسته پایه آلومینیومی به‌عنوان ایمپلنت‌های استخوان، خصوصاً از جهت زیست‌سازگاری با محیط بدن، به سال‌ها تحقیق و پژوهش نیاز است. بدون شک، یکی از مراحل این بررسی‌ها، مطالعه خواص مکانیکی این نوع فوم‌ها و هم‌چنین مقایسه آن با خواص مکانیکی استخوان طبیعی است. تا به امروز، پژوهش‌های زیادی در این خصوص انجام شده است. کلوشانی و همکاران [16] پاسخ بیومتریال‌های ساخته شده از

استخوان بر استحکام آن تأثیرگذار است. امروزه اندازه‌گیری BMD امکان‌پذیر است و هم‌چنین برای کمی کردن مفهوم ساختار استخوان از روش‌هایی از قبیل PQCT (Peripheral Quantitative Computed Tomography) و MRI (Magnetic Resonance Imaging) استفاده می‌شود. هم‌چنین مفهوم کیفیت استخوان (Bone Quality) مفهوم دقیقی نیست و به مواردی چون هندسه و خواص مواد تشکیل‌دهنده استخوان وابسته است. به همین خاطر محققان هم‌چنان به‌دنبال راهی برای کمی کردن این مفهوم‌ها هستند [7]. به‌صورت کلی، شکستن استخوان، سه دلیل اصلی دارد: ۱) وارد شدن تنش به‌طور مداوم در طی زمان طولانی، ۲) وارد شدن تنش به‌طور ناگهانی و ۳) شکستن استخوان به‌دلیل بیماری [8,9]. عموماً در مواردی که شکست استخوان منجر به تعویض استخوان شود، حوزه مهندسی مواد و بیو مواد به‌عنوان ایمپلنت‌های فلزی، مطرح می‌شود. از این‌رو مهندسان مواد با تکیه بر علم مواد و مهندسی پزشکی با تکیه بر شناسایی ویژگی‌های مهندسی استخوان، تلاش دارند ایمپلنت‌های استخوانی را توسعه دهند که به خواص استخوان طبیعی بسیار نزدیک باشد [9]؛ بنابراین در زمینه تولید استخوان مصنوعی به‌عنوان یک جایگزین برای استخوان‌های شکسته، تلاش‌های زیاد شده است و امروزه ایمپلنت‌های پایه تیتانیوم، در جراحی‌های ترمیم استخوان‌های شکسته و فرسوده بسیار رایج هستند؛ ولی در مواردی هم‌چون قسمت میانی ساق پای خردشده، که نیاز به یک اتصال میانی بین دو طرف ساق کورتیکال (Cortical) پا باشد، هنوز تحقیقات ادامه دارد. جدا از جنبه‌های پزشکی، از دیدگاه مهندسی، تهیه اتصالی استخوانی که بتواند تنش‌های ایجادشده در ساق پا را بین دو طرف استخوان مفصلی تحمل کند، هنوز در حال توسعه است. امروزه یکی از موارد جایگزین این اتصال مصنوعی، فوم‌های فلزی پایه منیزیم آلومینیوم منیزیم و فولاد زنگ‌نزن، تیتان و امثال آن‌ها هستند. این فوم‌های آلایزهای فلزی که عموماً به‌صورت تخلخل باز یا بسته هستند، به‌علت تخلخل و سبکی وزن و هم‌چنین نسبت استحکام به دانسیته بالا، توجه بسیاری از محققان را به‌عنوان مواد پیشرفته به خود جلب کرده‌اند

تهیه شده و ۳) تهیه استخوان طبیعی و تازه از ساق پای گوسفند.

در قدم اول برای تهیه فوم فلزی سلول بسته از آلیاژ مورد نظر به صورت بلوک سه بعدی ۲۵ در ۲۵ در ۱۵ سانتی متر، مطابق تصاویر شکل (۱)، به ترتیب ابتدا مذاب A356 با افزودن ۱ درصد وزنی گرانول های فلز کلسیم، به طور قابل توجهی ویسکوز می شود. سپس مقادیر مشخص مس خالص (مس کابل برق با خلوص ۹۹/۹۸ درصد) به صورت تکه های کوچک به مذاب افزوده می شود و توسط یک همزن گرافیتی با دور ۷۰۰ دور بر دقیقه هم زده می شود. پس از ۱۰ دقیقه هم زدن، مس کاملاً در مذاب حل می شود. سپس بلافاصله پودر TiH_2 ، با اندازه ذرات ۴۵-۵۰ میکرون با خلوص بالای ۹۹ درصد، به مذاب آلیاژ مورد نظر در دمای ۶۸۰ درجه سلسیوس اضافه می شود و با سرعت ۱۴۰۰ دور بر دقیقه، مذاب به مدت ۵۰ ثانیه هم زده می شود تا این پودر حباب ها قبل از آزاد شدن گاز خود، در سرتاسر مذاب پخش شود. در قدم بعدی مذاب، قبل از پف نمودن، از بوتنه همزن بلافاصله به قالب مکعبی زیر آن منتقل می شود و با کاهش ۳۰ درجه ای حرارت، به مدت ۸ دقیقه زمان داده می شود تا مذاب (مانند کیک) پف کند. هنگامی که ارتفاع مذاب در قالب به بیش از ۲/۵ برابر برسد، قالب فلزی حاوی فوم فلزی مذاب، بدون این که حباب ها بترکند یا از بین بروند، به اتاقک خنک کننده منتقل و سریع سرد می شود. در این صورت، تمام حباب های مذاب فلزی به حباب های جامد فلزی تبدیل می شود و در نهایت بلوک فوم فلزی از قالب خارج و با رسیدن به دمای محیط، توسط اره به ابعاد لازم برش داده می شود.

در مرحله دوم از پژوهش حاضر، پس از تهیه بلوک های بزرگ فوم A356-xwt.%Cu، منشورهایی به ابعاد نزدیک به ابعاد قسمت ساق استخوان گو سفند، بر شکاری می شوند و در کوره عملیات حرارتی قرار داده می شوند و مطابق سیکل شکل (۲) تحت عملیات پیرسازی در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس و زمان های ۲، ۷، ۱۵ و ۲۴ ساعت قرار می گیرند.

فوم های سلول بسته آلومینیومی را در برابر ضربه های سرعت پایین بررسی کردند. میرزاعلی و همکاران [17] برای تقلید نحوه سازگاری ریزساختار استخوان در اثر اعمال نیرو، به علت تشابه استخوان تورتیغه با فوم های سلول بسته، از فوم های سلول بسته آلومینیومی استفاده کردند. در تحقیقی دیگر، میرزاعلی و همکاران [18] تأثیر توزیع حفرات داخلی بر روی خواص الاستیک فوم های سلول بسته آلومینیومی را بررسی کردند و نتایج را با استخوان تورتیغه مقایسه کردند.

فوم های فلزی بر پایه آلومینیم امروزه به نحو شگفت انگیزی در حال توسعه هستند و یکی از زمینه های تحقیقاتی در این مورد، زمینه تولید استخوان مصنوعی از این فوم ها در بافت بدن است. چراکه باتوجه به دانسیته پایین و پوشش دهی توسط سرامیک های پزشکی به راحتی به دانسیته استخوان طبیعی می رسند و تخلخل موجود در آن ها باعث جذب انرژی الاستیک بالایی می شود که از ترک برداشتن آن ها جلوگیری می کند. فوم های فلزی با تغییر ترکیب شیمیایی و عناصر آلیاژی می توانند به استحکام استخوان طبیعی نزدیک شوند و حتی مقدار استحکام فشاری آن ها به گونه ای طراحی شود که نزدیک و یا اندکی کمتر از بافت متخلخل استخوان طبیعی باشد؛ تا در حوادث فقط استخوان مصنوعی تخریب شود و استخوان طبیعی سالم بماند [19,20]. از این رو در کار پیش رو سعی شده است با انحلال مس در آلیاژ پایه آلومینیم و ایجاد ساختار متخلخل سلول یا حباب بسته، فوم فلزی تهیه شود که توسط عملیات حرارتی روی آن بتوان مقدار استحکام فشاری و جذب انرژی شکست آن را به استخوان طبیعی نزدیک نمود.

روش پژوهش

به منظور ساخت استخوان مصنوعی از فوم فلزی متخلخل سلول بسته، در قدم اول از آلیاژ A356 با ترکیب شیمیایی جدول (۱) استفاده شده و به آن بین ۳ الی ۶ درصد مس زده شده است. آلیاژ جدید که در اثر افزودن این مقدار کلیدی مس تهیه شده است، به راحتی قابلیت عملیات حرارتی پیرسازی را دارد؛ لذا این تحقیق در سه مرحله انجام گرفت:

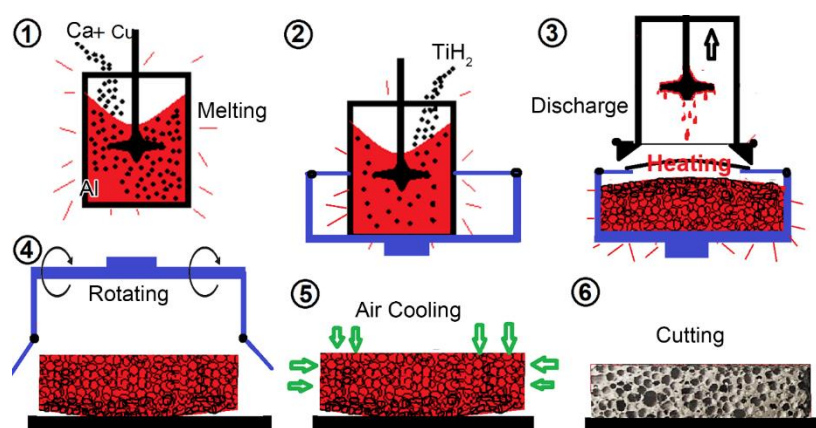
(۱) تهیه فوم فلز سلول بسته، (۲) عملیات حرارتی فوم

پایین ساق، مقطع برش، بیشتر به هندسه بیضی نزدیک است. طول ساق برش خورده حدود ۷۲ میلی متر است؛ لذا ساق از پایین به بالا با یک شیب بسیار کوچکی باریک شده است ولی این کاهش مقطع بسیار اندک است. این مطلب با نشان دادن مقطع‌های مذکور در راستای محور استخوان، در شکل (۴) به خوبی مشخص است. بنابراین در ساخت نمونه استخوان مصنوعی از فوم فلزی مورد نظر، سعی شده است تا این تغییر سطح مقطع با شیب اندک لحاظ شود.

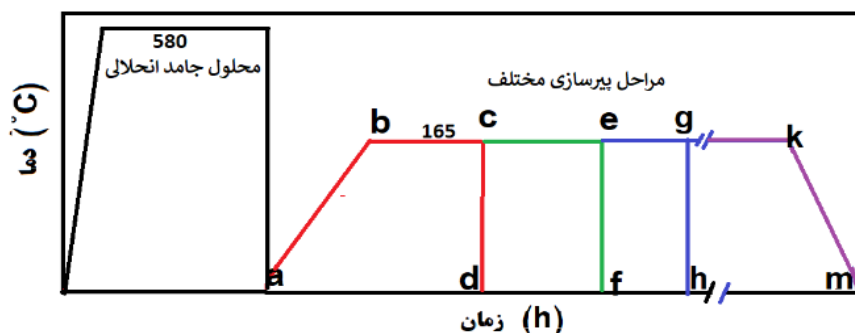
در مرحله سوم، برای تهیه نمونه از استخوان ساق پای گوسفند باید ملاحظات را در نظر گرفت. چون ساق استخوان طبیعی کاملاً استوانه‌ای شکل با مقطع دایره نیست، باید دقیقاً ابعاد مقاطع و شیب استخوان مشخص شود؛ لذا ابتدا قسمت صاف استخوان تازه پای گوسفند بریده شد و مقطع برش استخوان در بالا و پایین ساق، اندازه‌گذاری شد. شکل (۳) نمایی از برش عرضی استخوان را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود در قسمت بالای ساق منشوری (استوانه‌ای) گوسفند، مقطع برش به هندسه دایره نزدیک است و در

جدول ۱ آنالیز ترکیب شیمیایی آلیاژ پایه آلومینیم آمریکایی A356 بر حسب درصد وزنی

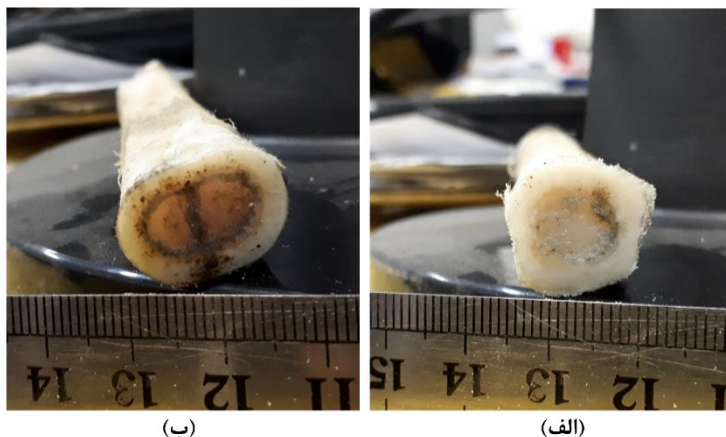
Al	Zn	Fe	Cu*	Ti	Mn	Mg	Si	ترکیب
باقی	۰/۰۵	۰/۱۲	۰/۱۰	۰/۰۲	۰/۵۰	۰/۱۱	۶/۵۵	درصد وزنی
* قبل از تولید فوم مقدار مس به حدود ۴/۲ درصد وزنی می‌رسد و سپس عملیات فوم‌سازی شروع می‌شود								



شکل ۱ مراحل تهیه بلوک فوم آلیاژ A356+xwt%Cu به روش ریخته‌گری



شکل ۲ سیکل عملیات حرارتی انیل انحلالی و پیرسازی برای فوم سلول بسته آلیاژ A356+xwt%Cu



شکل ۳ نمایش از مقطع برش استخوان تازه ساق پای گوسفند در پایین و بالای ساق، (الف) مقطع بالای ساق که به دایره نزدیک است، (ب) مقطع پایین ساق که به بیضی نزدیک است



شکل ۵ نمایش از قرارگیری کاملاً عمودی استخوان تازه ساق پای گوسفند در راستای محور فک دستگاه فشار

لازم به ذکر است برای برش مقطع عرضی استخوان، از اره نواری مجهز به لیزر استفاده شد تا مسیر برش کاملاً عمودی باشد. در این صورت، هر دو سطح برش عرضی کاملاً موازی و نسبت به محور ساق استخوان، کاملاً عمود هستند. این مطلب پس از قرارگیری استخوان ساق گوسفند برش خورده در فک دستگاه فشار، مشخص می شود. شکل (۵) نمایشی را از قرارگیری استخوان برش خورده که کاملاً عمودی در راستای اعمال نیروی فکها قرار گرفته است، نشان می دهد.

در انتها استخوان مصنوعی متشکل از نمونه های فومی آلومینیم A356-x wt.% Cu خام و عملیات حرارتی شده، متناسب با ابعاد استخوان طبیعی گوسفند تراشکاری شد. سپس همه نمونه های فوم فلزی (نماینده استخوان های مصنوعی) و همچنین استخوان تازه گوسفند (نماینده استخوان طبیعی) تحت آزمون فشار مطابق استاندارد ISO 13314-2011 (۲۱) که مخصوص مواد متخلخل است، قرار گرفت. در این آزمون فشار تک محوری، سرعت حرکت فک ۲۰ میلی متر بر دقیقه در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

شکل (۶) تصاویری از مقطع فوم آلیاژی مورد نظر را در مقیاس ماکروسکوپی و میکروسکوپی نشان می دهد. دانسیته فوم های سلول بسته، تابع تعداد حفره ها در واحد سطح و ضخامت دیواره حفره ها است. از این رو با اندازه گیری وزن و

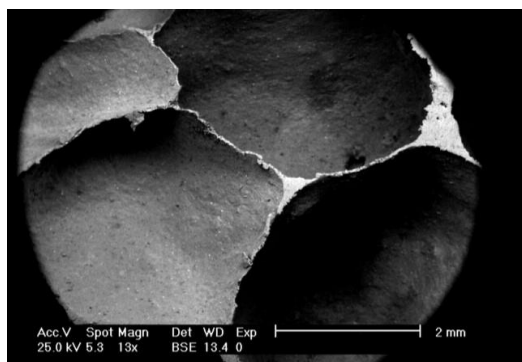


شکل ۴ نمایش از مقطع استخوان تازه ساق پای گوسفند در راستای محور ساق، برای تشخیص شیب استخوان

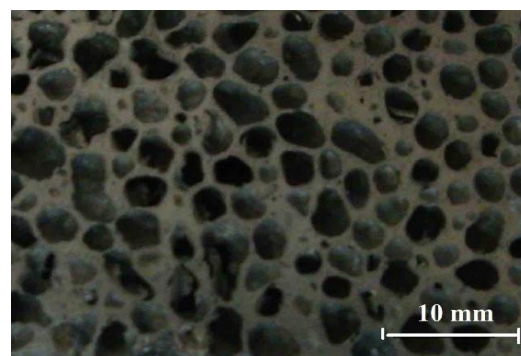
محاسبه نمود. در قدم بعدی با تشخیص تعداد حباب‌ها در سطح مقطع و تعیین قطر متوسط آن‌ها، می‌توان توزیع حباب‌ها با محدوده قطر مشخص (بین کم‌ترین قطر ۰/۵ میلی‌متر تا بیش‌ترین ۶ میلی‌متر) را به‌راحتی توسط محاسبات آماری تعیین کرد. شکل (۸) توزیع و تعداد حباب‌های جامد در واحد سطح را، بسته به اندازه حباب‌ها (قطر متوسط حباب) برای فوم تولید شده در پژوهش حاضر نشان داده است. بنابراین با تحلیل آماری که روی اندازه قطر حباب‌ها شد، می‌توان در یک برآورد کلی، قطرهای غالب حباب‌ها را بین ۲/۵ الی ۳/۵ میلی‌متر، برای آلیاژ A356-xCu wt.% توسعه داده شده در پژوهش حاضر، برآورد کرد. همچنین تعداد حفره‌ها بر واحد اینچ یا PPI در محدوده ۸-۹ PPI است و دانسیته نمونه‌های فومی مختلف نشان می‌دهد که دانسیته بین ۶/۰ الی ۰/۷ گرم بر سانت‌متر مربع متغیر است.

سپس تعیین حجم فوم‌ها، دانسیته ظاهری فوم آلیاژ آلومینیومی تهیه شده در پژوهش حاضر، ۰/۶۷ گرم بر سانتی‌مترمکعب (با خطای حدود ۲٪) تعیین شده است. بررسی آنالیز تصویری از مقطع فوم‌ها نشان می‌دهد که تعداد حباب‌ها با توجه به قطر آن‌ها متفاوت است. لذا ابتدا باید توزیع حباب‌ها به صورت آماری مشخص شود و تعداد حفره یا حباب بر واحد اینچ (برای خرید و انتخاب مهندسی فوم، دو معیار دانسیته و تعداد حفره بر واحد اینچ مورد توجه قرار می‌گیرد) مشخص شود. از این‌رو مقادیر عددی استحکام استخوان مصنوعی تهیه شده از فوم‌های فلزی، کاملاً تابع تعداد حفره بر واحد اینچ و دانسیته است.

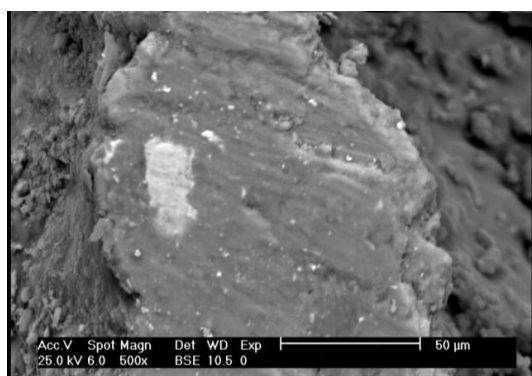
در یک آزمون آماری به کمک تصویربرداری از مقطع فوم‌های فلزی و قرائت آن‌ها در نرم‌افزار J-Image می‌توان با حذف مناطق داخلی حباب‌ها، مطابق شکل (۷)، فقط یال‌ها و نقاط تماسی حباب‌های جامد (برش مقطع آن‌ها) را به خوبی تفکیک نمود و مساحت و قطر حباب‌ها را تک‌به‌تک



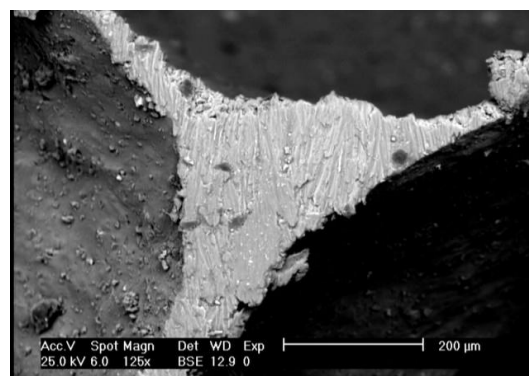
(ب)



(الف)

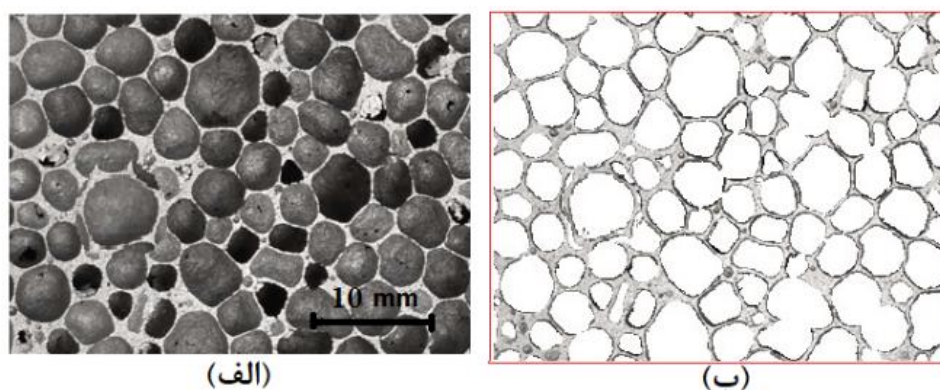


(د)

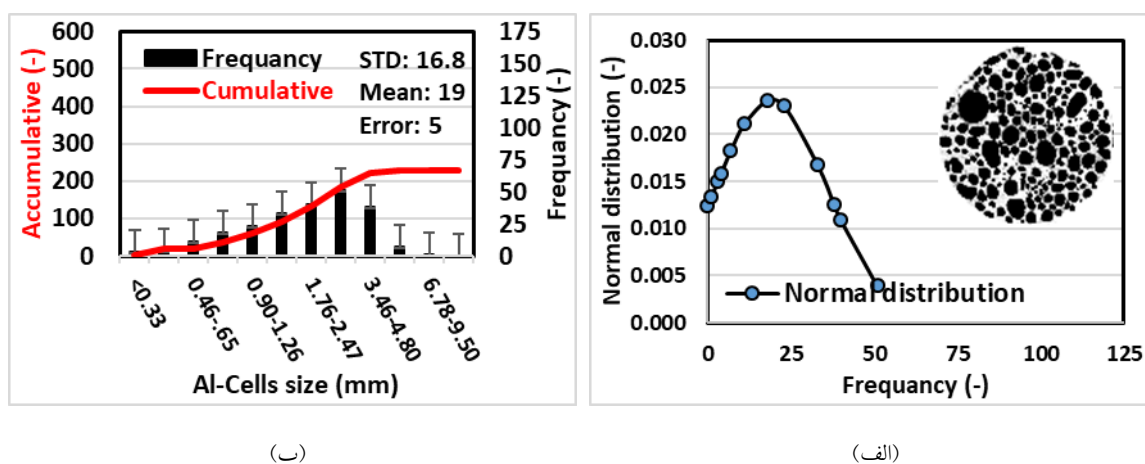


(ج)

شکل ۶ مشاهده مقطع فوم آلیاژ سلول بسته تهیه شده در پژوهش حاضر: (الف و ب) تصاویر ماکروسکوپی، (ج و د) تصاویر میکروسکوپی که در آن، مناطق برخورد حباب‌ها (فلات) و برش دیواره حباب‌های جامد تقریباً کروی مشخص است



شکل ۷ تبدیل تصاویر واقعی از مقطع برش فوم فلزی (تصاویر سمت چپ) به تصاویر مجازی (تصاویر سمت راست) ب کمک نرم افزار J-Image برای تعیین تعداد و اندازه حباب‌ها و تعیین توزیع آماری آن‌ها

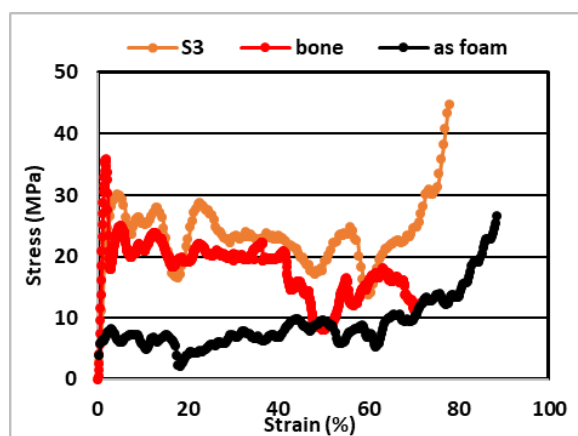


شکل ۸ توزیع آماری حباب‌ها در سطح مقطع فوم‌های فلزی تهیه شده در پژوهش حاضر برای استفاده در استخوان مصنوعی (الف) توزیع نرمال حباب‌ها برحسب تعداد تکرار هر حباب، (ب) تعداد تجمعی و مجزای حباب‌ها برحسب قطر تقریبی هر حباب

درجه سلسیوس، فرصت برای ایجاد فازهای شبه پایدار بسیار ریز نانومتري در دیواره‌های حباب‌های فوم فلزی فراهم خواهد آمد. این فازها در دیواره‌های حباب‌های جامد و هم‌چنین مناطق فلاتی از برخورد چند حباب فلزی، می‌توانند با قفل نمودن صفحات اتمی پر دانسیته، مزاحم حرکت یا لغزش صفحات اتمی شوند. لذا مقاومت به تغییر فرم پلاستیک را خودبه‌خود افزایش می‌دهند. به این منظور چهار سیکل پیرسازی مطابق شکل (۲)، یعنی به ترتیب سیکل‌های: (۱) abcd به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس و سرد شدن سریع در دما ۷ ساعت در (۲) abef به مدت ۷ ساعت در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس، (۳) abgh به مدت ۱۵ ساعت در

پس از مشخص شدن متغیرهای مهندسی ساختار تخلخل فوم آلیاژ A356-xwt.%Cu و باتوجه به تکرارپذیری مراحل ریخته‌گری و قرارگیری ویژگی‌های ساختار حباب‌های فلزی این فوم در بازه‌های به دست آمده برای دانسیته و PPI، می‌توان با اطمینان، طراحی آزمون‌های مکانیکی را روی این فوم اجرا کرد؛ لذا همان‌طور که در بخش آزمون‌ها اشاره شد، نمونه‌های استخوان فومی با ابعاد ذکر شده (متناسب با ابعاد قسمت مستقیم و صاف استخوان گوسفند) طبق سیکل مندرج در شکل (۲)، تحت عملیات حرارتی پیرسازی قرار گرفتند تا اثر زمان پیرسازی در ساختار فازی فوم مشخص شود. با اعمال زمان‌های مختلف در دمای ۱۶۵

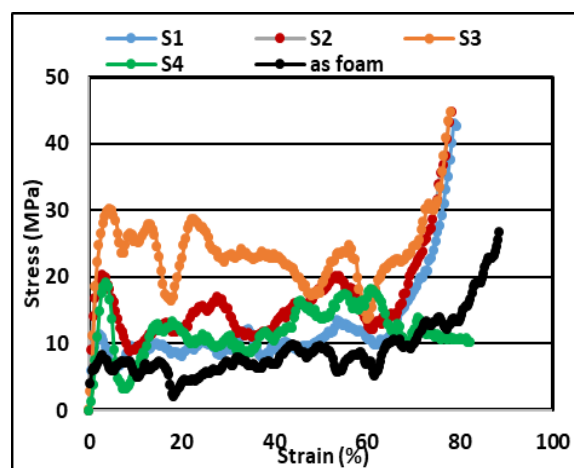
نتایج عملیات پیرسازی طبق سیکل‌های شکل (۲)، نشان داد که با افزایش زمان پیرسازی تا ۱۵ ساعت می‌توان به راحتی استحکام استخوان مصنوعی ساخته شده از فوم فلزی A356-xwt.%Cu را افزایش داد و به حد استخوان مصنوعی یا کمی بالاتر از آن، ارتقا داد. در یک قضاوت ساده از مقایسه تنش تسلیم، در انتهای ناحیه الاستیک که تقریباً اولین پیک منحنی تنش- کرنش نمونه‌ها در شکل (۹) است، می‌توان ادعا کرد نمونه فوم بدون عملیات حرارتی حدود ۹ مگاپاسکال و نمونه S1 دارای استحکام تسلیم حدود ۱۱ مگاپاسکال است. نمونه‌های S2 و S4 هر دو تقریباً دارای استحکام تسلیم ۲۰ مگاپاسکال هستند. اما نمونه منتخب S3 دارای تنش تسلیم حدود ۳۱ مگاپاسکال است که از همه نمونه‌های قبلی بالاتر است.



شکل ۱۰ مقایسه استحکام استخوان تازه ساق گوسفند، استخوان مصنوعی منتخب عملیات حرارتی شده (S3(abgh) و استخوان مصنوعی بدون عملیات حرارتی پیرسازی

در شکل (۱۰) منحنی‌های تنش- کرنش برای سه نمونه خام فومی، نمونه عملیات حرارتی شده منتخب S3 (سیکل abgh) و نمونه استخوان تازه گوسفند، در کنار یکدیگر رسم شده‌اند. با مقایسه این منحنی‌ها، اثر سیکل عملیات حرارتی روی افزایش استحکام استخوان‌های مصنوعی به خوبی دیده می‌شود. از این رو در صورت استفاده از پوشش‌های سرامیکی استخوانی مانند هیدوکسی آپاتایت روی استخوان مصنوعی فومی به خوبی می‌توان با تراشکاری فوم فلزی A356-

دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس و ۴ abkm به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس، انتخاب شد و انجام گرفت. لازم به ذکر است در انتهای سیکل‌های ۱ الی ۳، نمونه‌های استخوان فومی فلزی سریعاً در دمش هوا، سرد می‌شدند ولی نمونه سیکل ۴ در داخل کوره به آرامی سرد شد.



شکل ۹ منحنی‌های تنش- کرنش نمونه‌های استخوان مصنوعی با سیکل‌های مندرج در شکل (۲)

در مرحله بعد، مطابق شرایط و استاندارد بیان شده در قسمت آزمون‌ها، آزمون فشار روی نمونه‌های استخوان فومی خام (بدون عملیات حرارتی) و هر ۴ نمونه عملیات حرارتی شده فوق انجام گرفت. با توجه به سطح مقطع و طول بعد از له شدن کامل نمونه‌های فومی، منحنی‌های تنش- کرنش برای هر ۴ نمونه عملیات حرارتی شده در شکل (۹) با کدهای S1 الی S4 به ترتیب برای ۴ سیکل عملیات حرارتی پیرسازی فوق، رسم شد. مقایسه منحنی‌ها نشان می‌دهد که زمان ۱۵ ساعت در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس، استحکام استخوان مصنوعی فومی را بسیار نزدیک به نمونه استخوان طبیعی کرده است (اندکی از آن بیشتر است). اما با ادامه عملیات پیرسازی به ۲۴ ساعت در این دما، استحکام مجدداً افت کرده است. این مطلب با توجه به پدیده‌شناسی پیر سختی، مربوط به ایجاد فازهای پایدار سختی رسوبی است که از حالت شبه پایدار با سختی حداکثری به فاز پایدار (رسوب درشت‌تر) با استحکام پایین‌تر تبدیل شده‌اند [22,23]. بنابراین

مصنوعی S3 و طبیعی نشان می‌دهد که تغییر فرم هر دو استخوان مصنوعی و طبیعی از فک پایین دستگاه فشار شروع می‌شود اما این یک الزام نیست و در بعضی نمونه‌های مصنوعی از فک بالا شروع شد. لذا شروع تغییر فرم در استخوان مصنوعی به ناهمگنی و وجود حباب‌ها در دو طرف فک دستگاه برمی‌گردد. هر طرف که ساختار حباب‌های فلزی ناهمگن‌تر و تحمل بار کم‌تری دارند، از آن طرف، سازه استخوان مصنوعی تسلیم می‌شود و شروع به تغییر فرم می‌کند.

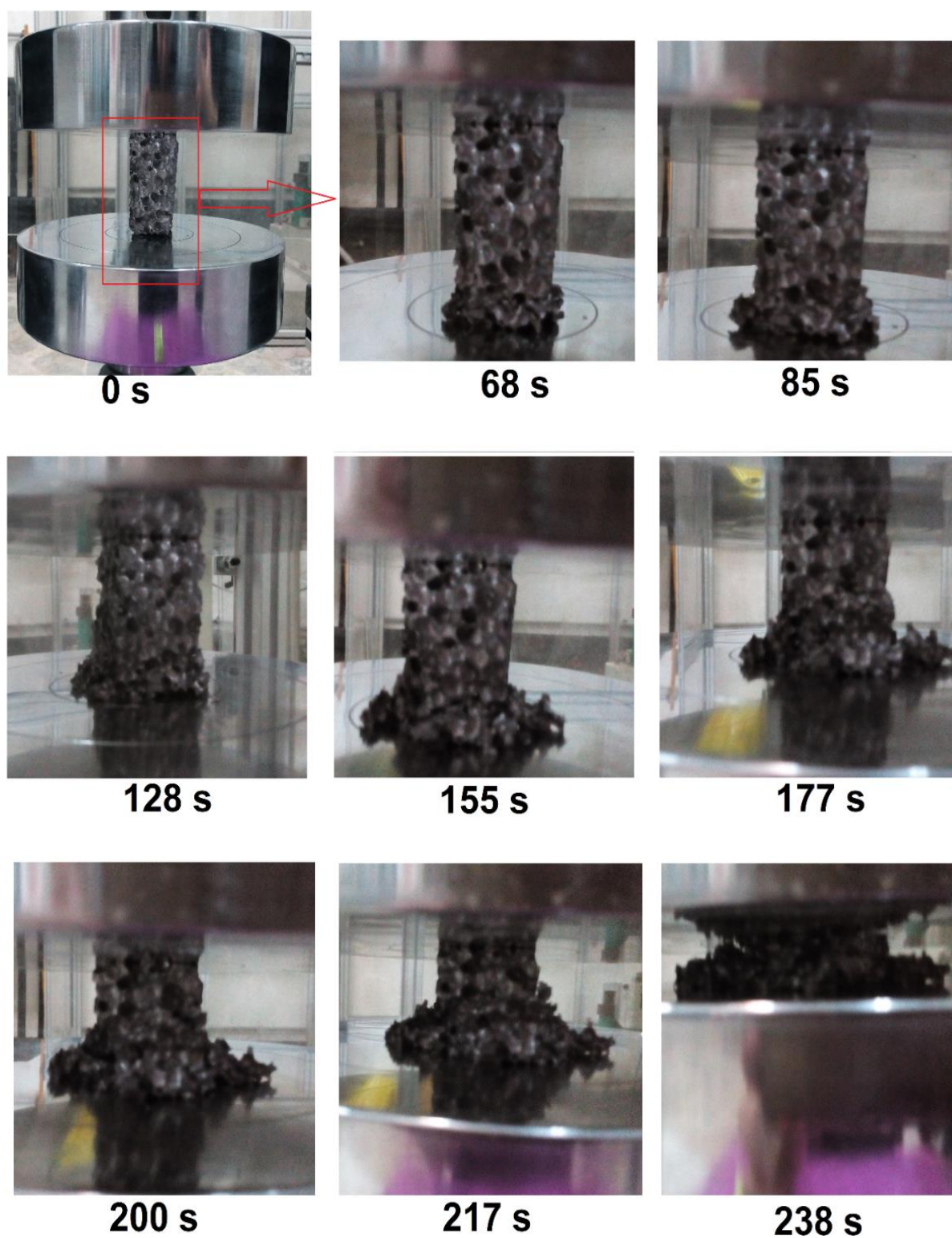
نکته قابل تأمل، نوع کاملاً متفاوت رفتار تغییر فرم و شکست دو سازه استخوان مصنوعی و طبیعی در شکل‌های (۱۱) و (۱۲) است. به علت تازه بودن استخوان طبیعی، بافت استخوانی به ذرات ریز شکسته نمی‌شود بلکه به صورت طولی در راستای استخوان، ترک‌های طولی برمی‌دارد و از قسمت پایین شروع به پیچ خوردن می‌کند و به صورت فنی دور خود می‌چرخد (مانند تراشه‌های فنی و مارپیچ هنگام تراشکاری). لذا این مطلب به علت چرب بودن مغز استخوان و تازه بودن بافت تخلخل استخوان، امری طبیعی است. اما در نمونه فوم فلزی یا همان استخوان مصنوعی، به علت ترد بودن ساختار سلول‌بسته (حباب‌های جامد) فوم فلزی، ساختار فوم از پایین فک شروع به له شدن و سپس خرد شدن و در هم ریختن ساختار متخلخل می‌کند و این حالت تخریب از پایین به بالا با اعمال نیروی فشاری در مراحل بعدی فشرده شدن، به طور مداوم رخ می‌دهد. لذا وجود خود خرده‌های حاصل از تخریب حباب‌های فلزی، و گیرکردن آن‌ها در همدیگر، تغییر مقاومت طی فشرده شدن را سبب می‌شود. این مطلب توسط پیک‌های منحنی‌های شکل (۱۰) به خوبی مشخص می‌شود. زیرا در مراحل له شدن، نرخ کارسختی فوم فلزی به صورت ناگهانی بالا می‌رود و دوباره در مراحل بعدی افت می‌کند. از خصوصیات بارز ساختارهای فوم ترد وجود نوسانات کارسختی در محدوده پلاستیک منحنی تنش- کرنش آن‌ها است [10,20] که با نتایج دیگر محققان همخوانی دارد.

wt.%Cu و روکش کاری با مواد استخوانی سازگار با بافت بدن، استخوانی مصنوعی با استحکامی دقیقاً مشابه استحکام نمونه استخوان طبیعی، تهیه کرد.

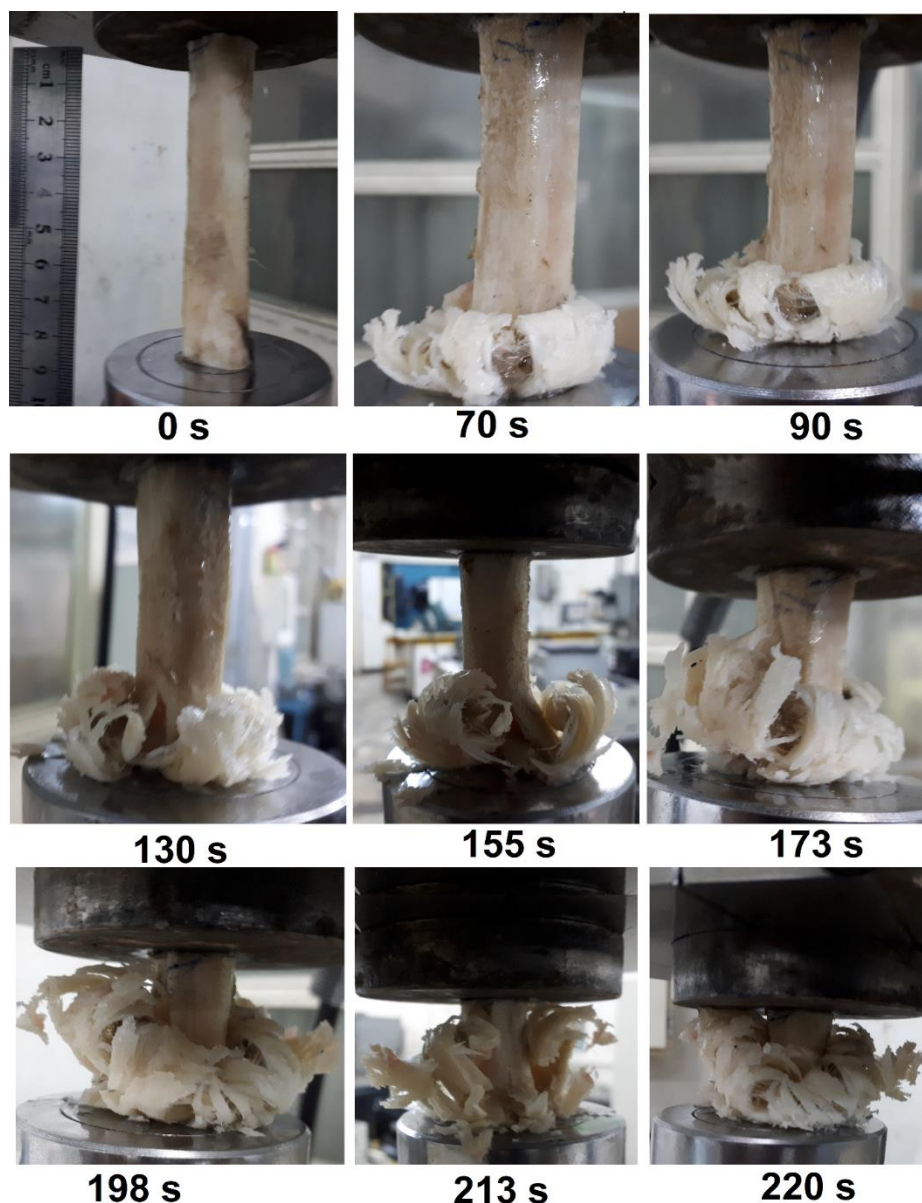
شکل (۱۱) مراحل از آزمون فشار طبق استاندارد ISO 13314 را روی استخوان مصنوعی A356-wt.%Cu نشان می‌دهد. در زیر هر تصویر، زمان بارگذاری فشاری تک‌محوره ارائه شده است تا روند تغییر فرم و شکست استخوان مصنوعی با استخوان تازه ساق گوسفند در شکل (۱۲) قابل مقایسه باشد. چند نکته بسیار مهم در شکل (۱۲) وجود دارد:

ابتدا این که آزمون فشاری طبق استاندارد مواد متخلخل (نه مواد چگال) روی بافت کامل ساق استخوان تازه گوسفند انجام شده است [11]. در داخل استخوان کورتیکال ساق گوسفند که بیشتر شبیه به یک لوله جداره نازک با مقطع بیضی مانند است (شکل ۳-ب)، مغز استخوان با بافت نرم چربی مانند وجود دارد؛ لذا تراکم بافت چربی مغز استخوان طی آزمون فشار، باعث نفوذپذیری چربی در بافت متخلخل استخوان می‌شود و با گذر از ضخامت لوله مانند استخوان، از سطح بیرونی استخوان، به صورت قطرات چربی تراوش می‌کند. این نفوذ چربی در بافت سخت استخوانی، شدیداً روی مکانیزم تغییر فرم و شکست استخوان (نسبت به استخوان غیر تازه و فاقد مغز استخوان) تأثیر می‌گذارد. دوم این که این آزمون روی کل قسمت کورتیکال استخوان تازه انجام شده است؛ یعنی درست برخلاف بسیاری از مقالات که برش کوچکی (کوین) از جداره ساق کورتیکال را جدا می‌کنند و آزمون فشار را (طبق استاندارد مواد چگال ASTM E9) انجام می‌دهند. در این صورت به علت مقیاس کوچک نمونه، به هیچ وجه اثر هندسه استخوان در رفتار بارگذاری ظاهر نخواهد شد و داده‌های به دست آمده از آزمون‌ها با نتایج واقعی استحکام استخوان در بدن تفاوت خواهد داشت. لازم به ذکر است در تهیه استخوان مصنوعی از فوم فلزی سلول‌بسته، اثر هندسه و تغییر سطح مقطع ساق استخوان در ارتفاع ۷۲ میلی‌متر آن در نظر گرفته شده است.

مقایسه دو شکل (۱۱) و (۱۲) به ترتیب برای استخوان



شکل ۱۱ روند تحمل بارگذاری فشاری روی استخوان مصنوعی در پژوهش حاضر در زمان‌های مختلف آزمون فشار تک‌محوره



شکل ۱۲ روند تحمل بارگذاری فشاری روی نمونه استخوان تازه ساق گوسفند در زمان‌های مختلف آزمون فشار تک‌محوره

مشخص می‌شود.

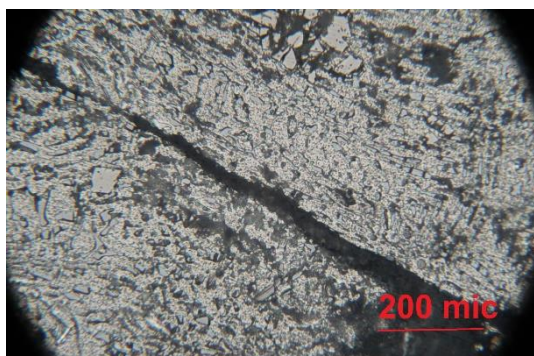
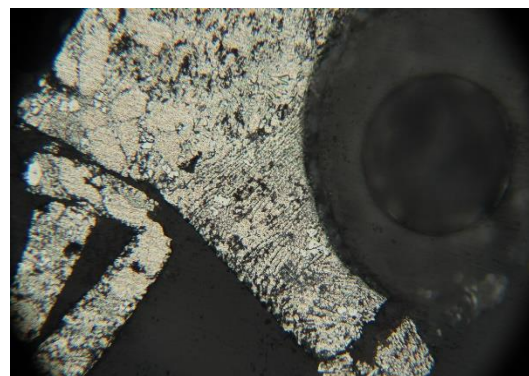
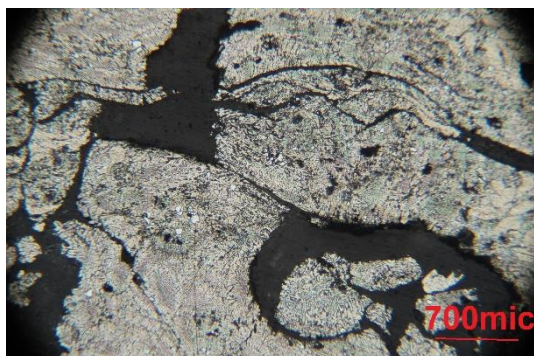
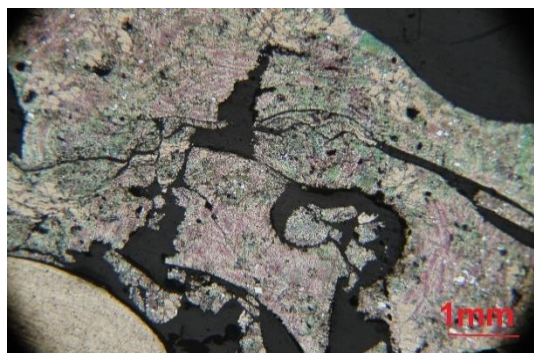
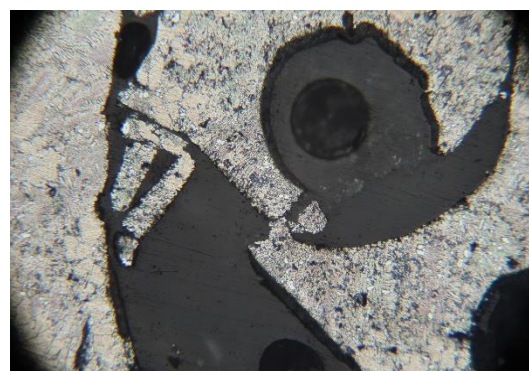
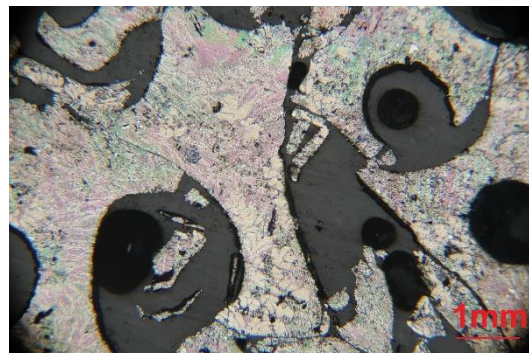
در شکل (۱۴) ساختار متالوگرافی همین نمونه بعد از ۵۵٪ کرنش نشان داده شده است. حالت تغییر فرم و سیلان متریال فلزی تا حدودی نسبت به شکل (۱۳) مشخص‌تر است. به عبارت دیگر در این مرحله بعد از خرد شدن حباب‌ها و در هم قفل شدن ذرات خردشده، فرایند له شدن و تغییر فرم پلاستیک رخ داده است. از این رو در انتهای منحنی تنش-کرنش نمونه‌های استخوان مصنوعی، مقدار تنش با شیب

برای اثبات این ادعا، نمونه‌ای از مقطع له شده استخوان مصنوعی تهیه شد و آزمون متالوگرافی روی آن انجام گرفت. شکل (۱۳) نمایی از ساختار فوم له شده را بعد از ۲۸ درصد کرنش روی نمونه S3 نشان می‌دهد. تصاویر از بالا به پایین بزرگ‌نمایی شده‌اند و به خوبی مشخص است که دیواره‌های حباب‌های فلزی که خردشده‌اند در داخل هم رفته‌اند و به هم فشار وارد می‌کنند. بنابراین متراکم شدن فوم فلزی و افزایش دانسیته آن در طی تغییر فرم با این تصاویر به خوبی

این تفاوت اصلی رفتار استخوان طبیعی و مصنوعی توسعه داده شده در پژوهش حاضر است.

از طرف دیگر، افزودن نزدیک به ۵ درصد مس به آلیاژ A356 و انجام عملیات پیرسازی طبق سیکل‌های مندرج در شکل (۲)، نشان داد که نمونه S3 نزدیک‌ترین استحکام و رفتار منحنی تنش- کرنش را به نمونه استخوان طبیعی دارد و در نمونه بدون عملیات حرارتی اگرچه میزان کارسختی قسمت انتهای منحنی تنش- کرنش آن صعودی نیست و بسیار شبیه استخوان طبیعی است؛ ولی استحکام آن پایین‌تر از نمونه‌های پیرسازی شده است.

زیادی بالا می‌رود (کارسختی شدید در مراحل نهایی تغییر فرم).



شکل ۱۳ متالوگرافی ساختار استخوان مصنوعی پس از آزمون فشار و خرد شدن حباب‌های استخوان مصنوعی (۲۸٪ کرنش)

شکل ۱۴ متالوگرافی ساختار استخوان مصنوعی پس از آزمون فشار و له شدن حباب‌های استخوان مصنوعی (۵۵٪ کرنش)

لذا الگوی تغییر فرم در متریال استخوان مصنوعی به علت فلزی بودن و وجود ذرات سیلیس که سبب ترد شدن همراه با استحکام بخشی می‌شود، به مراتب با نمونه استخوان طبیعی تفاوت دارد. همان‌طور که در نمودار شکل (۱۰) نیز مشاهده می‌شود؛ استخوان طبیعی، اصلاً فرایند کارسختی را (قسمت افزایش شیب تنش در انتهای منحنی تنش- کرنش) ندارد و

فازهای شبه پایدار و پایدار بستگی دارد و با پیوستن مس به فاز پایدار θ ، استحکام فلز به علت رخ دادن پدیده Over age افت می‌کند؛ زیرا توزیع عنصر مس در شبکه کریستالی فازهای شبه پایدار GP، θ'' و θ' بسیار متفاوت از شبکه کریستالی CuAl_2 یا فاز تتا است [22,25].

برای این منظور در شکل (۱۵) تصاویر توزیع عنصر مس به ترتیب برای نمونه خام و سیکل‌های abcd, abef, abgh, abkm (شکل ۲) مشاهده می‌شود که برای یک نمونه با یک ترکیب اولیه ثابت، ارائه شده است. در این شکل به توزیع نقاط سفیدرنگ که نماینده مناطق فازی شبه پایدار تا پایدار، طی فرایند عملیات حرارتی فوق در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس هستند، دقت کنید. در تصویر (۱۶-ی)، به خوبی دیده می‌شود که نقاط سفید (نقشه عنصری مس) تجمع یافته‌اند و نشانه رسوبات درشت CuAl_2 ، که فازی پایدار است، هستند و به علت پیرسازی بیش از حد به وجود می‌آید [26-۲۸]. از این رو سیکل ماقبل آن که زمان عملیات حرارتی ۱۵ ساعت است مناسب ترین نمونه برای استحکام حداکثری است.

به کمک معادله (۱) می‌توان رفتار جذب انرژی فوم و استخوان را طی بارگذاری فشاری رسم نمود و به راحتی در هر بازه کرنشی مقایسه نمود.

$$E_a = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_d} \frac{F \cdot dx}{A \cdot h_d} \quad (1)$$

در معادله (۱) E_a انرژی بر واحد حجم، سطح مقطع نمونه، h_d ارتفاع نمونه، F نیرو و dx مقدار جابه جایی در هر لحظه طی آزمون فشار تک محوره است. عموماً براساس منابع معتبر، مقدار جذب انرژی (E_a) تا کرنش چگالش (جایی که دانسیته فوم تقریباً به دانسیته ماده چگال نزدیک می‌شود و عموماً زیر ۷۵٪ کرنش است) اندازه گیری و مقایسه می‌شوند. اگرچه می‌توان این انرژی را با توجه به حد انتگرال معادله (۱) تا هر محدوده ای حساب نمود. در پژوهش حاضر، مقدار انرژی جذب شده با توجه به منحنی تنش - کرنش استخوان طبیعی، برابر ۶۵ درصد کل کرنش انتخاب شد. رفتار جذب انرژی تمام نمونه های استخوان مصنوعی و طبیعی در شکل (۱۷-الف) ارائه شده است. مشاهده می‌شود که رفتار جذب انرژی نمونه S3 و نمونه استخوان طبیعی بسیار نزدیک به هم

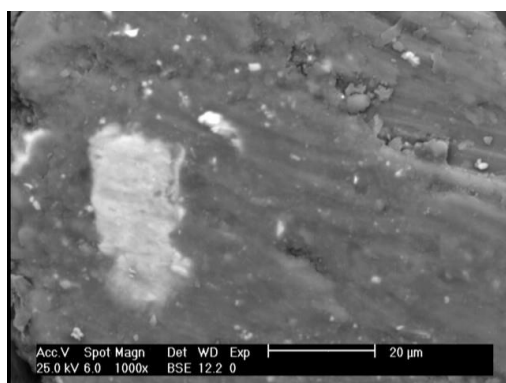
برای بررسی استحکام نمونه S3 نسبت به سایر نمونه ها و همچنین نمونه بدون عملیات حرارتی، به کمک میکروسکوپ الکترونی از نمونه های متالوگرافی استخوان مصنوعی (بعد از پوشش دهی با طلا) تصاویر SEM گرفته شد. این تصاویر از منطقه فلاتی بین حباب ها، همانند شکل (۶-د)، در مد تفرق اشعه X تهیه شده است تا بتوان توزیع عنصری را در زمینه و فازهایی که در محل برخورد حباب ها یا جداره حباب ها وجود دارند، به دست آورد. شکل (۱۵) نمایی از این آنالیز عنصری را برای نمونه استخوان مصنوعی بدون عملیات حرارتی (در ناحیه فلاتی برخورد حباب ها) نشان می‌دهد. با توجه به این که طی فرایند ریخته گری، از پودر TiH_2 به عنوان عمل حبابزا استفاده شده است، در تصویر (۱۵-الف و ب)، به خوبی مشخص است که لکه سفیدرنگ، اثر پودر TiH_2 است و آنالیز عنصری در تصویر (۱۵-د) به خوبی این مطلب را اثبات می‌کند. مقدار توزیع عنصر مس، در تصویر (۱۵-ی)، به علت عدم تشکیل فازهای شبه پایدار به نام مناطق GP بسیار جزئی است [23-۲۸]. از این رو با انجام عملیات حرارتی و ایجاد رسوبات بسیار کوچک در مقیاس نانومتری انتظار می‌رود که توزیع عنصری مس بیشتر مشهود شود.

از این رو سعی شد یک نمونه شاهد از فوم فلزی A356-Cu wt.% به عنوان نمونه ای از استخوان مصنوعی، بعد از متالوگرافی همراه با نمونه هایی که عملیات حرارتی شده اند، در کوره قرار داده شود و به ترتیب بعد از زمان های ۲ و ۷ و ۱۵ و ۲۴ ساعت، این نمونه پولیش و به کمک میکروسکوپ الکترونی، آنالیز عنصری شود. توزیع عنصر مس در این نمونه مشخص می‌شود و با حالت اول (بدون عملیات حرارتی یا تصویر ۱۵-ی) مقایسه می‌شود تا ایجاد فازهای شبه پایدار یا مناطق GP طی فرایند پیرسازی در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس به خوبی مشخص شود.

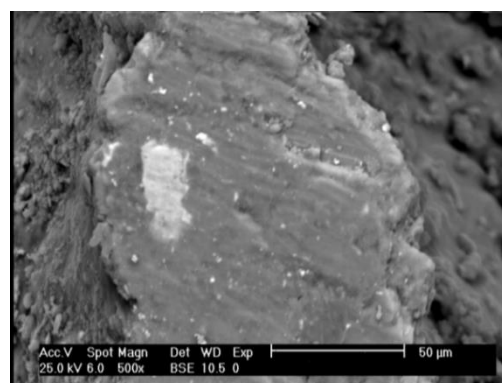
به عبارت دیگر، اگر نقاط توزیع و فراوانی نقاط سفیدرنگ در تصویر (۱۵-ی)، که مربوط به نمونه بدون عملیات حرارتی پیرسازی است، مبنای مقایسه توزیع عنصر مس در زمینه قرار گیرد؛ طی عملیات حرارتی پیرسازی باید با تشکیل فازهای شبه پایدار، ابتدا مناطق GP سپس به ترتیب مناطق θ'' و θ' و نهایتاً فاز پایدار θ با ترکیب فلزی CuAl_2 رسوب کند [24,25]. لذا توزیع عنصر مس دقیقاً به این

یکسان بوده است و از ۳۰٪ تا ۴۵٪ کرنش، اختلاف در رفتار جذب انرژی ظاهر می شود و از ۳۵٪ کرنش به بالا، جذب انرژی استخوان مصنوعی S3 بالاتر از استخوان مصنوعی قرار می گیرد. از این رو در هنگام تصادف در ریز ۳۰ درصد کرنش، رفتار این نمونه S3 مشابه نمونه استخوان طبیعی خواهد بود.

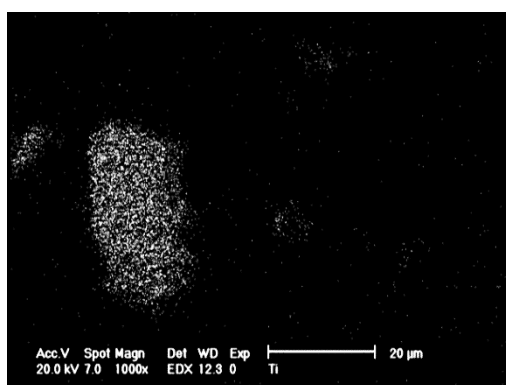
هستند، در صورتی که برای سایر نمونه ها اختلاف انرژی E_a با استخوان طبیعی بسیار زیاد و غیر قابل قبول است، حتی اگر تنش تسلیمی نزدیک به نمونه استخوان طبیعی داشته باشند. با دقت در رفتار نمونه S3 و استخوان طبیعی مشخص می شود که تا کرنش های ۳۰٪ رفتار هر دوی آنها در جذب انرژی



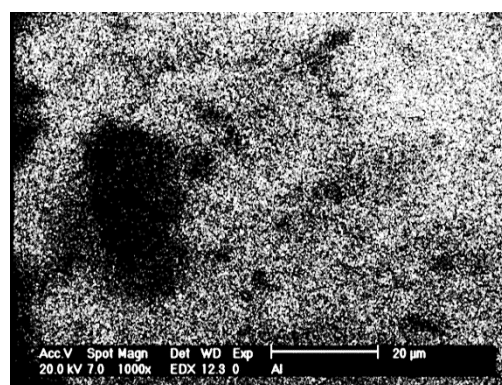
(ب)



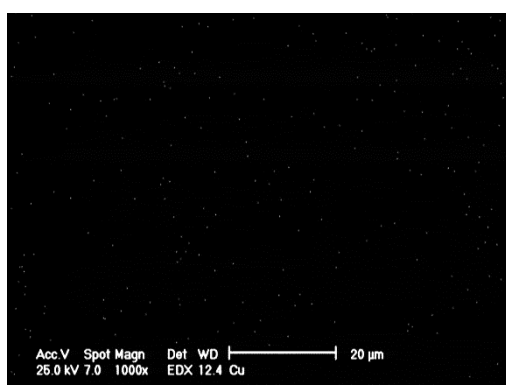
(الف)



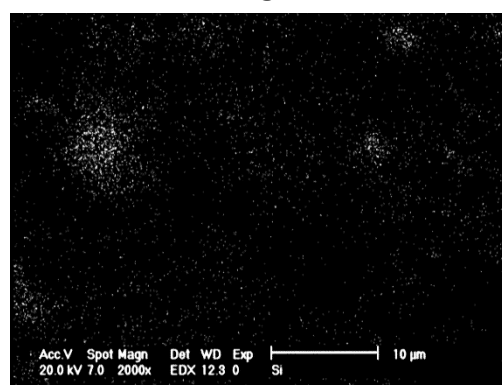
(د)



(ج)

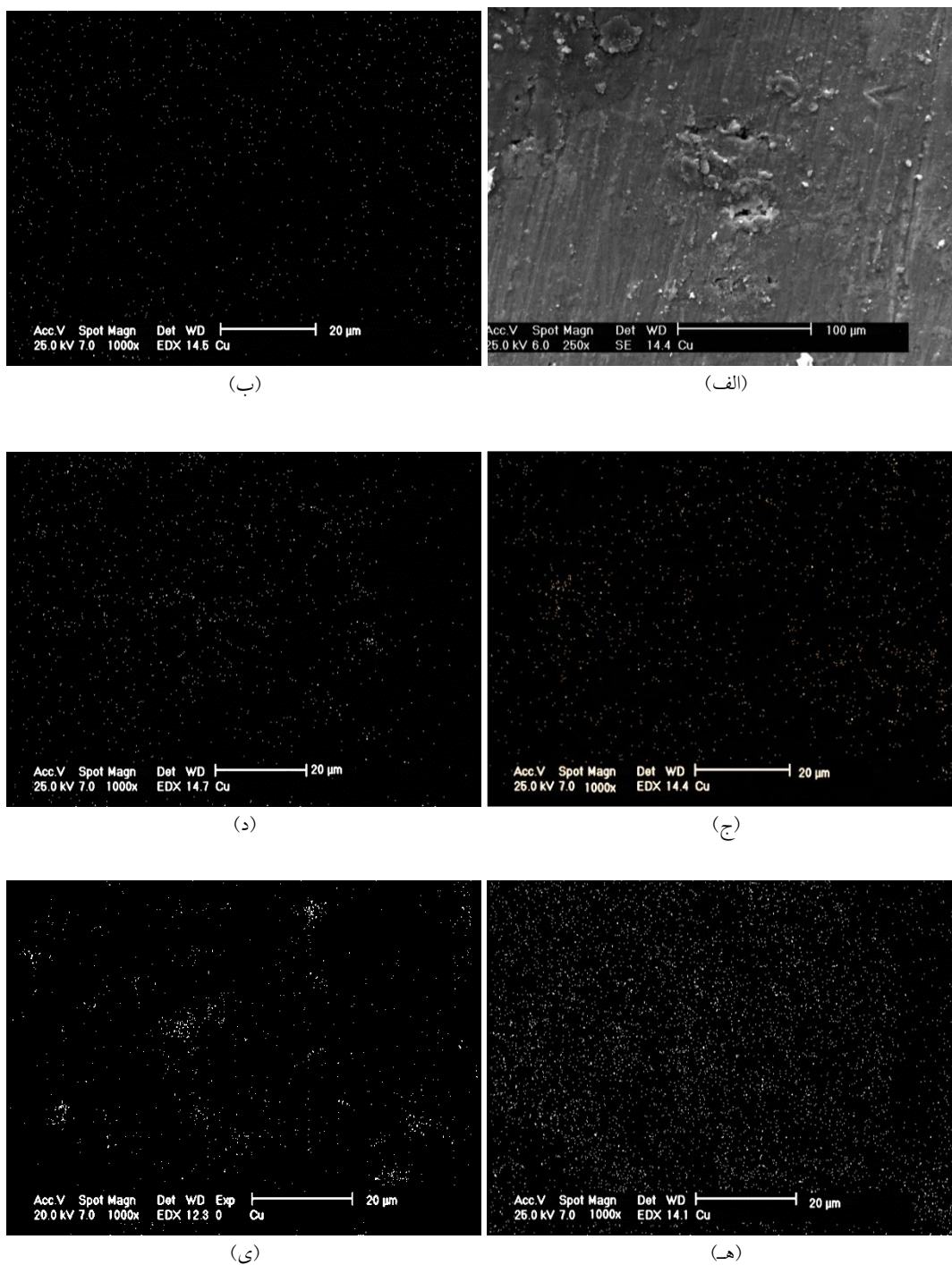


(ی)



(ه)

شکل ۱۵ توزیع عنصری به کمک میکروسکوپ الکترونی در مد x-ray، در منطقه فلاتی حباب های استخوان مصنوعی بدون عملیات حرارتی (شکل ۶-د)



شکل ۱۶ تغییرات توزیع عنصر مس به کمک میکروسکوپ الکترونی در مد x-ray، در یک نمونه با ترکیب شیمیایی ثابت طی عملیات پیرسازی در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس: (الف) نمونه مورد آزمون، (ب) نمونه بدون عملیات حرارتی، (ج) نمونه S1 دو ساعت، (د) نمونه S2 هفت ساعت، (هـ) نمونه S3 پانزده ساعت (نمونه منتخب)، (ی) نمونه S4 بیست و چهار ساعت (Over age)

(۱۰) مشاهده شود) مقدار انرژی جذب شده نمونه‌ها طی بارگذاری فشاری، اندازه‌گیری و با نمونه استخوان طبیعی

برای صحنه‌گذاری نمونه منتخب در قدم بعدی تلاش شد که در یک میزان کرنش ثابت ۶۰٪ (نمودار شکل ۹) و

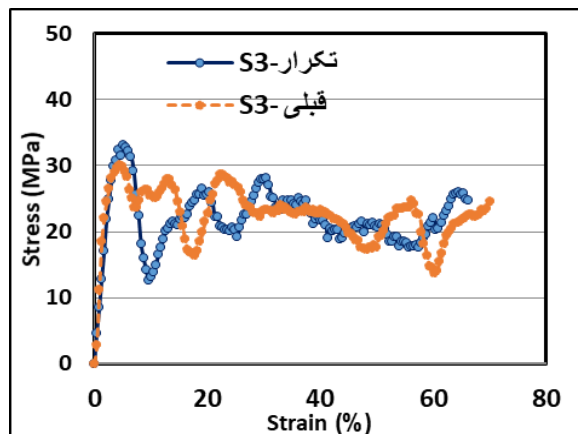
مقایسه شود. شکل (۱۷) نتایج این اندازه‌گیری را برحسب ژول بر مترمکعب، نشان می‌دهد.

همان‌طور که در متون علمی ذکر شده است مقدار انرژی جذب شده در آزمون فشار برای فوم‌های فلزی به ناحیه فلاتی پس از تسلیم فوم تا مقدار کرنش چگالش وابسته است و هرچه این تنش در بین این دو نقطه (کرنش تسلیم تا کرنش چگالش) تغییر نکند و همراه با کار سختی نباشد، برای استفاده در جذب انرژی مطلوب‌تر است. منتهی فوم‌های مورد مصرف در پژوهش حاضر، همانند سایر فوم‌های آلومینیم با ساختار کریستالی FCC، رفتار ترد دارند و طی کرنش پلاستیک، دچار کار سختی همراه با شکست ساختار سلولی به صورت مداوم یا سیکلی می‌شوند و عملاً تنش در این ناحیه فلاتی نوسان می‌کند. این رفتار مشابه رفتار استخوان طبیعی تازه است؛ لذا برای دقت بیشتر و اعتبارسنجی این ادعا، مقدار انرژی این ناحیه براساس معادله (۱) محاسبه و مقدار عددی این جذب انرژی برای استخوان‌های مصنوعی و استخوان تازه گوسفندی، در شکل (۱۷) مقایسه شد. مطابق شکل (۱۷-الف) از مقایسه جذب انرژی بین نمونه‌های مختلف عملیات حرارتی و نمونه خام با نمونه استخوان طبیعی مشخص می‌شود که نمونه S3 بیش‌ترین جذب انرژی را دارد و نسبت به نمونه استخوان طبیعی ۲۳٪ جذب انرژی بیشتری طی تغییر فرم در یک کرنش ثابت داشته است (۱۳/۶۰ در مقابل ۱۱/۸۵ مگاژول بر مترمکعب). درعین حال تنش متوسط پایا برای استخوان مصنوعی S3 برابر ۲۲/۱۰ مگاپاسکال و استخوان تازه ساق پای گوسفند ۱۹/۴۱ است که بسیار به هم نزدیک هستند. در شکل (۱۷) دیده می‌شود که با افزایش زمان پیرسازی به علت تشکیل فازهای شبه‌پایداری که قبلاً بیان شد؛ تعداد رسوبات نانومتری شبه‌پایدار، تا زمان ۱۵ ساعت به صورت مداوم افزایش می‌یابد و بعد از آن، به علت پیوستن رسوبات نانومتری به همدیگر و تبدیل به فاز کاملاً پایدار تنها با ترکیب CuAl_2 در حد میکرون، به علت کاهش تعداد رسوبات شبه‌پایداری که وظیفه قفل کردن صفحات اتمی را طی لغزش ناشی از بار فشاری دارند

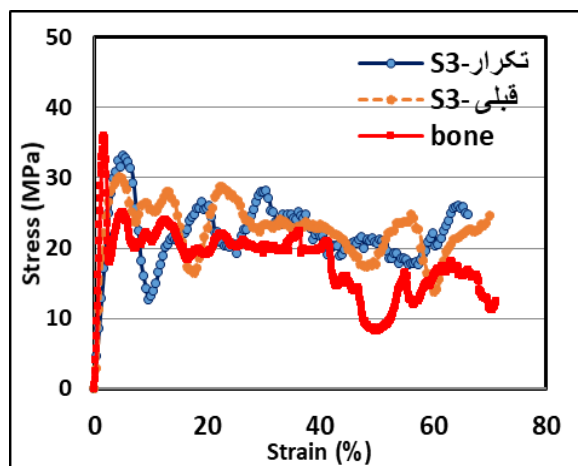
[20,25]، استحکام در نمونه S4 و به تابعیت آن، انرژی جذب (سطح زیر منحنی تنش-کرنش) شدیداً افت می‌کند (از ۱۳/۶۵ به ۶/۹۸ مگا ژول بر مترمکعب می‌رسد) و تقریباً همانند نمونه S1 می‌شود. این افت انرژی جذب همان‌طور که قبلاً بیان شد به علت پدیده بیش‌ازحد پیرسازی یا Over age است که از تبدیل رسوبات پراکنده شبه‌پایدار نانومتری به رسوبات پایدار میکرونی (درشت شدن رسوبات) به وجود می‌آید. از این رو تأیید می‌شود که نمونه استخوان مصنوعی منتخب، نمونه S3 با ۱۵ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس است.

برای اطمینان از این مطلب، یک بار دیگر نمونه استخوان مصنوعی تهیه شد و سیکل abgh از شکل (۲) روی نمونه جدید انجام شد. سپس نمونه جدید S3 تحت آزمون فشار در شرایطی همانند شرایط قبل قرار گرفت. منحنی تنش-کرنش مهندسی به دست آمده تا ۷۰٪ کرنش، مجدداً با نمونه S3 قبلی مقایسه شد. شکل (۱۸-الف) مقایسه این دو منحنی را در کنار یکدیگر نشان می‌دهد. مشخص است که رفتار این دو منحنی S3 قبلی و جدید بسیار به همدیگر نزدیک است و نتایج تکرارپذیری کم‌تر از ۸ درصد، اختلاف دارند. بنابراین بار دیگر شرایط عملیات حرارتی پیرسازی فوم آلایژ A356-Cu در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ ساعت به عنوان نمونه منتخب برای جایگزینی به جای استخوان طبیعی تأیید می‌شود. در شکل (۱۸-ب) مقایسه استخوان مصنوعی پیرسازی شده در کنار استخوان طبیعی گوسفند نشان داده شده است و تأییدی بر طراحی مناسب سیکل عملیات طراحی استخوان مصنوعی است.

به کمک انرژی جذب شده طی تغییر فرم استخوان‌های مصنوعی و طبیعی در شکل (۱۷) می‌توان مقدار تنش پایا یا فلاتی (Plateau Stress) را که از ویژگی‌های ساختاری متخلخل است، محاسبه نمود. از این رو اگر معیار کرنش ۶۰ درصد برای جذب انرژی مورد تأیید قرار گیرد، به کمک انرژی می‌توان مقدار تنش پایا را که از تقسیم سطح زیر منحنی تنش-کرنش بر طول ناحیه کرنش ۶۰ درصد است،

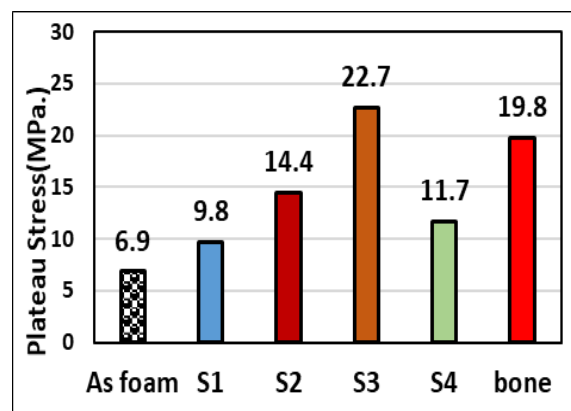


(الف)



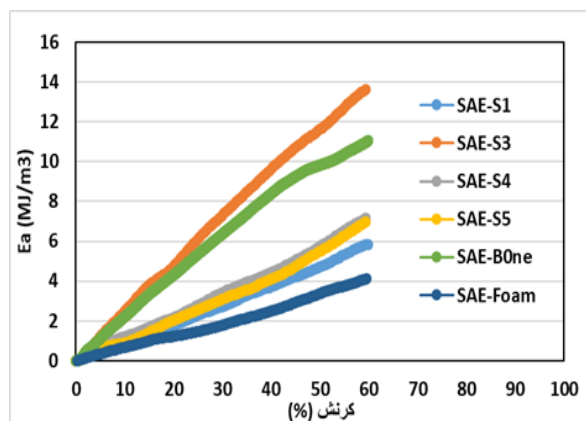
(ب)

شکل ۱۸ تکرارپذیری نمونه S3 که تا کرنش ۷۰٪ رسم شده است:
(الف) تکرارپذیری نمونه S3، (ب) مقایسه S3 با استخوان طبیعی

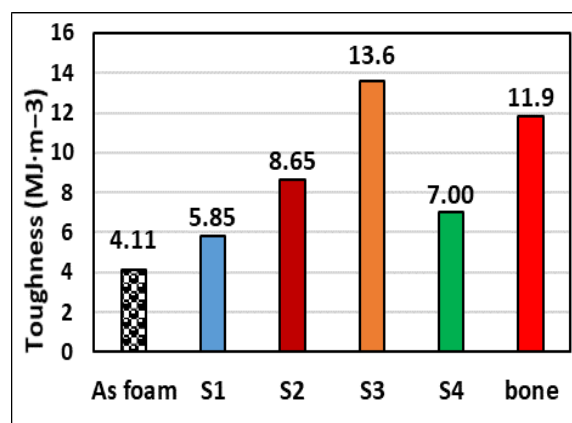


(الف)

به دست آورد (۲۹). نتیجه این محاسبات در شکل (۱۹-الف) ارائه شده است. در این نمودار نیز به خوبی دیده می شود نمونه S3 از لحاظ تنش پایا به نمونه استخوان تازه طبیعی نزدیک تر است. در شکل (۱۹-ب) هم چنین تنش تسلیم با مشخصه اولین پیک انتهای ناحیه الاستیک از نمودارهای تنش-کرنش شکل های (۹) و (۱۰) استخراج و در کنار تنش پایا ارائه شده است.



(الف)



(ب)

شکل ۱۹ (الف) مقایسه رفتار جذب انرژی SAE فشاری تا کرنش ثابت ۶۰٪ برای استخوان های طبیعی و مصنوعی، (ب) مقایسه انرژی کل جذب شده طی بارگذاری فشاری از کرنش تسلیم تا کرنش ثابت ۶۰٪ (منطقه فلاتی) برای استخوان های طبیعی و مصنوعی

مکانیکی بااستخوان طبیعی تازه است که طی فرایند بارگذاری فشاری قرار گرفته است.

۳. تنش پایا و تنش تسلیم برای نمونه S3 به ترتیب برابر ۲۲/۷ و ۳۰/۷ مگاپاسکال هستند درحالی که برای استخوان طبیعی و تازه ساق گوسفند به ترتیب ۱۹/۸ و ۳۳/۵ مگاپاسکال است و این اختلاف خواص کم تر از ۸٪ است.

۴. انرژی جذب شکست تا کرنش ۶۰٪ طی بارگذاری فشاری شبه استاتیکی تک محوره، با سرعت فک ۲۰ میلی متر بر دقیقه طبق استاندارد بین المللی ISO 13314 برای مواد متخلخل، برای استخوان طبیعی موردنظر $11/9 \text{ MJ/m}^3$ و برای استخوان مصنوعی منتخب S3، برابر $13/6 \text{ MJ/m}^3$ است.

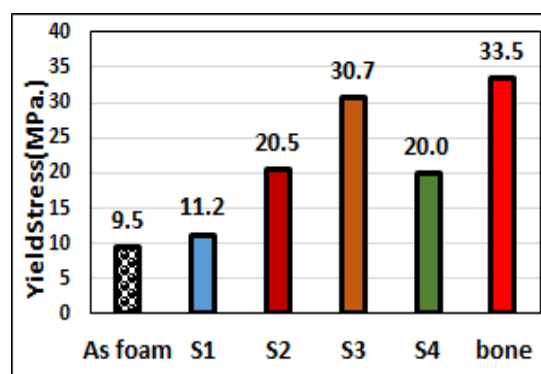
۵. مکانیزم افزایش استحکام استخوان های مصنوعی در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس با زمان پیرسازی، تبدیل شبه رسوب (مناطق نانومتری GP) با غلظت بالای مس، به فازهای شبه پایدار θ'' و θ' رقیق از مس است.

۶. ادامه زمان پیرسازی در استخوان های مصنوعی، به بالای ۱۵ ساعت، به علت تجمع و رشد رسوبات نانومتری فوق و تبدیل به رسوبات پایدار میکرومتری مانند CuAl_2 ، سبب کاهش ناگهانی استحکام استخوان های مصنوعی می شود.

۷. به کمک درصد مس در فوم فلزی سلول بسته $\text{A356} + \text{xtwt.\%Cu}$ و تکنیک عملیات حرارتی پیرسازی می توان به استخوان های مصنوعی با استحکام موردنظر طراحان و مهندسان پزشکی، در جای گذاری استخوان مصنوعی به جای استخوان طبیعی رسید.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله نویسندگان مقاله، از شرکت دانش بنیان علوم و فناوری های نوین رهیافت، بابت فراهم آوردن امکانات ریخته گری برای تهیه فوم سلول بسته A356 و همچنین حمایت مالی آن شرکت، کمال تشکر و قدردانی را دارد. همچنین از همیاری آقای مهندس حسین سلطانی، حامد والی و خانم فائزه جوادزاده تشکر می نمایند



(ب)

شکل ۱۹ مقایسه تنش ها بین استخوان های مصنوعی و طبیعی بر اساس انرژی جذب تا کرنش ثابت ۶۰٪، (الف) تنش پایا یا فلات (Plateau) T (ب) تنش تسلیم

نتیجه گیری

در این پژوهش با افزودن فلز مس به مذاب آلایژ آلومینیوم-سیلیسیم (A356 آمریکایی) و استفاده از ماده حبابزای TiH_2 ، فوم فلزی سلول (حباب) بسته به صورت موفقیت آمیز تهیه شد. از این فوم ها، استخوان های مصنوعی با ابعاد کاملاً مشابه با ساق استخوان تازه گوسفندی تهیه شد و هرکدام تحت عملیات حرارتی پیرسازی در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس در زمان های مختلف قرار گرفتند. استحکام فشاری و جذب انرژی شکست استخوان های مصنوعی، طی بارگذاری فشاری تک محوره، اندازه گیری شد و مقایسه آن ها با استخوان تازه ساق گوسفند به شرح زیر است:

۱. استخوان مصنوعی تهیه شده، بدون داشتن سیکل عملیات حرارتی پیرسازی، دارای استحکام بسیار پایین تری نسبت به استخوان طبیعی تازه است. استحکام تسلیم استخوان مصنوعی تهیه شده از فوم $\text{A356} + \text{xtwt.\%Cu}$ بدون پیرسازی، برابر ۹ MPa و استحکام تسلیم استخوان تازه ۳۳ MPa است.

۲. استخوان مصنوعی عملیات حرارتی شده با مشخصه S3، مربوط به عملیات پیرسازی در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس و زمان ۱۵ ساعت، بهترین نمونه از لحاظ مشابهت رفتار

مراجع

1. Safadi, F. F., Barbe, M., Abdelmagid, S., Rico, M., Aswad, R. A., Litvin, J., et al., "Bone Structure,

- Development and Bone Biology", In: Khurana JS, editor. *Bone Pathology*. 2 ed. Philadelphia, U.S.A: Humana Press, Pp. 1-50, (2009).
2. Marolt, D., Knezevic, M., Novakovic, G.V., "Bone Tissue Engineering with Human Stem Cells", *Stem Cell Res Ther*, Vol. 1(2), Pp. 1-10, (2010).
 3. Kini, U., Nandeesh, B. N., "Physiology of Bone Formation, Remodeling and Metabolism", In: Fogelman I, Gnanasegaran, Gopinath, van der Wall, Hans (Eds.), editor. *Radionuclide and Hybrid Bone Imaging*. India, Chap. (2), Pp. 29-57, (2012).
 4. Kheirallah, M., Almeshaly, H., "Bone Graft Substitutes for Bone Defect Regeneration", *A collective review. International Journal of Dentistry and Oral Science (IJDOS)*, Vol. 03(5) Pp. 247-57, (2016).
 5. Julia Kenkre, J. B., "The Bone Remodelling Cyc", *Ann Clin Biochem*, Vol. 55(3), Pp. 308-27, (2017).
 6. Alobeedallah, H., Ellis, J. L., Rohanizadeh, R., Coster, H. G. L., Dehghani, F., "Preparation of Nanostructured Hydroxyapatite in Organic Solvents for Clinical Applications", *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, Vol. 25(1), Pp. 12-9, (2011).
 7. Armas, L. A. G., Lappe, J. M., Heaney, R. P., "Calcium, Bone Strength and Fractures", In: Orwoll ES, Bilezikian JP, Vanderschueren D, editors. *Osteoporosis in men 2ed*: Elsevier Inc, Pp. 235-41, (2010).
 8. Warden, S. J., Davis, I. S., Fredericson, M., "Management and Prevention of Bone Stress Injuries in Long-Distance Runners", *J Orthop Sports Phys Ther*, Vol. 44(10), Pp. 749-65, (2014).
 9. Oryan, A., Monazzah, S., Bigham-Sadegh, A., "Bone Injury and Fracture Healing Biology", *Biomedical Environ Sci*, Vol. 28(1), Pp. 57-71, (2015).
 10. Guden M, Celik, E., Cetiner, S., Aydin, A., *Metals Foams for Biomedical Applications: Processing and Mechanical Properties*. Biomaterials. *Advances in Experimental Medicine and Biology*. 5532004. Pp. 257-66.
 11. Matsushita, T., Fujibayashi, S., Kokubo, T., "Titanium Foam for Bone Tissue Engineering", In: Wen C, editor. *Metallic Foam Bone: Processing, Modification and Characterization and Properties*: Woodhead Publishing, Vol. 17, Pp. 10-130, (2017).
 12. Madgule, M., Sreenivasa, C. G., Shivakumar, K.M., "A Review on Production of Aluminium Metal Foams", *International Conference on Advances Manufacturing, Materials and Energy Engineering*; 2-4 March; Karnataka, India: IOP Publishing Ltd, Vol. 376, Pp. 1-12, (2018).
 13. Shahsavan, M., Mirbagheri, S. M. H., "Production of Open Cell Copper Foam and Assessment of Foam Substructure", *Journal of New Materials*, Vol. 8(31), Pp. 1-16, (2018).
 14. Banhart, J., "Manufacture, Characterisation and Application of Cellular Metals and Metal Foams", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, Pp. 559-632, (2001).
 15. Ashby, M., Evans, T., Fleck, N., Hutchinson, J. W., Wadley, H. N. G., Gibson, L. J., "Metal Foams: A Design Guide", Amsterdam, The Netherlands: Elsevier; (2000).
 16. Koloushani, M., Hedayati, R., Sadighi, M., Mohammadi-Aghdam, M., "CT-Based Micro-Mechanical Approach to Predict Response of Closed-Cell Porous Biomaterials to Low-Velocity Impact", *Journal of Imaging*, Vol. 4(3), Pp. 49-64, (2018).

17. Mirzaali, M. J., Mussi, V., Vena, P., FlaviaLibonati, Vergani, L., "Strano M. Mimicking the Loading Adaptation of Bone Microstructure with Aluminum Foams", *Materials & Design*, Vol. 126, Pp. 207-18, (2017).
18. Mirzaali, M. J., Libonati, F., Vena, P., Mussi, V., Vergani, L. M., Strano. Investigation of the Effect of Internal Pores Distribution on the Elastic Properties of Closed-Cell Aluminum Foam: A Comparison with Cancellous Bone. *Procedia Structural Integrity*, Vol. 2, Pp. 1285-94, (2016).
19. Gibson, L. J., Ashby, M. F., "Cellular Solids: Structure and Properties", 2 ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, (1997).
20. Mirbagheri, S. M. H., Vali, H., Soltani, H., "Heat Treatment of Closed-Cell A356+ 4 wt.% cu+ 2 wt.% Ca Foam and its Effect on the Foam Mechanical Behavior", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 26(1), Pp. 14-27, (2016).
21. ISO 13314:2011. Mechanical Testing of Metals — Ductility Testing — Compression Test for Porous and Cellular Metals, (2011).
22. Kelly, A., Nicholson RB., Precipitation Hardening, *Progress in Materials Science.: Pergamon Press*, Chap:4, Pp. 171-203, (1963).
23. Zhu, X-H., Lin, Y. C., Wu, Q., Jiang, Y-Q., "Effects of Aging on Precipitation Behavior and Mechanical Properties of a Tensile Deformed Al-Cu Dilloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 843, Pp. 23-39, (2020).
24. Gazizov, M., Kaibyshev, R., "Effect of Pre-Straining on the Aging Behavior and Mechanical Properties of an Al-Cu-Mg-Ag Alloy", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 625, Pp. 119-30, (2015).
25. Chung, T-F., Yang, Y-L., Hsiao, C-N., Li, W-C., Huang, B-M., Tsao, C-S., et al., "Morphological Evolution of GP Zones and Nanometer-Sized Precipitates in the AA2050 Aluminium Alloy", *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, Vol. 1(3), Pp. 142-56, (2018).
26. Wang, S. C., Starink, M. J., Gao, N., "Precipitation Hardening in Al-Cu-Mg Alloys Revisited", *Scripta Materialia*, Vol. 54(2), Pp. 287-91, (2006).
۲۷. نیری، م.، خواجه علی، م.، میرباقری سمح.، «بررسی رفتار فشار شبه استاتیکی قوطی‌های پر شده با کامپوزیت فومی Al-Si-SiC-xFe»، مهندسی متالورژی و مواد، سال ۲۷، شماره ۲، صص. ۲۴-۹، (۱۳۹۵).
۲۸. میرباقری، سمح.، والی، ح.، سلطانی، ح.، «خواص مکانیکی فوم فلزی A356 غنی شده با مس و اثر عملیات پیرسازی بر آن»، دوره ۱۷، شماره ۵۳، بهار، صص. ۵۵-۴۹، (۱۳۹۳).
29. Salehi, M., Mirbagheri, S. M. H., Ramiani, A. J., "Deformation Behavior and Crashworthiness of Functionally Graded Metallic Foam-Filled Tubes under Drop-Weight Impact Testing", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 51(10), Pp. 5120-38, (2020).

The Desired Strength of Al-Si-Cu Alloy Closed Cell Foam and Its Comparing with the Strength of Sheep's Fresh Bone

Azin Alesafar Seyyed¹

Mohammad Hossein Mirbagheri²

1- Introduction

High porosity foams are superior to hard metal foams when it comes to orthopedic implant production which needs to withstand load. One of the reasons that some metals such as Titanium, Aluminum and Stainless Steel are commonly used to produce implants is the higher toughness of these bioactive metals than that of natural bone. The large difference between the toughness of metal implants and its surrounding natural bone results in the reduction of load distribution in the part where the bone is present and this causes the bone to be reabsorbed after implant placement. Another reason is that, metal foams made of bioactive materials make the physiological properties of the metal more stable (such as bioactivity and high corrosion resistance when exposed to body fluid). In addition, the presence of semi-open porosities on the outer surface of an implant made of closed cell foams provides proper places for the bone regrowth. It also allows blood circulation and the passage of internal body fluid into the implant. One of the main benefits of closed cell foams compared to open cell foams is the higher toughness of them as they undergo impact loading. Various impact loads caused by accidents, falling, running, etc., affect implants. Closed cell foams typically, show better energy absorption and impact resistance. Nowadays, Aluminum-based metal foams are amazingly evolving. One of the research domains in this regard is the production of artificial bone from these foams. Due to their low density and by the means of medical ceramics coating, they can easily reach natural bone density and the porosities highly absorb elastic energy, which prevents crack initiation. Changing the chemical composition and alloying elements of metal foams enables them to have strength close to that of natural bone. Their compressive strength can also be designed in a way that values close to or slightly less than that of the porous tissue of natural bone so that the

artificial bone damages and the natural bone stays safe during an accident. Therefore, this study aims to create metal foam with a compressive strength and toughness close to those of natural bone. These mechanical properties were achieved due to the dissolution of Copper in Aluminum-based alloy, which made the construction of a closed-cell metal foam and the proceeding heat-treatment possible.

2- Experimental Procedure

The first step to make an artificial bone from closed cell metal foam is to use A356 alloy to which, 3 to 6% Copper has been added. Closed cell metal foam was formed by adding Copper metal to the molten alloy and using TiH_2 as foaming agent. This new alloy, which is made by adding this critical amount of Copper, is capable of experiencing aging heat treatment. Next, blocks composed of the aforementioned alloy, with the dimensions of 25*25*15 centimeter were prepared. Thus this research was conducted in three stages: i-Formation of closed cell metal foam, ii-Heat treatment of the prepared foam, and iii-Prepare fresh and natural bone from sheep's shin.

After the provision of large blocks made of A356-xwt. %Cu foam, prisms were cut with the size close to that of sheep's shinbone. These prisms were then put inside the heat treatment furnace and underwent aging treatments at a temperature of 165 °C and durations of 2, 7, 15, 24 hours.

In the third stage, the sample made of fresh sheep shinbone was prepared. The artificial bone, composed of both non-heat treated A356-x wt.% Cu foam samples and heat treated samples, were turned to fit the dimensions of a natural sheep bone. All samples of metal foam (figure1)- as representatives of artificial bones- and also fresh sheep bones (figure2)- as representatives of natural bones- were subjected to compression test according to the ISO 13314-2011 standard, which is specific to porous materials. Mechanical data resulted from different sample tests were reported and compared with each other.

¹ Graduate of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology.

² Corresponding Author, Associated Professor at the Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology. Email: smhmirbagheri@aut.ac.ir

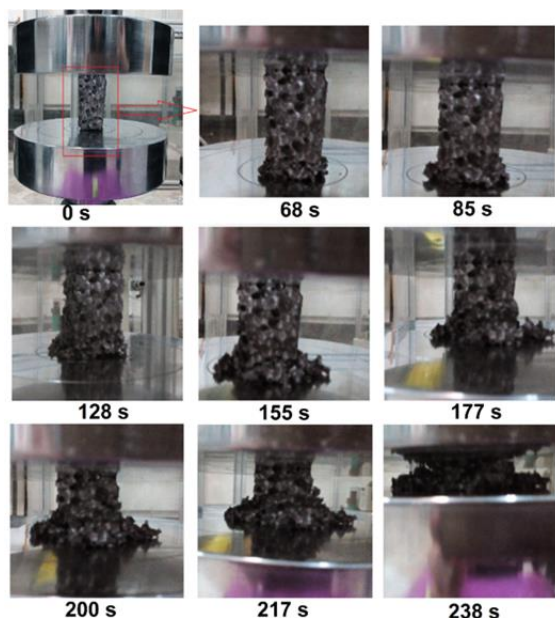


Figure1- The process of compressive load barring of the artificial bone used in the present study, during different durations of uniaxial compression test

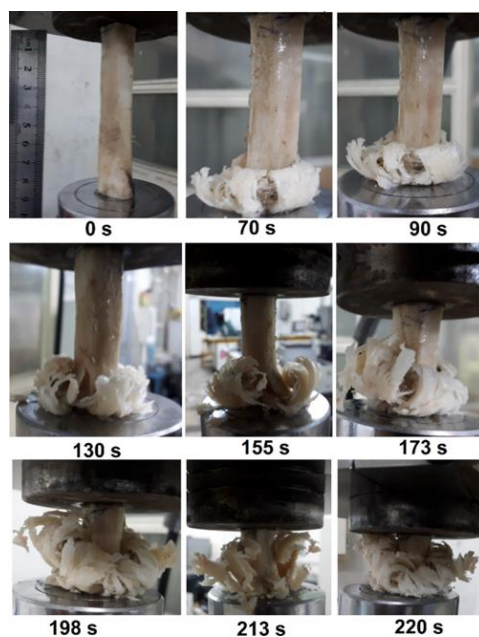


Figure2- The process of compressive load barring of the natural sheep shinbone used in the present study, during different durations of uniaxial compression test

Results and Discussion: To determine the effect of aging time on the foam morphology, the metallic foam bone samples (with the size similar to that of the straight and smooth part of a sheep shinbone) underwent aging heat treatment based on the cycles represented in figure3. The creation of metastable and very small (nanoscale) phases in the walls of the metal foam bubbles became possible within different durations, at a

temperature of 165 ° C. These phases present in the walls of solid bubbles, as well as the plateau regions (resulted from several metal bubble collisions) can interfere the atomic plane movements by locking the high-density atomic planes. As a result, the hardness increases. For this purpose, four aging cycles were conducted (Figure 3):

- 1- abcd for 2 hours at a temperature of 165 ° C and rapid cooling by blowing air.
 - 2- abef for 7 hours at a temperature of 165 ° C
 - 3- abgh for 15 hours at a temperature of 165 ° C
 - 4- abkm for 24 hours at a temperature of 165 ° C
- It should be noted that at the end of cycles 1 to 3, artificial bone samples were rapidly cooled by blowing air, but samples related to the fourth cycle were slowly cooled inside the furnace.

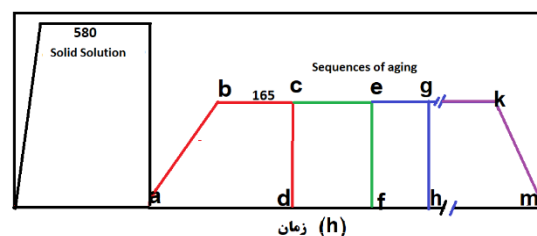


Figure3- Solution annealing heat treatment and aging cycle for closed cell A356+wt%Cu alloy foam

In the next step, according to the aforementioned conditions and standards, compression test was conducted both on non-heat-treated metallic foam bones and on the 4 other samples that were heat treated. For all the samples, the stress-strain curves were plotted. The comparison between the curves shows that the strength of the sample which underwent a 15-hour aging cycle (at 165 Celsius degrees) is very much close to the strength of the natural bone sample (slightly more). However, the sample's strength declines again as the aging process is further prolonged. According to the phenomenology of aging process, this is due to the creation of stable phases of precipitates, which have been converted from a metastable phase with the maximum hardness, to a stable phase with lower hardness. Based on this strain-stress curve, the yield stress of the non-heat treated sample is 9 MPa and 31 MPa for S3 (The yield stress of S3 is highest among all).

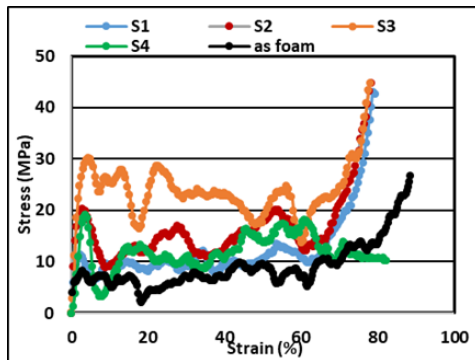


Figure4- Stress-strain curves of artificial bone samples under the heat-treatment cycles shown in Figure 3

The Mechanism of increasing the strength of artificial bones at the temperature of 165 ° C as the aging time increases, is related to the conversion of nanoscale copper-rich GP zones, to metastable of θ' and θ'' (with lower concentration of Copper). In non-heat treated artificial bones, the distribution of Copper is so low due to the absence of GP zones. During the aging process, first GP zones then θ'' and θ' regions and finally the stable phase of θ (CuAl_2) precipitates due to the creation of metastable phases. Consequently, the distribution of Copper, highly depends on these metastable and stable phases. As Copper joins the stable phase of θ , the strength of the metal decreases due to the overage phenomenon. This is because the distribution of Copper in the crystal lattice of GP phase, θ'' , θ' are far different from that of CuAl_2 or θ phase.

With the help of absorbed energy during the deformation of artificial and natural bones, plateau stress as an important characteristic of porous structures, can be calculated. This calculation showed that the S3 sample (22.7 MPa) was closer to the fresh natural bone sample (19.8 MPa) in terms of plateau stress. Moreover, the yield stress of the S3 sample and natural bone, equate to 30.7 MPa and 33.5 MPa respectively

3- Conclusion

In this study, closed cell metal foam was successfully prepared by adding Copper metal to the melted Aluminum-Silicon alloy (American A356) using TiH_2 as foaming agent. Artificial bones were constructed from these foams having the exact same size of fresh sheep shinbone. All the samples underwent heat treatment at the temperature of 165 ° C at different durations. Compressive strength and toughness of artificial

bones were measured during uniaxial compressive loading. The comparison of the obtained quantities is as follows:

- 1- The non-heat treated artificial bone, has a lower strength than the fresh natural bone. The yield stress of metal foam bone made of A356+ xwt. %Cu without the aging process and that of the fresh bone were 9MPa and 33MPa respectively.
- 2- S3 sample (15 hours of aging at the temperature of 165° C), is the best sample in terms of similarity of mechanical behavior to the fresh natural bone under compressive loading.
- 3- Plateau stress and yield stress for S3 sample are 22.7 and 30.7 MPa respectively and 19.8 and 33.5 MPa for natural fresh bone. This difference in mechanical properties is less than 8%.
- 4- Toughness up to 60% strain during uniaxial compressive loading, with a jaw speed of 20 mm/min according to the international standard ISO 13314 for porous materials, is 11.9 MJ/m³ for natural bone and 13.6 MJ/m³ for S3 sample the selected artificial bone.
- 5- The Mechanism of increasing the strength of artificial bones at the temperature of 165 ° C as the aging time increases, is related to the conversion of nanometer Copper-rich GP zones, to metastable of θ' and θ'' (with lower concentration of Copper).
- 6- Sample's strength declines again as the aging process is further prolonged. This is due to the growth of nanoscale precipitates converted to micro and stable precipitates such as CuAl_2 .
- 7- The presence of Copper in closed cell metallic foam of A356+xwt. %Cu and the aging process, provide this opportunity to design artificial bones, with the desired strength of medical engineers. These artificial bones can be suitable for bone replacements.

تحلیل حساسیت متغیرهای پیرسختی بر خواص آلیاژ منیزیم AZ91 به روش رگرسیون*

مقاله پژوهشی

احمد یوسفی پرچین علیا^(۱) محمد آزادی^(۲) مهدی مختاری شیرازآباد^(۳)

چکیده در این مقاله، به بررسی تأثیر دما و زمان پیرسختی در عملیات حرارتی بر سختی و ریز ساختار آلیاژهای منیزیم AZ91 و AZ91+1%RE با استفاده از تحلیل حساسیت در نرم افزار مینی تب پرداخته شده است. بدین منظور ۸ فرایند پیرسختی با دما و زمان های مختلف بر روی آلیاژهای منیزیم AZ91 و AZ91+1%RE انجام شد و سپس نتایج مربوط به سختی برینل و ریزساختارهای آنها با میکروسکوپ نوری با هم مقایسه گردید. بر اساس نتایج تحلیل رگرسیون، تأثیر دمای پیرسختی بر افزایش سختی نسبت به زمان پیرسختی بیش تر بود. از طرفی، پیرسختی در دمای 215°C و زمان ۳ ساعت، سختی آلیاژ AZ91 را حدود ۵۷ درصد و پیرسختی در دمای 215°C و زمان ۵ ساعت، سختی آلیاژ AZ91+1%RE را حدود ۴۷ درصد افزایش داده است. همچنین پیرسختی باعث تبدیل شدن بخش زیادی از رسوبات پیوسته به رسوبات سوزنی شکل بر روی فاز زمینه آلفا و همچنین کاهش میزان رسوبات در اطراف فاز $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ در ریزساختار هر دو آلیاژ مذکور شده است.

واژه های کلیدی: سختی، دمای پیرسختی، زمان پیرسختی، ریزساختار، آلیاژ منیزیم.

مقدمه

استفاده از آلیاژهای منیزیم برای مدیریت ارتعاشات به-خصوص در صنعت خودرو را بسیار بالا برده است. از میان آلیاژهای منیزیم، آلیاژهای گروه AM و ZM، ۹۰ درصد آلیاژهای کاربردی منیزیم را در صنعت خودرو تشکیل می-دهند [2,1]. منیزیم در مقایسه با آلومینیوم، سیالیت (Fluidity) بالا در ریخته گری، نیاز به فشار کم تر در ریخته گری تحت فشار و عدم واکنش با فولاد در بوته و قالب داشته است [3]. اما همچنان به دلیل نیاز به خلأ، آلیاژهای منیزیم دارای فرایند ریخته گری دشوارتری هستند. به علاوه، خواص مکانیکی این مواد نسبت به آلیاژهای آلومینیوم ضعیف تر است؛ لذا این گونه معایب باعث شده است تا امروزه استفاده از انواع مکانیزم های استحکام بخشی مثل عملیات حرارتی، پاشش سرد و سخت کردن سطح آلیاژ، در حوزه های مختلف پژوهشی و صنعتی، به طور چشم گیری در حال افزایش باشد [2,1]. هر چند بررسی اثر اعمال انواع مکانیزم های استحکام بخشی مختلف از جمله عملیات

افزایش قیمت سوخت و مباحث راجع به انتشار گازهای گلخانه ای، شرکت های خودروسازی را وادار به اتخاذ تدابیری به منظور کاهش مصرف سوخت کرده است. برای این منظور راه های متفاوتی وجود دارد که یکی از آنها، کاهش وزن خودرو، با تغییر در طراحی و یا جایگزینی اجزای سنگین فولادی یا چدنی با آلیاژ سبک تر است [1].

آلیاژ منیزیم، سبک ترین فلز با قابلیت تولید قطعات صنعتی است. چگالی منیزیم ۳۰ درصد از آلومینیوم کم تر و تنها ۲۰ درصد چگالی آهن است. این ویژگی منحصر به فرد جذابیت فراوانی برای استفاده از این فلز در تولید قطعات متحرک و صنعت حمل و نقل ایجاد کرده است. به علت نسبت بالای استحکام به وزن منیزیم، در بسیاری از قطعات مختلف صنایع هوایی و خودروسازی استفاده شده است. از ویژگی های دیگر آلیاژهای منیزیم می توان به قابلیت جذب ارتعاشات بالا توسط این فلز اشاره کرد. این ویژگی، میزان

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۳/۳ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۶/۸ می باشد.

(۱) دانش آموخته ای کارشناسی ارشد، پردیس علوم و فناوری های نوین، دانشگاه سمنان.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه سمنان.

(۳) پژوهشگر، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه بریستول، لندن، انگلستان.

حرارتی بر بهبود خواص مکانیکی به وفور در تحقیقات دیده می شود اما برای مبحث خستگی، به ندرت مقاله ای یافت می شود. در ادامه، به ارائه جزئیاتی از برخی از آن ها پرداخته شده است.

تیجان (Tijun) و همکاران [2] به بررسی تأثیر عملیات حرارتی بر خواص مکانیکی و ریزساختار آلیاژ منیزیم AZ91D پرداختند. نتایج آن ها نشان داد که با افزایش دمای فرایند محلول سازی (Solution)، اندازه دانه کاهش و ضریب ابعاد افزایش یافته است. فرایند پیرسختی باعث تغییر ساختار دندریتی (Dendrite) به یک ساختار یکنواخت شامل تعداد کمی دانه های چندضلعی مجزا، دانه های کروی زمخت و مرز دانه ها شده است. از طرفی با افزایش زمان پیرسختی، اندازه دانه ها و سختی افزایش یافته است. وانگ (Wang) و همکاران [3] به بررسی تأثیر دمای فرایند محلول سازی در عملیات حرارتی بر ریزساختار و مکانیزم شکست آلیاژ منیزیم ریخته گری شده AZ91D پرداختند. آن ها اثبات کردند که فرایند محلول سازی، به طور قابل توجهی باعث بهبود چشم گیر استحکام و شکل پذیری آلیاژ شده است. هم چنین این فرایند باعث انحلال جزئی نامتعادل فاز بتا ($Mg_{17}Al_{12}$) و تجزیه شبکه های فاز بتا شده که نتیجه آن پیدایش یک ساختار ترکیبی بوده است. شانتهی (Shanthi) و همکاران [4] تأثیر فرایند محلول سازی و هم چنین تأثیر افزودن ۱/۵ درصد نانوذرات Al_2O_3 را بر شکل پذیری و استحکام آلیاژ منیزیم AZ91D، مورد ارزیابی قرار دادند. آن ها دریافتند که فرایند پیرسختی باعث افزایش اندازه دانه آلیاژهای AZ91D و $AZ91D+1.5\%Al_2O_3$ و کاهش استحکام تسلیم این آلیاژها شده است. هم چنین فرایند محلول سازی باعث کاهش میزان شکل پذیری برای آلیاژ AZ91D و افزایش میزان شکل پذیری برای آلیاژ $AZ91D+1.5\%Al_2O_3$ شده است. از طرفی افزایش اندازه دانه ها تحت تأثیر عملیات حرارتی باعث کاهش جزئی سختی هر دو آلیاژ مورد مطالعه گردیده است.

لی (Lei) و همکاران [5] به بررسی تأثیر عملیات حرارتی پرداختند و هم چنین تأثیر افزودن ۱/۵ درصد نانو ذرات SiO_2 را بر خواص مکانیکی و ریزساختار آلیاژ منیزیم

AZ91D، مورد ارزیابی قرار دادند. آن ها گزارش کردند که فرایند محلول سازی، باعث بهبود استحکام کششی، افزایش ازدیاد طول (Elongation) و تغییر نوع مکانیزم شکست شده است. افزایش دمای فرایند محلول سازی، نه تنها باعث باریک تر و یکنواخت تر شدن پراکندگی فاز Mg_2Si در ریزساختار شده، بلکه باعث شده تا این فاز در مرحله اول در فاز زمینه آلفا حل شده، بعد شکسته شده و نهایتاً به یک فاز کروی شکل تبدیل شده است. هم چنین با افزایش دمای فرایند محلول سازی، میزان ازدیاد طول و استحکام تسلیم هم افزایش یافته است. مختاری و همکاران [6] تأثیر عملیات حرارتی را بر سختی و طول عمر خستگی آلیاژ منیزیم AZ91D بررسی کردند. آن ها گزارش کردند که در دمای کم آزمون ($25^\circ C$)، فرایند محلول سازی باعث بهبود چشم گیر سختی، عمر خستگی کم چرخه و عمر خستگی ترمومکانیکی (Thermomechanical) شده و فرایند پیرسختی باعث تنزل این خواص شده است. درحالی که در دمای بالای آزمون ($200^\circ C$)، هر دو فرایند محلول سازی و پیرسختی باعث بهبود سختی، عمر خستگی کم چرخه و عمر خستگی ترمومکانیکی شده اند. البته تأثیر فرایند پیرسختی نسبت به فرایند محلول سازی بیش تر بوده است. علت این تأثیرات به میزان تغییرات شکل پذیری توسط انحلال و تشکیل رسوبات ایجاد شده توسط فرایندهای محلول سازی و پیرسختی و هم چنین دمای محیط آزمون بر می گردد. ون (Wun) و همکاران [7]، تأثیر عملیات حرارتی بر خواص مکانیکی آلیاژ منیزیم AZ91D را مورد بررسی قرار دادند و دو عملیات حرارتی شامل چهار مرحله نورد گرم (Hot-Rolling)، فرایند محلول سازی، متبلورسازی (Recrystallization) و پیرسختی در دما و زمان های متفاوت انجام دادند. آن ها گزارش کردند که در برخی از شرایط، فرایندهای فوق باعث بهبود قابل توجه استحکام کششی و فشاری آلیاژ شده است. پیرسختی در دمای $200^\circ C$ نسبت به پیرسختی در دمای $170^\circ C$ ، باعث افزایش بیش تر سختی شده است. هم چنین پیرسختی ها باعث حضور میزان زیادی از دوقلوبی های تغییر شکل یافته به همراه صفحات لغزشی و کاهش شدید اندازه دانه ها در ریزساختار

شده‌است. تان (Tan) و همکاران [۹] تأثیر فرایندهای پیرسختی و محلول‌سازی در عملیات حرارتی و فرایند اکستروژن داغ (Hot-Extrusion) بر خواص مکانیکی و ریزساختار آلایژ منیزیم AZ91 را بررسی کردند و گزارش کردند که فرایند محلول‌سازی بیش‌ترین تأثیر را بر میزان ازدیاد طول داشته‌است. پیرسختی بیش‌ترین تأثیر را بر تنش نهایی داشته‌است. گایاد (Ghayad) و همکاران [10] تأثیر عملیات حرارتی بر خواص مکانیکی، ریزساختار و سختی آلایژهای منیزیم AZ91 و ZM60 را بررسی کردند و دریافتند که عملیات حرارتی با فرایند محلول‌سازی و پیرسختی، باعث بهبود استحکام به خوردگی و کاهش اندازه دانه‌های هر دو آلایژ شده‌است.

کفووا (Koffuva) و همکاران [11] تأثیرات فرایندهای پیرسختی (T6) و محلول‌سازی (T4) را بر سختی آلایژ AZ91 مقایسه کردند. آن‌ها گزارش کردند که فرایند پیرسختی (T6) خواص خستگی بهتری را نسبت به فرایند محلول‌سازی (T4) برای آلایژ AZ91 نشان داده‌است. فرایند محلول‌سازی (T4) باعث بروز پدیده سختی چرخه‌ای آلایژ شده، که این امر موجب افزایش شدت نابه‌جایی‌ها در طول تغییر شکل میکروپلاستیک (Microplastic) شده‌است. اما پیرسختی (T6) ممکن است باعث شود، تا آلایژ تحت بارگذاری چرخه‌ای سخت‌تر و یا نرم‌تر شود، که این بستگی به نوع رسوب‌گذاری ایجادشده در طول عملیات حرارتی دارد. در صورتی، پیرسختی باعث نرم‌تر شدن آلایژ AZ91 می‌شود، که رسوبات منسجم در ریزساختار مشاهده شود. که این نوع رسوبات به راحتی می‌توانند توسط نابه‌جایی‌ها بریده شوند و از این رو اندازه آن‌ها کاهش بیابد که این امر باعث نرم‌تر شدن ساختار آلایژ شده‌است. درحالی‌که اگر این رسوبات در آلایژ AZ91 به صورت غی منسجم باشند، رسوبات به سختی توسط نابه‌جایی‌ها بریده خواهند شد، که باعث پایداری استحکام آلایژ در آزمون خستگی شده‌است. لی (Lea) و همکاران [12] تأثیر دمای پیرسختی را بر سختی آلایژهای AZ91، AZ91+Y، AZ91+Nd، AZ91+Sr مورد بررسی قرار دادند و اظهار داشتند که نمی‌توان با قاطعیت بیان کرد که تأثیرات دمایی پیرسختی مبنی بر بهبود سختی آلایژهای مذکور یکسان است، چون پیرسختی در دمای ۱۷۰ درجه

شده‌اند. آن‌ها افزایش سختی را به علت رسوب‌گذاری فاز بتا در راستای مرز دانه‌ها و بر روی ماتریکس زمینه، همراه با افزایش دمای پیرسختی می‌دانند. نحوه تبدیل رسوبات پیوسته به ناپیوسته یا تشکیل رسوبات ناپیوسته با افزایش دمای پیرسختی به این صورت است که رشد تناوبی رسوبات پیوسته اطراف فازهای زمینه آلفا و بتا در پشت یک جابه‌جایی مرز دانه (یعنی همان محل تجمع و رشد رسوبات پیوسته در داخل دانه‌های فاز زمینه آلفا)، به جایی می‌رسد که شروع به حرکت کردن و پخش شدن می‌کند که نهایتاً باعث تجزیه یا تبدیل شدن به رسوبات ناپیوسته برمی‌گردد. هم‌چنین آن‌ها بر این باورند که دمای پیرسختی دو تأثیر مهم بر سختی آلایژ داشته‌است. اول، در هر دمای پیرسختی زمان رسیدن به پیک سختی متفاوت بوده‌است. دوم، در دماهای مختلف پیرسختی، میزان پیک سختی‌ها خیلی متفاوت نیستند، مثلاً در سه دماهای مختلف پیرسختی ۲۵۰، ۳۰۰ و ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، میزان پیک سختی به ترتیب ۹۱، ۸۷ و ۸۵ ویکرز بوده‌است، که خیلی اختلاف ندارند (اختلاف، بین ۳ الی ۶ ویکرز است)، ولی بین دماهای پیرسختی، بین ۵۰ الی ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، اختلاف وجود دارد. درواقع، زمان پیرسختی نسبت به دمای پیرسختی، تأثیر بیش‌تری بر سختی آلایژ AZ91 داشته‌است. آن‌ها دماهای پیرسختی را ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته‌اند، در نتیجه اختلاف دمایی کوچک ۲۰ درجه سانتی‌گرادی در پیرسختی برای نمونه‌های AZ91، با افزایش زمان پیرسختی و در هر نقطه از آن، تأثیر خیلی زیادی بر میزان سختی آن‌ها نداشته‌است.

وو (Wu) و همکاران [8] تأثیر عملیات حرارتی بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلایژ منیزیم AZ91D را بررسی و گزارش کردند که با افزایش زمان پیرسختی، استحکام کششی در دمای پیرسختی ۱۷۰ °C، افزایش ولی در دمای پیرسختی ۲۱۵ °C، کاهش یافته و از طرفی با افزایش زمان پیرسختی، میزان ازدیاد طول در دماهای پیرسختی مختلف، کاهش یافته‌است. به طور کلی پیرسختی‌های در دماهای بالاتر از ۱۷۰ °C، باعث پیدایش ساختارهای رخ‌برگی و صفحات لغزشی در ریزساختار شده‌اند، که منجر به کاهش استحکام

شده است و بیش تر این رسوبات جدید سوزنی شکل، در آرایش های مایل و عمود با دانه های فاز زمینه آلفا قرار گرفته اند و همچنین میزان خیلی کمی از آن ها، با حالت موازی، بر روی دانه های فاز زمینه آلفا ظاهر شده اند که دلیل آن افزایش زمان پیرسختی بوده است. آذرفرا و همکاران [۱۵] به بررسی اثر عملیات حرارتی و کار گرم بر خواص مکانیکی و ارتعاشی آلیاژ منیزیم AZ91 پرداختند. آن ها گزارش کردند که ابتدا نمونه های یکسانی از لحاظ وزن و شکل از آلیاژ منیزیم AZ91 ساخته شدند. سپس عملیات (۱) محلول سازی، (۲) محلول سازی و سپس پیرسختی، (۳) اعمال فرایند اکستروژن و سپس عملیات تنش زدایی، (۴) اعمال فرایند نورد و سپس عملیات تنش زدایی انجام گردید. نتایج نشان داد که عملیات حرارتی محلول سازی و سپس پیرسختی، موجب رسوب فازهای ثانویه در مرز دانه ها شده و با افزایش نفوذ رسوب به مرز دانه ها، قدرت قفل شوندگی در مرزها افزایش یافته است. در نتیجه، این فرایند سبب افزایش خواص مکانیکی، از جمله بهبود تنش نهایی از ۱۲۵ به ۲۲۳ مگاپاسکال (۷۸ درصد افزایش) و همچنین بهبود سختی از ۵۶ به ۶۷ برینل (۲۰ درصد افزایش) و نهایتاً کاهش خواص ارتعاشی گردید. نمونه نورد شده دارای به ترین پاسخ فرکانسی و بیش ترین نسبت میرایی بود. افزایش خواص مکانیکی نمونه پیرسختی شده، نسبت میرایی را کاهش داد. حق سیرت و همکاران [۱۶] گزارش کردند که انجام عملیات FSP باعث بهبود ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ AZ91 شده است. از طرفی انجام عملیات محلول سازی و پیرسختی نیز خواص این آلیاژ را خیلی بیش تر بهبود بخشید. بنابراین در ابتدا نمونه ها محلول سازی شدند و بعد فرایند FSP انجام شد و در آخر تحت عملیات پیرسختی قرار گرفتند. برای رسیدن به این هدف، ابتدا نمونه ها در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۱ ساعت، محلول سازی شدند و بعد تحت فرایند FSP با سرعت دورانی ۴۴۰ دور در دقیقه و سرعت خطی ۴۰ میلی متر بر دقیقه قرار گرفتند و در آخر نیز در حرارت ۱۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۴ ساعت، پیرسختی شدند. نتایج نشان داد که در اثر عملیات پیرسختی، حجم زیادی از دوقلویی های

سانتی گراد و در زمان ۳۰ ساعت، اگر چه باعث افزایش چشم گیر سختی آلیاژهای AZ91، AZ91-Y، AZ91-Nd به ترتیب از ۶۶ به ۷۸ ویکرز (۱۸ درصد بهبود)، از ۶۸ به ۸۴ ویکرز (۲۳ درصد بهبود) و از ۶۴ به ۸۸ ویکرز (۳۸ درصد بهبود) شده است، اما همین پیرسختی، سختی آلیاژ AZ91-Sr را حدود ۱۵ درصد کاهش داده است، به طوری که از ۶۹ به ۶۰ ویکرز رسیده است. در حالی که تأثیرات زمان پیرسختی بر سختی کاملاً مشخص است. چون با افزایش زمان پیرسختی، سختی در ابتدا تا یک زمان مشخص و خاص افزایش یافته که پیک سختی در آن اتفاق افتاده و نهایتاً بعد از این زمان، کاهش سختی اتفاق افتاده است. گووینداراجو (Govindaraju) و همکاران [13] گزارش کردند که افزایش دمای فرایند پیرسختی، باعث زمخت شدن دانه های فاز بتا شده است. قبل از عملیات حرارتی (یا پیرسختی)، سختی آلیاژ AZ91 حدود ۶۵ ویکرز بوده که با افزایش دمای پیرسختی، حرکت جداسازی رسوبات فاز بتا با سرعت بیش تری آغاز شده است، تا جایی که سختی به بیش ترین مقدار خود، یعنی ۸۴ ویکرز رسیده، که همان پیک سختی است. با افزایش دما به بیش از ۲۰۰ درجه سانتی گراد (مثلاً ۲۲۵ و ۲۵۰ درجه سانتی گراد)، کاهش شدید سختی مبنی بر افزایش اندازه دانه های فاز بتا، حاصل شده است.

تیروموروجان (Thirumurugan) و کوماران (Kumaran) [14] اظهار داشتند که با افزایش زمان پیرسختی، طول رسوبات افزایش پیدا کرده است، بنابراین ساختار رسوبات در طول فرایند پیرسختی، مهم ترین نقش را در بهبود سختی و استحکام داشته است. کاهش انعطاف پذیری با افزایش استحکام رابطه مستقیمی دارد، بدین صورت که تبدیل رسوبات پیوسته و ناپیوسته به رسوبات سوزنی شکل بر روی فاز زمینه آلفا، البته تحت تأثیر پیرسختی، عامل اصلی افزایش سختی و استحکام و کاهش انعطاف پذیری بوده است. ۳ فاکتور مهم، تأثیرات رسوبات سوزنی شکل جدید را بر روی فاز زمینه آلفا آشکار ساخته است. این ۳ فاکتور شامل حالت های قرار گرفتن رسوبات، ابعاد یا طول و عرض رسوبات و فاصله قرار گرفتن این رسوبات با هر ابعادی از یکدیگر بوده است. هم چنین فرایند پیرسختی باعث تبدیل بخش زیادی از رسوبات پیوسته و ناپیوسته به رسوبات سوزنی شکل

مکانیکی در مناطق TMAZ و HAZ و نیز هر دو نوع رسوب پیوسته و غیرپیوسته در مناطق مختلف نمونه‌های تحت فرایند FSP به وجود آمده‌اند. از طرفی دیگر، در منطقه اختلاط تا حدی حجم رسوبات ناپیوسته زیاد شد که در این منطقه، دیگر دوقلویی مشاهده نگردید. با انجام آزمایش‌های سختی و میکروسختی، بیش‌ترین سختی در منطقه اختلاط نمونه محلول‌سازی FSP پیرسختی‌شده، مشاهده گردید که این افزایش سختی به علت ریزدانه شدن در این منطقه و خرد شدن فاز بتا بوده‌است.

حسنی و همکاران [۱۷] در رابطه با تأثیر فرایند اصطکاکی اغتشاشی و عملیات حرارتی T6 بر سختی، ریزساختار و خواص سایشی آلیاژ ریخته‌گری AZ91C این‌طور ادعا کردند که نتایج ریزسختی‌سنجی گویای افزایش میانگین سختی با فرایند روکش‌کاری و سپس افزایش بیش‌تر سختی با فرایند اصطکاکی اغتشاشی و درنهایت افزایش بیشینه میانگین سختی پس از اعمال عملیات حرارتی T6 بود. پس از اعمال فرایند اصطکاکی اغتشاشی، بهبود بیش‌تری در مقاومت سایش ناحیه روکش‌کاری شده حاصل شد. درنهایت، بهترین خواص سایشی با اعمال عملیات حرارتی به دست آمد. برای انجام عملیات حرارتی T6، نمونه‌ها به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۴۱۳ درجه سانتی‌گراد در کوره تحت محافظت گاز آرگون مورد عملیات آنیل انحلالی (محلول‌سازی) و سپس در دمای ۲۱۶ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴ ساعت تحت عملیات پیرسختی قرار گرفتند. در ریزساختار این آلیاژ، رسوبات فاز بتا به‌طور چشم‌گیری حل شده‌اند و در پی رخداد تبلور مجدد در حین عملیات حرارتی T6، اندازه دانه‌های آن به شدت کاهش یافته‌است، که به‌طور میانگین ۵۰ میکرومتر تخمین زده شد. رسوب و توزیع یکنواخت انواع فازهای ثانویه سخت‌تر بتا ($Mg_{17}Al_{12}$) در سرتاسر ماده توسط مرحله پیرسختی در عملیات حرارتی T6 می‌تواند دلیل اصلی افزایش قابل توجه سختی در فلز پایه باشد، به‌طوری‌که سختی از ۶۳ به ۹۱ ویکرز برسد. خیشه و همکاران [۱۸] تأثیر عملیات حرارتی بر

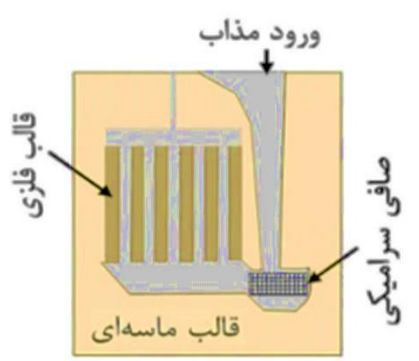
ریزساختار، خواص مکانیکی، رفتار شکست در آلیاژ آلومینیوم- سیلیسیوم- مس سرسیلندر را بررسی کردند. تغییرات ریزساختار و خواص مکانیکی (سختی و استحکام کششی) آلیاژ آلومینیوم- سیلیسیوم- مس (آلیاژ A380 استفاده‌شده در سرسیلندر موتور خودرو) در اثر عملیات حرارتی T4 و T6 ارزیابی و مقایسه شد. به این منظور، آنیل انحلالی (محلول‌سازی T4) در دمای ۴۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت انجام شد. عملیات حرارتی پیرسختی T6، در دماهای ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۲۰ و ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱، ۳، ۵ و ۷ ساعت انجام شد. درنهایت باتوجه به سختی نمونه‌ها، عمل پیرسختی بهینه در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت به دست آمد. عملیات حرارتی T6 باعث افزایش استحکام کششی از ۲۴۵ به ۲۵۵ مگاپاسکال و سختی از ۸۸ به ۹۵ ویکرز شد. با انجام فرایند T6 در دما و زمان مشخص‌شده، سختی و استحکام کششی آلیاژ آلومینیوم- سیلیسیوم- مس به مقدار ۵،۱۰ درصد نسبت به فرایند T4 بهبود یافت. برای تعیین اثر متغیرهای مختلف بر سختی و همچنین بهینه‌سازی آن، از طراحی آزمایش‌ها استفاده شد. تحلیل حساسیت متغیرها نیز نشان‌دهنده تأثیر محسوس دمای پیرسختی نسبت به سایر متغیرها (زمان انحلال (محلول‌سازی) و اثر متقابل دما و زمان) است. شریفی و همکاران [۱۹] به تحلیل حساسیت متغیرهای عملیات حرارتی بر خواص آلیاژ آلومینیوم سرسیلندر به روش رگرسیون پرداختند. توابع هدف، سختی، اندازه فازها و میزان کروی بودن و متغیرها در آزمایش‌های تجربی شامل دما و زمان محلول‌سازی و پیرسختی انتخاب شدند. نتایج نشان داد که بیشینه سختی (۱۶۴ ویکرز) زمانی به دست می‌آید که نمونه در ۳۰۰ دقیقه و در دمای ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گیرد و سپس در دمای ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۶۰ دقیقه پیرسخت شود. همچنین، عملیات حرارتی بهینه برای دستیابی به کم‌ترین اندازه مساحت فازها و کروی‌تر بودن 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.

مکانیکی در مناطق TMAZ و HAZ و نیز هر دو نوع رسوب پیوسته و غیرپیوسته در مناطق مختلف نمونه‌های تحت فرایند FSP به وجود آمده‌اند. از طرفی دیگر، در منطقه اختلاط تا حدی حجم رسوبات ناپیوسته زیاد شد که در این منطقه، دیگر دوقلویی مشاهده نگردید. با انجام آزمایش‌های سختی و میکروسختی، بیش‌ترین سختی در منطقه اختلاط نمونه محلول‌سازی FSP پیرسختی‌شده، مشاهده گردید که این افزایش سختی به علت ریزدانه شدن در این منطقه و خرد شدن فاز بتا بوده‌است.

حسنی و همکاران [۱۷] در رابطه با تأثیر فرایند اصطکاکی اغتشاشی و عملیات حرارتی T6 بر سختی، ریزساختار و خواص سایشی آلیاژ ریخته‌گری AZ91C این‌طور ادعا کردند که نتایج ریزسختی‌سنجی گویای افزایش میانگین سختی با فرایند روکش‌کاری و سپس افزایش بیش‌تر سختی با فرایند اصطکاکی اغتشاشی و درنهایت افزایش بیشینه میانگین سختی پس از اعمال عملیات حرارتی T6 بود. پس از اعمال فرایند اصطکاکی اغتشاشی، بهبود بیش‌تری در مقاومت سایش ناحیه روکش‌کاری شده حاصل شد. درنهایت، بهترین خواص سایشی با اعمال عملیات حرارتی به دست آمد. برای انجام عملیات حرارتی T6، نمونه‌ها به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۴۱۳ درجه سانتی‌گراد در کوره تحت محافظت گاز آرگون مورد عملیات آنیل انحلالی (محلول‌سازی) و سپس در دمای ۲۱۶ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴ ساعت تحت عملیات پیرسختی قرار گرفتند. در ریزساختار این آلیاژ، رسوبات فاز بتا به‌طور چشم‌گیری حل شده‌اند و در پی رخداد تبلور مجدد در حین عملیات حرارتی T6، اندازه دانه‌های آن به شدت کاهش یافته‌است، که به‌طور میانگین ۵۰ میکرومتر تخمین زده شد. رسوب و توزیع یکنواخت انواع فازهای ثانویه سخت‌تر بتا ($Mg_{17}Al_{12}$) در سرتاسر ماده توسط مرحله پیرسختی در عملیات حرارتی T6 می‌تواند دلیل اصلی افزایش قابل توجه سختی در فلز پایه باشد، به‌طوری‌که سختی از ۶۳ به ۹۱ ویکرز برسد. خیشه و همکاران [۱۸] تأثیر عملیات حرارتی بر

فولادی بود [۲۰]. شایان ذکر است که ریخته‌گری در این پژوهش انجام نشده است و فقط از مواد ریخته‌گری‌شده، استفاده گردیده است؛ لذا توضیحات بیش‌تر برای جزئیات فرایند ریخته‌گری در مرجع [۲۰] آمده است.

ترکیب شیمیایی نمونه‌های تولید شده توسط دستگاه پلاسمای جفت‌شده القایی (Plasma Coupled Inductively) (نام دستگاه ICP-OES، مدل ES-700، ساخت شرکت Varian-BV استرالیا) تعیین گردید که عبارت از ۸ تا ۹ درصد آلومینیوم، ۰/۸ تا ۰/۹ درصد روی، ۰/۱ تا ۰/۲ درصد منگنز و باقی‌مانده عنصر منیزیم می‌باشد [۲۰]. در ضمن از میش‌م탈 پایه سیریم، شامل ۰/۶۴ درصد سیریم و ۰/۳۳ درصد لانتانیم، به منظور تولید ریزساختار آلیاژ منیزیم AZ91+1%RE، استفاده شده است [۲۰].



شکل ۱. طرح‌واره قالب برای ریخته‌گری آلیاژ منیزیم AZ91 [۲۰]

آزمون سختی برینل در قبل و بعد از عملیات حرارتی بر روی نمونه‌های تولیدشده براساس استاندارد ASTM-E10 انجام شدند. آزمون سختی به روش برینل (Brinell) (با دستگاه سختی سنج یونیورسال کوپا)، با گلوله الماسی با بار ۱۵۰ کیلوگرم و در دمای محیط تا ۴ بار تکرار انجام گردید و میانگین مقادیر سختی برحسب برینل و میزان درصد بهبود سختی گزارش شده است. بعد از فرایند متالوگرافی نمونه‌ها، ریزساختارهای ماده توسط میکروسکوپ نوری (Optical Microscopy) بررسی شدند. این فرایند شامل مانت سرد، سمباده‌زنی، پولیش‌زنی و اچ کردن با محلول

باتوجه به مراجع مطالعه‌شده، می‌توان دریافت که پژوهشگران مختلف، روش‌های مختلفی را برای بهبود خواص مکانیکی آلیاژهای مختلف منیزیم، مورد بررسی قرار داده‌اند. بررسی اثر عملیات حرارتی به صورت کمی (و نه فقط کیفی) به روش رگرسیون، بر سختی آلیاژ خاص منیزیم مورد مطالعه، به ندرت یافت می‌شود که این امر، از نوآوری‌های پژوهش حاضر محسوب می‌شود. لذا در این مقاله، به بررسی تأثیر دما و زمان پیرسختی در عملیات حرارتی بر سختی و ریزساختار آلیاژهای منیزیم AZ91 و AZ91+1%RE، پرداخته شده است. برای این منظور، ۸ فرایند پیرسختی با دما و زمان‌های مختلف بر روی مواد مورد مطالعه، انجام پذیرفته است. سپس، ریزساختارها با هم مقایسه شدند و نتایج آزمون سختی به روش برینل با استفاده از تحلیل حساسیت (به روش رگرسیون) در نرم‌افزار مینی‌تب ارائه شده است و تأثیر متغیرهای ورودی مشخص شدند.

روش تحقیق

در این تحقیق، برای ساخت نمونه‌های منیزیم AZ91 عناصری هم‌چون آلومینیوم، منیزیم و روی خالص تجاری با خلوص بیش‌تر از ۹۹/۹ درصد استفاده گردید. عنصر منگنز به صورت ترکیبی (Al-8%Mn) مدنظر قرار گرفته است. نمونه‌ها در بوته ساخته‌شده از فولاد ساده کربنی (ساختمانی) و در کوره مقاومتی با اتمسفر کنترل‌شده ($\text{CO}_2 + \text{HFC}$) (134a) ذوب گردید [۲۰].

مذاب در دمای 720°C در قالب ماسه-فلزی پیش‌گرم شده تا دمای 150°C ، ریخته شد. طرح‌واره این قالب در شکل (۱) نشان داده شده است. قالب ریخته‌گری مورد استفاده از دو بخش فلزی و ماسه‌ای و هم‌چنین شامل یک فیلتر سرامیکی بود. برای ساخت قالب ماسه‌ای از مخلوط ماسه سیلیسی و چسب سیلیکات سدیم (به عنوان استحکام‌دهنده) استفاده شد و این مخلوط، پس از قالب‌گیری با مدل صفحه‌ای، توسط اعمال گاز دی‌اکسید کربن، مقاوم شد. در ضمن جنس قالب فلزی،

حکاکی گلیکول استیک بود [۲۰].

تمامی مراحل عملیات حرارتی در کوره تیوبی (Tube) تحت کنترل گاز CO_2 انجام شده است. کوره عملیات حرارتی فوق از نوع تیوبی یا لوله ای، مدل ATE1100L، ساخت شرکت Excion آلمان می باشد. ماکزیمم دمای کاری این کوره ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد و ابعاد منطقه کاری (لوله) شامل قطر ۱۰ سانتی متر و عمق ۹۰ سانتی متر است [۲۰].

در کنار تحلیل کیفی، برای تحلیل کمی از روش رگرسیون (Regression) استفاده شده است که یک فرایند آماری برای تخمین روابط بین متغیرها می باشد. تحلیل رگرسیون کمک می کند به فهم به تر این که چگونه مقدار متغیر وابسته با تغییر هر کدام از متغیرهای مستقل و با ثابت بودن دیگر متغیرهای مستقل تغییر می کند. در تحلیل های کمی، مقدار انحراف معیار گزارش شده است که نشان می دهد به طور میانگین، داده ها چه میزان از مقدار متوسط فاصله دارند. انحراف معیار برابر ریشه دوم واریانس (Variance) است. انحراف معیار برای تعیین ضریب اطمینان در تحلیل های آماری به کار می رود [21]. اگر انحراف معیار مجموعه ای از داده ها، نزدیک به صفر باشد، نشانه آن است که داده ها نزدیک به میانگین هستند و پراکندگی اندکی دارند، درحالی که انحراف معیار بزرگ، بیانگر پراکندگی قابل توجه داده ها می باشد. مزیت آن نسبت به واریانس، این است که هم بعد با داده ها است [21].

نتایج و بحث

نتایج آزمون سختی سنجی در جدول (۱) ارائه داده شده است. طبق جدول (۱) تأثیر پیرسختی ها بر سختی نمونه ها کاملاً متفاوت بوده است، به طوری که سختی ها بعد از عملیات حرارتی بین محدوده ۹ تا ۵۷ درصد برای هر دو ماده، افزایش پیدا کرده است. این درصدهای افزایش سختی برینل در آلیاژ منیزیم AZ91 به صورت کلی بیش تر از آلیاژ منیزیم AZ91+1%RE بود. این در حالی است که به طور کلی مشاهده می شود که مقادیر میانگین سختی برینل برای آلیاژ

منیزیم AZ91+1%RE با عملیات حرارتی از مقادیر میانگین سختی برینل در آلیاژ منیزیم AZ91 با عملیات حرارتی بیش تر است. به عبارت دیگر، وجود عناصر نادر خاکی (سریم و لانتانیم) در ریزساختار آلیاژ منیزیم، باعث افزایش مقدار سختی برینل شده است. البته عملیات حرارتی با فرایند محلول سازی در دمای 150°C و زمان ۵ ساعت و پیرسختی در دمای 185°C و زمان ۱ ساعت، باعث کاهش سختی برینل به میزان ۱۶ و ۱۰ درصد، به ترتیب در آلیاژهای منیزیم AZ91 و AZ91+1%RE، شده است.

اصلی ترین دلایل بهبود چشم گیر سختی برای آلیاژهای منیزیم AZ91 و AZ91+1%RE که در تحقیقات پیشین [۲، ۱۰، ۲۲، ۲۳] به آن اشاره شده است و در ادامه مقاله نیز، بحث و بررسی می شود، می تواند شامل موارد زیر باشد:

۱. کاهش شدید اندازه دانه ها در هر دو آلیاژ.
 ۲. باقی ماندن رسوبات پیوسته و ناپیوسته در اطراف مرز دانه های آلیاژهای منیزیم.
 ۳. وجود رسوبات فاز $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ در آلیاژ منیزیم.
 ۴. تبدیل بخش اعظمی از رسوبات پیوسته و ناپیوسته به رسوبات تیغه ای شکل بر روی دانه های فاز زمینه آلفا و فاز بتا، که مثل یک لایه جدید مقاوم بر روی فاز زمینه آلفا عمل می کند.
 ۵. افزایش میزان فاز یوتکتیک آلفای ثانویه (فاز آلفا غنی از آلومینیوم) در مجاورت یا همسایگی فاز بتا.
 ۶. همگن شدن بازوهای کوچک جدا شده دندردیتی به علت حضور فاز بتای ناپیوسته بر روی مرز دانه ها.
 ۷. حضور رسوبات پیوسته بر روی دانه ها و رسوبات ناپیوسته در اطراف مرز دانه ها.
- دلایل کاهش سختی نیز در هر دو آلیاژ منیزیم تحت تأثیر پیر سختی با شرایط دمایی 185°C و زمان ۱ ساعت، شامل موارد زیر خواهد بود [12,24]:
۱. کاهش بیش از حد رسوبات اولیه موجود در اطراف دانه ها یا مرز دانه ها.
 ۲. کاهش میزان مرز دانه ها که ناشی از افزایش اندازه دانه ها بوده است.

۳. نرسیدن به مرحله رسوب گذاری مجدد.
۴. کوچک تر شدن بیش از حد اندازه یا ابعاد رسوبات بر روی فاز زمینه آلفا.
۵. مناسب نبودن متغیرهای دما و زمان انتخاب شده برای فرایند پیرسختی.
- در ادامه، به منظور ارائه گزارش تحلیل کمی، در جدول (۲)، دقت تحلیل رگرسیون مشخص شده است که نشان دهنده مقادیر قابل قبولی از ضریب تعیین (Coefficient of Determination) و بیش تر از ۹۵ درصد است.

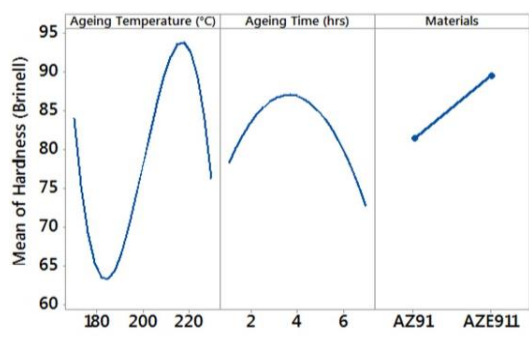
جدول ۱ نتایج سختی (برینل) آلیاژهای منیزیم AZ91 و AZ91+1%RE پس از عملیات حرارتی

نمونه ها	فرایند پیرسختی		میانگین سختی بعد از عملیات حرارتی (برینل)	درصد بهبود سختی	شرایط فرایند محلول سازی	میانگین سختی قبل از عملیات حرارتی (برینل)
	دما (°C)	زمان (ساعت)				
AZ91	۲۱۵	۷	۷۶/۷۲	۳۰/۰۰	۴۱۵ °C-۵ hr	۵۹
AZ91	۲۱۵	۳	۹۲/۷۷	۵۷/۲۴		
AZ91	۲۱۵	۵	۸۶/۸۲	۴۷/۱۶		
AZ91	۱۷۰	۱	۷۳/۹۰	۲۵/۲۹		
AZ91	۲۱۵	۱	۷۹/۵۰	۳۴/۷۵		
AZ91	۱۸۵	۱	۴۹/۵۰	۱۶/۰۰ (کاهش)		
AZ91	۲۰۰	۱	۶۹/۸۰	۱۸/۳۰		
AZ91	۲۳۰	۱	۶۶/۰۰	۱۱/۸۰		
AZE911	۲۱۵	۱	۹۰/۷۲	۳۵/۴۰	۴۱۵ °C-۵ hr	۶۷
AZE911	۲۱۵	۳	۹۶/۹۵	۴۴/۷۰		
AZE911	۲۱۵	۵	۹۸/۵۵	۴۷/۰۰		
AZE911	۲۱۵	۷	۸۴/۹۷	۲۶/۸۲		
AZE911	۱۷۰	۱	۸۰/۴۷	۲۰/۰۰		
AZE911	۱۸۵	۱	۶۰/۳۷	۹/۸۰ (کاهش)		
AZE911	۲۰۰	۱	۷۵/۳۳	۱۲/۴۲		
AZE911	۲۳۰	۱	۷۲/۰۰	۸/۵۰		

جدول ۲ مربعات خطا، ضریب تعیین و F-Value در تحلیل رگرسیون

S	R-sq	R-sq (adj)	R-sq (pred)
2.52975	96.66%	96.31%	95.83%
F-Value	دمای پیرسختی	زمان پیرسختی	عناصر نادر خاکی
	۵۹۸	۱۱۲	۱۶۵

دلیل اصلی افزایش سختی و استحکام بوده است [۲۵].



شکل ۲ نمودار تأثیر دمای پیرسختی، زمان پیرسختی و افزودن عنصر نادر AZ91 خاکی بر سختی آلیاژ منیزیم

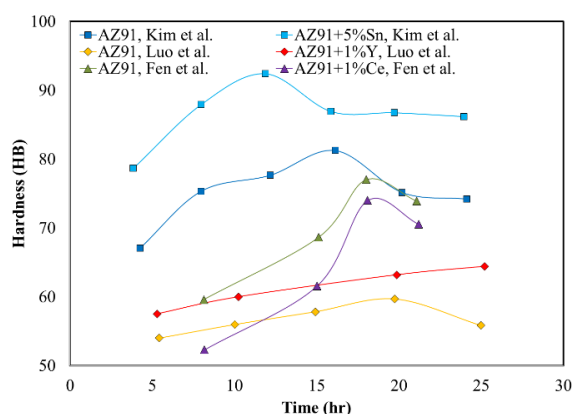
در خصوص اثر دمای پیرسختی نیز می توان گفت که افزایش دمای پیرسختی، باعث تجمع رسوبات در مرز دانه ها می شود که به طور مستقیم در استحکام مؤثر بوده است [۲۵]. این مطلب در تصاویر ریزساختار در ادامه، بررسی شده است. همچنین تجمع رسوبات در مرز دانه ها، موجب کاهش میزان رسوبات در فاز زمینه آلفا شده است [۲۵]. با افزایش دمای پیرسختی، طول رسوبات افزایش یافته ولی فاصله بین آن ها به علت رشد رسوبات کاهش یافته که این امر موجب افزایش سختی و استحکام شده است.

در شکل (۳) اثر زمان پیرسختی بر سختی آلیاژهای مختلف منیزیم براساس نتایج تحقیقات پیشین [۲۴-۲۲]، مشاهده می شود. لو (Lou) و همکاران [۲۲] گزارش کردند که با افزایش زمان پیرسختی در دماهای مختلف فرایند پیرسختی، سختی آلیاژ AZ91D در ابتدا تا یک زمان خاص (۲۰ ساعت) افزایش یافته ولی بعد از آن کاهش سختی مشاهده شده است. آلیاژ AZ91D در زمان ۲۰ ساعت، بیشترین سختی (۵۷ برینل) را داشته است، درحالی که با افزودن ۱ درصد ایتیریم (Itrium) (عنصر نادر خاکی) بر آلیاژ AZ91D، سختی آلیاژ AZ91D+1%Y در همان زمان (۲۰ ساعت)، حدود ۳ درصد افزایش یافته و به ۶۳ برینل رسیده است، اما با افزایش زمان پیرسختی از ۲۰ ساعت به بعد، سختی آلیاژ AZ91D+1%Y نیز به طور مشابه کاهش می یابد.

مطابق با جدول (۲) اثر دمای پیرسختی بیش تر از زمان آن بر سختی آلیاژهای منیزیم می باشد چراکه F-Value در تحلیل رگرسیون، برای متغیر دمای پیرسختی، بیش تر است. هر چه این مقدار بیش تر باشد، تأثیر متغیر فوق بر تابع هدف (سختی)، بیش تر خواهد بود [21]. نکته حائز اهمیت دیگر این است که اثر عناصر نادر خاکی نیز، بیش تر از اثر زمان پیرسختی بر سختی ماده است.

مطابق شکل (۲) تأثیر سه متغیر دمای پیرسختی، زمان پیرسختی و افزودن عنصر نادر خاکی (سریم و لانتانوم) بر سختی آلیاژ منیزیم AZ91D در نمودار تأثیرات استاندارد بررسی شده است. بنابراین به ترتیب دمای پیرسختی، افزودن عنصر نادر خاکی و زمان پیرسختی، بیشترین تأثیر بر افزایش سختی آلیاژ منیزیم AZ91 داشته اند. البته قابل ذکر است که مطابق شکل (۲)، تأثیر دمای پیرسختی بر سختی نسبت به زمان پیرسختی بیش تر بوده است. افزودن عنصر نادر خاکی بر آلیاژ منیزیم AZ91 در دمای محیط نیز، تأثیرات قابل توجهی بر خواص مکانیکی دارد. این تأثیرات شامل کاهش استحکام تسلیم و افزایش استحکام کششی هر کدام تا ۴ درصد، افزایش سختی تا ۳ درصد و افزایش درصد ازدیاد شکست تا ۳۸ درصد می شود [۲۰]. بنابراین به طور مشخص افزودن عنصر نادر خاکی باعث بهبود جزئی سختی شده است. از طرفی آلیاژ پیرسخت شونده به شدت تابع دما و زمان پیرسختی است.

تشکیل رسوبات ناپیوسته موجب ایجاد و رشد ترک در مرز دانه ها و تضعیف آن ها می شود که دلیل اصلی کاهش استحکام تسلیم در زمان های اولیه فرایند پیرسختی است [۲۵]. فرایند تشکیل رسوبات شامل سه مرحله زمانی می باشد. مرحله اول شامل زمان های اولیه فرایند است که سختی تغییر نمی کند. سپس در مرحله دوم، افزایش سختی آغاز می شود و تا آنجایی ادامه می یابد که مرحله سوم آغاز و پیک (Peak) سختی یا فراپیری (Over-ageing) ایجاد می شود که بعد از این مرحله با افزایش زمان پیرسختی، کاهش سختی مشاهده می شود. همچنین با افزایش زمان پیرسختی، طول رسوبات افزایش می یابد و باعث آرایش نامناسب رسوبات می شود، که



شکل ۳ نمودار تأثیر زمان پیرسختی بر سختی آلیاژهای منیزیم [22-24]

میزان بیشترین سختی پس از عملیات حرارتی مطابق جدول (۱)، برای آلیاژ منیزیم AZ91، در شرایط پیرسختی با دمای 215°C و زمان ۳ ساعت، بوده است. همچنین با استفاده از نتایج تحلیل حساسیت در نرم افزار مینی تب (Minitab)، بیشترین میزان کانتور (Contoure) سختی پیش بینی شده برای این آلیاژ، در دماهای 215 الی 220°C و در زمان های ۳ الی ۵ ساعت بوده که در نمودار دما- زمان کانتور و رویه سختی شکل (۴) مشخص شده است.

همچنین به طور مشابه میزان بیشترین سختی پس از عملیات حرارتی مطابق جدول (۱)، برای آلیاژ منیزیم AZ91+1%RE در شرایط پیرسختی با دمای 215°C و زمان ۵ ساعت بوده و مقادیر بیشترین کانتور سختی پیش بینی شده برای این آلیاژ، در دماهای 210 الی 225°C و در زمان های ۱ الی ۶ ساعت بوده که در نمودار دما- زمان نمودار کانتور و رویه سختی شکل (۵) مشخص شده است.

بهینه سازی (Optimization) سختی به برگزیدن بهترین مقدار سختی برینل، اشاره می کند؛ لذا با گزینش هدفمند از مجموعه سختی های قابل دست یابی و محاسبه مقدار یک تابع حقیقی مقدار بیشینه و کمینه آن توسط نرم افزار مینی تب به دست آمد. هم چنین هدف از یافتن سختی بهینه، دست یابی به مفیدترین و مؤثرترین مقدار سختی، براساس دما و زمان پیرسختی بوده است.

هم چنین فنگ (Feng) و همکاران [24] گزارش کردند که در زمان پیرسختی ۱۸ ساعت آلیاژهای AZ91D و AZ91D+1%Ce بیشترین سختی خود را داشته اند که به ترتیب برابر 70 و 75 برینل بوده است، درحالی که بعد از زمان ۱۸ ساعت، سختی آن ها کاهش یافته است. هم چنین آن ها ادعا کردند که افزودن سریم (Cerium) بیش تر از ۱ درصد (مثلاً ۱/۵ درصد)، باعث شده است تا سختی آلیاژ AZ91D حتی بعد از زمان ۱۸ ساعت، کاهش نیابد و حالت صعودی خود مبنی بر افزایش سختی را حفظ کند. در مقایسه با کار حاضر، آلیاژ منیزیم با افزودن عناصر خاکی سریم و لانتانیم، سختی بیش تری نسبت به ماده پایه دارد و زمان پیرسختی نیز، به شدت نسبت به مرجع [۱۶] (از ۱۸ ساعت به ۵ ساعت)، البته در دمای 215°C (نسبت به دمای 175°C در مرجع [۲۴]) کاهش یافته است.

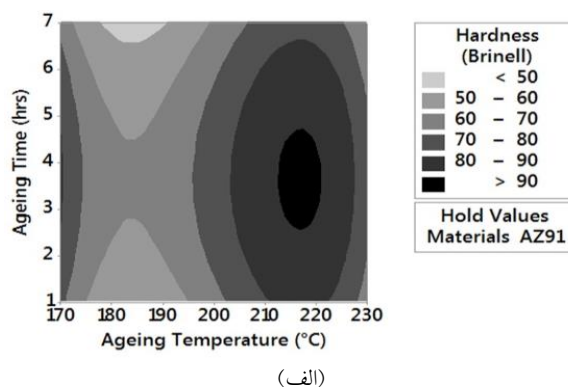
کیم (Kim) و همکاران [۱۵] مشابه این گزارش ها در تحقیقات را، البته این بار تحت تأثیر افزودن ۵ درصد قلع به آلیاژ AZ91D (AZ91D+5%Sn)، اشاره کرده اند [22-24]. باتوجه به شکل (۲) و نتایج تحلیل حساسیت در این تحقیق، می توان دریافت که با افزایش دمای پیرسختی، سختی نمونه ها در ابتدا کاهش، سپس افزایش یافته و در نهایت دوباره کاهش یافته است، درحالی که با افزایش زمان پیرسختی، سختی نمونه ها در ابتدا افزایش و در نهایت کاهش یافته، که مشابه نتایج گزارش شده در مراجع [22-24] بوده است.

مطابق گزارش ها و نتایج تحقیقات قبلی می توان گفت، اثر دما و زمان فرایند پیرسختی نسبت به دما و زمان فرایند محلول سازی، بر سختی و سایر خواص مکانیکی به طور کلی بیش تر بوده است. افزایش سختی همراه با افزایش دما یا زمان پیرسختی تا زمان و یا دمای معین یا خاص اتفاق افتاده ولی بعد از آن زمان و یا دمای معین، کاهش سختی مشاهده شده است. افزایش هم زمان دما و زمان پیرسختی، باعث پیوستگی و پراکندگی یک نواخت فاز $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ و رسوبات آن شده و با کاهش هم زمان دما و زمان پیرسختی، باعث ناپیوستگی و پراکندگی غیر یک نواخت فاز $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ شده است [22-24].

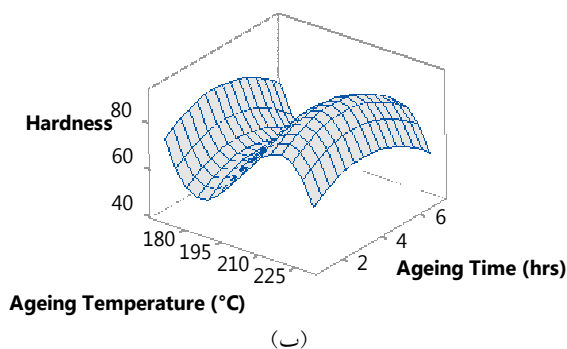
با استفاده از نرم افزار مینی تب، سه پیرسختی بهینه با دما و زمان های مختلف در سه سطح بالا، متوسط و پایین برای آلیاژهای منیزیم AZ91 و AZ91+1%RE محاسبه شده است. مطابق شکل (۶) پیرسختی بهینه در سطح بالا برای هر دو آلیاژ، در دمای 230°C و زمان ۷ ساعت، پیرسختی بهینه در سطح پایین برای هر دو آلیاژ، در دمای 170°C و در زمان ۱ ساعت و پیرسختی بهینه در سطح متوسط برای هر دو آلیاژ، در دمای 217°C و زمان ۳/۶ ساعت بوده که در این شرایط، سختی تقریباً برابر ۱۰۰ برینل بوده است.

شکل های (۷) و (۸) تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار آلیاژهای منیزیم قبل از عملیات حرارتی است و شکل های (۹) و (۱۰) شامل تصاویر مشابه اما بعد از عملیات حرارتی هستند. زیهانگ (Zhong) و همکاران [26] تأثیر عملیات حرارتی بر ریزساختار و خواص خستگی پرچرخه آلیاژ AZ91D را در دو حالت بارگذاری کنترل- تنش و کنترل- کرنش بررسی کردند. فرایند محلول سازی در دمای 420°C و زمان ۱۰ ساعت و فرایند پیرسختی در دمای 180°C و زمان ۲۰ ساعت انجام شده است. مطابق گزارش های آن ها، اندازه دانه های AZ91D بعد از عملیات حرارتی، به $135\text{ }\mu\text{m}$ رسیده است. پیرسختی، علاوه بر استحکام فاز زمینه آلفا و مرز دانه ها، باعث مستحکم تر شدن رسوبات فاز بتا، که مهم ترین متغیر تأثیرگذار بر رفتار سختی آلیاژ AZ91D هستند، شده است.

یوان (Yuan) و همکاران [27] به بررسی تأثیر فرایند محلول سازی (T4) و پیرسختی (T6) بر اندازه دانه آلیاژ AZ91 پرداختند و گزارش کردند که تأثیر فرایند پیرسختی نسبت به فرایند محلول سازی بر کاهش اندازه دانه ها و افزایش تعداد دانه ها و در نتیجه افزایش سختی بیش تر بوده است. براساس گزارش فن (Fan) و همکارانش [28] فعل و انفعال نابه جایی ها همراه با کاهش میزان مرز دانه ها، منجر به کاهش احتمال شکل گیری ریزترک ها شده است. رشد صفحات لغزشی می تواند توسط مرز دانه ها به تعویق بیفتد. از طرفی مکانیزم آغازش ترک (به عنوان مثال صفحات لغزشی) که عمر خستگی به آن وابسته است، به مشخصه های دانه، مثل مرز دانه، اندازه دانه و تعداد دانه بستگی دارد.

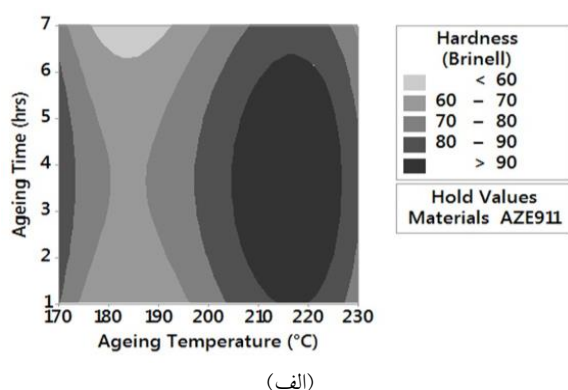


(الف)

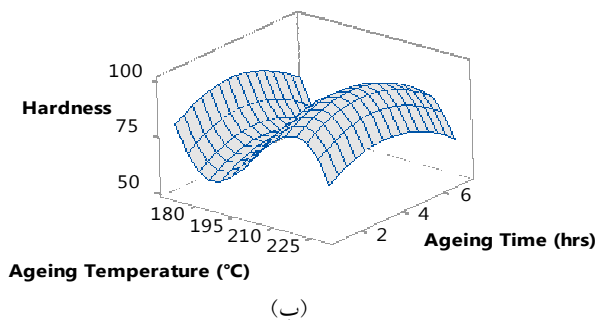


(ب)

شکل ۴ نمودار تأثیر دمای پیرسختی و زمان پیرسختی بر سختی آلیاژ منیزیم AZ91 شامل: (الف) کانتور و (ب) رویه نتایج

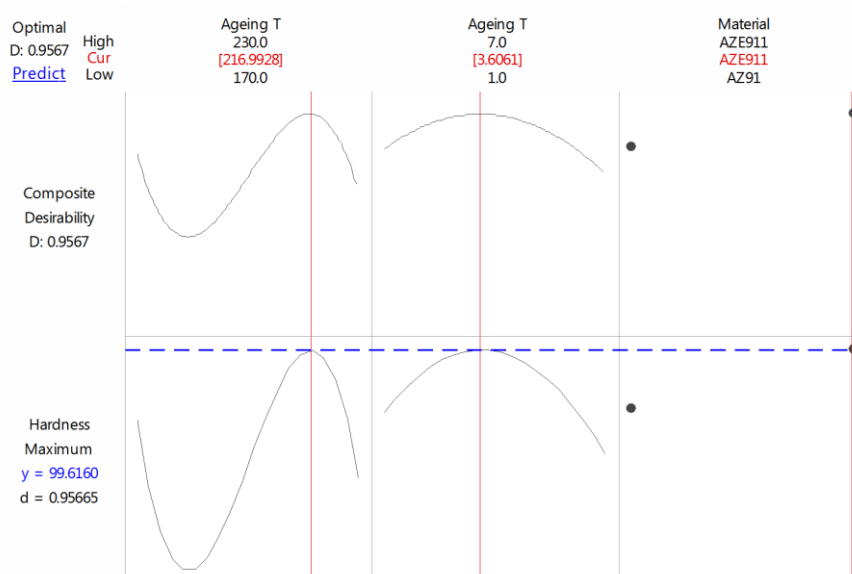


(الف)

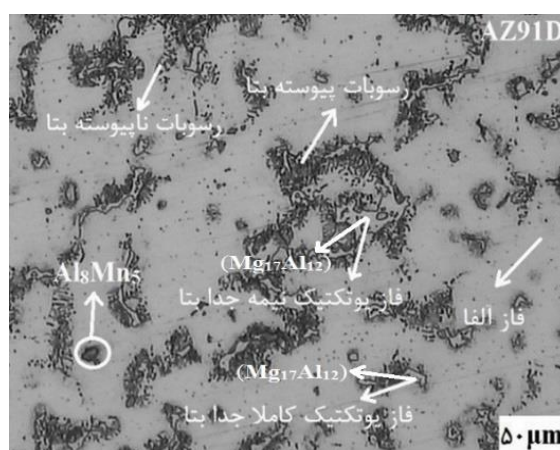


(ب)

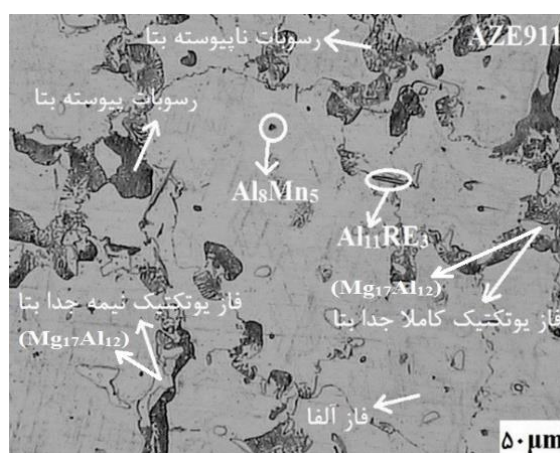
شکل ۵ نمودار تأثیر دمای پیرسختی و زمان پیرسختی بر سختی آلیاژ منیزیم AZ91+1%RE شامل: (الف) کانتور و (ب) رویه نتایج



شکل ۶ نمودار پاسخ بهینه شده برای سختی در آلیاژهای منیزیم

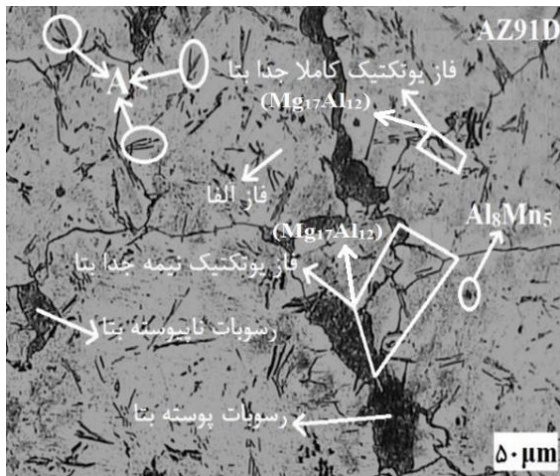


شکل ۷ تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار آلیاژ منیزیم AZ91 قبل از عملیات حرارتی

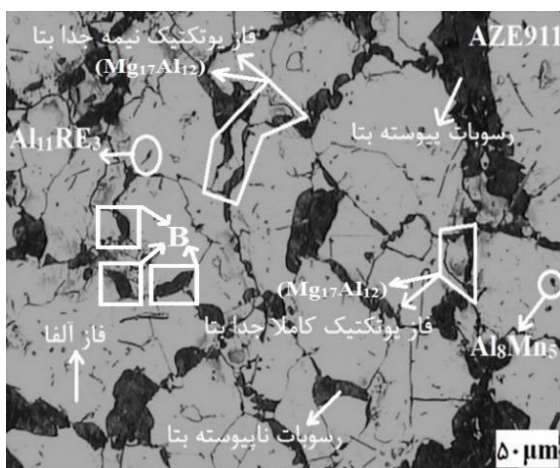


شکل ۸ تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار آلیاژ منیزیم AZ91+1%RE قبل از عملیات حرارتی

خستگی نمونه، اندازه بزرگترین آخال یا ترک و هم‌چنین میزان پخش شدن این عیوب در نمونه است.



شکل ۹ تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار آلیاژ منیزیم AZ91 بعد از عملیات حرارتی



شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار آلیاژ منیزیم AZ91+1%RE بعد از عملیات حرارتی

با گذشت زمان پیر سختی طول رسوبات افزایش پیدا می‌کند، بنابراین سازوکار رسوبات در طول فرایند پیر سختی مهم‌ترین نقش را در بهبود سختی و استحکام داشته است. کاهش مقدار انعطاف‌پذیری با افزایش استحکام رابطه مستقیمی دارد، بدین صورت که تشکیل رسوبات پیوسته یا ناپیوسته کاملاً جدا در مرز دانه‌ها و هم‌چنین رسوبات

در نمونه‌های عملیات حرارتی نشده مطابق با شکل-های (۷) و (۸) مرز دانه‌ها به‌خوبی مشخص نیست و تجمع و درشت شدن رسوبات، اثر مخربی بر سختی و استحکام آلیاژ خواهد داشت؛ اما مطابق با شکل-های (۹) و (۱۰) بررسی و مقایسه تصاویر میکروسکوپی نوری نشان‌دهنده این است که مرز دانه‌ها در نمونه عملیات حرارتی شده واضح‌تر و برجسته‌تر هستند. این نتایج در تحقیقات پیشین [29,30] نیز ارائه شده‌اند. پخش شدن رسوبات مرز دانه‌ها از اطراف مرز دانه‌ها به فاز زمینه و وجود رسوبات بیشتر در فاز زمینه در نمونه عملیات حرارتی شده، نشان‌دهنده اعمال عملیات حرارتی مناسب روی آن است. بنابراین قطعه عملیات حرارتی شده باید سختی بیشتری داشته باشد. هنگ (Hong) [31]، بابی (Boby) [32] و همکارانشان گزارش کردند که میکروساختار رسوبات (مورفولوژی Morphology)، کسر حجمی و توزیع رسوبات) عامل تعیین‌کننده خواص مکانیکی است. بدین منظور می‌توان از عملیات حرارتی رسوب سختی مجدد استفاده کرد. تجمع رسوبات در مرز دانه در استحکام قطعه خیلی مؤثر است که موجب می‌شود فاز زمینه آلیاژ از رسوبات فقیر شود و میزان آن در فاز زمینه کاهش یابد. تجمع رسوبات در مرز دانه انعطاف‌پذیری را افزایش می‌دهد. این پدیده بر اثر پیرسختی بیش از حد در نمونه ایجاد می‌گردد و با عملیات حرارتی مناسب برطرف می‌شود. همان‌گونه که قبلاً گفته شد، افزایش دمای پیرسختی، باعث تجمع رسوبات در مرز دانه‌ها می‌شود [۲۵]. در دمای 215°C ، رسوبات باریک-بلند و پهن-بلند، با عنوان رسوبات پیوسته و رسوبات باریک-کوتاه و پهن-کوتاه، با عنوان رسوبات ناپیوسته، هر دو با علامت پیکان سفیدرنگ، در اطراف مرز دانه‌ها یا دانه‌ها، در شکل‌های (۹) و (۱۰) مشخص شده‌اند و قابل مشاهده هستند.

هم‌چنین باید در نظر داشت که عملیات حرارتی رسوب سختی مجدد یک راه حل اصلی برای افزایش عمر خستگی نیست. متغیرهای کلیدی تعیین‌کننده سختی و عمر

تیغه‌ای شکل بر روی فاز زمینه آلفا، عامل اصلی کاهش سختی و استحکام و افزایش انعطاف پذیری بوده است [31].

فرایند پیرسختی باعث تبدیل بخشی از رسوبات پیوسته و ناپیوسته به رسوبات تیغه‌ای شکل می‌شود که بیشترین میزان از این رسوبات جدید در دو حالت موازی و غیرموازی با فاز زمینه آلفا شده، ظاهر می‌شود و همچنین میزان خیلی کمی از آن‌ها با آرایش‌های مایل و عمود بر روی صفحه فاز زمینه آلفا ظاهر شده‌اند که دلیل آن افزایش زمان پیرسختی بوده است. قرارگیری رسوبات بر روی صفحه اصلی (مثل رسوباتی که موازی قرار می‌گیرند) برای حرکت نابه‌جایی‌ها مانع زیادی ایجاد نمی‌کند، ولی اگر رسوبات چندین صفحه لغزش را قطع کنند (مثل رسوباتی که مایل یا عمودی قرار می‌گیرند) موانع بیش‌تری در راه لغزش نابه‌جایی‌ها ایجاد می‌کنند [32,33]. نوع آرایش و جهت قرارگیری این رسوبات تیغه‌ای شکل جدید که با علامت A در شکل (۹) بر روی فاز زمینه آلفا مشخص شده‌اند، درواقع یکی از مهم‌ترین دلایل افزایش سختی و استحکام است. قابل ذکر است که فرایند محلول سازی باعث ایجاد و رشد ترک به صورت بین دانه‌ای و فرایند پیرسختی باعث ایجاد و رشد ترک به صورت مرز دانه‌ای شده است. علت این امر به ضعیف بودن فصل مشترک و انرژی بالای فصل مشترک فاز زمینه آلفا و فاز بتا برمی‌گردد [۲۵] و [34,35].

عملیات حرارتی با کاهش اندازه دانه، کاهش میزان رسوبات پیوسته و ناپیوسته در فاز زمینه آلفا و افزایش استحکام هر کدام از فازها، باعث کاهش تأثیرگذاری منفی صفحات لغزشی و در نتیجه باعث افزایش عمر خستگی شده است. هم‌چنین سختی چرخه‌ای توسط لغزش نابه‌جایی‌ها که عمدتاً تحت تأثیر مرز دانه‌ها و رسوبات ناپیوسته بزرگ هستند، قابل کنترل‌اند. افزایش اندازه دانه به‌طور مستقیم باعث کاهش عمر خستگی می‌شود، درحالی‌که عملیات حرارتی باعث کاهش اندازه دانه و در نتیجه باعث افزایش عمر خستگی شده است [26,36,37]. به‌طور مشابه، این تغییرات در ریزساختار آلیاژ منیزیم AZ91+1%RE، تحت تأثیر پیرسختی در دمای °C ۲۱۵ و زمان ۵ ساعت، در شکل (۱۰) مشاهده

می‌شود. به‌طور کلی افزایش یا کاهش میزان رسوبات اطراف فاز $Mg_{17}Al_{12}$ باعث تغییر خواص مکانیکی از جمله استحکام و مقدار سختی شده است که این امر کاملاً مشابه با نتایج ارائه شده در تحقیقات قبلی [۱۸] و [28,29] بوده است.

تحلیل طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (Energy Dispersive spectrometry) [۲۰] و [38]، از حالت‌های موجود، صحت تشخیص حالت‌های آلفا و بتا را قبل از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. هم‌چنین بر اساس این نتایج، فاز $Al_{11}RE_3$ به‌صورت تیغه‌ای یا سوزنی شکل، فاز Al_8Mn_5 به‌صورت کروی شکل، فاز بتا هم به چهار صورت فاز یوتکتیک (Eutectic) جدا، فاز یوتکتیک نیمه‌جدا، رسوبات پیوسته و رسوبات ناپیوسته بوده‌اند.

از طرفی بر اساس گزارش‌های محققان، میزان درصد فازهای مذکور موجود در ریزساختار آلیاژ منیزیم AZ91 با آلیاژ منیزیم AZ91+1%RE متفاوت است. به‌طور مشخص میزان درصد فازهای آلفا، $Mg_{17}Al_{12}$ ، Al_8Mn_5 و $Al_{11}RE_3$ در ریزساختار آلیاژ منیزیم AZ91 به ترتیب برابر ۸۳/۹، ۱۵/۸، ۰/۳ و صفر درصد بوده‌اند، درحالی‌که میزان همین فازها در ریزساختار آلیاژ منیزیم AZ91+1%RE به ترتیب برابر ۸۲/۷، ۱۱/۳، ۰/۳ و ۵/۷ درصد بوده‌اند [12,30].

در ریزساختار آلیاژ AZ91 عملیات حرارتی تأثیرات زیادی بر میزان درصد فازهای موجود در ریزساختار، از جمله فاز $Mg_{17}Al_{12}$ داشته است، به‌طوری‌که بخش قابل توجهی از رسوبات پیوسته یا ناپیوسته در اطراف این فاز، تحت تأثیر عملیات حرارتی به رسوبات تیغه‌ای شکل با جهت‌های موازی، غیرموازی، عمودی و مایل با فاز زمینه آلفا که با علامت A در شکل (۹) مشخص شده، بر روی فاز زمینه آلفا تبدیل شده‌اند؛ درحالی‌که در ریزساختار آلیاژ AZ91+1%RE، میزان کم‌تری از رسوبات پیوسته یا ناپیوسته در اطراف فاز $Mg_{17}Al_{12}$ تحت تأثیر عملیات حرارتی به رسوبات تیغه‌ای شکل و بخشی جزئی هم به رسوبات پیوسته یا ناپیوسته کاملاً جدا بر روی فاز زمینه آلفا که با علامت B در شکل (۱۰) مشخص شده است، تبدیل شده و هم‌چنان

دانه‌ها بوده‌است، اتفاق می‌افتد. کاهش سختی با افزایش زمان پیرسختی بعد از زمان پیک سختی، معمولاً به علت افزایش اندازه دانه‌ها و از بین رفتن رسوبات اطراف دانه‌ها و روی فاز زمینه آلفا اتفاق می‌افتد [12]. آلیاژهای AZ91 و AZE911، به ترتیب در زمان‌های ۳ و ۵ ساعت، به پیک سختی خود یعنی به ترتیب ۱۰۸ و ۱۱۵ ویکرز رسیده‌اند. هر دو آلیاژ در مقایسه با سایر منابع، در همان دمای پیرسختی (۲۱۵) درجه سانتی‌گراد، ولی در زمان‌های خیلی کم‌تر به پیک سختی خود رسیده‌اند، که نوآوری این پژوهش محسوب می‌شود و دو دلیل اصلی داشته‌است. اولین دلیل، تفاوت در دما و زمان فرایند محلول‌سازی بوده‌است؛ مثلاً آلیاژ AZ91 در دمای پیرسختی ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان‌های ۳ ساعت [7]، ۱۰ ساعت [39] و ۱۴ ساعت [40] به پیک سختی خود، یعنی ۷۱، ۷۴،۵ و ۸۲،۵ ویکرز رسیده‌اند؛ درحالی‌که شرایط فرایند محلول‌سازی آن‌ها به ترتیب، در دمای ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت [7]، در دمای ۴۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت [39] و در دمای ۴۱۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۹ ساعت [40] بوده‌است. همان‌طور که مشخص شد، تفاوت قابل توجهی در شرایط فرایند محلول‌سازی، مخصوصاً در زمان آن‌ها مشاهده می‌شود. قابل ذکر است که شرایط فرایند محلول‌سازی در این تحقیق، در دمای ۴۱۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۵ ساعت، بوده‌است. دومین دلیل، تفاوت در نوع خنک‌کاری بوده‌است. نوع خنک‌کاری، تأثیرات خیلی مهمی بر میزان رسوبات، ابعاد رسوبات و شکل رسوبات، داشته‌است. مثلاً خنک‌کاری می‌تواند در هوا [9,19]، آب سرد (با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد) [23,24]، آب داغ (با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد) [14,16,30] و روغن [2] باشد. نوع خنک‌کاری در این تحقیق، خنک‌کاری در هوای محیط بوده‌است. شایان ذکر است که فاز بتا ($Mg_{17}Al_{12}$) به صورت جزایری شکل در تمامی ریز ساختارها مشخص شده‌است. منظور از فاز $Mg_{17}Al_{12}$ ، همان فاز یوتکتیک بتا به صورت کاملاً جدا و نیمه جدا می‌باشد. رسوبات اطراف این فاز به شکل پیوسته و ناپیوسته هستند. این فاز براساس گزارش‌های قبلی [22,23,34]، بیش‌ترین میکرو سختی را در

میزان قابل توجهی از رسوبات پیوسته یا ناپیوسته در اطراف این فاز، بعد از عملیات حرارتی بدون تغییر باقی مانده‌است. تغییرات درصد فازهایی مثل Al_8Mn_5 و $Al_{11}RE_3$ بعد از عملیات حرارتی، به علت تعداد دانه خیلی کم و اندازه دانه خیلی کوچک آن‌ها، کاملاً محدود و کم بوده‌است. به همین علت است که تغییرات سختی و استحکام به طور عمده به فاز بتا یا $Mg_{17}Al_{12}$ برمی‌گردد. چون این فاز بین ۱۱ الی ۱۶ درصد ریزساختار هر دو آلیاژ را در چهار حالت فاز یوتکتیک جدا، فاز یوتکتیک نیمه جدا، رسوبات پیوسته و رسوبات ناپیوسته تشکیل می‌دهد. تعداد دانه‌های این فاز بعد از عملیات حرارتی افزایش و اندازه دانه‌های آن کاهش یافته که علت اصلی افزایش سختی و استحکام بوده‌است. همان‌طور که گفته شد آلیاژ AZ91، با پیرسختی در دمای ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳ ساعت و آلیاژ AZE911، با پیرسختی در ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۵ ساعت، بیش‌ترین سختی را داشته‌اند. بنابراین تأثیر هر کدام از این پیرسختی‌ها بر سختی هر آلیاژ، متفاوت بوده‌است. از یک طرف، تغییرات رسوبات پیوسته و ناپیوسته فاز بتا ($Mg_{17}Al_{12}$) در هر کدام از آلیاژها متفاوت بوده‌است، به این صورت که کاهش رسوبات در آلیاژ AZ91 زیاد، ولی در آلیاژ AZE911 کم‌تر بوده‌است. از طرفی دیگر، میزان حضور رسوبات پیوسته باقی‌مانده بعد از پیرسختی در اطراف دانه‌ها، در آلیاژ AZ91 تحت تأثیر پیرسختی در دمای ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳ ساعت، نسبت به آلیاژ AZE911 تحت تأثیر پیرسختی در ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۵ ساعت، کم‌تر بوده‌است. علاوه بر تغییرات رسوبات پیوسته و ناپیوسته فاز بتا ($Mg_{17}Al_{12}$)، حضور فاز $Al_{11}RE_3$ در آلیاژ AZE911، تأثیر بیش‌تری بر سختی، از جمله پیک سختی داشته‌است. هم‌چنین پیرسختی در دمای ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱ ساعت، سختی هر دو آلیاژ را به میزان متفاوتی کاهش داده‌است. هدف اصلی از انجام عملیات حرارتی، معمولاً افزایش سختی است، اما کاهش سختی تحت تأثیر عملیات حرارتی، به علت کاهش بیش از حد رسوبات اولیه موجود در اطراف دانه‌ها یا مرز دانه‌ها و کاهش میزان مرز دانه‌ها که ناشی از افزایش اندازه

صنعت ریخته‌گری و عملیات حرارتی بعد از آن است. در فرایند پیرسختی، مرحله رسوبی که عامل اصلی افزایش استحکام و سختی است، معمولاً به شکل تعادلی خود، پدید نمی‌آید و بیشتر باتوجه به شرایط دمایی و زمان پیرسختی، پس از گذشت چند مرحله میانی، ساختار پایدار نهایی پدیدار می‌شود [۱۸]. قابل ذکر است که آلیاژ منیزیم AZ91، از نظر مشخصه‌های متالورژیکی مثل نحوه شکل‌گیری و حضور رسوبات پیوسته یا ناپیوسته و اندازه دانه‌ها در ریزساختار، خواص مکانیکی مثل سختی، تنش نهایی و تسلیم و خواص خستگی مثل حد استحکام، جایگزینی مناسب برای آلیاژهای آلومینیوم A380 و A356-T7، برای ساخت سرسیلندر موتور خودرو، بعد از عملیات حرارتی، بوده‌است؛ زیرا که این خواص متالورژیکی و مکانیکی، تقریباً در یک سطح از خواص مشابه و نزدیک به هم قرار دارند. در تحقیقات و منابع مختلف، دماها و زمان‌های پیرسختی انتخاب شده برای آلیاژ آلومینیوم سرسیلندر A380 ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۲۰ و ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱، ۳، ۵ و ۷ ساعت [۱۸] و هم‌چنین برای دیگر آلیاژهای آلومینیوم سرسیلندر مثل A356، دماها ۱۷۵، ۱۸۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌ها ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ ساعت [۱۹] گزارش شده‌است و در این تحقیق، دماها و زمان‌های پیرسختی برای آلیاژ منیزیم سرسیلندر AZ91 ۱۷۰، ۱۸۵، ۲۰۰، ۲۱۵ و ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱، ۳، ۵ و ۷ ساعت بوده‌اند. بنابراین دماها و زمان‌های انتخاب شده برای پیرسختی هر سه آلیاژ مذکور، کاملاً نزدیک به هم و حتی یکسان بوده‌است. پیک سختی یا بیش‌ترین سختی آلیاژهای سرسیلندر A380، A356 و AZ91، به ترتیب ۹۵ ویکرز [۱۸]، ۱۶۴ ویکرز [۱۹] و ۱۱۵ ویکرز (در این تحقیق) بوده‌است؛ حتی زمان پیرسختی به پیک سختی یا بیش‌ترین سختی رسیدن هر دو آلیاژ A380 [۱۸] و AZ91 (۳ ساعت) یکسان بوده‌است. هم‌چنین مساحت و یا اندازه دانه‌های فازهای آلیاژهای سرسیلندر A356 [۱۸] و AZ91 (در این تحقیق) قبل از عملیات حرارتی، میانگین ۳۵۰ میکرومتر و بعد از عملیات حرارتی، میانگین ۱۵۰ میکرومتر بوده‌است.

میان سایر فازها داشته‌است که دلیل اصلی آن حضور رسوبات پیوسته در اطراف این فاز می‌باشد. فرایند عملیات حرارتی یا پیرسختی چند تأثیر مهم بر فاز یوتکتیک بتا و رسوبات آن داشته‌است:

۱. فرایند پیرسختی باعث تبدیل شدن فاز یوتکتیک بتای نیمه‌جدا به صورت کاملاً جدا شده‌است.
 ۲. ابعاد و شکل کلی رسوبات قبل از فرایند پیرسختی، به صورت پهن و چسبیده به هم و متقاطع با مرز دانه‌ها بوده‌اند، درحالی‌که بعد از فرایند پیرسختی، این رسوبات، باریک و نیمه‌چسبیده به هم و در امتداد مرز دانه‌ها بوده‌اند.
 ۳. هر چه قدر میزان تبدیل رسوبات فاز بتا ($Mg_{17}Al_{12}$) ناپیوسته تحت تأثیر فرایند پیرسختی بر روی مرز دانه‌ها به رسوبات تیغه‌ای شکل بیش‌تر باشد، به همان اندازه سختی هم بیش‌تر می‌شود.
 ۴. تنها فازی که تا حد زیادی تحت تأثیر نوع و نرخ خنک‌کاری بوده‌است، فاز بتا ($Mg_{17}Al_{12}$) است؛ طوری‌که افزایش نرخ خنک‌کاری باعث کاهش میزان این فاز در ریزساختار می‌شود.
- به منظور افزایش دقت و کیفیت در بررسی‌های صورت گرفته در این پژوهش، پیشنهاد می‌گردد که در ادامه فعالیت‌ها، با استفاده از نقشه EDX و با میکروسکوپ الکترونی روبشی، تمامی فازهای هر دو آلیاژ منیزیم، به صورت دقیق‌تری مشخص گردند. ضمناً نتایج و داده‌های اجرای آزمون‌های خستگی، باتوجه به ارتباط مستقیم سختی ماده با خواص خستگی پرچرخه آن، برای هر دو آلیاژها بهینه‌شده با عملیات حرارتی، در تحقیقات بعدی منتشر خواهند شد.
- آلیاژهای آلومینیوم A380 و A356 به دلیل نسبت استحکام به وزن مخصوص قوی، شکل‌پذیری مناسب، چقرمگی و مقاومت به خستگی خوب، در بخش‌های مختلف خودرو کاربرد دارد. از جمله کاربردهای این آلیاژ می‌توان به سرسیلندر موتور خودروی ملی (EF7) اشاره کرد [۱۸]. گسترش این آلیاژها در صنایع، نیازمند بهبود کیفیت

عدد سختی بوده است (مثلاً اگر سختی بعد از عملیات حرارتی، بین ۳۰ الی ۴۰ در صد افزایش بیابد، حد استحکام هم تقریباً به همان میزان، بهبود خواهد یافت). در نتیجه، با بهبود میزان سختی توسط عملیات حرارتی، این هدف به راحتی قابل دستیابی است.

نتیجه گیری

در این مقاله، تحلیل حساسیت اثرات دما و زمان پیر سختی در عملیات حرارتی بر ریز ساختار و سختی آلیاژهای منیزیم AZ91 و AZ91+1%RE انجام شد. براساس داده های تجربی به دست آمده، می توان به نتایج زیر اشاره نمود:

۱. پیرسختی در دمای 215°C و زمان ۳ ساعت، سختی آلیاژ AZ91 را حدود ۶۰ درصد و پیرسختی در دمای 215°C و زمان ۵ ساعت، سختی آلیاژ AZ91+1%RE را حدود ۵۰ درصد افزایش داده است.
۲. فرایند پیر سختی باعث تبدیل شدن رسوبات پیوسته و ناپیوسته به رسوبات سوزنی شکل بر روی فاز زمینه آلفا و هم چنین کاهش میزان رسوبات اطراف فاز بتا شده است.
۳. پیرسختی در دمای 180°C و زمان ۱ ساعت، سختی آلیاژهای AZ91 و AZ91+1%RE را به ترتیب حدود ۱۶ و ۱۰ درصد کاهش داده است.
۴. بهینه ترین شرایط پیرسختی برای هر دو آلیاژ AZ91 و AZ91+1%RE، با استفاده از نرم افزار مینی تب، در دمای 217°C و زمان ۳/۶ ساعت، تخمین زده شده است.
۵. در تحلیل حساسیت با آنالیز رگرسیون، می توان نتیجه گرفت که اثر دمای پیر سختی از اثرات زمان پیر سختی و عناصر نادر خاکی، بر سختی آلیاژهای منیزیم بیش تر است.
۶. شرایط دما و زمان پیرسختی و میزان بهبود سختی، کاهش اندازه دانه، استحکام نهایی و تسلیم آلیاژ منیزیم سرسیلندر AZ91-T6 به اندازه بهبود همین خواص در آلیاژهای آلومینیوم سرسیلندر A356-T6 و A380-T6 بعد از عملیات حرارتی بوده است و از نظر خواص مکانیکی، در یک محدوده تقریباً یکسان و نزدیک به هم

هم چنین با استناد به گزارش های سایر منابع درمورد تغییرات استحکام نهایی و تسلیم آلیاژهای A380-T6، A356-T6 و AZ91-T6 بعد از عملیات حرارتی می توان گفت که اگر چه در این پژوهش، به بررسی تغییرات استحکام نهایی و تسلیم آلیاژ AZ91، تحت تأثیر عملیات حرارتی پرداخته نشده است ولی محققان زیادی به بررسی این موضوع پرداخته اند، مثلاً جاویدان و همکاران [۲۵] گزارش کردند که استحکام نهایی و تسلیم آلیاژ AZ91 بعد از عملیات حرارتی، به ترتیب از ۲۱۰ به ۲۸۵ مگاپاسکال و از ۱۰۰ به ۱۶۰ مگاپاسکال رسیده است. هم چنین در رابطه با تغییرات استحکام نهایی و تسلیم آلیاژهای A380-T6 و A356-T6، تحت تأثیر عملیات حرارتی، تحقیقات فراوانی انجام شده است؛ مثلاً خیشه و همکاران [۱۸] گزارش کردند که استحکام نهایی و تسلیم آلیاژ A380-T6 تحت تأثیر عملیات حرارتی، به ترتیب از ۲۴۵ به ۲۵۵ مگاپاسکال و از ۱۷۱ به ۱۷۴ مگاپاسکال رسیده است و هم چنین ویجای کومار (Vijay Kumar) و پراکراتھی (Prakrathi) [41] اظهار داشتند که استحکام نهایی و تسلیم آلیاژ A356-T6 تحت تأثیر عملیات حرارتی، به ترتیب از ۲۳۳ به ۲۳۸ مگاپاسکال و از ۱۲۰ به ۱۶۰ مگاپاسکال رسیده است. پس بهبود استحکام نهایی و تسلیم آلیاژ AZ91-T6 به اندازه بهبود آلیاژهای A356-T6 و A380-T6 بعد از عملیات حرارتی، بوده است. مهم ترین متغیرهای تعیین کننده یعنی خواص مکانیکی، از جمله سختی، استحکام نهایی و استحکام تسلیم، از خواص متالورژیکی، اندازه دانه و هم چنین از شرایط عملیات حرارتی، دما و زمان پیرسختی آلیاژ سرسیلندر منیزیم AZ91 با آلیاژهای آلومینیوم سرسیلندر A380 و A356، بعد از عملیات حرارتی، در یک محدوده تقریباً یکسان و نزدیک به هم قرار گرفته اند. در نتیجه، جدی ترین و قوی ترین رقیب آلیاژهای آلومینیوم سرسیلندر A380 و A356، آلیاژ سرسیلندر منیزیم AZ91 بوده است. جایگزینی آلیاژ سرسیلندر منیزیم AZ91 با آلیاژهای آلومینیوم سرسیلندر A380 و A356، با بررسی خواص خستگی پرچرخه این آلیاژها امکان پذیر می شود و از طرفی، خواص خستگی پرچرخه، کاملاً وابسته به تغییرات

قرار گرفته اند. در نتیجه، مهم ترین نکته در انجام این جایگزینی برای ساخت سرسیلندر از آلیاژ منیزیم AZ91 به جای آلیاژهای آلومینیوم A380 و A356، بهبود چشم گیر عدد سختی توسط عملیات حرارتی بوده است، که در این پژوهش، به این امر پرداخته شده است.

مراجع

۱. مختاری شیرازآباد، م.، بوتراپی، م.، آزادی، م.، نیکروان، م.، "بررسی رفتار خستگی پرسیامد هم پسته منیزیم با هدف کاربرد آن در بستر"، *مجله تحقیقات موتور*، سال ۷، ش. ۲۴، صص. ۳۶-۲۹، (۱۳۹۰).
2. Tijun, C., Guoxiang, L. and Yuan, H., "Microstructural evolution of equal channel angular pressed AZ91D magnesium alloy during semi-solid isothermal heat treatment", *International Journal of Research and Development*, Vol. 5, No. 4, pp. 234-243, (2008).
3. Wang, Y., Liu, G. and Fan, Z., "A new heat treatment procedure for rheo-diecast AZ91D magnesium alloy", *Scripta Material*, Vol. 54, pp. 903-908, (2006).
4. Shanthi, M., Tun, K.S., Pandey, R.S. and Gupta, M., "Enhancing overall tensile behavior or ductility of AZ91D using Nano- Al_2O_3 and heat treatment", *Kovove Material*, Vol. 49, pp. 197-205, (2011).
5. Lei, P., Gang, C., Yu-Tao, Z., Kang, H. and Yang, S., "Influence of solution treatment on microstructure and properties of in-situ $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{AZ91D}$ composites", *Material and Science*, Vol. 21, pp. 2365-2376, (2011).
6. Mokhtari Shirazabad, M., Azadi, M., Farrahi, G. H., Winter, G. and Eichlseder, W., "Improvement of high temperature fatigue lifetime in AZ91 magnesium alloy by heat treatment", *Material Science and Engineering A*, Vol. 588, pp. 357-365, (2013).
7. Won, J.H., Lee, H.W., Min, S.H. and Tae, K.H., "Effect of ageing treatment on mechanical properties of non-flammable AZ91D Mg alloy", *International Journal of Material and Metallurgical Engineering*, Vol. 9, No. 8, pp. 1071-1076, (2015).
8. Wu, H.Y., Hsu, C.C., Won, J.B., Sun, P.H., Wang, J.Y., Lee, S., Chiu, C.H. and Shang, T., "Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of the consolidated Mg alloy AZ91D machined chips", *Journal of Material Process Technology*, Vol. 209, pp. 4194-4200, (2009).
9. Tan, M., Liu, Z. and Quan, G., "Effects of hot extrusion and heat treatment on mechanical properties and microstructures of AZ91 magnesium alloy", *Energy Procedia*, Vol. 16, pp. 457-461, (2012).
10. Ghayad, I.M., Girgis, N.N. and Abdul-Azim, A.N., "Effect of some alloying elements and heat treatment on the corrosion behavior of AZ91 and ZM60 magnesium alloys", *International Journal of Metallurgical & Materials*, Vol. 3, No. 2, pp. 21-32, (2013).
11. Kuffova, M., "Fatigue endurance of magnesium alloy", *Materials and Science*, Vol. 65, pp. 129-160, (2011).
12. Lee, S., Li, S.H. and Kim, D.H., "Effect of Y, Sr, and Nd additions on the microstructure and microfracture mechanism of squeeze-cast AZ91-X magnesium alloys" *Metallurgical and*

- Material Transactions A*, Vol. 29, pp. 1998-1235, (2016).
13. Govindaraju, M., Vignesh, R.V. and Padmanaban, R., "Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of the friction stir processed AZ91D magnesium alloy", *Metals Science and Heat Treatment*, Vol. 61, No. 10, pp. 311-317, (2019).
 14. Thirumurugan, M. and Kumaran, S., "Extrusion and precipitation hardening behavior of AZ91 magnesium alloy", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, pp. 1595-1601, (2013).
 ۱۵. آذرافزا، ر.، رضائی، ا.، متجبی‌ها، م.، "بررسی اثر عملیات حرارتی و کار گرم بر خواص مکانیکی و ارتعاشی آلیاژ منیزیم AZ91"، *مجله مواد نوین*، سال ۲، ش. ۳، صص. ۷۹-۹۲، (۱۳۹۷).
 ۱۶. حق سیرت، ح.، ملایی، ن.، نامی، ب.، "تأثیر عملیات حرارتی پیرسختی بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ AZ91 اصلاح شده توسط فرایند FSP"، *سیزدهمین همایش علمی دانشجویی مهندسی مواد و متالورژی ایران*، سال ۱۳، ش. ۶، صص. ۳۲۰-۳۱۲، (۱۳۹۵).
 ۱۷. حسنی، ب.، کریم‌زاده، ف.، عنایتی، م.، برونسی، م.، "تأثیر فرایند اصطکاکی اغتشاشی و عملیات حرارتی T6 بر خواص سایشی منطقه روکش کاری شده آلیاژ ریختگی AZ91C"، *مواد پیشرفته در مهندسی*، سال ۳۵، ش. ۱، صص. ۹۹-۱۰۷، (۱۳۹۵).
 ۱۸. خیشه، س.، خلیلی، خ.، آزادی، م.، ذاکر هندوآبادی، و.، "تأثیر عملیات حرارتی بر ریزساختار، خواص مکانیکی، رفتار شکست در هم‌بسته آلومینیوم-سیلیسیم-مس بستار"، *فصل‌نامه علمی-پژوهشی تحقیقات موتور*، ش. ۵۰، صص. ۵۵-۶۵، (۱۳۹۷).
 ۱۹. شریفی، م.، آزادی، م.، آزادی، م.، "تحلیل حساسیت متغیرهای عملیات حرارتی بر خواص آلیاژ آلومینیوم سرسیلندر به‌روش رگرسیون"، *نشریه مهندسی متالورژی و مواد*، سال ۳۲، ش. ۱، صص. ۵۷-۷۴، (۱۳۹۹).
 ۲۰. مختاری شیرازآباد، م.، "اثر افزودن عناصر نادر خاکی بر خواص خستگی پرچرخه آلیاژ منیزیم AZ91"، *پایان‌نامه کارشناسی ارشد مواد و متالورژی*، دانشکده مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۹۱).
 21. Kumari, K. and Yadav, S., "Liner regression analysis study", *Journal of Practice of Cardiovascular Science*, Vol. 4, pp. 33-39, (2020).
 22. Luo, Q., Cai, Q.Z., Fan, Z.T. and Zhao, Z., "Effects of Y on microstructure and property of heat treated AZ91D magnesium alloy prepared by lost foam casting process", *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 25, No. 36, pp. 341-347, (2012).
 23. Kim, J.K., Seung, H.O., Kang, C.K., Won, T. and Do, H.K., "Effect of ageing time and temperature on the ageing behavior in Sn containing AZ91 alloy", *Metals and Materials International*, Vol. 23, pp. 308-312, (2017).
 24. Fen, G., Pengf, L., Xia, G. and Juan, X., "Study on solid solution and ageing process of AZ91D magnesium alloy with Cerium", *Journal of Rare Earths*, Vol. 28, No. 6, pp. 948-951, (2010).
 ۲۵. رأفتی جاویدان، م.، خوشخویی، ش.، خمایی‌زاده، ف.، حنایی، ک.، "تأثیر عملیات حرارتی بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ AZ91"، *مجله شریف*، سال ۳، ش. ۳۲، صص. ۴۸-۴۱، (۱۳۸۴).
 26. Zhang, P., Li, Z. and Yue, H., "Strain-Controlled cyclic deformation behavior of cast NZ30K and AZ91D magnesium alloys", *Journal of Materials and Science*, Vol. 51, pp. 5469-5486, (2016).
 27. Yuan, G., You, G., Bai, S. and Guo, W., "Effects of heat treatment on the thermal properties of AZ91D magnesium alloys in different casting processes", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 766, pp. 410-416, (2018).

28. Fan, J., Kou, H., Germain, L., Zhang, Y., Hua, K., Tang, L., Esling, C. and Li, J., "Formation of slip bands and microstructure evolution of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe alloy during warm deformation process", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 770, pp. 183-193, (2019).
29. You, Y., Hua, W. and Zhaofeng, Z., "Effect of solid solution treatment on fatigue behavior of cast magnesium alloy", *International Journal of Mechanics and Materials in Designs*, Vol. 281, pp. 436-440, (2013).
30. Xu, D.K. and Han, E.H., "Effect of Yttrium content on the ultra-high cycle fatigue behavior of Mg-Zn-Y-Zr alloys", *Materials Science Forum*, Vol. 816, pp. 333-336, (2015).
31. Hong, Y. and Zhiwei, W., "Effect of heat treatment on wear properties of extruded AZ91 alloy treated with Yttrium", *Journal of Rare Earths*, Vol. 34 (3), pp. 308-314, (2016).
32. Boby, A., Ravikumar, K.K., Pillai, U.T.S. and Pai, B.C., "Effect of Antimony and Yttrium addition on the high temperature properties of AZ91 magnesium alloy", *Procedia Engineering*, Vol. 55, pp. 98-102, (2013).
33. Bonnah, R.C., Fu, Y. and Hao, H., "Microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy with minor additions of Sm, Si and Ca elements", *International Journal of Research and Development*, Vol. 16, No. 5, pp. 319-325, (2019).
34. Sarapure, S., Satish, B.M., Girish, B.M. and waraj, B., "Microstructure and mechanical behavior of magnesium alloy AZ91 hybrid composites", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 310, pp. 1-10, (2018).
35. Patel, H.A., Chen, D.L., Bhole, S.D. and Sadayappan, K., "Cyclic deformation and twinning in a semi-solid processed AZ91D magnesium alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, pp. 208-219, (2010).
36. Cavaliere, P. and De Marco, P.P., "Fatigue behaviour of friction stir processed AZ91 magnesium alloy produced by high pressure die casting", *Materials Characterization*, Vol. 58, pp. 226-232, (2007).
37. Horstemeyer, M.F., Yang, N., Gall, K., McDowell, D.L., Fan, J. and Gullett, P.M., "High-Cycle fatigue of a die-cast AZ91E-T4 magnesium alloy", *Acta Materialia*, Vol. 52, pp. 1327-1336, (2004).
38. Li, Z.M., Wang, Q.C., Luo, A.A., Peng, L.M., Fu, P.H. and Wang, Y.X., "Improved high cycle fatigue properties of a new magnesium alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 582, pp. 170-177, (2013).
39. Ming, W., Fang, L., Haoran, G. and Yang, F., "Effects of heat treatment on microstructure and properties of AZ91D magnesium alloy", *Key Engineering Materials*, Vol. 575, pp. 410-413, (2014).
40. Kumar, N.V., Blandin, J.J. and Suery, M., "Effect of thermomechanical treatments on the microstructure of AZ91 alloy", *Grenoble Institute Polytechnic*, Vol. 34, pp. 161-167, (2014).
41. Vijay Kumar, S.L. and Prakrathi, S., "Energy conservation during heat treatment of A356 aluminum alloy", *International Journal of Applied Engineering Research*, Vol. 13, pp. 59-61, (2018).

Sensitivity Analysis of Ageing Parameters on Properties of AZ91 Magnesium Alloy by Regression Method

Ahmad Yousefi Parchin Oliya¹

Mohamad Azadi²

Mehdi Mokhtari Shirazabad³

1. Introduction

According to the literature review, it can be seen that different researchers have studied different methods to improve the mechanical properties of various magnesium alloys. The effect of heat treatment quantitatively (and not just qualitatively) by regression method on the hardness of the specific magnesium alloy under study is rarely found, which is one of the innovations of the present study. Therefore, in this paper, the effect of temperature and hardening time in heat treatment on the hardness and microstructure of AZ91 and AZ91+1%RE magnesium alloys is investigated. For this purpose, 8 ageing processes with different temperatures and times have been performed on the studied materials. Then, the microstructures were compared with each other and the hardness test results were presented by the Brinell method using sensitivity analysis (regression method) in Minitab software and the effect of input variables was determined.

2. Materials and Experiments

Brinell hardness tests were performed before and after heat treatment on samples produced according to the ASTM-E10 standard. Hardness test was performed by Brinell method (with Copa universal hardness tester), with a diamond ball with a load of 150 kg and repeated up to 4 times at room temperature. The average hardness values in terms of Brinell and the percentage of hardness improvement were reported. After the metallographic process of the samples, the microstructures of the material were examined by light microscopy. This process included cold mounting, sanding, polishing, and etching with a glycol-stick etchant.

All heat treatment steps are performed in a CO₂ gas-controlled tube furnace. The above heat treatment furnace is of tube or tube type, model ATE1100L, made by Excion company in Germany. The maximum working temperature of this furnace is 1200°C and the dimensions of the working area (pipe) include a diameter of 10 cm and a depth of 90 cm.

3. Results

According to Figure 1, the effect of three variables of ageing temperature, ageing time, and addition of rare earth elements (cerium and lanthanum) on the hardness of AZ91D magnesium alloy is investigated in the standard effects diagram. Therefore, the hardening temperature, the addition of rare earth elements, and the ageing time, respectively, had the greatest effect on increasing the hardness of AZ91 magnesium alloy. Moreover, it should be noted that according to Figure 1, the effect of ageing temperature on hardness was greater than the ageing time. The addition of a rare earth element to the AZ91 magnesium alloy at ambient temperature also has significant effects on mechanical properties. These effects include a decrease in yield strength and an increase in tensile strength of up to 4% each, an increase in stiffness of up to 3%, and an increase in a failure rate of up to 38%. Therefore, it is clear that the addition of a rare earth element has slightly improved the hardness. On the other hand, the curing alloy is highly dependent on the temperature and the ageing time.

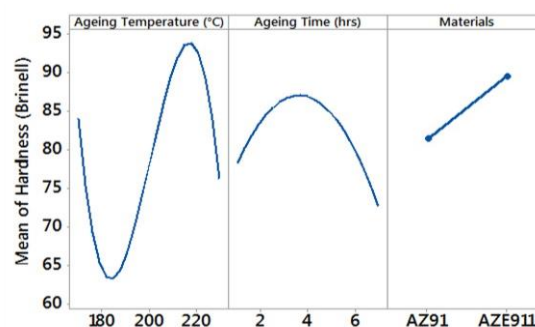


Figure 1: Diagram of the effect of hardening temperature, hardening time, and addition of rare earth element AZ91 on the hardness of magnesium alloy

The formation of discontinuous sediments causes the formation and growth of cracks at the grain boundaries and their weakening, which is the main reason for the decrease in yield strength in the early stages of the ageing process. The process of sediment formation consists of three-time stages. The first stage involves the initial times of the process that the difficulty does not change. Then, in the second stage, the increase in hardness begins and continues until the third stage begins and the peak of hardness or overexposure occurs, after which, with increasing ageing time, a decrease in hardness is observed. Also, with increasing ageing time, the length of sediments increased and caused improper arrangement of sediments, which was the main reason for the increase

¹ M.Sc. Campus of New Sciences and Technologies, Semnan University, Semnan, Iran.

² Corresponding Author, Faculty of Mechanical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.

Email: m_azadi@semnan.ac.ir

³ Department of Mechanical Engineering, University of Bristol, Bristol, United Kingdom.

in hardness and strength. Regarding the effect of ageing temperature, it can be said that increasing the ageing temperature has caused the accumulation of sediments at the grain boundaries, which has been directly effective in strength.

4- Conclusions

In this article, the effects of the ageing temperature and the ageing time in the heat treatment have been investigated on the hardness and the microstructure of AZ91 and AZ91+1%RE magnesium alloys, using the sensitivity analysis with the Minitab software. For this purpose, 8 ageing treatments with different temperatures and times were performed on AZ91 and AZ91+1%RE magnesium alloys and then, results related to the Brinell hardness and the microstructure of the optical microscopy were compared. Based on the results of the sensitivity analysis, the influence of the ageing temperature on hardness increasing was more than the ageing time. Moreover, ageing at 215°C for 3 hours enhanced the hardness of the AZ91 magnesium alloy about 57% and ageing at 215°C for 5 hours increased the hardness of the AZ91+1%RE magnesium alloy about 47%. In addition, ageing converted a large part of continuous precipitations to needle-shaped precipitations on the alpha phase and also reduced the number of precipitations around the $Mg_{17}Al_{12}$ phase in the microstructure of both alloys.

بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال غیرهمجنس فولاد زنگ‌نزن ۳۲۱ به فولاد کم‌آلیاژ استحکام بالای API X65*

مقاله پژوهشی

محمود شریفی تبار^(۱) سحر خواجه محمودی^(۲)

چکیده در این پژوهش اتصال غیرهمجنس فولاد کم‌آلیاژ استحکام بالای X65 به فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۲۱ با استفاده از فرایند جوش‌کاری قوسی دستی با دو الکترود ۳۰۸ و ۳۰۹ انجام شد. در ادامه، ساختار، ریزساختار، سختی و استحکام کششی اتصالات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ساختار هر دو اتصال در ناحیه جوش حاوی فازهای آستنیت و دلتا فریت بود. بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که درصد فاز فریت در جوش الکترود ۳۰۹ بالاتر از مقدار این فاز در جوش الکترود ۳۰۸ بود. در هر دو اتصال یک لایه واسط حاوی فازهای فریت و مارتنزیت در فصل مشترک فلز جوش و فولاد کم‌آلیاژ استحکام بالای X65 تشکیل شد. نتایج آزمون سختی نشان داد که مقدار سختی فلز جوش دو الکترود ۳۰۸ و ۳۰۹ به ترتیب ۳۰ و ۳۸ درصد بیشتر از فولاد کم‌آلیاژ بود. نتایج آزمون کشش بیانگر آن بود که استحکام کششی جوش تولیدشده با الکترود ۳۰۹ در حدود ۱/۵ درصد بالاتر از الکترود ۳۰۸ و مقدار قابلیت تغییر طول ۲۶ درصد کمتر بود. شکست نهایی در تمامی نمونه‌ها در فصل مشترک فلز جوش و فولاد کم‌آلیاژ اتفاق افتاد. بررسی سطوح شکست نمونه‌ها بیانگر ترکیب مکانیزم شکست نرم و ترد در نمونه‌های آزمون کشش بود.

واژه‌های کلیدی فولاد زنگ‌نزن، اتصال غیر هم‌جنس، استحکام، سختی، ریزساختار.

مقدمه

خواهد بود. فولاد میکروآلیاژی API 5L-X65 با دارا بودن استحکام مکانیکی قابل توجه در تولید لوله‌های انتقال نفت و گاز به کار برده می‌شود. این فولاد دارای ریزساختار فریتی-پرلیتی است که حضور عناصر میکروآلیاژی تیتانیم، آلومینیوم، نیوبیوم و وانادیوم سبب دگرگونی آستنیت به فریت ریز دانه می‌شود [۱ و ۲]. از سوی دیگر، فولاد زنگ‌نزن ۳۲۱ جزو فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی است که حضور مقادیر اندک تیتانیم در ترکیب آن سبب مقاومت عالی در برابر خوردگی بین دانه‌های در محدوده دمایی رسوب کاربید کرم (۵۵۰ تا ۷۹۰ سانتی‌گراد) شده‌است. از این رو، اتصال غیرمشابه این دو فولاد می‌تواند راه‌حل برخی از مشکلات انتخاب مواد در صنایع مختلف نظیر نفت، گاز، پترو شیمی، نیروگاه‌های حرارتی و صنایع غذایی باشد [۱].

[3-9]

انتخاب مواد مهندسی برای ساخت قطعات در صنایع مختلف به شرایط کاری و ویژگی‌های فلزات در دسترس و همچنین جنبه‌های اقتصادی بستگی دارد. در برخی موارد ساخت تمامی بخش‌های یک سازه با استفاده از فلزات دارای ویژگی‌های خاص مانند فولادهای زنگ‌نزن سبب افزایش هزینه مواد اولیه می‌گردد؛ از این رو، به منظور صرفه‌جویی در هزینه‌ها، می‌توان موضوعی را که وجود فولاد زنگ‌نزن ضرورتی ندارد، با فولاد ساده کربنی و یا کم‌آلیاژ جایگزین کرد. در این گونه موارد لزوم ایجاد اتصال مناسب بین آن‌ها بسیار مهم است. از آن‌جا که ترکیب شیمیایی فولادهای کم‌آلیاژ در مقایسه با فولادهای زنگ‌نزن بسیار متفاوت است، کنترل واکنش‌ها در فصل مشترک آن‌ها و بررسی تغییرات ساختاری و ریزساختاری در ناحیه جوش و همچنین تأثیر این تغییرات بر خواص اتصال از اهمیت ویژه‌ای برخوردار

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۴/۲۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۶/۸ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه سیستان و بلوچستان.

(۲) کارشناسی مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه سیستان و بلوچستان.

فلز پرکننده برای اتصال غیرمشابه فلزات به جنس فلز پایه وابسته است و در هر مورد باید فلز پرکننده مناسب انتخاب شود. از آن جا که تاکنون در منابع تحقیقاتی داخلی و خارجی قابل دسترس، مطالعه عمیق و علمی درخصوص اتصال غیرمشابه فولاد زنگ‌نزن ۳۲۱ و فولاد X65 به روش جوش کاری الکترو دستی به عنوان یکی از روش های ارزان و در دسترس اتصال مواد انجام نشده است، از این رو هدف از این تحقیق بررسی تأثیر نوع فلز پرکننده بر ریز ساختار و خواص مکانیکی این اتصال غیر مشابه است. بدین منظور، الکترو دس های فولاد زنگ‌نزن ۳۰۸ و ۳۰۹ به عنوان دو فلز پرکننده رایج اتصال فولادهای زنگ‌نزن به فولاد کربنی برای برقراری اتصال انتخاب شدند. سپس، ساختار، ریزساختار و خواص مکانیکی اتصالات ایجاد شده مورد بررسی قرار گرفت تا الکترو دس مناسب از بین این دو گزینه برای اتصال فولادهای مذکور انتخاب شود.

مواد و روش تحقیق

به منظور اتصال فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۲۱ به فولاد کم آلیاژ استحکام بالای X65، ورق هایی با ابعاد ۱۲×۱۰۰×۳۰۰ میلی - متر مکعب از هر آلیاژ تهیه شد. ترکیب شیمیایی این ورق ها که توسط آنالیز طیف سنج نشر اتمی اندازه گیری شد، در جدول (۱) ارائه شده است. پیش از انجام فرایند جوش کاری تمامی سطوح ورق های مذکور به منظور حذف آلودگی های سطحی و اکسیدها به طور کامل سنگ زده شد و در نهایت توسط استون شستشو داده شد.

جوش کاری قطعات با استفاده از روش جوش کاری قوسی دستی انجام شد. بدین منظور از دو نوع الکترو دس جوش کاری با کدهای E308H و E309L ساخت شرکت الکترو دس سازی یزد و قطر ۴ میلی متر استفاده شد. این دو الکترو دس به عنوان فلز پرکننده رایج برای اتصال فولادهای زنگ‌نزن به فولادهای کربنی مورد استفاده قرار می گیرند. جدول (۲) ترکیب شیمیایی فلز جوش خالص حاصل از این الکترو دس ها را که توسط شرکت سازنده ارائه شده است نشان می دهد [15].

تاکنون در زمینه اتصال غیرهم جنس فولادهای زنگ‌نزن ۳۲۱ و X65 به سایر آلیاژهای مهندسی تحقیقاتی انجام شده است. به عنوان مثال ژانگ (Zhang) و همکاران [10-12] ریزساختار و خواص خوردگی جوش ورق های دولایه فولاد زنگ‌نزن دوفازی ۲۲۰۵/۶۵ را مورد بررسی قرار دادند. همچنین آنها روشی ترکیبی از جوش کاری لیزر/ جوش کاری قوسی فلز- گاز محافظ خنثی (MIG) را برای جوش کاری این ورق ها پیشنهاد دادند. نتایج آنها نشان داد که توان حرارتی ترکیبی دو فرایند یکی از پارامترهای مؤثر بر اندازه دانه و توزیع عناصر آلیاژی در فازهای فریت و آستنیت است [12]. سایرام (Sayiram) و آریواژاگان (Arivazhagan) [13] تغییرات ریزساختاری در ناحیه اتصال غیرهم جنس آلیاژ اینکونل ۸۰۰ و فولاد زنگ‌نزن ۳۲۱ را مورد بررسی قرار دادند. دو فلز پرکننده از جنس آلیاژ اینکونل ۸۲ و اینکونل ۶۱۷ برای اتصال این قطعات به روش جوش کاری قوسی با الکترو دس تنگستنی و گاز محافظ (GTAW) استفاده شد. نتایج بررسی های ریزساختاری نشان داد که تغییر در نوع فلز پرکننده تأثیر قابل توجهی بر نوع فازهای تشکیل شده در ناحیه جوش و نحوه توزیع عناصر آلیاژی دارد. در نهایت فلز پرکننده اینکونل ۶۱۷ به عنوان فلز مناسب برای این اتصال غیرمشابه پیشنهاد شد. در تحقیق دیگری شارما (Sharma) و همکارانش [14] تأثیر ترکیب شیمیایی فلز پرکننده بر خواص اتصال غیرهم جنس ایجاد شده بین آلیاژ پایه نیکل C-276 و فولاد زنگ‌نزن ۳۲۱ را به روش جوش کاری قوسی با الکترو دس تنگستنی و گاز محافظ (GTAW) مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق تأثیر تغییر ریزساختار بر خواص مکانیکی و خوردگی ناحیه جوش مورد بررسی قرار گرفت. سه فلز پرکننده متفاوت از جنس آلیاژهای پایه نیکل و یک فلز پرکننده از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۴۷ انتخاب شد. نتایج بررسی های آنها نیز نشان داد که تغییر ترکیب شیمیایی فلز پرکننده می تواند تأثیر قابل توجهی بر خواص ناحیه اتصال داشته باشد. در نهایت فلز پرکننده ER-NiCrMo-4 به عنوان فلز پرکننده مناسب برای اتصال این فلزات غیرمشابه پیشنهاد گردید. نتایج بررسی های پیشین نشان می دهد که انتخاب نوع

جدول ۱ ترکیب شیمیایی مواد اولیه

ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)										
Fe	Nb	V	Ti	Ni	Mo	Cr	Mn	Si	C	
مابقی	۰/۰۲	۰/۱۰	۰/۳۲	۹/۶۸	۰/۲۸	۱۷/۲۰	۱/۱۳	۰/۴۱	۰/۰۳	فولاد زنگ‌نزن ۳۲۱
مابقی	۰/۰۲	۰/۰۶	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۱	۰/۰۸	۱/۲۰	۰/۲۰	۰/۱۰	فولاد X۶۵

جدول ۲ ترکیب شیمیایی الکترودهای جوش کاری (گزارش شده توسط شرکت الکتروسازی یزد) [15]

ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)										
Fe	Nb	Cu	Mo	Ni	Mo	Cr	Mn	Si	C	
مابقی	۰/۰۱	<۰/۵	<۰/۵	۱۰/۰	۰/۰۵	۱۹/۰	۱/۵	۰/۵	۰/۰۷	الکترو E308H
مابقی	۰/۰۲	<۰/۳	<۰/۳	۱۳/۰	۰/۰۸	۲۴/۰	۰/۹	۰/۷	<۰/۰۳	الکترو E309L

(Scan step time) در محدوده زاویه ۲۰ تا ۸۰ درجه انجام شد. بدین منظور نمونه‌های مدنظر به‌طور کامل از فلز جوش استخراج شد. ترکیب شیمیایی فلز جوش توسط دستگاه کوانتومتری PMI MASTER SMART اندازه‌گیری شد. برای بررسی ریزساختار ناحیه جوش و منطقه متأثر از حرارت، نمونه‌های مختلف از نواحی متفاوت سطح مقطع جوش تهیه شد و پس از آماده‌سازی اولیه توسط سنباده‌های ۱۸۰ تا ۱۵۰۰ با استفاده از نمد و ذرات آلومینا با اندازه ۵۰ نانومتر پولیش کاری شدند. به دلیل مقاومت به خوردگی متفاوت فولاد زنگ‌نزن با فولاد کم‌آلیاژ استحکام بالا، از دو نوع محلول حکاکی متفاوت برای آشکار سازی ریز ساختار استفاده شد. نایتال (Nital) ۳ درصد (۳ درصد اسید نیتریک و ۹۷ درصد متانول) به عنوان محلول حکاکی پایه برای آشکار سازی ریزساختار فولاد X۶۵ و محلول کالینگ (Kalling's reagent) (۳۳ میلی‌لیتر آب، ۱/۵ گرم CuCl_2 ، ۳۳ میلی‌لیتر متانول و ۳۳ میلی‌لیتر HCl) برای آشکار سازی ریز ساختار و فازهای موجود در فلز جوش و منطقه متأثر از حرارت فولاد زنگ‌نزن مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه، ریز ساختار نواحی مختلف با استفاده از میکروسکوپ نوری ساخت شرکت Olympus و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی TESCAN MIRA3 FESEM مجهز به

براساس طراحی انجام‌شده، جوش کاری با استفاده از طراحی اتصال جناقی دوطرفه انجام شد. در مجموع از چهار پاس برای پرکردن درز اتصال استفاده شد. دمای بین پاسی نیز در حدود ۱۵۰ درجه سلسیوس انتخاب شد. همچنین، برای هر دو نوع الکترو، محدوده جریان جوش کاری و نوع قطبیت براساس پیشنهاد سازنده مطابق جدول (۳) انتخاب شد.

جدول ۳ مشخصات فرایند جوش کاری مورد استفاده برای اتصال فولاد زنگ‌نزن ۳۲۱ به فولاد X۶۵

الکترو	الکترو	متغیر جوش کاری
۳۰۹	۳۰۸	جریان جوش کاری (آمپر)
۱۴۵	۱۳۵	ولتاژ جوش کاری (ولت)
۳۰	۲۶	سرعت جوش کاری (سانتی‌متر بر دقیقه)
۱۷-۱۶	۱۷-۱۶	قطر الکترو (میلی‌متر)
۴	۴	نوع قطبیت
DC ⁺	DC ⁺	

به منظور شناسایی نوع فازهای تشکیل شده در ناحیه جوش، آنالیز پراش اشعه ایکس با طول موج تک‌رنگ مس (۱/۵۴۱۸۷۴ انگستروم)، اندازه فاصله روبش (Scan step size) ۰/۰۲ درجه و زمان روبش ۱ ثانیه در هر فاصله

درصد حضور فلز پایه در فلز مذاب توسط متغیری به نام درصد رقت (Dilution) سنجیده می‌شود. هرچه درصد رقت بیشتر باشد میزان مذاب حاصل از فلز پایه در ترکیب مذاب کل بیشتر است. رقت سبب می‌شود تا ترکیب فلز مذاب تغییر کند و از این رو سبب ایجاد ریز ساختارهای متفاوت در فلز جوش خواهد شد. به منظور بررسی دقیق‌تر ترکیب شیمیایی فلز جوش پس از جوش کاری از آنالیز کوانتومتری استفاده شد که نتایج آن در جدول (۴) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در صد عناصر آلیاژی کرم و نیکل در فلز جوش حاصل از الکتروود ۳۰۹ بیشتر از فلز جوش الکتروود ۳۰۸ است. نکته دیگر آن است که مقدار عنصر نیکل از ۱۰ درصد وزنی در ترکیب الکتروود ۳۰۸ به ۹/۳ درصد در فلز جوش کاهش یافته است. در خصوص الکتروود ۳۰۹ نیز در صد نیکل از ۱۳ درصد وزنی در ترکیب الکتروود به ۱۲/۷ درصد وزنی در فلز جوش کاهش یافت. اگر در صد بازیابی نیکل به عنوان یک فلز نجیب حدود ۱۰۰ درصد در نظر گرفته شود، ملاحظه می‌شود که میزان کاهش در صد نیکل در هر دو جوش کم‌تر از ۱۰ درصد است. واضح است که در صد نیکل در فولاد کم آلیاز استحکام بالا کم‌تر از ۰/۱ درصد است. بنابر این می‌توان نتیجه گرفت که میزان رقت در هر دو اتصال در مرکز حوضچه مذاب اندک و ناچیز است.

آشکارساز طیف‌سنجی انرژی SAMX (EDS)، برای اندازه‌گیری ترکیب شیمیایی فازها، مطالعه شد. به منظور بررسی خواص مکانیکی اتصالات از دو آزمون کشش و سختی سنجی استفاده شد. آزمون کشش بر روی نمونه‌های عرضی توسط دستگاه آزمون کشش Universal شرکت کوپا (Koopa) با سرعت ۱ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد. نمونه‌های آزمون به صورت عمود بر درز اتصال و به نحوی که فلز جوش در مرکز نمونه قرار داشت، آماده سازی شد. برای هر اتصال سه نمونه مورد آزمون قرار گرفت. هم‌چنین، برای تعیین مکانیزم شکست، سطح شکست نمونه‌های آزمون کشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM KYKY EM2900) بررسی شد. مقدار سختی نقاط مختلف جوش نیز با استفاده از دستگاه سختی‌سنج ویکرز با بار اعمالی ۵۰۰ گرم برای مدت زمان ۱۰ ثانیه اندازه‌گیری شد و منحنی تغییرات سختی بر حسب فاصله از سمت فولاد زنگ‌نزن ۳۲۱ تا فولاد X۶۵ برای هر اتصال رسم شد.

نتایج و بحث

ترکیب شیمیایی فلز جوش

در روش جوش کاری قوسی دستی ذوب شدن هم‌زمان الکتروود و فلز پایه و اختلاط این دو مذاب سبب تغییر ترکیب شیمیایی فلز جوش حاصل از الکتروود می‌شود.

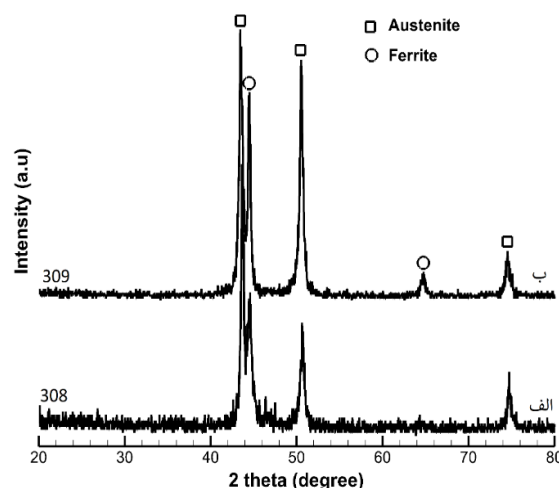
جدول ۴ نتایج آنالیز کوانتومتری ترکیب شیمیایی فلز جوش حاصل از الکترودهای

۳۰۸ و ۳۰۹

ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)									
Fe	Nb	V	Ti	Ni	Mo	Cr	Mn	Si	C
مابقی	۰/۰۱	۰/۱۵	۰/۰۲	۹/۳	۰/۰۵	۱۸/۸۴	۱/۵۶	۰/۲۱	۰/۰۶
الکتروود ۳۰۸									
مابقی	۰/۰۲	۰/۰۶	۰/۰۱	۱۲/۷۰	۰/۰۸	۲۳/۳	۰/۸۵	۰/۳۶	۰/۰۳
الکتروود ۳۰۹									

بررسی ریزساختار و فازهای تشکیل شده در فلز جوش

شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس فلز جوش حاصل از دو الکتروود ۳۰۸ و ۳۰۹ در اتصال غیرمشابه فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۲۱ به فولاد کم‌آلیاژ استحکام بالای X۶۵ را نشان می‌دهد.



شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس فلز جوش حاصل از دو الکتروود، (الف) ۳۰۸ و (ب) ۳۰۹ پس از اتصال غیرمشابه فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۲۱ به فولاد کم‌آلیاژ استحکام بالای X۶۵

ساختار جوش حاصل از هر دو الکتروود شامل فازهای آستنیت (شماره کارت ۰۲۹۷-۰۳-۰۰) و دلتا فریت (شماره کارت ۰۳۹۶-۰۳۴-۰۰) است. نکته قابل توجه آن است که شدت پیک‌های مشخصه فاز دلتا فریت در فلز جوش الکتروود ۳۰۹ در مقایسه با الکتروود ۳۰۸ بالاتر است. از آنجا که شدت پیک مشخصه فازها در آنالیز پراش اشعه ایکس متناسب با مقدار فاز است، از این رو می‌توان نتیجه گرفت که در صد فاز دلتا فریت در فلز جوش الکتروود ۳۰۹ در مقایسه با الکتروود ۳۰۸ بالاتر خواهد بود.

شکل (۲-الف) و (۲-ب) به ترتیب تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی فلز جوش الکتروودهای ۳۰۸ و ۳۰۹ در پاس آخر را نشان می‌دهد. در شکل (۲-الف) تصویر یک فاز تیره با دو مورفولوژی کرمی شکل و لایه‌ای در درون زمینه قابل تشخیص است؛ اما، مورفولوژی این فاز

در شکل (۲-ب) از نوع اسکلتی است. هم‌چنین میزان پیوستگی این فاز در فلز جوش الکتروود ۳۰۹ بسیار بیشتر است.

در جوش‌های چند پاسه، حرارت حاصل از یک پاس جوش کاری می‌تواند سبب بازگرمایش پاس‌های زیرین و تغییر ریزساختار آن‌ها گردد. شکل‌های (۲-ج) و (۲-د) به ترتیب تصاویر میکروسکوپی ناحیه بازگرمایش ساختار جوش الکتروودهای ۳۰۸ و ۳۰۹ را نشان می‌دهد. درخصوص الکتروود ۳۰۸، همان‌گونه که در شکل (۲-ج) ملاحظه می‌شود، در اثر بازگرمایش در صد فاز ثانویه کاهش می‌یابد و مورفولوژی آن در برخی از نقاط از کرمی شکل به کروی تغییر کرده است. در سوی مقابل شکل (۲-د) نشان می‌دهد که حرارت سبب کاهش پیوستگی فاز ثانویه در ناحیه بازگرمایش جوش الکتروود ۳۰۹ شده است.

به منظور بررسی دقیق‌تر این فازها، ترکیب شیمیایی آن‌ها با استفاده از آنالیز طیف سنج انرژی به صورت نیمه کمی تعیین شد. با مقایسه نتایج آنالیز شیمیایی نیمه کمی در جدول (۵) مشاهده می‌شود که درصد کرم و مولیبدن در فاز کرمی شکل (نقطه A) و اسکلتی (نقطه C) در مقایسه با فاز زمینه به میزان قابل توجهی افزایش یافته و درصد نیکل کم‌تر شده است.

جدول ۵ ترکیب شیمیایی فازهای نشان داده شده در شکل ۲

مکان آنالیز	کرم	نیکل	مولیبدن	سیلیسیم	آهن
نقطه A	۲۴/۷	۳/۲	۳/۳	۰/۹	باقی
نقطه B	۱۹/۳	۸/۱	۱/۲	۰/۴	باقی
نقطه C	۲۹/۳	۷/۹	۰/۷	۰/۳	باقی
نقطه D	۲۲/۷	۱۳/۶	۰/۹	۰/۸	باقی

در ساختار فولادهای زنگ‌نزن کرم و مولیبدن عناصر پایدارکننده فاز فریت و نیکل عنصر پایدارکننده فاز آستنیت است [16]. به عبارت دیگر، عنصر کرم و مولیبدن تمایل به رسوب در فاز فریت را دارند. از این رو با در نظر گرفتن نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس در شکل (۲) و نتایج آنالیز

فولادها مطرح می‌باشد. امروزه به‌طور کلی پذیرفته شده‌است که برای جلوگیری از ترک‌خوردگی انجمادی، ساختار فلز جوش فولادهای زنگ‌نزن باید حاوی مقداری (۵ تا ۱۰ درصد) فاز دلتا فریت باشد. درصد فاز دلتا فریت و همچنین شکل آن به‌میزان کرم معادل (Cr_{eq}) و نیکل معادل (Ni_{eq}) فولاد و پارامتری تحت عنوان نسبت کرم معادل به نیکل معادل (Cr_{eq}/Ni_{eq}) بستگی دارد. مقدار کرم معادل و نیکل معادل را می‌توان با استفاده از روابط زیر محاسبه کرد [16]:

$$[Cr]_{eq}\% = W_{Cr}\% + W_{Mo}\% + 1.5W_{Si}\% + 0.5W_{Nb}\% + 2W_{Ti}\%$$

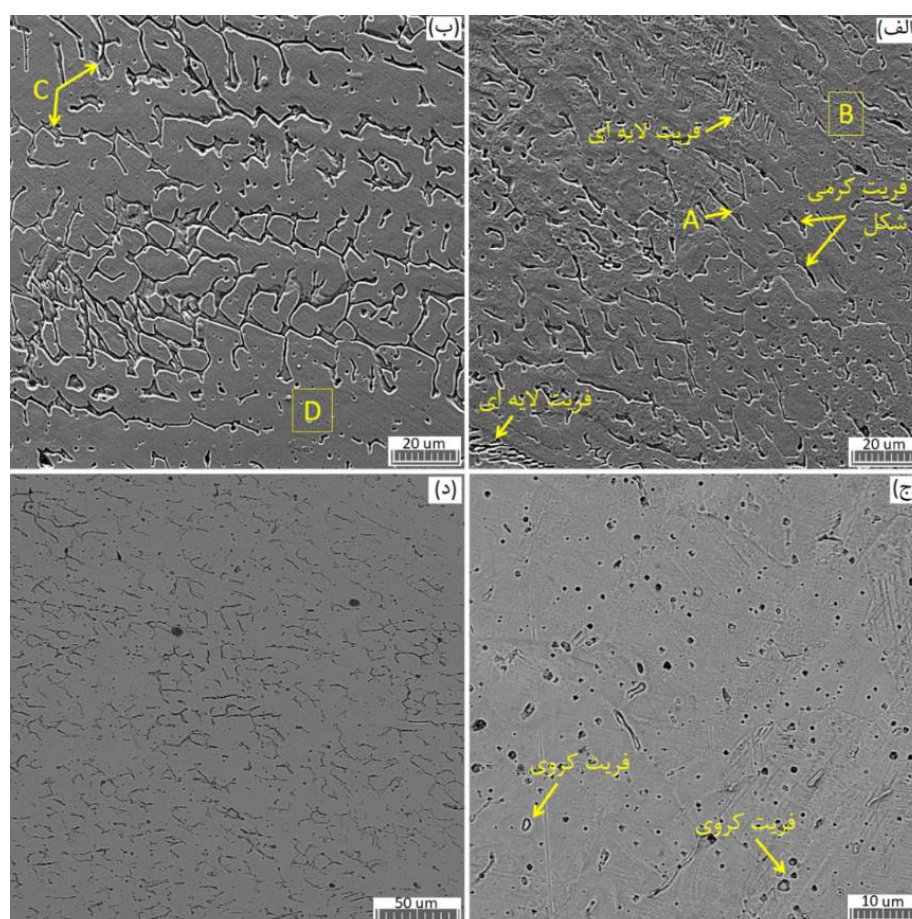
(۱)

$$[Ni]_{eq}\% = W_{Ni}\% + 0.5W_{Mn}\% + 30W_{C}\%$$

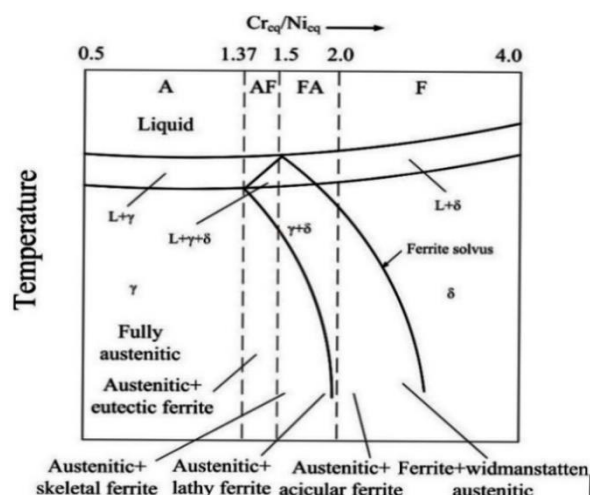
(۲)

شیمیایی می‌توان نتیجه گرفت که ساختار ناحیه جوش ایجاد شده توسط هر دو فلز پرکننده ۳۰۸ و ۳۰۹ حاوی فاز دلتا فریت توزیع‌شده در زمینه آستنیتی است. با بررسی دقیق‌تر تصاویر میکرو سکویی ساختار این نمونه‌ها می‌توان دریافت که درصد فاز دلتا فریت در ساختار فلز جوش الکتروود ۳۰۹ بالاتر است. اندازه‌گیری درصد فازها در تصاویر متالوگرافی با استفاده از نرم‌افزار Image J نشان داد که درصد فاز فریت در ساختار جوش الکترودهای ۳۰۸ و ۳۰۹ به ترتیب برابر با ۶/۵ و ۱۳/۵ درصد می‌باشد که این نتایج با شدت نسبی پیک‌های مشخصه فاز دلتا فریت در الگوی پراش اشعه ایکس مطابقت دارد.

در هنگام جوش کاری فولادهای زنگ‌نزن، تشکیل ترک انجمادی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مشکلات فرایندی این



شکل ۲ اشکال مختلف فاز فریت در (الف) ریزساختار پاس آخر در الکتروود ۳۰۸، (ب) ریزساختار پاس آخر در الکتروود ۳۰۹، (ج) ریزساختار ناحیه بازگرمایش فلز جوش الکتروود ۳۰۸، (د) ریزساختار ناحیه بازگرمایش فلز جوش الکتروود ۳۰۹

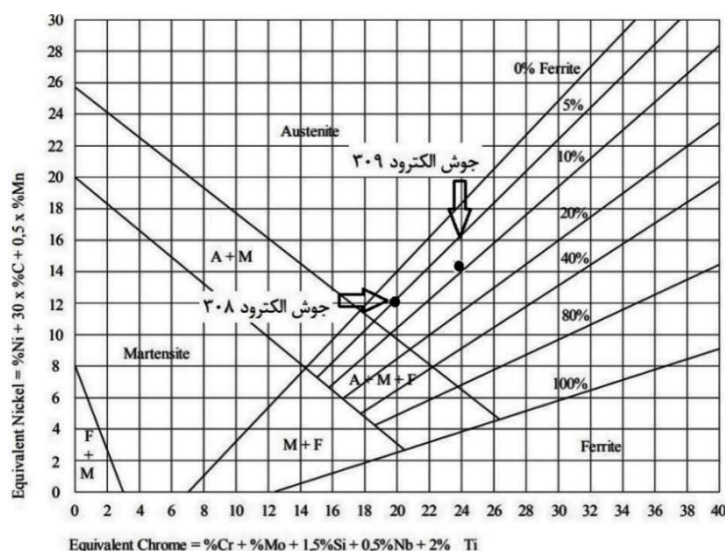


شکل ۳ وابستگی نحوه انجماد مذاب فولادهای زنگ‌نزن به ترکیب شیمیایی [17]

آستنیت کامل نمی‌شود و از این‌رو مقداری فاز دلتا فریت در ساختار جوش باقی خواهد ماند. نکته دیگری که در شکل (۳) نشان داده شده است، وابستگی ظاهر فریت به نسبت Cr_{eq}/Ni_{eq} است. از آن‌جاکه این نسبت برای هر دو فلز مذاب حاصل از الکترودهای ۳۰۸ و ۳۰۹ نزدیک به هم و بین ۱/۵ و ۲ قرار داشت، انتظار می‌رفت که فاز فریت باقی‌مانده در ساختار دارای مورفولوژی اسکلتی (کرمی‌شکل) و لایه‌ای باشد که با نتایج تجربی هم‌خوانی داشت. هم‌چنین، بازگرمایش جوش چندپاسه سبب انحلال جزئی فریت، تشکیل مورفولوژی فریت کروی و کاهش پیوستگی این فاز شد.

مقدار فاز دلتا فریت موجود در ساختار جوش فولادهای زنگ‌نزن آستینیتی را می‌توان با در نظر گرفتن مقادیر کرم معادل و نیکل معادل با استفاده از نمودار شافلر (Schaeffler diagram) تخمین زد [17]. شکل (۴) نمودار شافلر را نشان می‌دهد. ترکیب فلز جوش حاصل از دو الکترود ۳۰۸ و ۳۰۹ روی این نمودار نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود مقدار فریت در فلز جوش الکترود ۳۰۸ در حدود ۶ درصد و در الکترود ۳۰۹ در حدود ۹ درصد تخمین زده می‌شود. با جمع‌بندی نتایج بیان‌شده می‌توان دریافت که مقدار فاز دلتا فریت در ساختار جوش هر دو الکترود ۳۰۸ و ۳۰۹ به‌میزان لازم برای جلوگیری از ایجاد ترک انجمادی می‌باشد.

شکل (۳) وابستگی نحوه انجماد جوش فولادهای زنگ‌نزن را به مقدار Cr_{eq}/Ni_{eq} در شرایط تعادلی به‌صورت طرح‌واره نشان می‌دهد. انجماد اولیه در حین جوش کاری می‌تواند با ایجاد فاز فریت و یا آستینیت آغاز شود. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، در مقادیر Cr_{eq}/Ni_{eq} پایین، شروع انجماد با تشکیل فاز آستینیت خواهد بود، اما در نسبت‌های بالای Cr_{eq}/Ni_{eq} نحوه انجماد تغییر می‌کند و با تشکیل فاز فریت آغاز خواهد شد. البته باید به این نکته نیز توجه داشت که در مقدار Cr_{eq}/Ni_{eq} ثابت، افزایش درصد آهن سبب باریک‌شدن منطقه دوفازی فریت+آستینیت می‌شود و می‌تواند بر میزان و مورفولوژی فریت تأثیرگذار باشد [17]. مقدار کرم معادل و نیکل معادل برای جوش حاصل از الکترود ۳۰۸ به‌ترتیب برابر ۱۹/۲۳ و ۱۱/۸۷ درصد وزنی و برای الکترود ۳۰۹ برابر با ۲۳/۹۵ و ۱۴/۰۲ درصد وزنی محاسبه شد. با در نظر گرفتن مقادیر محاسبه شده، نسبت Cr_{eq}/Ni_{eq} برای فلز جوش حاصل از الکترود ۳۰۸ و ۳۰۹ به‌ترتیب برابر با ۱/۶۲ و ۱/۷۰ خواهد بود. مقادیر محاسبه شده بیانگر آن است که انجماد مذاب هر دو الکترود با فریت آغاز شده است. در ادامه سرد شدن و کاهش دما آلیاژ منجمدشده وارد ناحیه دوفازی فریت و آستینیت شده است. چنان‌چه سرعت سرد شدن به‌صورت تعادلی و آهسته باشد، با ادامه کاهش دما فاز فریت به آستینیت تبدیل می‌شود، اما در فرایندهایی مانند جوش کاری که سرعت سرد شدن غیرتعادلی است دگرگونی فریت به



شکل ۴ نمودار شافلر [17]

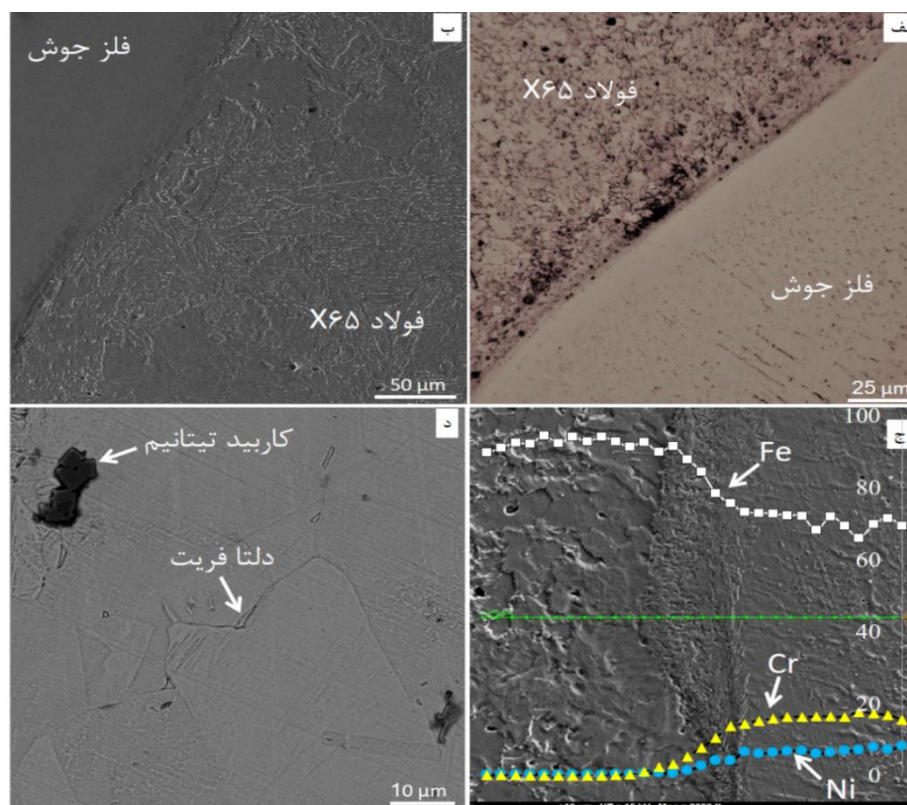
ریزساختار فصل مشترک فلز جوش و ناحیه متأثر از حرارت

الکترو ۳۰۸. تصویر میکروسکوپی نوری ناحیه متأثر از حرارت فولاد X۶۵ جوش کاری شده با الکترو ۳۰۸ در شکل (۵-الف) نشان داده شده است. مرز ذوب یک نواخت و عاری از عیب است. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مرز ذوب و ناحیه متأثر از حرارت در پاس آخر و ناحیه بازگرمایش به ترتیب در شکل های (۵-ب) و (۵-ج) نشان داده شده است.

شایان ذکر است که در پاس نهایی، فصل مشترک ناحیه ذوب و فلز پایه به صورت واضح قابل تفکیک است؛ اما در ناحیه بازگرمایش، همان طور که در شکل (۵-ج) نشان داده شده است، گرمایش مجدد منجر به تشکیل یک لایه واسط بین فلز پایه و حوضچه مذاب شده است. به منظور شناسایی فازهای تشکیل شده در فصل مشترک، تغییرات غلظت عناصر آهن، کرم و نیکل در عرض فصل مشترک جوش و فولاد X۶۵ به صورت خطی اندازه گیری شد. نتایج این اندازه گیری در شکل (۵-ج) به صورت منحنی تغییرات غلظت عناصر (درصد وزنی) بر حسب فاصله رسم شده است. فولاد X۶۵ غنی از آهن و فلز جوش علاوه بر آهن، حاوی عناصر نیکل (حدود ۸ درصد وزنی) و کرم (حدود ۱۸ درصد وزنی) است. اما، غلظت این عناصر در

فصل مشترک فلز جوش و فولاد X۶۵ متفاوت است و از سمت فولاد X۶۵ به سمت فلز جوش در عرض فصل مشترک به صورت تدریجی افزایش یافته است. در مرکز این لایه واسط غلظت عناصر آهن، کرم و نیکل به ترتیب برابر با ۸۴/۵، ۷/۶ و ۲/۹ درصد وزنی است. با توجه به درصد این عناصر و محاسبه کرم معادل و نیکل معادل، نوع فازهای موجود در فصل مشترک با استفاده از نمودار شافلر ترکیبی از فریت و مارتنزیت تعیین شد. این نتایج نشان می دهد که اتصال فلز جوش فولاد ۳۰۸ با فولاد X۶۵ توسط یک لایه واسط حاوی فازهای فریت و مارتنزیت برقرار شده است.

تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ناحیه متأثر از حرارت فولاد زنگ نزن ۳۲۱ شکل (۵-د) نشان دهنده حضور ذرات تیره رنگ با مورفولوژی مکعبی و فاز دلتا فریت در ناحیه متأثر از حرارت است. نتایج آنالیز طیف سنج انرژی نشان داد که ذرات تیره حاوی ۸۴ درصد وزنی تیتانیم، ۱۱ درصد وزنی کربن و حدود ۳ درصد مولیبدن است. در صد سایر عناصر نیز کم تر از یک درصد است. از این رو می توان نتیجه گرفت که ذرات تیره فاز کاربید تیتانیم است که در فولاد ۳۲۱ با افزودن تیتانیم به ترکیب فولاد برای پایداری کربن و جلوگیری از خوردگی مرز دانه ها تشکیل می شوند.

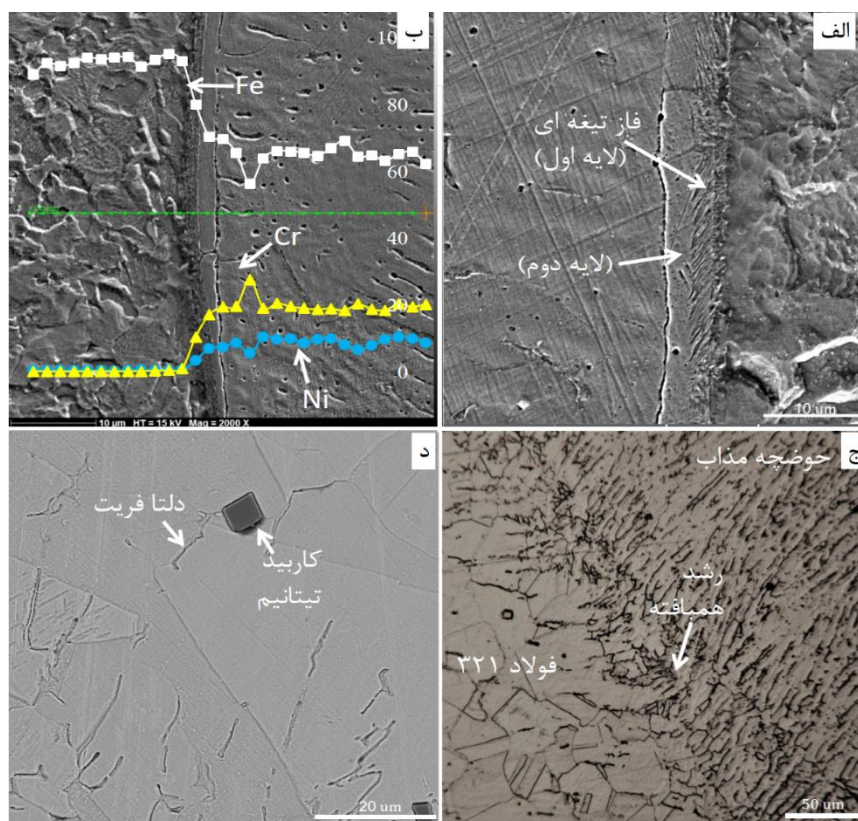


شکل ۵ (الف) تصویر میکروسکوپی نوری فصل مشترک جوش الکتروود ۳۰۸ و ناحیه متأثر از حرارت، (ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ناحیه متأثر از حرارت فولاد X65 در پاس نهایی، (ج) تشکیل لایه واسط در فصل مشترک فلز جوش و ناحیه متأثر از حرارت در اثر بازگرمایش و تغییرات درصد وزنی عناصر آلیاژی در عرض این لایه، (د) حضور ذرات کاربید تیتانیم و تشکیل فاز دلتا در ناحیه متأثر از حرارت فولاد زنگ‌نزن ۳۲۱

ترکیب شیمیایی نیمه کمی این نواحی در جدول (۶) ارائه شده است.

با محاسبه مقدار کرم معادل و نیکل معادل در این دو لایه و مراجعه به نمودار شافلر مشخص شد که لایه اول با مورفولوژی تیغه‌ای حاوی فاز مارتنزیت و لایه دوم نیز حاوی ترکیبی از فازهای آستنیت، مارتنزیت و فریت است. این نتایج نشان داد که در هنگام جوش کاری فولاد X65 با هر دو الکتروود ۳۰۸ و ۳۰۹، لایه حاوی فاز مارتنزیت در فصل مشترک فولاد X65 و فلز جوش تشکیل می‌شود. فصل مشترک فلز جوش الکتروود ۳۰۹ با فولاد ۳۲۱ مشابه الکتروود ۳۰۸ است و همان گونه که در شکل (۶-ج) نشان داده شده است، دانه‌های آستنیت به صورت هم‌بافته در فصل مشترک رشد کرده‌اند. هم‌چنین، شکل (۶-د) نشان‌دهنده حضور ذرات کاربید تیتانیم با مورفولوژی مکعبی و فاز دلتا فریت در ناحیه متأثر از حرارت است.

الکتروود ۳۰۹. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ناحیه متأثر از حرارت فولاد X65 جوش کاری شده با الکتروود ۳۰۹ در شکل (۶-الف) و (۶-ب) نشان داده شده است. مرز ذوب عاری از هر گونه عیب جوش کاری مانند حفره و ترک می‌باشد. به علاوه، دو لایه متفاوت در فصل مشترک فلز جوش الکتروود ۳۰۹ و فلز پایه فولاد X65 تشکیل شده است. لایه اول دارای فازی با شکل تیغه‌ای است که ضخامت آن در حدود ۳ میکرومتر است و در تماس با فولاد X65 می‌باشد. لایه دوم نیز با ضخامت تقریبی ۳ میکرومتر در تماس با فلز جوش است و توسط یک مرز سیاه‌رنگ از آن جدا شده است. به منظور شناسایی دقیق تر فازهای موجود در لایه‌های واسط، منحنی توزیع خطی عناصر آلیاژی که توسط آنالیز EDS اندازه‌گیری شده است، در شکل (۶-ب) نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که درصد عناصر آهن، کرم و نیکل در این دو لایه با یکدیگر متفاوت است.



شکل ۶ (الف) و (ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی فصل مشترک فلز جوش الکترو ۳۰۹ و فولاد X۶۵ در بزرگ‌نمایی‌های مختلف به همراه توزیع خطی عناصر آلیاژی در عرض این لایه، (ج) تصویر میکروسکوپی نوری فصل مشترک فلز جوش و فولاد زنگ‌نزن ۳۲۱، (د) حضور ذرات کاربید تیتانیم و دلتا فریت در ناحیه متأثر از حرارت فولاد زنگ‌نزن ۳۲۱

جدول ۶ ترکیب شیمیایی فازهای نشان داده شده در شکل (۶)

Mo	Ti	Mn	Si	Ni	Cr	Fe	ترکیب شیمیایی
۰/۱	۰/۱	۱/۲	۰/۳	۰/۱	۰/۱	مابقی	فولاد X۶۵
۰/۱	۰/۱	۰/۰	۰/۹	۹/۴	۱۹/۶	مابقی	فلز جوش
۰/۲	۰/۱	۰/۴	۰/۵	۳/۴	۱۰/۵	مابقی	لایه اول (فاز تیغه‌ای)
۰/۱	۰/۱	۰/۰	۰/۸	۷/۰	۱۷/۲	مابقی	لایه دوم

یکی از دلایل بالاتر بودن سختی، در صد بالاتر فاز دلتا فریت در ریزساختار فلز جوش حاصل از این الکترو است که سبب افزایش فصل مشترک دو فاز فریت و آستنیت و افزایش سختی شده است. بالاتر بودن در صد عناصر آلیاژی در ترکیب فلز جوش حاصل از الکترو ۳۰۹ نیز یکی دیگر از عوامل سختی بالاتر فلز جوش است. زیرا حضور عناصر در ترکیب فازهای آستنیت و فریت سبب افزایش استحکام و سختی این فازها با مکانیزم محلول جامد می‌شود.

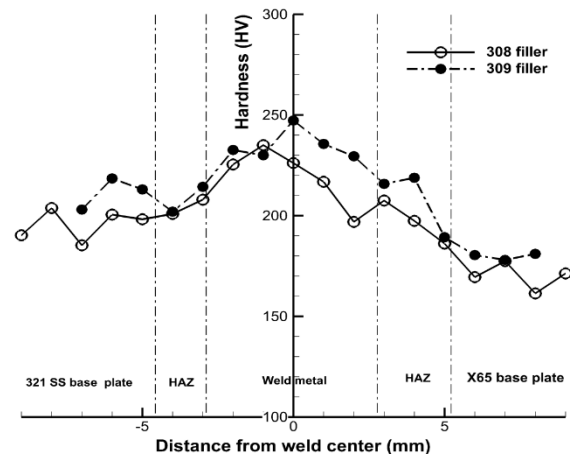
خواص مکانیکی

سختی

شکل (۷) منحنی تغییرات سختی در عرض جوش الکتروهای ۳۰۸ و ۳۰۹ را نشان می‌دهد. مقدار سختی فلز جوش دو الکترو ۳۰۸ و ۳۰۹ به ترتیب ۳۰ درصد و ۳۸ درصد بیشتر از فولاد کم آلیاژ است. علاوه بر این، مقدار میانگین سختی فلز جوش حاصل از الکترو ۳۰۹ اندکی بالاتر از الکترو ۳۰۸ می‌باشد.

استحکام فلز جوش شده است. از سوی دیگر، بالاتر بودن در صد عناصر آلیاژی محلول در ترکیب فازهای آستنیت و فریت در اتصال الکتروود ۳۰۹ می‌تواند سبب بهبود استحکام اتصال با مکانیسم محلول جامد شود. حضور این عوامل سبب شده است تا استحکام کششی فلز جوش با دو مکانیزم استحکام‌دهی محلول جامد و استحکام‌دهی مرز دانه‌ای افزایش یابد؛ اما باید توجه داشت که حضور فاز دلتا فریت در ریزساختار سبب کاهش چقرمگی جوش می‌شود [6]. از این رو، بالاتر بودن در صد فاز فریت در فلز جوش الکتروود ۳۰۹ سبب کاهش قابلیت تغییر طول آن شده است.

تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح شکست نمونه‌های آزمون کشش برای هر دو الکتروود ۳۰۸ و ۳۰۹ به ترتیب در شکل‌های (۸-الف) و (۸-ب) نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که علاوه بر حضور حفرات (Dimple) در سطح شکست که نشان‌دهنده مکانیزم شکست نرم و داکتیل است، سطوح صاف نیز در برخی از نواحی تشکیل شده‌اند. این نواحی بیانگر مکانیزم شکست ترد است و می‌تواند به دلیل رشد ترک‌ها در راستای فصل مشترک حاوی فاز مارتنزیت ایجاد شده باشد. البته شایان ذکر است که فصل مشترک فریت و آستنیت در فلز جوش نیز جزو نواحی مستعد به رشد ترک مطرح می‌باشد؛ اما، از آنجاکه شکست در هر دو اتصال در فصل مشترک فلز جوش و فولاد X۶۵ اتفاق افتاده است، از این رو به احتمال زیاد مکانیزم شکست ترد به دلیل حضور لایه واسط حاوی فاز مارتنزیت صورت گرفته است.



شکل ۷ منحنی تغییرات سختی برحسب فاصله در عرض جوش الکتروودهای ۳۰۸ و ۳۰۹

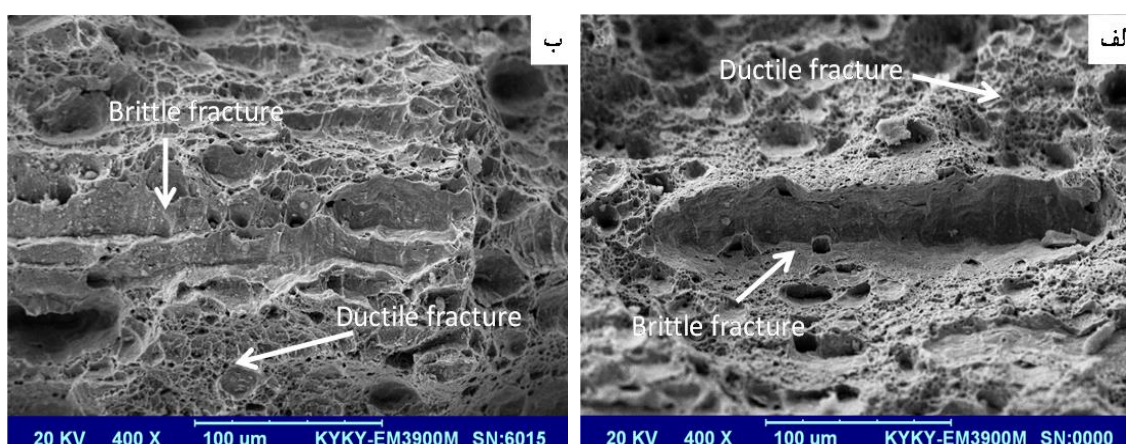
خواص کششی

به منظور بررسی استحکام کششی اتصال غیرم شباه فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۲۱ به فولاد X۶۵ که با استفاده از الکتروودهای ۳۰۸ و ۳۰۹ جوش کاری شده‌اند، آزمون کشش انجام شد. اطلاعات حاصل از این آزمون به همراه خواص مکانیکی فلزات پایه و فلز جوش خالص در جدول (۷) ارائه شده است.

مقدار میانگین استحکام کششی جوش الکتروود ۳۰۹ بالاتر از جوش الکتروود ۳۰۸ است. اما، قابلیت تغییر طول در جوش الکتروود ۳۰۸ بیشتر است. بالاتر بودن استحکام کششی برای الکتروود ۳۰۹ به دلیل در صد بالاتر فاز فریت و در نتیجه بیشتر بودن فصل مشترک فریت-آستنیت است. به عبارت دیگر، افزایش فصل مشترک‌ها تعداد موانع در مقابل حرکت ناب به جایی‌ها را افزایش داده و منجر به افزایش

جدول ۷ خواص مکانیکی فلزات پایه و اتصالات جوش کاری شده با الکتروودهای ۳۰۸ و ۳۰۹

خواص مکانیکی			
استحکام تسلیم (MPa)	استحکام کششی (MPa)	قابلیت تغییر طول (درصد)	
فولاد ۳۲۱	۲۰۵ <	۵۱۵ <	۴۰ <
فولاد X۶۵	۴۴۸ <	۵۳۰ <	۱۸
الکتروود ۳۰۸H (سازنده)	۴۳۰	۶۰۰	۴۵
الکتروود ۳۰۹L (سازنده)	۴۷۰	۵۸۰	۳۵
جوش الکتروود ۳۰۸	---	۱۰±۵۵۳	۲۵/۰±۵/۳
جوش الکتروود ۳۰۹	---	۲۱±۵۶۲	۱۸/۰±۷/۴



شکل ۸ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح شکست نمونه‌های آزمون کشش برای (الف) الکتروود ۳۰۸ و (ب) الکتروود ۳۰۹

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اتصال غیرهم‌جنس فولاد کم‌آلیاژ استحکام بالای X65 به فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۲۱ با استفاده از فرایند جوش کاری قوسی دستی با دو الکتروود ۳۰۸ و ۳۰۹ انجام شد. سپس ساختار، ریزساختار، سختی و خواص کششی اتصالات مورد بررسی قرار گرفت. مهم‌ترین نتایج به دست آمده را می‌توان به صورت زیر مطرح کرد:

۱. ساختار هر دو اتصال در ناحیه جوش حاوی فازهای آستنیت و دلتا فریت بود. بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که درصد فاز فریت در جوش الکتروود ۳۰۹ بالاتر (۱۳/۵ درصد حجمی) از مقدار این فاز در جوش الکتروود ۳۰۸ (۶/۵ درصد حجمی) بود. همچنین در هر دو اتصال یک لایه واسطه حاوی فازهای فریت و مارتنزیت در فصل مشترک فلز جوش و فولاد کم‌آلیاژ استحکام بالای X65 تشکیل شد.

۲. مقدار سختی فلز جوش دو الکتروود ۳۰۸ و ۳۰۹ به ترتیب ۳۰ در صد و ۳۸ در صد بیشتر از فولاد کم‌آلیاژ بود. نتایج

آزمون کشش بیانگر آن بود که استحکام کششی جوش تولید شده با الکتروود ۳۰۹ در حدود ۱/۵ درصد بالاتر از الکتروود ۳۰۸ و مقدار قابلیت تغییر طول ۲۶ درصد کم‌تر بود. با توجه به این نتایج می‌توان از هر دو الکتروود برای اتصال غیرهم‌جنس فولادهای مذکور استفاده کرد؛ اما الکتروود ۳۰۸ به علت درصد بالاتر قابلیت تغییر طول و استحکام مشابه با الکتروود ۳۰۹ گزینه بهتری خواهد بود.

۳. شکست نهایی در تمامی نمونه‌ها در فصل مشترک فلز جوش و فولاد کم‌آلیاژ اتفاق افتاد. بررسی سطوح شکست نمونه‌ها بیانگر نوع شکست نرم و ترد در تمامی نمونه‌ها بود.

تقدیر و تشکر

این پژوهش از حمایت مالی شرکت گاز استان سیستان و بلوچستان برخوردار بوده است و نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند تا از این شرکت برای تهیه فولاد X65 و حمایت مالی صورت گرفته تشکر کنند.

مراجع

۱. ناظم الرعایا، علیرضا، و فاضل نجف‌آبادی، محمود، "بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال فولاد API-X65 به روش جوش کاری هم‌زن اصطکاکی"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، شماره ۹، صفحه ۷۵-۸۴، (۲۰۱۷).
۲. حیدری، معصومه، "اثر حرارت ورودی بر خواص مکانیکی و شکست جوش GMAW فولاد خط لوله در حضور هیدروژن"، *پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد*، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۹۵).

3. Sayyar, N., Shamanian, M. and Niroumand, B., "Arc Weldability of Incoloy 825 to AISI 321 Stainless Steel Welds", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 262, pp. 562-570, (2018).
4. Kumar, P. and Sinha, A.N., "Effect of Pulse Width in Pulsed Nd:YAG Dissimilar Laser Welding of Austenitic Stainless Steel (304 L) and Carbon Steel (st37)", *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*, Vol. 5, pp. 317-334, (2018).
5. Poorkabirian, M., Mostaan, H. and Rafiei, M., "The Effect of Filler Metal on Properties of AISI 4130 to AISI 316L Dissimilar Joint", *Journal of Advanced Materials In Engineering*, Vol. 36, pp. 33-46, (2017).
6. Pouraliakbar, H., Hamed, M., Kokabi, A.H. and Nazari, A., "Designing of CK45 Carbon Steel and AISI 304 Stainless Steel Dissimilar Welds", *Materials Research*, Vol. 17, pp. 106-114, (2014).
7. Shojaati, M. and Beidokhti, B., "Characterization of AISI 304/AISI 409 Stainless Steel Joints Using Different Filler Materials", *Construction and Building Materials*, Vol. 147, pp. 608-615, (2017).
۸. شفیعیان، جواد، صائب نوری، احسان، و جعفرزادگان، مصطفی، "بررسی ارتباط ریزساختار و مقاومت به خوردگی جوش غیرهم جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ و فولاد ساده کربنی st37 به روش جوش کاری اغتشاشی اصطکاکی"، *فصل‌نامه علوم و مهندسی خوردگی*، شماره ۸، صفحه ۷-۲۰، (۱۳۹۳).
۹. مصطفائی، محمد علی، سرکاری خرمی، محمود، پور علی اکبر، حسام، و کوکی، امیرحسین، "بررسی ریز ساختار و خواص مکانیکی اتصال غیرهم جنس فولاد زنگ‌نزن فریتی به فولاد ساده کم کربن"، *چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسان متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گری ایران*، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، (۱۳۸۹).
10. Gou, N.N., Zhang, J.X., Zhang, L.J., Li, Z.G. and Bi, Z.Y., "Single Pass Fiber Laser Butt Welding of Explosively Welded 2205/X65 Bimetallic Sheets and Study on the Properties of the Welded Joint", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 86, pp. 2539-2549, (2016).
11. Zhang, L., Pei, Q., Zhang, J.X., Bi, Z.Y. and Li, P.C., "Study on the Microstructure and Mechanical Properties of Explosive Welded 2205/X65 Bimetallic Sheet", *Materials and Design*, Vol. 64, Article 462476, (2014).
12. Gou, N.N., Zhang, L.J. and Zhang, J.X., "Increased Quality and Welding Efficiency of Laser Butt Welding of 2205/X65 Bimetallic Sheets with a Lagging MIG Arc", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 251, pp. 83-92, (2018).
13. Sayiram, G. and Arivazhagan, N., "Microstructural Characterization of Dissimilar Welds between Incoloy 800H and 321 Austenitic Stainless Steel", *Materials Characterization*, Vol.102, pp. 180-188, (2015).
14. Sharma, S., Taiwade, R.V. and Vashishtha, H., "Investigation on the Multi-Pass Gas Tungstenarc Welded Bi-Metallic Combination between Nickel-Based Superalloy and Ti-Stabilized Austenitic Stainless Steel", *Journal of Materials Research*, Vol. 32, pp. 3055-3065, (2017).
15. www.yazd-electrode.com, (Acsessed 2021).
16. Folkhard, E., "Welding Metallurgy of Austenitic Stainless Steels", Springer., Vienna, pp. 197-222, (1988).
17. Feng, Y., Luo, Z., Liu, Z., Li, Y., Luo, Y. and Huang, Y., "Keyhole Gas Tungsten arc Welding of AISI 316L Stainless Steel", *Materials & Design*, Vol. 85, pp. 24-31, (2015).

Investigation of microstructure and mechanical properties of dissimilar joints between AISI 321 stainless steel and X65 high-strength low-alloy steel

Mahmood Sharifitabar¹ Sahar Khajeh Mahmodi²

1. Introduction

The chemical compositions of high strength low-alloy steels (HSLA) and stainless steels are completely different. So, controlling the reactions at their dissimilar joint interface and evaluation of microstructure and mechanical properties of the joints has a great importance from technical point of view. API 5L-X65 micro alloy steel is used to make oil and gas transportation pipelines thanks to its outstanding high strength. This alloy has a ferritic-pearlitic microstructure and the presence of minor constituents of Ti, Al, Nb, and V in its composition results in the transformation of austenite to fine-grained ferrite. On the other hand, 321 stainless steel belongs to the austenitic stainless steel group. The addition of small concentration of Ti to the composition leads to the stabilization of carbon and eliminates the grain boundary corrosion at high temperatures between 550 and 790 °C. The dissimilar joining of these steels will be a solution to overcome some limitations in selection of engineering materials in chemical, petrochemical, oil and gas, industries.

2. Materials and methods

In order to join 321 stainless steel to X65 HSLA steel, plates with the dimensions of 12×100×300 mm³ were cut. Then they were cleaned and joined together by shielded metal arc welding process using E308H and E309L stainless steel electrodes with 4 mm diameter as the filler materials. Finally, optical emission spectroscopy, X-ray diffraction analysis, optical microscope, scanning electron microscope equipped with energy dispersive analysis and hardness and tensile tests were employed to characterize the welded joints.

3. Results and discussion

X-ray diffraction patterns of weld metals extracted from dissimilar joints between X65 HSLA steel and 321 stainless steel made by 308 and 309 electrodes are shown in Fig. 1. Austenite and ferrite were identified in the structure of both joints. However, the peak intensity of delta ferrite is higher for 309 electrode weld metal that indicated the higher volume fraction of this phase in the microstructure of the joint.

The micrographs of 308 and 309 weld metals in

the last welding pass are illustrated in Fig. 2(a) and (b), respectively. A dark gray phase with worm-like and layer morphologies was distributed in the light gray matrix as shown in Fig. 2(a). Fig. 2(b) shows that this phase has a skeletal morphology in the case of 309 electrode weld metal. Moreover, the volume fraction of this phase was considerably higher. The EDS results confirmed that the concentration of Cr was higher in the dark gray phase than the matrix. Since Cr is a ferrite stabilizer element, it was concluded that the dark gray phase was ferrite distributed in the austenite matrix. Figs. 2(c) and (d) show that reheating significantly altered the morphology and the volume fraction of delta ferrite in the weld microstructure.

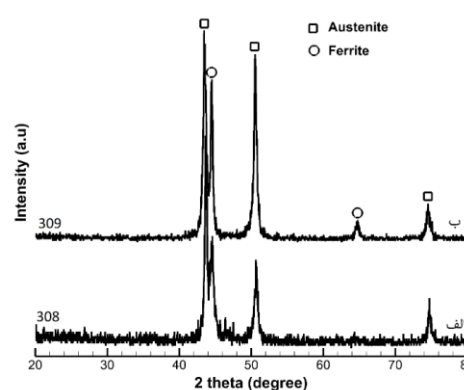


Figure. 1 X-ray diffraction patterns of dissimilar joints between X65 HSLA steel and 321 stainless steel welded with 308 and 309 electrodes.

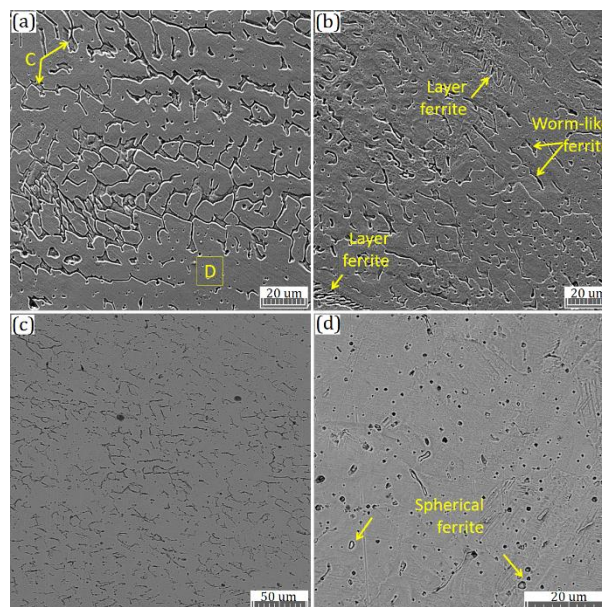


Figure. 2 Different morphologies of ferrite at the microstructure of the joints for the last pass and the reheated region made by (a) and (c) 309 electrode and (b) and (d) 308 electrode.

¹ Corresponding Author, Associate Professor, Department of Materials Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan . Email: msharifitabar@eng.usb.ac.ir

² M.Sc. Department of Materials Engineering, University of Sistan and Baluchestan

The interfaces between 309 electrode weld metal with both X65 HSLA steel and 321 stainless steel are shown in Fig. 3. An interface layer was detected between the weld metal and X65 steel as shown in Fig. 3(a). The distribution of alloying elements across the interface is shown in Fig. 3(b). Putting the composition of the interface layer on the Schaeffer diagram proposed the formation of martensite phase in this layer. On the other side, the interface between the weld metal and 321 stainless steel was free from any defect in Fig. 3(c) and the TiC particles were detected at the heat affected zone of stainless steel as illustrated in Fig. 3(d).

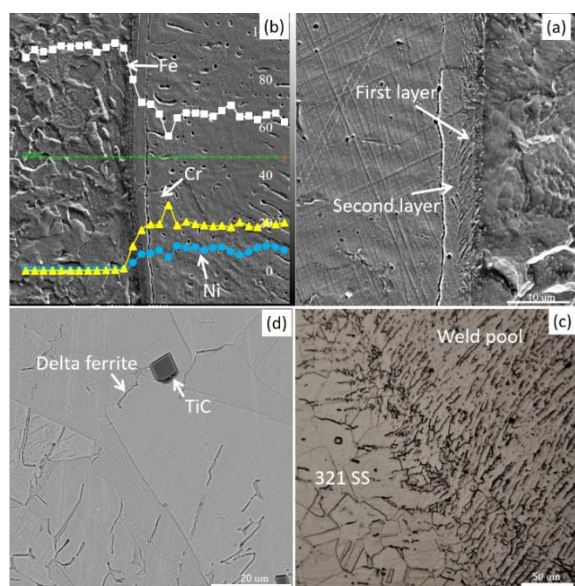


Figure. 3 Micrograph of the joint interface (a) between 309 weld metal and HSLA steel, (b) distribution of elements across the interface, (c) joint interface between 321 stainless steel and 309 weld metal, and (d) heat affected zone of 321 stainless steel.

The distribution of hardness across the welded joints are shown in Fig. 3. The weld metal hardness values for 308 and 309 electrodes were respectively 30% and 38 % higher than the HSLA steel. Moreover, the mean hardness of 309 electrode weld metal was slightly higher than the 308 electrode weld metal.

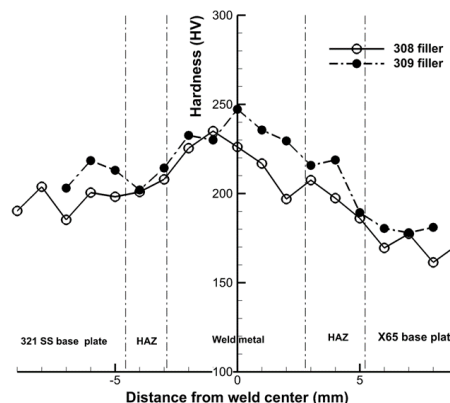


Figure. 3 Distribution of hardness across the dissimilar joints between X65 HSLA steel and 321 stainless steel made by 308 and 309 electrodes.

Tensile test results showed that the strength of the joint set up using 309 electrode reached 562 MPa that was 1.5% higher and its maximum elongation was 18.7% that was 26% lower than the joint made by 308 electrode. In all specimens fracture occurred at the interface between the weld metal and the low alloy steel. A mixed ductile-brittle fracture mode was observed on the fracture surface of tensile test specimens.

4. Conclusion

In the present study, dissimilar joints were established between X65 HSLA steel and 321 stainless steel by shielded metal arc welding. 308 and 309 stainless steel electrodes were selected as the filler materials. Then, structure, microstructure and mechanical properties of the joints were investigated. Results showed that the formation of higher delta ferrite content in the 309 electrode weld metal increased its strength, while decreased elongation considerably. Meanwhile, the formation of a martensitic interlayer at the weld metal/HSLA steel interface concentrated the fracture to this region. Finally, 308 electrode was proposed as the proper electrode to joint these materials.

سنتر و مشخصه یابی نانوکامپوزیت بتونیت- دی اکسید قلع در محیط آب فوق بحرانی*

مقاله پژوهشی

مرتضی گل محمدی^(۱) هادی نصیری^(۲)

چکیده در این تحقیق امکان نشان دادن نانوذرات دی اکسید قلع بر روی پایه معدنی بتونیت در محیط آب فوق بحرانی مورد بررسی قرار گرفته است. فرایند تولید نانوکامپوزیت بتونیت- دی اکسید قلع در یک راکتور از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶L به حجم ۲۰ میلی لیتر انجام شد. دمای سنتر 480°C و مدت زمان آن دو ساعت بود. نانوکامپوزیت تولیدی سپس به منظور تأیید نشانده شدن نانوذرات دی اکسید قلع بر روی پایه توسط آنالیزهای مختلف نظیر پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. هم چنین سطح ویژه، اندازه و حجم حفرات نانوکامپوزیت نیز با استفاده از آنالیز BET تعیین شد. ظهور پیک های مربوط به دی اکسید قلع در طیف XRD نانوکامپوزیت، مؤید سنتر موفق نانوذرات بر روی بتونیت است. نشسته شدن نانوذرات دی اکسید قلع با اندازه کمتر از ۱۵ نانومتر بر روی صفحات بتونیت باتوجه به تصاویر SEM و TEM تأیید شد. نانوکامپوزیت تولیدی به دلیل داشتن بتونیت در ساختار خود دارای سطح ویژه $50/31\text{ m}^2/\text{g}$ و حجم حفرات cm^3/g ۰/۱۳ بود که آن را مستعد استفاده به عنوان کاتالیست در واکنش های مختلف می کند.

واژه های کلیدی آب فوق بحرانی، نانوکامپوزیت، بتونیت، دی اکسید قلع، مشخصه یابی.

مقدمه

اکسیدهای فلزی به دلیل کاربردهای فراوان آنها از جمله استفاده در طیف وسیعی از واکنش های کاتالیستی، جاذب برای جذب انواع آلاینده ها، تصفیه آب و فاضلاب، تولید و ذخیره انرژی و ... بسیار مورد توجه هستند [1]. کاهش اندازه ذرات تا مقیاس نانو می تواند با افزایش سطح ویژه آن موجب بهبود عملکرد ذرات در کاربردهای مختلف شود. در طول دهه های گذشته روش های مختلفی برای تولید نانوذرات ارائه شده است که مهم ترین آنها عبارت اند از روش های شیمیایی نظیر سل- ژل [2]، هم رسوبی [3] و احتراقی [4] روش های فیزیکی نظیر آسیاب توپی [5] و روش های سبز مانند سنتر در حضور عصاره استخراج شده از گیاهان [6]، روش هیدروترمال و هیدروترمال در آب فوق بحرانی [7]. در این بین روش آب فوق بحرانی به دلیل سادگی، سرعت سنتر بالا و استفاده حداقلی از مواد شیمیایی در دهه های اخیر

مورد توجه محققان قرار گرفته است.

اگر دما و فشار آب به بالاتر از حالت بحرانی خود برسد ($T_c = 374^{\circ}\text{C}$ و $P_c = 221\text{ barg}$) آب فوق بحرانی ایجاد می شود. آب فوق بحرانی خواص متفاوتی نسبت به آب مایع یا بخار آب دارد و این خواص را می توان با تغییر فشار و دما تغییر داد؛ به عنوان مثال، چگالی و ویسکوزیته در شرایط نزدیک به نقطه بحرانی به شدت تغییر می کند [8]. آب فوق بحرانی به دلیل ویژگی های منحصر به فرد خود، یک سری مزایای فنی از جمله استفاده از آن به عنوان محیط مناسب برای تولید ذرات و هم چنین طیف وسیعی از واکنش های شیمیایی از جمله واکنش های تخریب مواد شیمیایی سمی، ارتقای نفت سنگین، تولید هیدروژن از طریق گازی سازی زیست توده و غیره ارائه می دهد. یکی از کاربردهای جاذب آب فوق بحرانی، استفاده از آن به عنوان بستری برای تولید نانوذرات مختلف است. سرعت بالای واکنش ها و دوست دار

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۷/۱۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۸/۱۴ می باشد.

(۱) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی معدن، عمران و شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند.

Email: golmohammadi@birjandut.ac.ir

(۲) استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند.

محیط‌زیست بودن این روش به دلیل استفاده حداقلی از مواد شیمیایی مهم‌ترین مزایای استفاده از آب فوق‌بحرانی است [9]. در دمای معمولی به دلیل بالا بودن ثابت دی‌الکتریک آب، نمک‌های معدنی به راحتی در آن حل می‌شوند. با افزایش دما ثابت تفکیک آب بالا می‌رود و پیش‌ماده فلزی محلول در آب، آب‌کافت می‌شود که منجر به تولید هیدروکسید فلزی می‌شود. با افزایش بیشتر دما و تغییر حالت آب به آب فوق‌بحرانی به دلیل کاهش شدید ثابت دی‌الکتریک، این نمک‌ها دیگر محلول نمی‌شوند، درجه فوق‌اشباع محلول افزایش می‌یابد و در نتیجه نرخ هسته‌زایی نیز به شکل قابل توجهی بالا می‌رود. در نهایت نانوذرات اکسید فلزی طی یک واکنش آب‌زدایی به سرعت و به طور مداوم تشکیل می‌شوند. هم‌چنین انجام واکنش‌های شیمیایی در شرایط فوق‌بحرانی امکان تغییر محیط واکنش را از طریق تغییر در خواص حلال با تغییر فشار فراهم می‌کند [10]. افزایش فشار موجب افزایش حلالیت واکنش‌دهنده‌ها و محصولات و حذف محدودیت‌های انتقال بین فازی می‌شود. علاوه بر این، سیالات فوق‌بحرانی می‌توانند مخلوط‌های تک‌فاز و هم‌گن از واکنش‌دهنده‌ها را تشکیل دهند که هیچ مانعی برای محدود کردن سرعت انتقال جرم ایجاد نمی‌کند و از این طریق سرعت واکنش افزایش می‌یابد [11].

یکی از مشکلات استفاده از نانوذرات در واکنش‌های کاتالیستی ناهم‌گن مختلف پخش شدن آن‌ها در واکنش پس از واکنش و دشواری بازیابی آن‌ها است. برای غلبه بر این مشکل معمولاً نانوذرات را بر روی یک پایه می‌نشانند [12]. موادی برای پایه کاتالیست مناسب هستند که از سطح ویژه، پایداری شیمیایی و فیزیکی بالایی برخوردار باشند و هم‌چنین قابلیت پراکندگی نانوذرات در سطح زیادی را از خود نشان دهند. علاوه بر این، خواص شیمیایی و فیزیکی سطح پایه می‌تواند بر فعال شدن نانوذرات تأثیر بگذارد و از آن طریق خصوصیات کاتالیست‌های نشانده شده را بهبود دهد [13]. در مطالعات آزمایشگاهی و صنعتی، پایه‌های کاتالیست مختلفی بررسی و استفاده شده‌اند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به سیلیکا، آلومینا، تیتانیا و برخی خاک‌های

معدنی نظیر بتونیت و کائولن اشاره کرد [14]. در بین این پایه کاتالیست‌ها، بتونیت به دلیل فراوانی، ارزانی و خواص مورفولوژی قابل قبول نظیر سطح ویژه بالا و قابلیت جذب بسیار بالای محلول‌های آبی در سال‌های اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است. نانوذرات گوناگون نظیر دی‌اکسید قلع [15]، اکسید روی [16]، اکسید نقره [17] و غیره به روش‌های مختلف بر روی بتونیت نشانده شده و عملکرد آن‌ها در واکنش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. براساس یافته‌های این محققان استفاده از نانوکامپوزیت شامل نانوذرات اکسید فلزی و بتونیت در مقایسه با نانوذرات به تنهایی موجب بهبود عملکرد کاتالیستی می‌شود و بازیابی کاتالیست‌ها را تسهیل می‌کند. آن‌ها این بهبود عملکرد را به خواص بتونیت نظیر قابلیت جذب سطحی بتونیت و هم‌چنین تخلخل و سطح ویژه بالای آن نسبت می‌دهند. این ویژگی‌ها باعث می‌شود که اولاً در حین فرایند سنتز، نانوذرات به خوبی در خلل و فرج بنشینند و در نتیجه مکان‌های فعال فراوان با درجه پخش مناسب ایجاد شود و ثانیاً به دلیل خواص جذب سطحی بتونیت، مولکول‌های واکنش‌دهنده در حین انجام واکنش‌های مورد نظر، به خوبی بر روی مکان‌های فعال جذب شوند و احتمال واکنش و در نتیجه کارایی کاتالیست افزایش یابد.

در تحقیق حاضر، نانوذرات دی‌اکسید قلع در محیط آب فوق‌بحرانی بر روی بتونیت نشانده شدند تا نانوکامپوزیت بتونیت- دی‌اکسید قلع تولید شود. سپس نانوکامپوزیت ساخته شده، توسط آنالیزهای مشخصه‌یابی شد تا خواص مختلف آن مورد ارزیابی قرار گیرد.

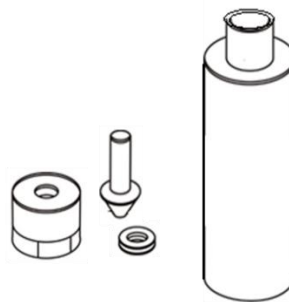
مواد و روش تحقیق

مواد اولیه

نمک کلراید قلع ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) با خلوص بالای ۹۸ درصد از شرکت مرک تهیه شد. بتونیت اصلاح شده با خلوص بالا از یکی از معادن شهرستان بیرجند خریداری شد. آب دو بار تقطیر شده در تمامی آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

روش تولید نانوذرات

برای سنتز نانوکامپوزیت بتونیت-دی اکسید قلع به روش آب فوق بحرانی، از یک راکتور ناپیوسته با حجم ۲۰ میلی لیتر استفاده شد. جنس بدنه راکتور از آلیاژ فولاد زنگ نزن L ۳۱۶ بود که طرح شماتیک آن در شکل (۱) نشان داده شده است. این راکتور از قسمت های مختلف شامل محفظه، مخروط آب بندی، کله گی و واشر تشکیل شده است. برای انجام آزمایش ها پس از بار گذاری واکنش دهنده ها درون محفظه راکتور، مخروط آب بندی بر روی خروجی محفظه قرار داده می شود و روی آن واشر قرار می گیرد. سپس راکتور با محکم کردن کله گی بر روی مخروط، کاملاً آب بندی می شود. برای تولید نانوذرات، ابتدا محلول ۰/۱ مولار کلراید قلع تهیه شد. سپس ۶ میلی لیتر از این محلول به همراه با ۱ گرم پودر بتونیت درون یک بشر ریخته شد و به مدت ۱۵ دقیقه بر روی یک همزن مغناطیسی تحت اختلاط قرار گرفته شد. سپس مخلوط برای انجام واکنش درون راکتور ریخته و درب محفظه راکتور به صورت کامل بسته شد. راکتور حاوی مخلوط فوق به مدت ۲ ساعت درون کوره ای با دمای ۴۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. پس از اتمام زمان ذکر شده، مواد داخل راکتور پس از ریخته شدن داخل یک بشر، برای ده دقیقه و با سرعت ۱۰ هزار دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد تا نانوکامپوزیت تولید شده که درون محلول پخش است، جمع آوری شود. محصول تولید شده سه مرتبه متوالی با آب مقطر شسته شد و مجدداً تحت سانتریفیوژ قرار گرفت تا احتمال حضور ناخالصی بر روی سطح ذرات از بین برود. مواد ته نشین شده نهایی روی شیشه ساعت ریخته شد و برای خشک شدن در دمای محیط به آن ۲۴ ساعت زمان داده شد.



شکل ۱ طرح شماتیک راکتور مورد استفاده برای تولید نانوذرات

مشخصه یابی

در این تحقیق برای آزمون پراش اشعه ایکس از دستگاه Philips مدل PW 1800، از زاویه ۵ الی ۷۰ درجه و اشعه Cu (K α) با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ نانومتر با طول گام ۰/۰۲۰ استفاده شد. هم چنین بررسی های میکروسکوپی توسط میکرو سکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت KYKY مدل EM-3200 در دو بزرگنمایی ۵ و ۱۰ هزار برابر و هم چنین میکروسکوپ الکترونی عبوری با دستگاه LEO 912AB با مقیاس ۱۰۰ نانومتر انجام شدند. دستگاه Quantachrome instruments Nova-2000e برای بررسی میزان مساحت سطح ویژه (آزمون BET) مورد استفاده قرار گرفت. در این آزمون برای پاک سازی سطح نمونه، ابتدا از دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد استفاده شد و سپس در دمای ۱۹۶- درجه سانتی گراد، توسط گاز نیتروژن آزمایش انجام شد.

نتایج و بحث

نتایج مشخصه یابی نانوکامپوزیت

الگوی XRD بتونیت و نانوکامپوزیت بتونیت-دی اکسید قلع در شکل (۲) نشان داده شده است. باتوجه به الگوی مربوط به بتونیت خالص، می توان نتیجه گرفت که کوارتز، کریستوبالیت و مونت موریلونیت اجزای اصلی بتونیت مورد استفاده را تشکیل می دهند [18]. برای نمونه بتونیت، پیک های پراش واقع شده در حدود ۲۵، ۷، ۲۰ و ۶۲ درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۱)، (۱۱۰) و (۰۶۱) مونت موریلونیت است. علاوه بر این، پیک های ظاهر شده در حدود ۲۵، ۲۲، ۲۸ و ۳۲ درجه مربوط به کریستوبالیت با شماره (۱۰۱)، (۱۱۱) و (۱۰۲) است. پیک مربوط به کوارتز نیز در حدود ۲۷ و ۳۶ درجه با شماره (۰۱۱) و (۲۰۰) قابل مشاهده است. همان طور که در طیف مربوط به نانوکامپوزیت مشخص است علاوه بر این که شدت برخی پیک ها افزایش یافته است (۲۵، ۲۷ و ۶۲ درجه)، برخی پیک های جدید نیز ظاهر شده است (۲۵، ۳۴، ۵۲ و ۵۵ درجه) که مربوط به نانوذرات دی اکسید قلع نشانده شده

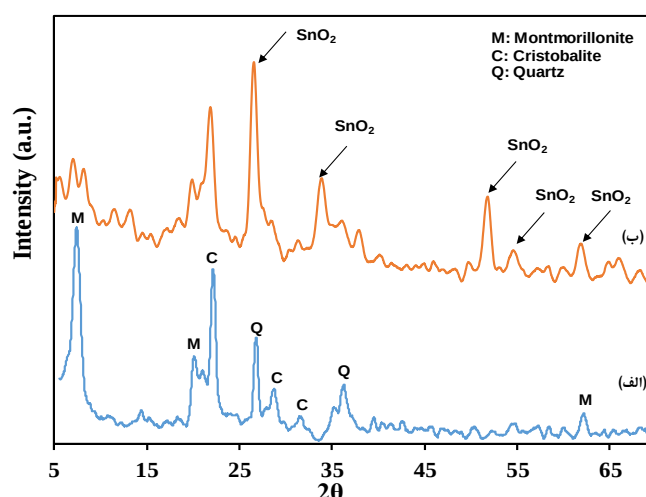
برروی بتونیت است [6].

مشاهده پیک‌های مربوط به دی اکسید قلع در طیف مربوط به نانوکامپوزیت، نشانده شدن نانوذرات دی اکسید قلع برروی بتونیت را به نوبه خود تأیید می‌کند.

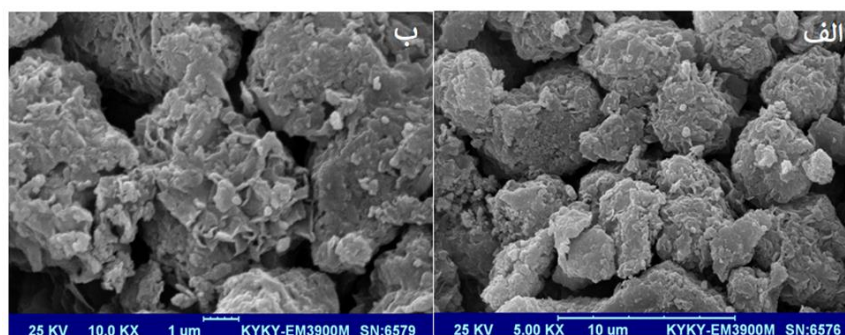
در شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوکامپوزیت بتونیت- دی اکسید قلع در دو بزرگ‌نمایی ۵ و ۱۰ هزار برابر نشان داده شده‌اند. همان‌طور که این تصاویر نشان می‌دهد، ذرات بزرگ بتونیت با ساختار ورقه‌ای به عنوان بستر نانوکامپوزیت عمل کرده و برروی آن نانوذرات دی اکسید قلع به صورت پراکنده قرار گرفته‌اند. با وجود این که بتونیت اندازه بزرگ‌تری نسبت به ذرات دی اکسید قلع دارد، فرایند کلوخه‌ای شدن برای این ذرات

اتفاق افتاده است. احتمال می‌رود همین مسئله برای ذرات دی اکسید قلع نیز رخ داده باشد. برای بررسی این موضوع تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از این نانوکامپوزیت در شکل (۴) آورده شده است.

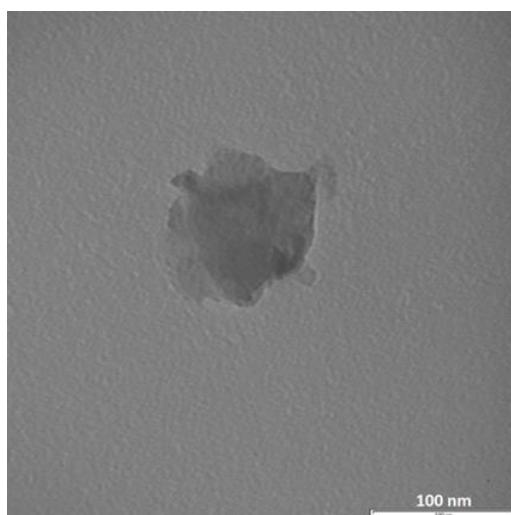
در شکل (۴) باتوجه به مقیاس تصویر (۱۰۰ نانومتر) و کوچک‌تر بودن اندازه ذرات موجود، سنتر موفقی ذرات دی اکسید قلع به صورت نانوذرات و نشستن آن برروی پایه بتونیت در محیط آب فوق‌بحرانی مشاهده می‌شود. همچنین در این تصویر باتوجه به تفاوت رنگ مشاهده شده، می‌توان تأیید کرد که فرایند کلوخه‌ای شدن به منظور کاهش انرژی سطح نانوذرات سنتر شده در ذرات دی اکسید قلع برروی بستر بتونیت نیز رخ داده است.



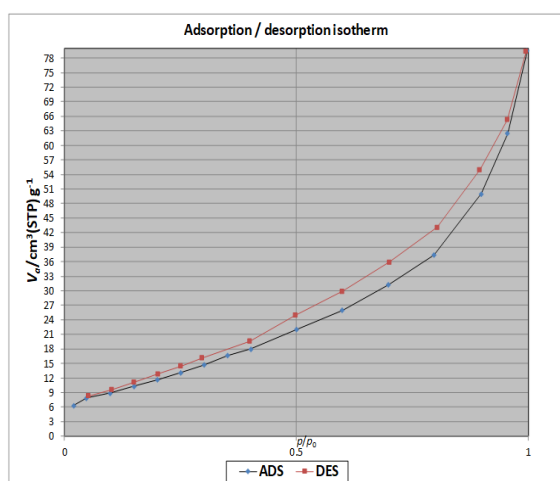
شکل ۲ الگو XRD: (الف) بتونیت خالص، (ب) نانوکامپوزیت بتونیت- دی اکسید قلع



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوکامپوزیت بتونیت- دی اکسید قلع: (الف) بزرگ‌نمایی ۵ هزار برابر، (ب) بزرگ‌نمایی ۱۰ هزار برابر



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع



شکل ۵ ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن مربوط به نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع

جدول ۱ خواص تخلخلی نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع تولیدشده در محیط آب فوق بحرانی

کل حجم حفرات (cm ³ /g)	اندازه قطر حفرات (nm)	مساحت سطح ویژه BET (m ² /g)
۰/۱۳	۹/۳۰	۵۰/۳۶

از آنجایی که اولین و مهم‌ترین مرحله در انجام هر واکنش شیمیایی جذب شدن مولکول‌های واکنش‌دهنده بر روی سطح کاتالیست است، استفاده از کاتالیست‌ها با

آنالیز BET به منظور تعیین سطح ویژه، اندازه و حجم حفرات نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع انجام شد. ایزوترم‌های جذب- واجذب نیتروژن مربوط به این نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع در شکل (۵) نشان داده شده است. این ایزوترم برگشت پذیر، دارای یک حلقه هیستریسیس و نسبت به محور فشار نسبی محدب است. بر این اساس این ایزوترم، براساس طبقه بندی اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC) در زمره ایزوترم های نوع دوم قرار می گیرد [19]. این نوع ایزوترم بیشتر مربوط به مواد غیرمتخلخل یا جاذب‌های ماکرو حفره است. خلاصه نتایج مربوط به این آنالیز در جدول (۱) آورده شده است.

بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون BET می توان گفت که این نانوکامپوزیت قابلیت بالایی برای استفاده به عنوان کاتالیست در طیف وسیعی از واکنش‌های شیمیایی به خصوص تخریب فوتوکاتالیستی ترکیبات آلی در محیط آبی دارد؛ چرا که دی اکسید قلع دارای خواص فوتوکاتالیستی بسیار خوبی است و هم چنین پایه بنتونیت در محیط آبی متورم می شود و خاصیت جذب سطحی بالایی را فراهم خواهد آورد.

نشان دادن نانوذرات دی اکسید قلع بر روی یک پایه معدنی یعنی بتونیت در محیط آب فوق بحرانی مورد بررسی قرار گرفت. ستتر نانوکامپوزیت بتونیت- دی اکسید قلع درون یک راکتور ناپیوسته ۲۰ میلی لیتری، در دمای 80°C و در مدت دو ساعت انجام شد. نتایج آنالیزهای مختلف نظیر پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشانده شدن نانوذرات دی اکسید قلع بر روی بتونیت را در محیط آب فوق بحرانی تأیید کرد. نانوکامپوزیت تولیدی دارای ویژگی های کاتالیستی مناسب نظیر اندازه ذرات و توزیع مناسب آن ها بر روی پایه و سطح ویژه و حجم حفرات بالا بود. براساس نتایج آنالیز BET نانوکامپوزیت بتونیت- دی اکسید قلع به ترتیب دارای سطح ویژه و حجم حفرات به مقدار $50.36\text{ m}^2/\text{g}$ و $0.13\text{ cm}^3/\text{g}$ بود، که آن را یک گزینه مناسب برای استفاده به عنوان کاتالیست در انواع واکنش های شیمیایی مطرح می کند. در مجموع نتایج نشان داد که روش آب فوق بحرانی، روشی مناسب و ساده برای تولید و نشان دادن نانوذرات بر روی پایه و تولید نانوکامپوزیت است.

قابلیت جذب سطحی بالا بسیار مورد توجه است. بتونیت به دلیل داشتن ظرفیت جذب سطحی بالا می تواند این مرحله از واکنش را تسریع نماید. همان طور که قبلاً ذکر شد یکی از ویژگی های مهم آب فوق بحرانی این است که در این محیط، محدودیت های انتقال جرمی بین فازها از بین می رود. این بدان معنا است که هسته های اولیه دی اکسید قلع تشکیل شده، مقاومت های انتقال جرمی بسیار کمی پیش روی خود می بیند و به راحتی در خلل و فرج بتونیت نفوذ می کند و با نشستن در آن، مکان های فعال را فراوان با درجه پخش عالی فراهم می آورد. در مقابل در روش های متداول دیگر نظیر هیدروترمال در دمای معمولی، وجود مقاومت های انتقال جرمی مانعی در برابر پخش مناسب نانوذرات بر روی پایه می شود و تعداد مکان های فعال کاهش می یابد.

نتیجه گیری

باتوجه به خواص خارق العاده آب فوق بحرانی، استفاده از آن، چه به عنوان محیطی سبز برای تولید نانوذرات و چه به عنوان بستری برای انجام انواع واکنش های شیمیایی مورد توجه محققان مختلف قرار گرفته است. در این مقاله امکان

مراجع

1. Chavali, M. S., Nikolova, M. P., "Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications in Nanotechnology", *SN Applied Sciences*, Vol.1, No. 6, pp. 1-30. (2019).
2. Dastan, D., "Effect of Preparation Methods on the Properties of Titania Nanoparticles: Solvothermal Versus Sol-Gel", *Applied Physics A*, Vol. 123, No. 11, pp. 1-13, (2017).
3. Nkurikiyimfura, I., Wang, Y., Safari, B., Nshingabigwi, E., "Temperature-Dependent Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles Synthesized Via Coprecipitation Method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 846, pp. 156344, (2020).
4. Nasiri, H., Khaki, J. V., Sabzevar, M. H., "Fast Prepared Ni-Al₂O₃ Nanocomposite through Solution Combustion Synthesis", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 45, No. 8, pp. 1241-1244, (2015).
5. Petrović, S., Rožić, L., Jović, V., Stojadinović, S., Grbić, B., Radić, N., Lamovec, J., Vasilčić, R., "Optimization of a nanoparticle ball milling process parameters using the response surface method", *Advanced Powder Technology*, Vol.29, No. 9, pp. 2129-2139, (2018).

6. Golmohammadi, M., Hassankiadeh, M. N., Zhang, L., "Facile Biosynthesis of SnO_2/ZnO Nanocomposite Using *Acroptilon Repens* Flower Extract and Evaluation of Their Photocatalytic Activity", *Ceramics International*, Vol.47, No. 20, pp. 29303-29308, (2021)
7. Golmohammadi, M., Rahmati-Abkenar, M., Ghanbari, S., "A Facile Method for the Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water: Optimized Procedure for Cerium Oxide", *Journal of Cluster Science*, In press, (2021).
8. Li, X., Wu, Z., Wang, H., Jin, H., "Numerical Investigation of Heat Transfer Characteristics Between Two Particles and Supercritical Water", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 177, pp. 105327, (2021).
9. Yoko, A., Aida, T., Aoki, N., Hojo, D., Koshimizu, M., Ohara, S., Seong, G., Takami, S., Togashi, T., Tomai, T., "Supercritical Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles", Elsevier, Amsterdam, pp. 683-689, (2018).
10. Golmohammadi, M., Nasiri, H., "Synthesis and Characterization of CexZr1-xO2 Using Supercritical Water", *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, Vol.3, No. 4, pp.3-12, (2020).
11. Yang, X., Feng, Y., Xu, J., Jin, J., Liu, Y., Cao, B., "Numerical Study on Transport Properties of the Working Mixtures for Coal Supercritical Water Gasification Based Power Generation Systems", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 162, pp. 114228, (2019).
12. Sankar, M., He, Q., Engel, R. V., Sainna, M. A., Logsdail, A. J., Roldan, A., Willock, D. J., Agarwal, N., Kiely, C. J., Hutchings, G. J., "Role of the Support in Gold-Containing Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts", *Chemical reviews*, Vol. 120, No. 8, pp. 3890-3938, (2020).
13. Ndolomingo, M. J., Bingwa, N., Meijboom, R., "Review of Supported Metal Nanoparticles: Synthesis Methodologies, Advantages and Application as Catalysts", *Journal of Materials Science*, Vol. 55, No. 15, pp. 6195-6241, (2020).
14. Mehrabadi, B. A., Eskandari, S., Khan, U., White, R. D., Regalbuto, J. R., "A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts", *Advances in catalysis*, Vol. 61, pp. 1-35, (2107).
15. Ranjani, M., Al-Sehemi, A. G., Pannipara, M., Aziz, M. A., Phang, S.-M., Ng, F.-L., " SnO_2 Nanocubes/Bentonite Modified SPEEK Nanocomposite Composite Membrane for High Performance and Durable Direct Methanol Fuel Cells", *Solid State Ionics*, Vol. 353, pp. 115318, (2020).
16. Farias, A. F. F., Torres, S. M., Longo, E., Jaber, M., Fonseca, M. G., Pontes, L. F. B. L., dos Santos, I. M. G., "ZnO/Bentonite Hybrids Obtained by a Simple Method of Synthesis and Applied as Catalyst for Biodiesel Production, Springer, Cham, pp. 1-25, (2021).
17. Ameer, N., Ferouani, G., Belkadi, Z., Bachir, R., Calvino, J. J., Hakkoum, A., "A Novel Approach for the Preparation of Silver Nanoparticles Supported on Titanate Nanotubes and Bentonite-Application in the Synthesis of Heterocyclic Compound Derivatives", *Materials Research Express*, Vol. 6, No.12, pp. 125051, (2019).
18. Zhirong, L., Uddin, M. A., Zhanxue, S., "FT-IR and XRD Analysis of Natural Na-Bentonite and Cu (II)-

- Loaded Na-Bentonite", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 79, No. 5, pp.1013-1016, (2011).
19. Donohue, M., Aranovich G., "Classification of Gibbs Adsorption Isotherms", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 76, pp. 137-152, (1998).

Synthesis and Characterization of Bentonite-SnO₂ Nanocomposite in Supercritical Water Environment

Morteza Golmohammadi¹ Hadi Nasiri²

1. Introduction

Metal oxides are very popular due to their many applications, including catalyst for a wide range of catalytic reactions, adsorbents for adsorption of various pollutants, water and wastewater treatment, energy production and storage, and etc. Reducing particle size to nanoscale can improve particles performance in various applications by increasing their specific surface area. Over the past decades, various methods for the production of nanoparticles have been implemented, including chemical methods such as sol-gel, co-precipitation and combustion. Green methods like synthesis in the presence of plants' extracts, and hydrothermal methods in supercritical water. Among these methods, supercritical water has been considered by researchers in recent decades due to its simplicity, high synthesis rate and minimal use of chemicals.

If the temperature and pressure of the water exceed its critical state ($T_c = 374\text{ }^\circ\text{C}$ and $P_c = 221\text{ barg}$), it becomes a supercritical fluid. Supercritical water has different properties than liquid water or steam. These properties can be differed by changing pressure and temperature. For example, density and viscosity change near the critical point, intensely. Due to its unique properties, supercritical water has a number of technical advantages. it uses as a suitable environment for the production of nanoparticles, as well as a wide range of chemical reactions, for example reactions for the destruction of toxic chemicals, upgrading of heavy oil, hydrogen production by biomass gasification, and etc. One of the attractive applications of supercritical water is its use as a medium for the production of various nanoparticles. The high reaction rates and environmental friendliness are the most important advantages of using supercritical water.

One of the challenges of using nanoparticles in different heterogeneous catalytic reactions is their dispersion in the reaction medium and the difficulty of recovering them. To overcome this problem, nanoparticles are usually immobilized on a support. Materials are suitable for catalyst support that possess a large surface area, high chemical and physical stability. In addition, the chemical and physical properties of the support's surface can affect the performance of nanoparticles and thereby improve the properties of the supported catalysts. In laboratory and industrial studies, various catalyst supports have been

studied and used, the most important are silica, alumina, titania and some mineral soils like bentonite and kaolin.

Among these supports, bentonite has attracted many attentions in recent years due to its abundance, cheapness and satisfactory morphological properties. Various nanoparticles such as tin dioxide, zinc oxide, silver oxide, and etc. have been immobilized on bentonite by different methods. Moreover, their performance in different reactions has been investigated. According to the researchers, the use of nanocomposites including metal oxide nanoparticles and bentonite compared to solitary nanoparticles improves catalytic performance and facilitates the recovery of catalysts. They attribute this performance improvement to the properties of bentonite.

2. Materials and Method

Tin (II) chloride ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) with high purity of 98% was prepared by Merck. High purity modified bentonite was purchased from one of the mines of Birjand, South Khorasan province. Double distilled water was used in all experiments.

A batch reactor with capacity of 20 ml was used to synthesize bentonite-tin dioxide nanocomposite. In order to synthesize nanoparticles, a solution of 0.1 M tin (II) chloride was first prepared. Then 6 ml of this solution together with 1 g of bentonite powder was poured into a beaker and mixed for 15 minutes on a magnetic stirrer. The reactor was loaded with mixture and placed in a furnace with temperature of $480\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. After reaction time, the reactor was removed from the furnace, submerged in cold water and the precipitated nanoparticles were separated from the solution by using a high speed centrifugation. Afterward, the nanoparticles were washed three times with distilled water to eliminate any impurities on the surface of the nanoparticles. The final precipitates were dried at the room temperature for 24 hours.

3. Results and Discussion

The XRD pattern of bentonite and bentonite-tin dioxide nanocomposites is shown in Fig. 1. According to the pattern of pure bentonite, it can be concluded that quartz, cristobalite and montmorillonite are the main components of the bentonite.

¹Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Mining, Civil and Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran. Email: golmohammadi@birjandut.ac.ir

² Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Mechanics and Materials Engineering Faculty, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.

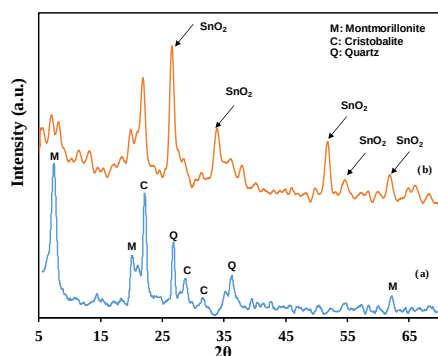


Figure. 1- XRD pattern of: (a) pure bentonite, (b) bentonite-tin dioxide nanocomposite.

Fig. 2 shows SEM images of bentonite-tin dioxide nanocomposites at two magnifications of 5000 and 10000.

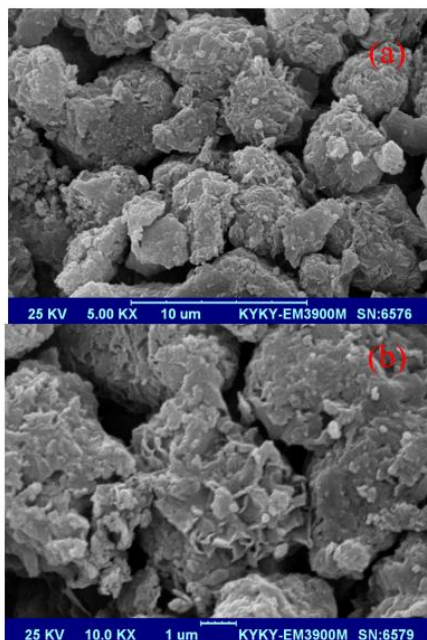


Figure. 2- SEM images of bentonite-tin dioxide nanocomposite: (A) 5x magnification, (b) 10,000x magnification.

From these images, large bentonite particles with a sheet structure act as a nanocomposite support on which tin dioxide nanoparticles were dispersed. TEM image of the nanocomposite is displayed in Fig. 3. In this figure, due to the image scale (100 nm) and the smaller tin dioxide nanoparticle size, the successful synthesis of tin dioxide nanoparticles and their immobilization on a bentonite support in the supercritical water environment is observed.

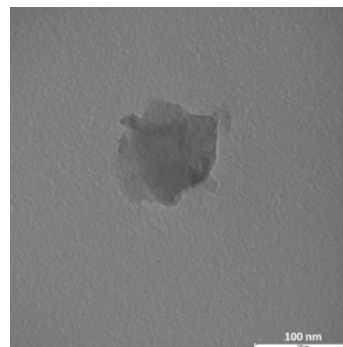


Figure. 3- TEM images of bentonite-tin dioxide nanocomposite.

4- Conclusion

In this paper, the possibility of synthesizing bentonite-tin dioxide nanocomposite in supercritical water environment was investigated. The results of various analyses such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) confirmed the immobilization of tin dioxide nanoparticles on bentonite in the supercritical water medium. The synthesized nanocomposite had suitable catalytic properties such as proper particle size and high specific surface area and pore volume. Overall, the results showed that the supercritical water method is a suitable and simple method for synthesizing of various nanoparticles and nanocomposites.

ارزیابی مورفولوژی و مکانیزم‌های شکل‌گیری نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس ساخته‌شده به‌روش هم‌رسوبی*

مقاله پژوهشی

نرگس جوهری^(۱) فائزه زهری^(۲) فاطمه رفعتی^(۳)

چکیده یکی از عوامل مهم در تعیین خواص متنوع نانوذرات، مانند خواص مکانیکی، فیزیکی، نوری، مغناطیسی، الکتریکی و بیولوژیکی، مورفولوژی آن‌هاست. در این پژوهش، نانوذرات اکسیدروی (ZnO) و اکسیدمس (CuO) به‌روش هم‌رسوبی با پروتکل‌های یکسان ساخته شدند. نیترا روی و سولفات مس به‌ترتیب به‌عنوان پیش‌سازهای اکسیدروی و اکسیدمس انتخاب شدند. ساختار بلوری و فازهای شکل‌گرفته و مورفولوژی نانوذرات ایجاد شده به‌ترتیب با پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفتند. بررسی ساختار بلوری، فازهای شکل‌یافته و مورفولوژی هر دو نانوذره نشان داد که اکسیدروی و اکسیدمس بدون هیچ‌گونه ناخالصی و با مورفولوژی‌های متفاوت ساخته شدند. نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس به‌دست‌آمده به‌ترتیب ساختارهای کروی-الما سی شکل و سلسله‌مراتبی گل‌مانند داشتند که این مورفولوژی‌های متفاوت ناشی از ساختارهای بلورین متفاوت و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی مختلف بین آنیون‌ها و سطوح قطبی آن‌ها است که در نهایت منجر به ساختارهای متفاوت آن‌ها می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات اکسیدروی، نانوذرات اکسیدمس، مورفولوژی، مکانیزم.

مقدمه

علاوه‌بر این، روی، یک عنصر کمیاب و ضروری در بافت‌های استخوان، پوست، ماهیچه، مغز و سیستم‌های مختلف آنزیمی می‌باشد [9,10]. به همین دلیل از نانوذرات اکسیدروی به‌عنوان افزودنی در غذا و دارو استفاده می‌شود [11]. از سوی دیگر، اکسیدمس یک اکسید فلزی نیمه‌رسانای نوع P با شکاف انرژی باریک می‌باشد [12]. اکسیدمس در دستگاه‌های الکترونیکی [13]، سلول‌های الکتروشیمیایی [14]، حسگرها [15]، سلول‌های خورشیدی [16]، کاتالیزورها [17] و غیره استفاده می‌شود. علاوه‌بر این، مس و ترکیبات آن به‌عنوان عوامل ضد میکروبی در تصفیه آب، نساجی و تجهیزات پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند [18-20].

مورفولوژی نانوساختارها عامل مهمی در تعیین خواص مواد می‌باشد؛ مورفولوژی‌های مختلف مانند

در سال‌های اخیر، نانو مواد به‌دلیل نسبت سطح به حجم بالایی که ایجاد می‌کنند، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند، چرا که این ویژگی منجر به تعیین خواص متفاوت این مواد از جمله خواص الکتریکی، شیمیایی، مکانیکی، فیزیکی، نوری و مغناطیسی آن‌ها می‌شود [1]. در بین نانوذرات، نانوذرات اکسیدروی یک اکسید فلزی مهم با خواص فیزیکی و شیمیایی خاص می‌باشد که در زمینه‌های مختلف [2,3]، مانند ساخت کامپوزیت‌های لاستیکی ضد سایش، پلیمرهای مقاوم به پیر شدن، چقرمه کردن پلیمرها [4]، جاذب قوی پرتو فرابنفش در لوازم آرایشی و ضد آفتاب‌ها [5]، الیاف افزودنی در صنایع نساجی برای مقاومت در برابر پرتو فرابنفش و نور مرئی [6]، فوتو کاتالیزورها [7]، بتن پربازده [8] و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۶/۱۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۸/۲۳ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان.

Email: n.johari@iut.ac.ir

(۲) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان.

(۳) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان.

متوقف شد. سپس، چندین بار سو سپانسیون با آب مقطر شستشو داده شد تا pH نهایی سو سپانسیون به عدد ۷ رسید. در نهایت، رسوبات سفید به دست آمده فیلتر شدند و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک شدند.

تولید نانوذرات اکسیدمس

برای ساخت نانوذرات اکسیدمس با استفاده از روش هم‌رسوبی، دو محلول C و D تهیه شدند. محلول C و D، به ترتیب، محلول ۰/۵ مولار سولفات مس (CuSO_4 ، مرک) و محلول ۲ مولار هیدروکسید سدیم بودند. برای به دست آوردن نانوذرات اکسیدمس، محلول D دقیقاً مشابه با پروتکل مورد استفاده برای سنتز نانوذرات اکسیدروی که در بخش قبل شرح داده شد به محلول C اضافه شد. رنگ نانوذرات اکسیدمس خشک شده قهوه‌ای تیره متمایل به سیاه بود.

بررسی ساختار فازی نانوذرات ساخته شده

بلورینگی و ساختار فازی نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس ساخته شده با استفاده از الگوی پراش ایکس (XRD, PAN analytical, The Netherlands) مورد ارزیابی قرار گرفتند که از طریق پرتو $\text{CuK}\alpha$ با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم در محدوده زاویه‌ای ۹۰-۱۰ درجه اندازه‌گیری شد.

مطالعه مورفولوژی نانوذرات ساخته شده

مورفولوژی نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس از طریق میکرو سکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, TESCAN, Czech Republic) مورد بررسی قرار گرفت و برای بررسی دقیق‌تر فازهای ایجاد شده، با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS, TESCAN, Czech Republic) مورد ارزیابی آنالیز عنصری واقع شدند.

نتایج و بحث

الگوی پراش ایکس نانوذرات اکسیدروی ساخته شده در شکل (۱) نشان داده شده است. شکل (۱-الف) فاز

نانومیله‌ها [21]، نانوکره [22]، نانوصفحه [23]، نانویسکر [24] و... مورفولوژی‌های متنوع مواد نانو در تحقیقات بسیاری مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و نشان داده‌اند که خواص متفاوتی در این مواد ایجاد می‌کنند. عواملی مانند روش آماده‌سازی [25]، دما [26]، فشار [27] و غلظت پیش‌سازه [28] مهم‌ترین نقش را در ایجاد مورفولوژی‌های مختلف در نانومواد ایفا می‌کند.

در پژوهش حاضر، نانوذرات اکسیدمس و اکسیدروی به روش هم‌رسوبی ساخته شدند. هر دو نانوذره با پروتکل‌های یکسان ساخته شدند. تنها تفاوت در پروتکل‌های ساخت نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس در انتخاب پیش‌سازهای نمک آن‌ها می‌باشد. پیش‌سازهای اکسیدروی و اکسیدمس به ترتیب نیترات روی و سولفات مس انتخاب شدند. از آنجایی که ساختار کریستالوگرافی روی و مس از نظر فشردگی ساختار، شباهت نسبی با هم دارند، هدف از انتخاب پیش‌سازهای مختلف بررسی تأثیر این پیش‌سازها روی مورفولوژی نهایی نانوذرات اکسیدی این دو فلز می‌باشد. از این‌رو، در این پژوهش، مورفولوژی نهایی هر دو نانوذره و مکانیزم‌های شکل‌گیری این مورفولوژی‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفتند.

مواد و روش آزمایش

تولید نانوذرات اکسیدروی

نانوذرات اکسیدروی به روش هم‌رسوبی ساخته شدند. بر این اساس، دو محلول مختلف به نام محلول A و محلول B تهیه شد. برای آماده‌سازی محلول A، نیترات روی ($\text{Zn(NO}_3)_2$ ، سیگما-آلد ریچ) با غلظت ۰/۵ مولار به آب مقطر اضافه شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. محلول B، محلول ۲ مولار هیدروکسید سدیم (NaOH ، مرک) می‌باشد. سپس محلول B به آرامی با سرعت ۱۵ قطره در دقیقه به محلول A که در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شده است، اضافه شد. در حین چکاندن، pH محلول به دست آمده به طور مکرر اندازه‌گیری شد. با افزایش pH محلول، رسوبات سفید معلق تشکیل شدند و به تدریج افزایش یافتند. وقتی pH سو سپانسیون به دست آمده به حدود ۱۴ رسید، عمل تیتراسیون محلول B

نانوصفحات با استفاده از نرم افزار Image J حدود 25 ± 65 نانومتر اندازه گیری شد. هم چنین قطر ذرات گل مانند اکسیدمس حدود 112 ± 500 نانومتر اندازه گیری شد. باتوجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ابتدا نانوصفحات اکسیدمس شکل گرفتند، سپس به هم پیوستند و ذرات اکسیدروی گل مانند، ایجاد شدند. به گفته یو (Yu) و همکارانش [29] شکل گیری ذرات گل مانند اکسیدروی در چند مرحله انجام می شود که به شرح زیر می باشد:

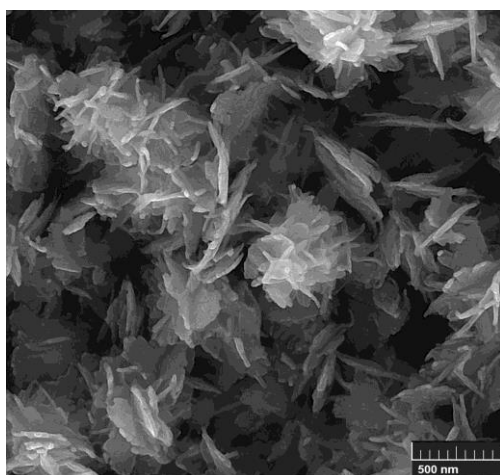
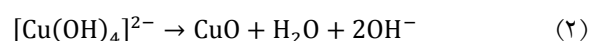
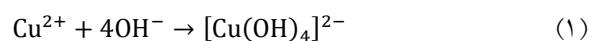
(۱) رشد برخی از نانوصفحات نوک تیز اکسیدروی، (۲) جوانه زنی و رشد بیشتر نانوصفحات با ابعاد کوچک تر و (۳) ایجاد رسوبات جدید اکسیدروی که نسبت به مرکز قبلی جهت گیری کرده اند. بر این اساس، واکنش هایی که منجر به شکل گیری و رشد ذرات گل مانند اکسیدروی می شود به شرح زیر می باشد [29]:

(۱) حل شدن یون مس و تبدیل شدن به $[Cu(OH)_4]^{2-}$ که در واکنش (۱) نشان داده شده است.

(۲) جوانه زنی ذرات اکسیدمس که در واکنش (۲) نشان داده شده است.

(۳) رشد نانوصفحات اکسیدمس روی دانه های اکسیدمس.

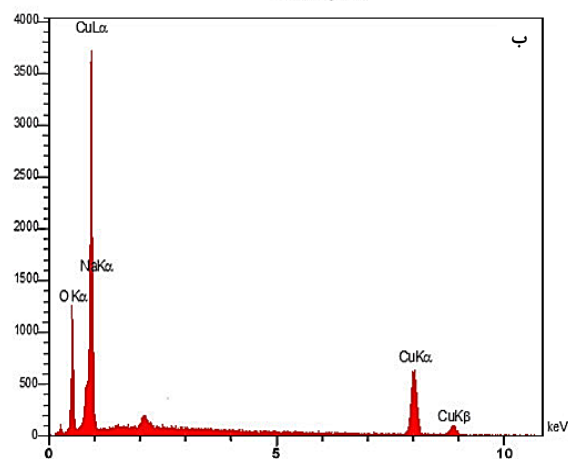
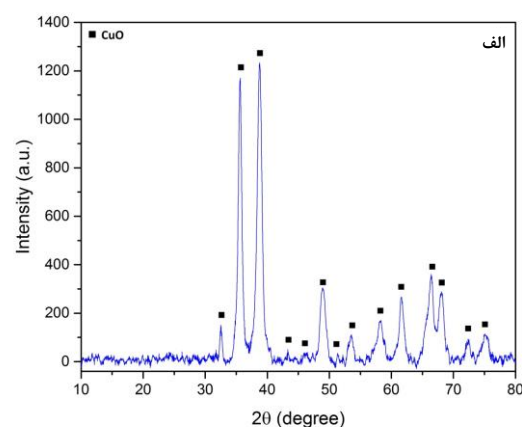
(۴) رشد دانه های بزرگ تر اکسیدمس و حل شدن دانه های کوچک تر.



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات اکسیدمس ساخته شده

مونوکلینیک اکسیدروی است با پیک های نسبتاً پهن که مطابق با کارت استاندارد فاز به شماره ۱۱۹۵-۱۰۱-۹۶ می باشد.

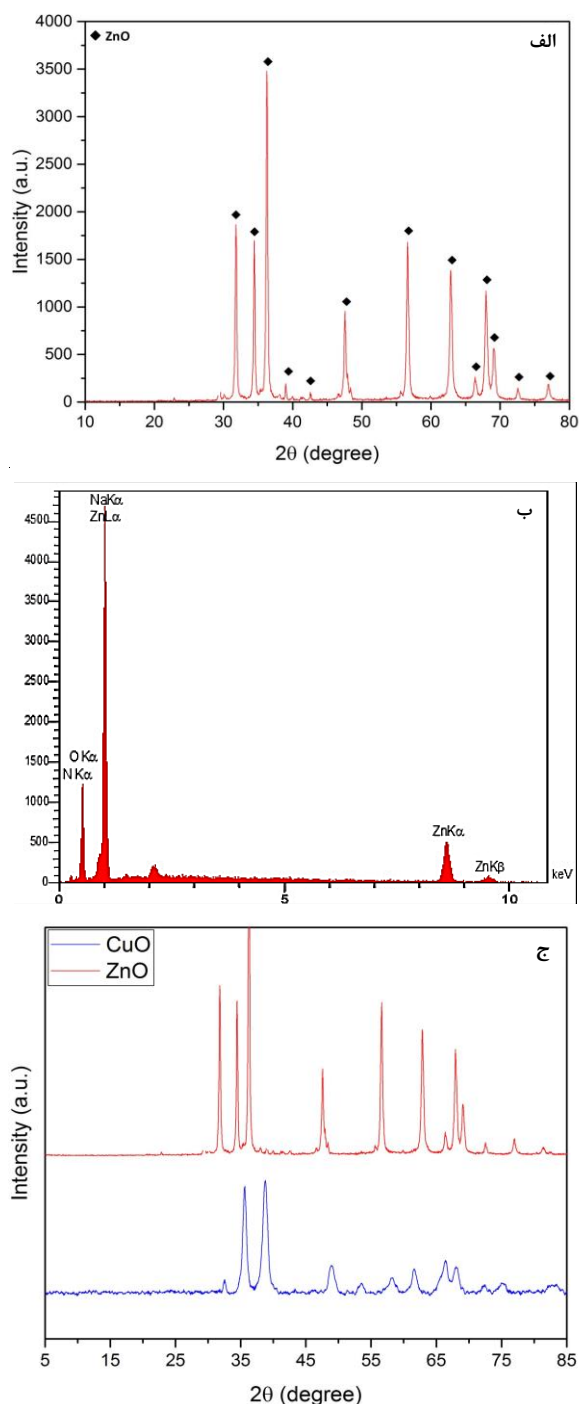
علاوه بر این، پهنای پیک های الگوی پراش ایکس، نشان دهنده وجود کریستالیت هایی با اندازه نانو می باشد. از طرف دیگر، در طیف به دست آمده، هیچ گونه پیک اضافه که معرف ناخالصی در نانوذرات ساخته شده باشد در الگوی پراش ایکس به دست آمده مشاهده نشد. هم چنین همان طور که در شکل (۱-ب) نشان داده شده است، آنالیز عنصری نانوذرات ساخته شده، نشان دهنده وجود مس و اکسیژن می باشد.



شکل ۱ (الف) الگوی پراش ایکس، و (ب) آنالیز عنصری طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات اکسیدمس ساخته شده

شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات اکسیدمس ساخته شده با ساختار سلسله مراتبی متشکل از نانوصفحات را نشان می دهد که ذرات نهایی اکسیدمس شبیه به گل می باشند. ضخامت

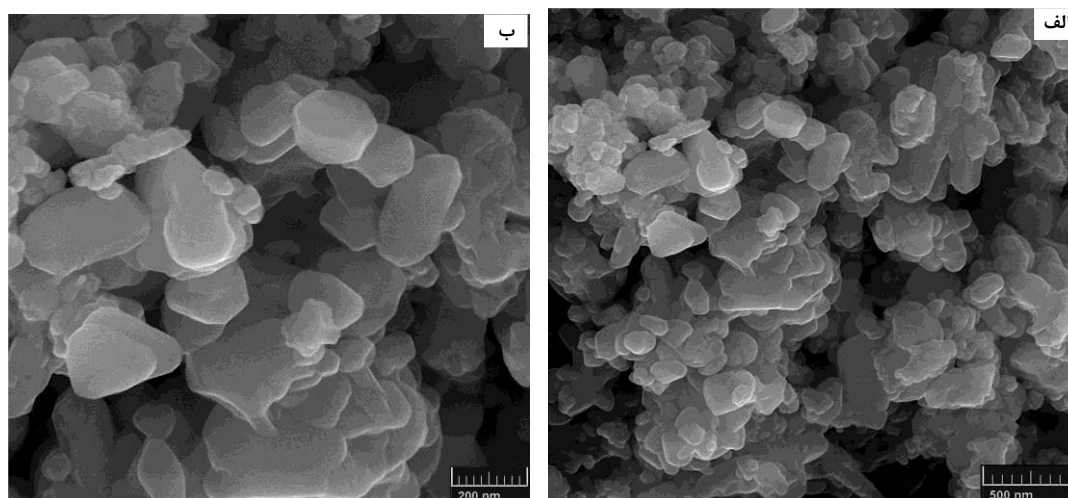
نرم‌افزار Image J نیز این ادعا را ثابت کرد و اندازه متوسط نانوذرات اکسیدروی ساخته‌شده را حدود 88 ± 35 اندازه‌گیری نمود.



شکل ۳ (الف) الگوی پراش ایکس، (ب) آنالیز عنصری طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات اکسیدروی ساخته‌شده و (ج) الگوی پراش ایکس نانوذرات اکسیدمس و اکسیدروی ساخته‌شده

علاوه بر این، همان‌طور که در شکل (۱-الف) نشان داده شده است، پیک‌های پرشدت، متعلق به صفحات (111) و $(1\bar{1}1)$ می‌باشند که اولین صفحات رشد جهت‌دار اکسیدروی را تشکیل می‌دهند. در واقع، یون‌های $[Cu(OH)_4]^{2-}$ جهت‌گیری شده و در امتداد صفحات (111) و $(1\bar{1}1)$ رشد کرده‌اند [۳۰، ۳۱]. گروه آنیون $[Cu(OH)_4]^{2-}$ یک پیش‌ساز معدنی برای تشکیل ذرات اکسیدروی می‌باشد [32]. درواقع دو گروه OH^- به دو گروه کاتیون Cu^{2+} متصل می‌شود و یک مولکول H_2O تشکیل می‌شود و دو کاتیون Cu^{2+} به O_2 متصل می‌شوند، در نتیجه زنجیره‌هایی از گروه‌های CuO_4 تشکیل شده و در نتیجه رسوبات CuO شکل می‌گیرند. تمایل گروه‌های آنیونی $[Cu(OH)_4]^{2-}$ به تشکیل خوشه‌های کروی می‌باشد، در نتیجه جوانه‌زنی نانوصفحات اکسیدمس بعد از چگالش رخ می‌دهد [33,34]. با کاهش غلظت $[Cu(OH)_4]^{2-}$ احتمال ایجاد CuO کاهش می‌یابد و منجر به جوانه‌زنی آهسته CuO با ساختارهای لایه‌ای و صفحه‌ای شکل می‌شود. درحالی‌که با افزایش غلظت OH^- ، اکسیدروی تمایل به آگلومره شدن پیدا می‌کند بدون آن‌که ساختار لایه‌ای ایجاد کند [33,35]. به دلیل مکانیزم استوالد رایپنینگ (Ostwald ripening) و اختلاف نسبت سطح به حجم، نانوصفحات و کریستال‌های کوچک ناپدید می‌شوند و ذرات بزرگ‌تر بیشتر رشد می‌کنند، سپس ساختار به شکل گل در می‌آید [29,36].

شکل (۳-الف) الگوی پراش ایکس نانوذرات اکسیدروی ساخته شده با ساختار فاز هگزاگونال را نشان می‌دهد که مطابق با کارت مرجع استاندارد فاز به شماره ۹۶-۹۰۱-۱۶۶۳ می‌باشد. آنالیز عنصری نانوذرات اکسیدروی ساخته شده، در شکل (۳-ب) نشان می‌دهد که روی و اکسیژن تنها عناصری هستند که در ترکیب این نانوذرات وجود دارند. علاوه بر این، شکل (۳-ج) مقایسه الگوی پراش ایکس هر دو نانوذره اکسیدروی و اکسیدمس ساخته شده را نشان می‌دهد که پیک‌های به دست آمده اکسیدمس از اکسیدروی پهن‌تر می‌باشد؛ یعنی ابعاد نانوذرات اکسیدمس ساخته شده، نسبت به نانوذرات اکسیدروی ریزتر هستند. ارزیابی ابعاد ذرات به کمک



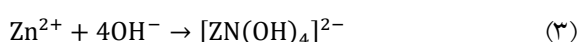
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات اکسیدروی ساخته شده با بزرگ‌نمایی‌های الف) ۷۵ برابر و ب) ۱۵۰ برابر

نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس به برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی مختلف بین آنیون‌ها و سطوح قطبی آن‌ها مربوط می‌شود که در نهایت منجر به ساختارهای متفاوت آن‌ها می‌شود.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس به روش هم‌رسوبی با پروتکل‌های یکسان ساخته شدند. ساختار فازی و مورفولوژی نانوذرات ساخته شده مورد ارزیابی قرار گرفت و مشخص شد که نانوذرات مورد نظر، بدون هیچ‌گونه ناخالصی اضافی ساخته شده‌اند؛ اما مورفولوژی‌های این نانوذرات کاملاً با یکدیگر متفاوت بود. نانوذرات اکسیدروی ساختار کروی شکل- الماسی شکل داشتند، اما نانوذرات اکسیدمس ساختار سلسله‌مراتبی شبیه به گل پیدا کرده بودند که از کنار هم قرار گرفتن نانوصفحات، تشکیل شده بود. به‌طور خلاصه می‌توان گفت که تفاوت بین ساختارهای کریستالی نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس ناشی از اختلاف بین برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین آنیون‌ها و سطوح قطبی آن‌ها می‌باشد و منجر به ایجاد ساختارهای متفاوت در آن‌ها می‌گردد.

شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و مورفولوژی نانوذرات اکسیدروی ساخته شده را نشان می‌دهد که نانوذراتی با ساختار کروی- الماسی شکل می‌باشند. درواقع، شکل‌گیری نانوذرات کروی- الماسی شکل اکسیدروی تحت تأثیر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین $[Zn(OH)_4]^{2-}$ و سطوح قطبی می‌باشد و این پدیده باعث جوانه‌زنی اکسیدروی می‌شود. در حضور سدیم هیدروکسید، آنیون $[Zn(OH)_4]^{2-}$ از واکنش زیر به دست می‌آید:



به گفته ون (Wen) و همکارانش [37] مطالعه غلظت‌های مختلف NaOH نشان داده‌است که چه مقدار $[Zn(OH)_4]^{2-}$ برای رشد ZnO کافی است. در پژوهش حاضر، محلول ۲ مولار هیدروکسید سدیم (NaOH) باعث برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی ضعیف بین $[Zn(OH)_4]^{2-}$ و سطوح قطبی می‌شود، در نتیجه نانوذرات کروی شکل اکسیدروی و نانوذرات اکسیدروی با جهت‌گیری ترجیحی در ساختار الماسی ایجاد شده‌است [28,37]. از طرفی می‌توان ساختار الماسی شکل نانوذرات اکسیدروی را به ساختار بلوری هگزاگونال عنصر روی مرتبط دانست. درواقع، این اختلاف بین ساختارهای کریستالی

مراجع

1. Gopal, V.V., and Kamila, S., "Effect of Temperature on the Morphology of ZnO Nanoparticles: A Comparative Study", *Applied Nanoscience*, Vol. 7, No. 75, pp. 3-4, (2017).
2. Adam, R.E., Pozina, G., Willander, M., and Nur, O., "Synthesis of ZnO Nanoparticles by Co-Precipitation Method for Solar Driven Photodegradation of Congo Red Dye at Different pH", *Photonics Nanostructures-Fundamentals Applications*, Vol. 32, pp. 11-18, (2018).
3. Jiang, J., Pi, J., and Cai, J., "The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications", *Bioinorganic Chemistry Applications*, (2018).
4. Kołodziejczak-Radzimska, A., and Jesionowski, T., "Zinc Oxide—from Synthesis to Application: A Review", *Materials*, Vol. 7, No. 4, pp. 2833-2881, (2014).
5. Nayak, S., Chaudhari, A., and Vaidhun, B., "Synthesis, Characterization and Ameliorative Properties of Food, Formulation and Cosmetic Additives: Case Study of Zinc Oxide Nanoparticles", *Journal of Excipients Food Chemicals*, Vol. 11, No. 4, pp. 79-92, (2020).
6. Anbalagan, A.K., Gupta, S., Kumar, A., Haw, S.C., Kulkarni, S.S., Tai, N.H., Tseng, F.G., Hwang, K.C., and Lee, C.H., "Gamma Ray Irradiation Enhances the Linkage of Cotton Fabrics Coated with ZnO Nanoparticles", *ACS Omega*, Vol. 5, No. 25, pp. 15129-15135, (2020).
7. Golmohammadi, M., Honarmand, M., and Ghanbari, S., "Spectroscopy B: A Green Approach to Synthesis of ZnO Nanoparticles Using Jujube Fruit Extract and their Application in Photocatalytic Degradation of Organic Dyes", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 229, Pp. 117961, (2020).
8. Kumar, M., Bansal, M., and Garg, R., "An Overview of Beneficiary Aspects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance of Cement Composites", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 43, pp. 892-898, (2021).
9. Alimohamady, R., Aliarabi, H., Bruckmaier, R.M., and Christensen, R.G., "Effect of Different Sources of Supplemental Zinc on Performance, Nutrient Digestibility, and Antioxidant Enzyme Activities in Lamb", *Biological Trace Element Research*, Vol. 189, No. 1, pp. 75-84, (2019).
10. Huang, S., Wu, W., Su, Y., Qiao, L., and Yan, Y., "Insight into the Corrosion Behaviour and Degradation Mechanism of Pure Zinc in Simulated Body Fluid", *Corrosion Science*, Vol. 178, pp. 109071, (2021).
11. Machotová, J., Kalendová, A., Voleská, M., Steinerová, D., Pejchalová, M., Knotek, P., and Zárybnická, L., "Waterborne Hygienic Coatings Based on Self-Crosslinking Acrylic Latex with Embedded Inorganic Nanoparticles: A Comparison of Nanostructured ZnO and MgO as Antibacterial Additives", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 147, pp. 105704, (2020).
12. El-Trass, A., ElShamy, H., El-Mehasseb, I., and El-Kemary, M., "CuO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Optical Properties and Interaction with Amino Acids", *Applied Surface Science*, Vol. 258, No. 7, pp. 2997-3001, (2012).
13. Sultana, J., Paul, S., Saha, R., Sikdar, S., Karmakar, A., and Chattopadhyay, S., "Optical and Electronic Properties of Chemical Bath Deposited P-CuO and N-ZnO Nanowires on Silicon Substrates: P-CuO/N-ZnO Nanowires Solar Cells with High Open-Circuit Voltage and Short-Circuit Current", *Thin Solid Films*, Vol.

- 699, pp. 137861, (2020).
14. Ahmad, R., Khan, M., Mishra, P., Jahan, N., Ahsan, M. A., Ahmad, I., Khan, M.R., Watanabe, Y., Syed, M. A., and Furukawa, H., "Engineered Hierarchical CuO Nanoleaves Based Electrochemical Nonenzymatic Biosensor for Glucose Detection", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 168, No. 1, pp. 017501, (2021).
 15. Patil, P., Nakate, U.T., Nakate, Y.T., and Ambare, R.C., "Acetaldehyde Sensing Properties Using Ultrafine CuO Nanoparticles", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 101, pp. 76-81, (2019).
 16. Tan, R., Wei, Z., Liang, J., Lv, Z., Chen, B., Qu, J., Yan, W., and Ma, J., "Enhanced Open-Circuit Photovoltage and Charge Collection Realized in Pearl-Like NiO/CuO Composite Nanowires Based P-Type Dye Sensitized Solar Cells", *Materials Research Bulletin*, Vol. 116, pp. 131-136, (2019).
 17. Pan, Y., Jiang, S., Xiong, W., Liu, D., Li, M., He B., Fan, X., and Luo, D., "Supported CuO Catalysts on Metal-Organic Framework (Cu-Uio-66) for Efficient Catalytic Wet Peroxide Oxidation of 4-Chlorophenol in Wastewater", *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 291, pp. 109703, (2020).
 18. Almasi, H., Jafarzadeh, P., and Mehryar, L., "Fabrication of Novel Nanohybrids by Impregnation of CuO Nanoparticles into Bacterial Cellulose and Chitosan Nanofibers: Characterization, Antimicrobial and Release Properties", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 186, pp. 273-281, (2018).
 19. Shaheen, T.I., Fouda, A., and Salem, S.S., "Integration of Cotton Fabrics with Biosynthesized CuO Nanoparticles for Bactericidal Activity in the Terms of their Cytotoxicity Assessment", *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 60, No. 4, pp. 1553-1563, (2021).
 20. Tharchanaa, S., Priyanka, K., Preethi, K., and Shanmugavelayutham, G., "Facile Synthesis of Cu and CuO Nanoparticles from Copper Scrap Using Plasma Arc Discharge Method and Evaluation of Antibacterial Activity", *Materials Technology*, Vol. 36, No. 2, pp. 97-104, (2021).
 21. Baiyasi, R., Gallagher, M.J., McCarthy, L.A., Searles, E.K., Zhang, Q., Link, S., and Landes, C.F., "Quantitative Analysis of Nanorod Aggregation and Morphology from Scanning Electron Micrographs Using Semseg", *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 124, No. 25, pp. 5262-5270, (2020).
 22. Fatiev, Y., Croissant, J.G., Alamoudi, K., and Khashab, N.M., "Cellular Internalization and Biocompatibility of Periodic Mesoporous Organosilica Nanoparticles with Tunable Morphologies: From Nanospheres to Nanowires", *ChemPlusChem*, Vol. 82, No. 4, pp. 631-637, (2017).
 23. Wang, X., He, J., Yu, B., Sun, B., Yang, D., Zhang, X., Zhang, Q., Zhang, W., Gu, L., and Chen, Y., "CoSe₂ Nanoparticles Embedded Mof-Derived Co-Nc Nanoflake Arrays as Efficient and Stable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 258, pp. 117996, (2019).
 24. Habibi, S., and Jamshidi, M., "Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Coated on Cellulose Nanofibers with Different Morphologies: Effect of the Template and Sol-Gel Parameters", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 109, pp. 104927, (2020).
 25. Dastan, D., "Effect of Preparation Methods on the Properties of Titania Nanoparticles: Solvothermal Versus Sol-Gel", *Applied Physics A*, Vol. 123, No. 11, pp. 1-13, (2017).
 26. Piñero, S., Camero, S., and Blanco, S., "Silver Nanoparticles: Influence of the Temperature Synthesis on the

- Particles' Morphology", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 786, No. 1, IOP Publishing, (2017).
27. Lu, J., Wang, J., Hassan, K.T., Talmantaite, A., Xiao, Z., Hunt, M.R., and Šiller, L., "Morphology Control of Nickel Nanoparticles Prepared in Situ within Silica Aerogels Produced by Novel Ambient Pressure Drying", *Scientific Reports*, Vol. 10, No. 1, pp. 1-9, (2020).
 28. Maharsi, R., Septianto, R., Rohman, F., Iskandar, F., Devianto, H., and Budhi, Y., "Effect of Temperature and Precursor Concentration on the Morphology of Cu/ γ -al₂o₃ Prepared Via Urea Combustion Method", *Materials Research Express*, Vol. 4, No. 4, pp. 044002, (2017).
 29. Yu, L., Zhang, G., Wu, Y., Bai, X., and Guo, D., "Cupric Oxide Nanoflowers Synthesized with a Simple Solution Route and their Field Emission", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 310, No. 12, pp. 3125-3130, (2008).
 30. Li, Z., Wang, J., Wang, N., Yan, S., Liu, W., Fu, Y.Q., and Wang, Z., "Hydrothermal Synthesis of Hierarchically Flower-Like CuO Nanostructures with Porous Nanosheets for Excellent H₂S Sensing", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 725, pp. 1136-1143, (2017).
 31. Zhang, H., Feng, J., and Zhang, M., "Preparation of Flower-Like CuO by a Simple Chemical Precipitation Method and their Application as Electrode Materials for Capacitor", *Materials Research Bulletin*, Vol. 43, No. 12, pp. 3221-3226, (2008).
 32. Zou, Y., Li, Y., Zhang, N., and Liu, X., "Flower-Like CuO Synthesized by Ctab-Assisted Hydrothermal Method", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 34, No. 4, pp. 967-971, (2011).
 33. Yang, Z., Xu, J., Zhang, W., Liu, A., and Tang, S., "Controlled Synthesis of CuO Nanostructures by a Simple Solution Route", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 180, No. 4, pp. 1390-1396, (2007).
 34. Yu, L., Zhang, G., Li, S., Xi, Z., and Guo, D., "Fabrication of Arrays of Zinc Oxide Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solution under an External Voltage", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 299, No. 1, pp. 184-188, (2007).
 35. Liu, J., Huang, X., Li, Y., Sulieman, K., He, X., and Sun, F., "Hierarchical Nanostructures of Cupric Oxide on a Copper Substrate: Controllable Morphology and Wettability", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 16, No. 45, pp. 4427-4434, (2006).
 36. Chun Zeng, H., "Ostwald Ripening: A Synthetic Approach for Hollow Nanomaterials", *Current Nanoscience*, Vol. 3, No. 2, pp. 177-181, (2007).
 37. Wen, J., Hu, Y., Zhu, K., Li, Y., and Song, J., "High-Temperature-Mixing Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanocrystals with Wide Growth Window", *Current Applied Physics*, Vol. 14, No. 3, pp. 359-365, (2014).
 38. Joo, J., Chow, B.Y., Prakash, M., Boyden, E.S., and Jacobson, J.M., "Face-Selective Electrostatic Control of Hydrothermal Zinc Oxide Nanowire Synthesis", *Nature Materials*, Vol. 10, No. 8, pp. 596-601, (2011).

Evaluation of the morphologies and formation mechanisms of ZnO and CuO nanoparticles synthesized via the co-precipitation method

Narges Johari¹ Faezeh Zohari²
Fatemeh Rafati³

1- Introduction

One of the crucial parameters to tune the various properties of nanoparticles, such as mechanical, physical, optical, magnetic, electrical, and biological properties is their structure and morphologies. In recent years, nanomaterials have received much attention due to the high surface-to-volume ratio they have, as this property has led to the determination of the different properties of these materials, including their electrical, chemical, mechanical, physical, optical, and magnetic properties. Zinc oxide nanoparticles are used as additives in food and medicine. In the present study, zinc oxide (ZnO) and cupric oxide (CuO) nanoparticles were synthesized via the co-precipitation method with the same protocols. The phase structures and morphologies of the prepared nanoparticles were investigated using an X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively.

2- Experimental

2-1 Production of zinc oxide nanoparticles. Zinc oxide nanoparticles were fabricated by the co-precipitation method. Based on this, two different solutions called solution A and solution B were prepared. To prepare solution A, zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Sigma-Aldrich) at a concentration of 0.5 M was added to distilled water and mixed at 60 ° C. Solution B is a 2 M solution of sodium hydroxide (NaOH, Merck). Solution B was then slowly added to solution A, mixed at 60 ° C, at a rate of 15 drops per minute.

2-2 Production of copper oxide nanoparticles. Two solutions, C and D, were prepared to make copper oxide nanoparticles using the co-precipitation method. Solution C and D were 0.5 M copper sulfate solution (CuSO_4 , Merck) and 2 M sodium hydroxide solution, respectively. To synthesis, copper oxide nanoparticles, solution D were added to solution C the same as the protocol used to synthesize zinc oxide nanoparticles described in Section 2-1. The color of

the dried copper oxide nanoparticles was dark brown to black.

3- Results and discussion

The X-ray diffraction pattern of the nanoparticles of copper oxide has been shown in Figure 1. CuO monoclinic phase with relatively wide peaks was detected in mentioned XRD pattern, which is in accordance with the standard phase card number of 96-101-1195. On the other hand, no additional peaks representing impurities in the nanoparticles were observed in the obtained X- ray diffraction pattern. Figure 1 shows the X-ray diffraction pattern of ZnO nanoparticles made with hexagonal phase structure, which is in accordance with the standard phase reference card number of 96-901-1663. Figure 1 shows the comparison of the X-diffraction pattern of both ZnO and CuO nanoparticles that the resulting peaks of CuO are wider than ZnO. That is, the dimensions of the synthesized CuO nanoparticles are smaller than the ZnO nanoparticles.

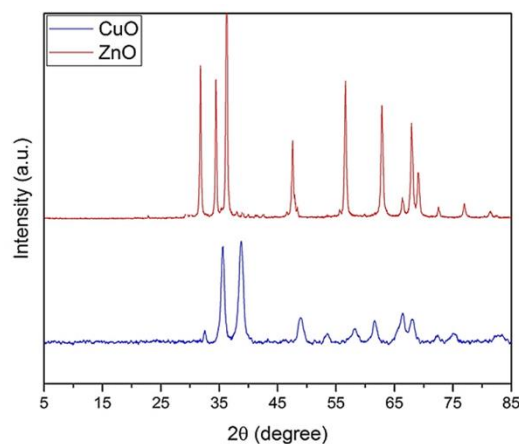


Figure 1: X-diffraction patterns of CuO and ZnO nanoparticles.

Figure 2(a) shows the SEM image and morphology of ZnO nanoparticles with a diamond-spherical-like structure. Further, figure 2(b) shows the SEM and the morphology of CuO nanoparticles with a flower-like structure. The difference between the crystal structures of zinc oxide and copper oxide nanoparticles is related to the different electrostatic interactions between the anions and their polar surfaces, which ultimately lead to their different structures.

¹Corresponding Author: Assistant Professor, Materials Engineering Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan, Iran. Email: n.johari@iut.ac.ir.

² M.Sc. Materials Engineering Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan, Iran.

³ M.Sc. Materials Engineering Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan, Iran.

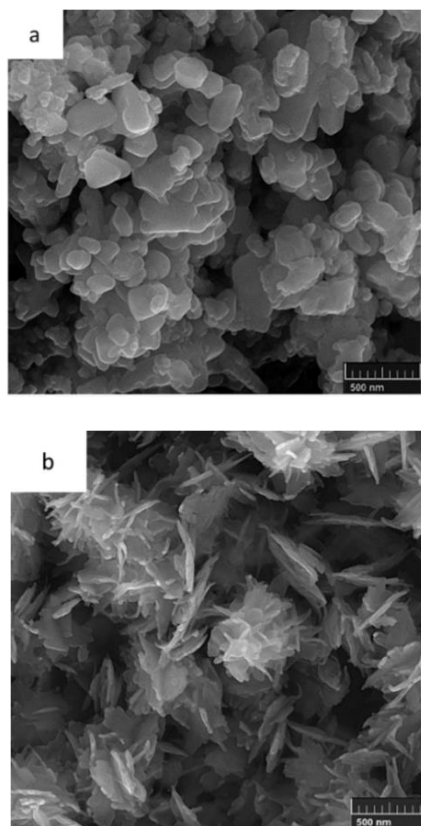


Figure 2: Scanning electron microscope images of a) ZnO nanoparticles, b) CuO nanoparticles.

4- Conclusion

In the present study, ZnO and CuO nanoparticles were fabricated by co-precipitation method with the same protocols. The phase structure and morphology of the fabricated nanoparticles were evaluated and it was found that the nanoparticles were fabricated without any additional impurities. The morphologies of these nanoparticles were completely different. The ZnO nanoparticles had a diamond-spherical-like structure, however, CuO nanoparticles had a flower-like structure which was consisted of nano-sheets stacked together.

بررسی دقت روابط تحلیلی مرسوم در جهت پیش‌بینی خواص نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با نانوذرات مختلف*

مقاله پژوهشی

سامرند رش احمدی^(۱)سینا مسلمان^(۲)

چکیده به منظور پیش‌بینی رفتار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانوذرات مختلف مدل‌های مختلف تحلیلی میکرومکانیکی و ماکرومکانیکی ارائه شده است. نوع، ابعاد و مشخصات مکانیکی ماده پایه و تقویت‌کننده از جمله مواردی هستند که در مدل‌های تحلیلی مختلف مورد توجه قرار گرفته‌اند. در برخی از مدل‌ها فرض‌ها و ساده‌سازی‌هایی انجام شده است که نتیجه آن ارائه روابطی است که پارامترهای کم‌تری را درگیر می‌کند. در برخی موارد این ساده‌سازی‌ها منجر به عدم دقت در پیش‌بینی نتایج می‌شوند. هدف از پژوهش پیش‌رو مقایسه نتایج آزمایشگاهی با مدل‌های مطرح شده و بررسی دقت آن‌ها و در نتیجه ارائه مناسب‌ترین مدل برای پیش‌بینی خواص نانوکامپوزیت‌های مورد مطالعه است. به این منظور پلیمر پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) به عنوان ماده پایه و نانوذرات TiO_2 ، SiO_2 و Al_2O_3 به عنوان تقویت‌کننده انتخاب شد. در این مطالعه مدول الاستیسیته مواد در بیشترین حالت به ترتیب حدود ۷، ۴ و ۴ درصد نسبت به نمونه پایه افزایش نشان دادند. نتایج حاصل از آزمایش استخراج گردید و با مدل‌های تحلیلی مطرح شده مورد مقایسه قرار گرفت. مقایسه‌ها نشان داد که مدل سه‌بعدی پن نتایج را با دقت مناسبی نسبت به نتایج آزمایشگاهی برای اکثریت نمونه‌ها پیش‌بینی می‌کند.

واژه‌های کلیدی نانوکامپوزیت، خواص مکانیکی، مدل‌های تحلیلی، نانوذرات، مدول یانگ.

مقدمه

از زمان‌های گذشته افزودن ماده‌ای به عنوان فاز دوم به ماده پایه، یکی از اصلی‌ترین راه‌ها برای بهبود خواص مکانیکی محسوب می‌شود [1-3]. در سال‌های اخیر، مواد مرکب یا کامپوزیت‌ها در صنایع مختلف به دلیل خواص ترمودینامیکی مناسب، دوام و وزن پایین و توانایی بالا در تحمل بار بسیار مورد توجه و استقبال قرار گرفته‌اند و روز به روز بر کاربرد آن‌ها در حوزه‌های مختلف افزوده می‌شود. اخیراً افزودن تقویت‌کننده‌هایی در ابعاد نانو منجر به تولید نانوکامپوزیت‌هایی شده است که به خاطر خواص فوق‌العاده مکانیکی از جمله نسبت استحکام به وزن بالا، توجهات فراوانی را به خود جلب کرده‌اند [4-5].

در مقایسه با فناوری میکرو، نانو تکنولوژی عملکرد و نمودی کاملاً متفاوت نشان می‌دهد. محصولات نانوکامپوزیتی حاوی تقویت‌کننده‌هایی در ابعاد نانو (کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر) هستند. اکثر خواص مکانیکی از جمله مدول یانگ و پایداری

حرارتی [6-7]، مدول و استحکام خمشی [7]، قابلیت برش‌کاری [8]، چقرمگی شکست [9] و رسانایی الکتریکی و حرارتی [10] امکان بهبود توسط نانوذرات تقویت‌کننده را دارند. در واقع، برای تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری با خواص مطلوب، انواع مختلفی از نانوذرات می‌توانند به ماده پایه افزوده شوند [11-12]. در همین راستا، محققان در مورد محصولات فعلی و آینده مرتبط با علوم نانو مطالعات زیادی انجام داده‌اند؛ آن‌ها پیش‌بینی می‌کنند که نانومواد، ابعاد جدیدی در کاربردهای صنعتی بگشایند.

در راستای بهبود رفتار مکانیکی مواد با افزودن تقویت‌کننده‌های مختلف، مطالعات متعددی انجام گرفته است. در این ارتباط می‌توان به بررسی رفتار مکانیکی کامپوزیت‌های دندان‌پزشکی برپایه رزین تقویت‌شده با TiO_2 ، مورد مطالعه هوا و همکارانش [13] اشاره کرد. در این بررسی عملی اثرات نسبت حجمی، نسبت ابعادی و دیگر شاخص‌های بین ماده پایه و تقویت‌کننده مورد بررسی قرار

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۳/۱۰ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۹/۱۵ می‌باشد.

(۱) دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه ارومیه.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه ارومیه.

مکانیکی پلیمر پلی متیل متاکریلات (Poly methyl methacrylate (PMMA) مورد مطالعه قرار می‌گیرد و در انتها نتایج آزمایشگاهی با نتایج حاصل از روابط تحلیلی مذکور مقایسه می‌شوند تا دقیق‌ترین مدل یا مدل‌ها در تخمین خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانوذرات اکسیدی ذکر شده، انتخاب شود.

مدل‌های تئوری

مدل‌هایی که برای توضیح وضعیت کلی و یا بیان رفتار یک ماده طراحی شده‌اند، به نام مدل‌های تئوری شناخته می‌شوند. هدف از ارائه این مدل‌ها، استخراج رابطه‌ای است که در نهایت بتوان با کمک آن‌ها رفتار ماده را به راحتی و بدون نیاز به آزمایش‌های عملی پیش‌بینی کرد. در ادامه تعدادی از پرکاربردترین مدل‌های ماکرو مکانیکی و میکرو مکانیکی [17] در جهت پیش‌بینی رفتار کششی کامپوزیت‌ها مطرح شده و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. اساس این روابط برپایه قانون اختلاط کامپوزیت‌ها (رابطه ۱) استوار است. در ادامه همه مدل‌ها تشریح و پارامترهای استفاده‌شده در این روابط و خود روابط در قالب جدول (۱) و جدول (۲) مطرح شده‌اند.

جدول ۱ پارامترهای استفاده‌شده در روابط مدل‌های تحلیلی

نماد	شرح
Ec	مدول یانگ کامپوزیت
Ef	مدول یانگ تقویت‌کننده
Em	مدول یانگ ماتریس
Gc	مدول برشی کامپوزیت
Gf	مدول برشی تقویت‌کننده
Gm	مدول برشی ماتریس
Vf	درصد حجمی تقویت‌کننده
Kc	مدول بالک کامپوزیت
Kf	مدول بالک تقویت‌کننده
Km	مدول بالک ماتریس
vm	نسبت پواسون ماتریس
vf	نسبت پواسون تقویت‌کننده
l	طول ذرات تقویت‌کننده
d	قطر ذرات تقویت‌کننده

گرفته‌است. نتایج حاصل، برتری آشکار خواص مکانیکی کامپوزیت تقویت‌شده با نانوذرات در مقایسه با کامپوزیت‌های تقویت‌شده با میکروالیاف را نشان می‌دهد. در کنار مطالعات عملی، بررسی‌های تحلیلی نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این بررسی‌ها تمرکز بر روی مدل‌های تئوری است که به کمک آن‌ها می‌توان رفتار مواد مرکب با درصد‌های مختلف از تقویت‌کننده را پیش‌بینی کرد. این مدل‌ها با در نظر گرفتن پارامترهایی از قبیل شکل، اندازه و نوع ذرات ماده پایه و پرکننده ارائه شده‌اند. استفاده از این روابط در جهت کاهش آزمایش‌های عملی و کاهش اتلاف زمان و متعاقباً هزینه‌های مالی ناشی از آن است. از پژوهش‌های صورت‌گرفته در این زمینه می‌توان به کار تاکر و لیانگ [14] اشاره کرد. در این مطالعه سعی شده‌است سفتی کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف کوتاه هم‌جهت را با استفاده از مدل‌های میکرو مکانیکی، پیش‌بینی کنند. مدل‌های مختلف مطرح و مورد مقایسه قرار گرفته‌اند و نهایتاً مدل موری تاناکا به عنوان مناسب‌ترین مدل برای پیش‌بینی سفتی ماده حاصل انتخاب شده‌است. سیف‌الاسلام و همکارانش [15] اثرات ترکیب درصد‌ها و اندازه‌های مختلف از نانوذرات اکسیدسیلیسیوم با اپوکسی را مورد مطالعه آزمایشگاهی و تحلیلی قرار داده‌اند. در این بررسی نشان داده شده‌است که مدول یانگ، تنش نهایی و تنش تسلیم نانوکامپوزیت حاصل با افزایش ذرات تقویت‌کننده به صورت خطی افزایش می‌یابد. از دیگر کارهای پیشین در زمینه نانوکامپوزیت‌ها می‌توان به تحقیق فریدون و همکارانش [16] اشاره کرد. در این مطالعه اثرات افزودن درصد‌های مختلف نانولوله‌های کربنی به پلی‌پروپیلین مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج آزمایش برای ارائه مدلی در جهت پیش‌بینی رفتار نانوکامپوزیت حاصل با روابط تحلیلی مقایسه شده‌است.

از آنجایی که در مطالعات گذشته مقایسه جامعی بین روابط تحلیلی موجود صورت نگرفته بود، تصمیم به بررسی و انجام این مهم و کارایی سنجی روابط موجود در قیاس با یکدیگر گرفته شد. ابتدا مدل‌های مختلف تحلیلی معرفی می‌شوند. سپس اثرات درصد‌های مختلف حجمی نانوذرات اکسیدی تیتانیوم، سیلیسیوم و آلومینیوم بر روی خواص

جدول ۲ روابط ارائه شده برای مدل های تحلیلی

شماره رابطه	رابطه
(۱)	$E_c = V_f E_f + (1 - V_f) E_m$
(۲)	$E_c \approx V_f \left(\frac{16}{45} E_f + 2 E_m \right) + \frac{8}{9} E_m$
(۳)	$G_c \approx V_f \left(\frac{2}{15} E_f + \frac{3}{4} E_m \right) + \frac{1}{3} E_m$
(۴)	$E_{c,2D} = \frac{V_f}{\pi} E_f + \left(1 - \frac{V_f}{\pi} \right) E_m$
(۵)	$v_{c,2D} = \frac{V_f}{\pi} v_f + \left(1 - \frac{V_f}{\pi} \right) v_m$
(۶)	$E_{c,3D} = \frac{V_f}{2\pi} E_f + \left(1 - \frac{V_f}{2\pi} \right) E_m$
(۷)	$v_{c,3D} = \frac{V_f}{2\pi} v_f + \left(1 - \frac{V_f}{2\pi} \right) v_m$
(۸)	$E_{c,2D} = \frac{V_f}{3} E_f + (1 + V_f) E_m$
(۹)	$E_{c,3D} = \frac{V_f}{6} E_f + [1 + (1 + v_m) V_f] E_m$
(۱۰)	$E_c = \frac{3}{8} [V_f E_f + (1 - V_f) E_m] + \frac{5}{8} \left[\frac{E_f E_m}{E_m V_f + (1 - V_f) E_f} \right]$
(۱۱-الف)	$\frac{E_c}{E_m} = \frac{3}{8} \left[\frac{1 + \frac{1}{d} n_l V_f}{1 - n_l V_f} \right] + \frac{5}{8} \left[\frac{1 + 2n_T V_f}{1 - n_T V_f} \right]$
(۱۱-ب)	$n_l = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m} - 1 \right)}{\left(\frac{E_f}{E_m} - 2 \frac{1}{d} \right)}$
(۱۱-ج)	$n_T = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m} - 1 \right)}{\left(\frac{E_f}{E_m} + 2 \right)}$
(۱۲)	$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{2} \left[\frac{1 + \frac{1}{d} n_l V_f}{1 - n_l V_f} \right] + \frac{4}{5} \left[\frac{1 + 2n_T V_f}{1 - n_T V_f} \right]$
(۱۳)	$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 2.5 V_f$
(۱۴)	$\frac{1}{E_{cT}} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{1 - V_f}{E_m}$
(۱۵)	$E_{c,L} = V_f E_f + (1 - V_f) E_m$
(۱۶)	$K_{c,upper} = K_f + (1 - V_f) \left[\frac{1}{K_m - K_f} + \frac{3V_f}{3K_f + 4G_f} \right]^{-1}$
(۱۷)	$K_{c,lower} = K_m + V_f \left[\frac{1}{K_f - K_m} + \frac{3(1 - V_f)}{3K_m + 4G_m} \right]^{-1}$
(۱۸)	$G_{c,upper} = G_f + (1 - V_f) \left[\frac{1}{G_m - G_f} + \frac{6V_f(K_f + 2G_f)}{5G_f(3K_f + 4G_f)} \right]^{-1}$
(۱۹)	$G_{c,lower} = G_m + V_f \left[\frac{1}{G_f - G_m} + \frac{6(1 - V_f)(K_m + 2G_m)}{5G_m(3K_m + 4G_m)} \right]^{-1}$
(۲۰)	$E = \frac{9K}{1 + 3K/G}$

سیستم دوبعدی و سه‌بعدی در نظر گرفته‌اند. در این مدل با استفاده از بررسی برهم‌کنش بین ماتریس و ذرات تقویت‌کننده، و در نظر گرفتن این فرض که درصد حجمی تقویت‌کننده باید کم‌تر از $0/2$ باشد، مدول یانگ در حالت دوبعدی و سه‌بعدی به شکل روابط (۸) و (۹) مطرح می‌شود. بین نتایج رابطه (۸) و نتایج حاصل از آزمایش، مقایسه دیگری توسط لی (Lee) [22] انجام شده‌است. در این بررسی نشان داده شده‌است که گاهی در نسبت‌های حجمی پایین تقویت‌کننده، نتایج با اختلاف در حدود ۰ تا ۱۵٪ بیشتر از خروجی‌های آزمایش هستند. این اختلاف به پیوندهای غیر-مؤثر و اثر انتهایی الیاف ریز نسبت داده شده‌است.

مدل هیرش (Hirsch's Model)

هیرش [23] با انجام مطالعاتی، مدول یانگ کامپوزیت را به‌صورت ترکیبی از مدول طولی و عمودی در نظر گرفته‌است. رابطه‌ای هم که ارائه شده (رابطه ۱۰)، متشکل از دو قسمت است که بخش اول آن ضریبی از مدول طولی و بخش دوم آن ضریبی از مدول عمودی کامپوزیت است.

رابطه اصلاح‌شده هالپین-تسای

(Modified Halpin-Tsai relation)

این رابطه با اعمال مقادیر مربوط به تنش طولی و عمودی کامپوزیت از رابطه هالپین-تسای [24] در مدل هیرش (رابطه ۱۰) تشکیل می‌شود و به رابطه اصلاح‌شده هالپین-تسای [25] معروف است. مدل مذکور برای مواد کامپوزیتی تقویت‌شده با الیاف کوتاه و جهت‌گیری تصادفی، پاسخ‌های بسیار مناسبی را پیش‌بینی می‌کند (روابط ۱۱-الف تا ۱۱-ج).

رابطه لیونگود و گوتلر

(Lavengood and Goettler relation)

لیونگود و گوتلر [22] با انجام مطالعات و اصلاح ضرایب عددی رابطه تغییر یافته هالپین-تسای، مدلی دیگر برای پیش‌بینی رفتار کامپوزیت‌ها پیشنهاد دادند. در این رابطه، به‌جای ضرایب $\frac{3}{8}$ و $\frac{5}{8}$ از رابطه (۱۱-الف)، به‌ترتیب $\frac{1}{4}$ و $\frac{3}{4}$

مدل تقریب مانرا (Manera Approximation Model)

مانرا [18] رابطه‌ای تقریبی برای پیش‌بینی خواص الاستیک کامپوزیت‌های شکل گرفته با تقویت‌کننده‌های طول کوتاه و با چینش تصادفی پیشنهاد داده‌است. خواص تغییرناپذیر کامپوزیت‌ها که توسط تسای (Tsai) و پاگانو (Pagano) [19] مطرح شده بودند، در کنار فرمولاسیون میکرومکانیکی پاک (Puck) [18] برای این رابطه مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مانرا تعدادی فرض در نظر گرفته و رابطه نامتغیرهای پاک را ساده‌سازی کرده‌است. این فرض‌ها شامل نسبت ابعادی بالای فیبرها (بیشتر از ۳۰۰)، فیبرهای دوبعدی با توزیع تصادفی و رفتار فیبرهای ناپیوسته با توزیع تصادفی به‌عنوان ورقه‌هایی با تعداد لایه‌های نامحدود که در همه جهات چیده شده‌اند، است. در نتیجه رابطه تقریب مانرا برای مدول یانگ و برشی به‌ترتیب به‌شکل رابطه (۲) و رابطه (۳) مطرح شده‌است. از روابط (۲) و (۳) استنتاج می‌شود که نتایج به‌دست آمده، رابطه $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ را تصدیق می‌کنند که در آن ν ضریب پواسون، E مدول یانگ و G مدول برشی است. برای حصول نتایج با دقت مناسب، مانرا پیشنهاد داد که E_m در محدوده $2 \text{ GPa} \leq E_m \leq 4 \text{ GPa}$ انتخاب شود.

مدل پن یا رابطه چگالی الیاف

(Modified Density Function-Pan's Model)

اساس ایده تئوری پن [20] ایجاد رابطه‌ای بین نسبت حجمی و نسبت سطحی تقویت‌کننده در حالتی است که تقویت‌کننده‌ها در یک جهت چیده نشده باشند. پن در این مدل با استفاده از بسط قانون ساده اختلاط کامپوزیت‌ها و بهره‌گیری از یک معادله چگالی فرضی، رابطه‌ای را بر مبنای جهت‌گیری نامنظم الیاف در فضای دوبعدی و سه‌بعدی ارائه داده‌است (روابط ۴ تا ۷). این مدل برای کامپوزیت‌های با جهت‌گیری منظم و با طول بلند نیز معتبر است.

مدل کریستینسن و وال

(Christensen and Waal's Model)

کریستینسن و وال [21] برای بررسی رفتار یک کامپوزیت با جهت‌گیری تصادفی الیاف تقویت‌کننده همانند مدل پن، دو

قرار داده می شود تا مدل جدید حاصل شود (رابطه ۱۲).

مدل اینشتین (Einstein's Model)

اینشتین [26-27] برای توصیف ارتباط بین نسبت حجمی ذرات صلب کروی تقویت کننده و مدول یانگ کامپوزیت ها، یک مدل خطی پیشنهاد داده است. با فرض چسبندگی کامل بین ذرات تقویت کننده و ماده پایه و نبود عکس العمل بین ذرات، رابطه حاصل از این مدل به شکل رابطه (۱۳) است. این رابطه فقط برای بار گذاری های کم معتبر است و برهم کنش های زیر ذره ای را در نظر نمی گیرد.

مدل کران بالای وویگت (Voigt) و کران پایین رئوس (Reuss)

در این مدل فرض شده است که تقویت کننده ها و فاز زمینه تحت کرنش یک نواخت مشابهی در جهت الیاف قرار بگیرند. باتوجه به همین فرض، وویگت [28] مدول مؤثر در امتداد تقویت کننده ها را به شکل رابطه (۱) استخراج کرده است. رئوس [29] نیز رابطه ذکر شده را برای حالت تنش یک نواخت در جهت عمود بر امتداد الیاف تقویتی اعمال کرده و رابطه مدول یانگ مؤثر به شکل رابطه (۱۴) درآمده است. در این رابطه زیر نویس های L و T به ترتیب به جهت های طولی و عمود بر طولی در تقویت کننده اشاره دارند. معادله (۱) یک رابطه با کوپلینگ موازی است که به نام قانون اختلاط نیز شناخته می شود؛ در حالی که معادله های (۱۴) و (۱۵) رابطه هایی با کوپلینگ معکوس اند و با نام قانون اختلاط معکوس شناخته می شوند.

معادلات (۱)، (۱۴) و (۱۵) می توانند برای همه کامپوزیت های دوفازی فارغ از شکل تقویت کننده تعمیم داده شوند. در روابط (۱۴) و (۱۵)، E_{CL} و E_{CT} به ترتیب کران های بالا و پایین مدول یانگ کامپوزیت ها را بیان می کنند. هم چنین در این روابط، فقط سه پارامتر درگیر هستند که عبارتند از مدول یانگ تقویت کننده، ماتریس و نسبت حجمی تقویت کننده.

مدل کران بالا و پایین هاشین (Hashin) و اشتیریکن (Shtirkman)

هاشین و اشتیریکن [30-31] کامپوزیت را به صورت میکرو سکویی هم سان و شبه هم گن در نظر گرفتند. در این مدل شکل تقویت کننده عامل محدود کننده محسوب نمی شود؛ با این فرض کران بالا و پایین کامپوزیت را براساس اصول متغیر الاستیسیته تخمین زدند. بسته به این که سفتی فاز زمینه بیش تر یا کم تر از تقویت کننده باشد، کران بالا و پایین مدول بالک ($K_{C,upper}$ و $K_{C,lower}$) و مدول برشی ($G_{C,upper}$ و $G_{C,lower}$) کامپوزیت از روابط (۱۶) الی (۱۹) حاصل می شود. کران بالا و پایین مدول یانگ نیز از رابطه (۲۰) قابل محاسبه خواهد بود.

مراحل تجربی

آماده سازی نمونه ها طبق شرح در ادامه در چندین مرحله صورت گرفت. در گام اول نانوذرات تقویت کننده در درصدهای جرمی مورد نظر با پلیمر (که از قبل به منظور رطوبت زدایی در دستگاهی مجزا خشک شده بود) ترکیب و تبدیل به گرانول شدند. پلی متیل متاکریلات به عنوان فاز زمینه و نانوذرات اکسیدی تیتانیوم، سیلیسیوم و آلومینیوم با اندازه ذرات تقریباً ۲۰ نانومتر به عنوان تقویت کننده انتخاب شدند. در این مرحله از دستگاه اکسترودر دومادورنه ZSK-25 (ساخت شرکت آلمانی کپریون ورنر و فلایدر (Coperion Werner & Pfleiderer)) برای اختلاط ذوبی مواد استفاده گردید و گرانول های نانوکامپوزیتی در درصدهای جرمی مدنظر حاصل گردیدند. پیش از تزریق در قالب، برای دومین بار خشک کردن گرانول ها صورت گرفت. در گام بعدی گرانول ها به روش قالب گیری تزریقی در قالب های نمونه استاندارد کشش تزریق و نمونه های مورد نیاز آزمایش مطابق شکل (۱) آماده شدند. برای انجام تست کشش از دستگاه تست کشش (SANTAM STM-150) طبق استاندارد ASTM-D638 استفاده شد. هم چنین به منظور بررسی ساختار نمونه های ساخته شده، از نمونه ها تست SEM گرفته شد. همان گونه که در شکل (۲) مشخص است، ناحیه کلوخه ای در خروجی تست ها مشاهده نمی شود و توزیع ذرات تقویت کننده به شکل مناسب و یک نواخت صورت

گرفته‌است.

نتایج و بحث

برای انجام محاسبات، اولین گام تبدیل نسبت‌های جرمی به حجمی است. در جدول (۳) برای تمام نمونه‌ها، نسبت‌های حجمی، با توجه به درصد وزنی نانوکامپوزیت‌ها و چگالی آن‌ها، به تفکیک محاسبه شده‌است.

جدول ۳ چگالی و کسر حجمی نمونه‌های مورد بررسی

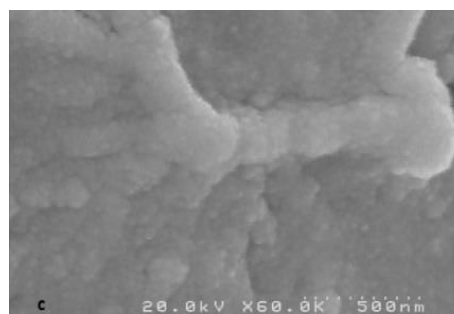
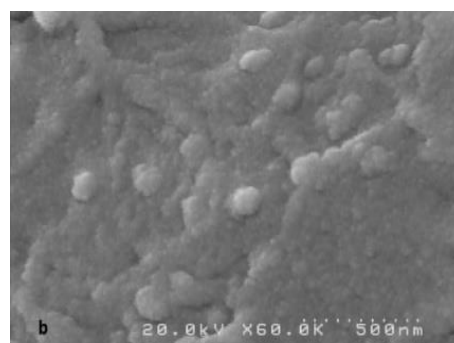
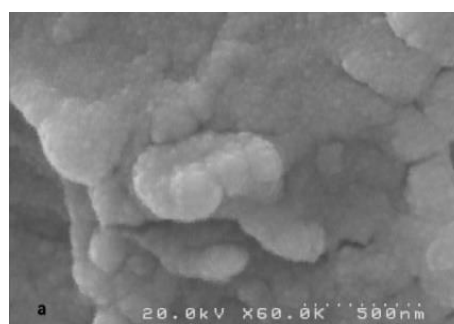
ماده	چگالی (gr/cm^3)	V_f
Pure PMMA	۱/۱۸۰	---
PMMA + TiO_2 0.5 wt %	۱/۱۸۹	۰/۰۰۱۵
PMMA + TiO_2 1.0 wt %	۱/۱۹۳	۰/۰۰۳۰
PMMA + TiO_2 2.0 wt %	۱/۲۰۲	۰/۰۰۶۰
PMMA + SiO_2 0.5 wt %	۱/۱۸۳	۰/۰۰۲۵
PMMA + SiO_2 1.0 wt %	۱/۱۸۶	۰/۰۰۵۰
PMMA + SiO_2 2.0 wt %	۱/۱۹۲	۰/۰۱۰۰
PMMA + Al_2O_3 0.5 wt %	۱/۱۸۴	۰/۰۰۱۵
PMMA + Al_2O_3 1.0 wt %	۱/۱۸۸	۰/۰۰۳۰

نتایج به‌دست‌آمده در جدول (۴) نشان می‌دهد که تأثیر نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید بر روی پلیمر مورد مطالعه بیشتر از دیگر تقویت‌کننده‌ها بوده‌است. این تقویت‌کننده در هر سه درصد وزنی در ترکیب با ماده پایه منجر به افزایش مدول یانگ کامپوزیت حاصل شده‌است. این نتایج در هماهنگی با نتایج ترکیب اکسید تیتانیوم و رزین اپوکسی هستند [32]. در پژوهش معرفی شده نیز افزودن درصد‌های بیشتر تقویت‌کننده موجب بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل شده بود.

هم‌چنین از نتایج چنان برمی‌آید که این روند افزایشی مدول یانگ درمورد تقویت‌کننده اکسید سیلیسیم نیز حفظ شده‌است؛ اما نکته قابل توجه به نمونه حاوی ۰/۵ درصد وزنی برمی‌گردد که مدول یانگ در ابتدا کاهش را نشان می‌دهد، اما در درصد‌های بالاتر منجر به بهبود آن می‌شود. در مورد اکسید آلومینیوم روند رشد برعکس اکسید تیتانیوم و سیلیسیم نزولی بوده‌است و نشان از این دارد که ۱/۰ درصد وزنی از تقویت‌کننده اکسید آلومینیوم منجر به کاهش مدول



شکل ۱ نمونه‌های ساخته‌شده برای تست کشش



شکل ۲ تصویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های حاوی (a) ۲٪ وزنی TiO_2 ، (b) ۲٪ وزنی SiO_2 و (c) ۱٪ وزنی Al_2O_3

نظر به خواص مکانیکی نانوکامپوزیت و ماده پایه و هم چنین درصد حجمی نانوکامپوزیت بستگی دارد. مشخصاً با افزایش در صد حجمی، بازه نیز بزرگ تر می شود و خطا هم افزایش می یابد. در نتیجه درصد اختلاف بالای مدول یانگ کامپوزیت حاصل با کران بالای وویگت و یا کران بالای اشتريکمن کاملاً قابل توجیه است و با صحت مدل ها و یا نتایج حاصل از آزمایش متناقض نیست.

مورد حائز اهمیت دیگر در نتایج به دست آمده، دقت بیشتر مدل های سه بعدی پن و کریستین و وال نسبت به مدل های دو بعدی آن ها است. خطای بیشتر مدل های دوبعدی نسبت به امثال سه بعدی آن ها، به فرض های موجود در آن ها برمی گردد. در مدل های دوبعدی، فرض بر این است که الیاف نانوکامپوزیتی در امتداد صفحه پراکنده شده است. این فرض در مورد کامپوزیت ها با الیاف طول بلند که با روش هایی از قبیل تزریق در امتداد محور طولی تولید شده اند صحت بیشتری دارد. در ضمن، خطای بالای به دست آمده از مدل لیونگود و گوتلر را می توان به این نکته ارتباط داد که این مدل بیشتر برای کامپوزیت ها با نسبت حجمی بالای فیلر طراحی شده است. در نتیجه خطای بالای این مدل در نمونه هایی با نسبت حجمی پایین (۰/۰۱ و کم تر) کاملاً قابل توجیه است. همان گونه که در جداول مشخص است، با بالاتر رفتن نسبت حجمی، خطای این مدل کم تر و کم تر شده است.

رفتار کامپوزیت در دو مورد اضافه کردن اکسید سیلیسیم با ۰/۵ درصد وزنی و اکسید آلومینیوم با ۱/۰ درصد وزنی با مدل های تحلیلی در تناقض است. در مورد اکسید سیلیسیم که تنها در درصد وزنی پایین، این رفتار را از خود نشان می دهد، می توان دلیل این ناسازگاری را به عدم پراکندگی یکنواخت نانوکامپوزیت ها ربط داد. در حالی که در مورد اکسید آلومینیوم با درصد وزنی بالاتر می توان این موضوع را به پیوند نامناسب بین ذرات تقویت کننده و ماده پایه و یا عدم سازگاری بین اکسید آلومینیوم و پلی متیل- متاکریلات در درصدهای وزنی بالا ارتباط داد.

یانگ نانوکامپوزیت تولید شده می گردد. این کاهش را می توان به این موضوع نسبت داد که در مقادیر بیشتر از ۰/۵ درصد وزنی از تقویت کننده، پیوند بین ذرات به خوبی شکل نگرفته و استحکام بین پیوندهای تشکیل یافته کاهش داشته است.

جدول ۴ نتایج حاصل از تست نمونه های مورد بررسی

ماده	مدول الاستیک (MPa)	تغییر نسبت به نمونه خالص (%)
Pure PMMA	۲۹۱۳/۷۷	- - -
PMMA + TiO ₂ 0.5 wt %	۲۹۴۹/۰۰	۱/۲۱
PMMA + TiO ₂ 1.0 wt %	۳۰۲۲/۹۰	۳/۷۵
PMMA + TiO ₂ 2.0 wt %	۳۱۱۱/۵۰	۷۹/۶
PMMA + SiO ₂ 0.5 wt %	۲۸۶۰/۹۰	-۱/۸۱
PMMA + SiO ₂ 1.0 wt %	۲۹۶۴/۶۰	۱/۷۴
PMMA + SiO ₂ 2.0 wt %	۳۰۲۴/۲۰	۳/۷۹
PMMA + Al ₂ O ₃ 0.5 wt %	۳۰۳۲/۶۰	۴/۰۸
PMMA + Al ₂ O ₃ 1.0 wt %	۲۶۹۸/۹۰	-۷/۳۷

نهایتاً نتایج حاصل از آزمایش های تحلیلی با نتایج حاصل از رابطه های (۲۰-۲) مقایسه شده و در جداول (۶) تا (۸) آورده شده است. برای حصول نتایج هر کدام از مدل ها، از پارامتر های موجود در جدول (۵) استفاده شده است. در ضمن توجه شود که در انجام محاسبات روابط هالپین-تسای و لیونگود- گوتلر نسبت منظر یا نسبت ابعادی (l/d) با فرض کروی بودن نانوذرات، ۱ در نظر گرفته شده است. در صد اختلاف نتایج هر کدام از مدل ها با نمونه آزمایش شده نیز محاسبه شده و در جداول ارائه شده است.

همان گونه که در نتایج موجود در جداول هم مشخص است، نتایج حاصل از آزمایش و مدل های تحلیلی باهم سازگارند. هر چند باید توجه کرد که هدف مدل کران بالای وویگت و کران پایین رئوس و هم چنین مدل کران بالا و پایین هاشین و اشتريکمن بیشتر مشخص کردن بازه ای برای خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل است. اندازه بازه مورد

جدول ۵ خواص مکانیکی مواد استفاده‌شده

ماده	مدول یانگ (MPa)	مدول برشی (MPa)	مدول بالک (MPa)	ضریب پواسون
پلی‌متیل متاکریلات (PMMA)	۲۹۱۳/۷۷	۱۰۴۹/۶	۳۳۹۸	۰/۳۷۵
اکسید تیتانیوم (TiO_2)	۲۳۷۲۵۰	۹۲۷۵۰	۲۱۰۲۰۰	۰/۲۸
اکسید سیلیسیم (SiO_2)	۶۷۳۶۰	۲۸۴۵۰	۳۳۹۱۰	۰/۱۷
اکسید آلومینیوم (Al_2O_3)	۲۳۹۷۵۰	۹۷۶۳۰	۱۶۰۳۸۰	۰/۲۷

جدول ۶ مدول یانگ حاصل از نتایج تحلیلی و مقایسه با مقادیر آزمایش‌شده برای نمونه‌های حاوی نانوذرات TiO_2

مدل	PMMA + TiO_2 0.5 wt % (MPa)	PMMA + TiO_2 1.0 wt % (MPa)	PMMA + TiO_2 2.0 wt % (MPa)
نتیجه آزمایش	۲۹۴۹/۰۰	۳۰۲۲/۹۰	۳۱۱۱/۵۰
مدل تقریب مانرا	۲۷۲۵/۲۹	۲۸۶۰/۵۷	۳۱۳۱/۱۲
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۷/۵۸	-۵/۳۷	۰/۶۳
مدل پن دوبعدی	۳۰۲۵/۶۶	۳۱۳۷/۵۴	۳۳۶۱/۳۲
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۲/۶۰	۳/۷۹	۸/۰۳
مدل پن سه‌بعدی	۲۹۶۹/۷۱	۳۰۲۵/۶۶	۳۱۳۷/۵۴
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۰/۷۰	۰/۰۹	۰/۸۴
مدل کریستین و وال دوبعدی	۳۰۳۶/۷۷	۳۱۵۹/۷۶	۳۴۰۵/۷۵
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۲/۹۸	۴/۵۳	۹/۴۶
مدل کریستین و وال سه‌بعدی	۲۹۷۹/۰۹	۳۰۴۴/۴۱	۳۱۷۵/۰۶
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۱/۰۲	۰/۷۱	۲/۰۴
مدل هیرش	۳۰۴۸/۲۹	۳۱۸۲/۸۱	۳۴۵۱/۸۸
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۳/۳۷	۵/۲۹	۱۰/۹۴
مدل اصلاح شده هالپین-تسای	۲۹۲۵	۲۹۳۶/۲۷	۲۹۵۸/۹۱
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۰/۸۱	-۲/۸۷	-۴/۹۰
مدل لیونگود و گوتلر	۳۸۰۲/۴۶	۳۸۱۷/۰۶	۳۸۴۶/۴۰
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۲۸/۹۴	۲۶/۲۷	۲۳/۶۲
مدل اینشتین	۲۹۲۴/۷۰	۲۹۳۵/۶۲	۲۹۵۷/۴۸
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۰/۸۲	-۲/۸۹	-۴/۹۵
مدل وویگت	۳۲۶۵/۲۷	۳۶۱۶/۷۸	۴۳۱۹/۷۹
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۱۰/۷۲	۱۹/۶۴	۳۸/۸۳
مدل رثوس	۲۹۱۸/۰۹	۲۹۲۲/۴۳	۲۹۳۱/۱۴
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۱/۰۵	-۳/۳۲	-۵/۸۰
مدل کران بالای هاشین و اشتريکمن	۳۰۴۴/۱۸۱۹	۳۲۳۳/۲۵	۳۶۱۰/۸۲
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۳/۲۳	۶/۹۶	۱۶/۰۴
مدل کران پایین هاشین و اشتريکمن	۲۸۶۳/۶۸	۲۸۷۲/۵۴	۲۸۹۰/۳۲
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۲/۸۹	-۴/۹۷	-۷/۱۱

جدول ۷ مدول یانگ حاصل از نتایج تحلیلی و مقایسه با مقادیر آزمایش شده برای نمونه‌های حاوی نانوذرات SiO_2

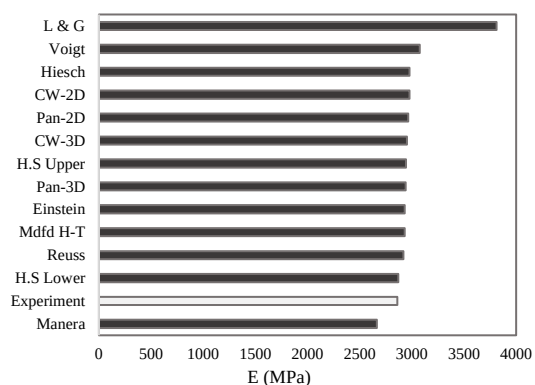
مدل	PMMA + SiO_2 0.5 wt % (MPa)	PMMA + SiO_2 1.0 wt % (MPa)	PMMA + SiO_2 2.0 wt % (MPa)
نتیجه آزمایش	۲۸۶۰/۹۰	۲۹۶۴/۶۰	۳۰۲۴/۲۰
مدل تقریب مانرا	۲۶۶۴/۴۷	۲۷۳۸/۹۲	۲۸۸۷/۸۳
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۶/۶۸	-۷/۶۱	-۴/۵۱
مدل پن دوبعدی	۲۹۶۵/۰۶	۳۰۱۶/۳۵	۳۱۱۸/۹۴
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۳/۶۴	۱/۷۵	۳/۱۳
مدل پن سه بعدی	۲۹۳۹/۴۲	۲۹۶۵/۰۶	۳۰۱۶/۳۵
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۲/۷۴	۰/۰۲	-۰/۲۶
مدل کریستین و وال دوبعدی	۲۹۷۷/۲۰	۳۰۴۰/۶۲	۳۱۶۷/۴۷
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۴/۰۶	۲/۵۶	۴/۷۴
مدل کریستین و وال سه بعدی	۲۹۵۱/۸۶	۲۹۸۹/۹۴	۳۰۶۶/۱۲
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۳/۱۸	۰/۸۵	۱/۳۹
مدل هیرش	۲۹۷۸/۵۶	۳۰۴۳/۳۸	۳۱۷۳/۰۷
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۴/۱۱	۲/۶۶	۴/۹۲
مدل اصلاح شده هالپین- تسای	۲۹۳۱/۵۶	۲۹۴۹/۴۳	۲۹۸۵/۴۴
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۲/۴۷	-۰/۵۱	-۱/۲۸
مدل لیونگود و گوتلر	۳۸۱۰/۹۸	۳۸۳۴/۱۷	۳۸۸۰/۸۷
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۳۳/۲۱	۲۹/۳۳	۲۸/۳۳
مدل اینشتین	۲۹۳۱/۹۸	۲۹۵۰/۱۹	۲۹۸۶/۶۱
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۲/۴۸	-۰/۴۹	-۱/۲۴
مدل وویگت	۳۰۷۴/۹۱	۳۲۳۶/۰۵۱	۳۵۵۸/۳۳
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۷/۴۸	۹/۱۶	۱۷/۶۶
مدل رئوس	۲۹۲۰/۷۶	۲۹۲۷/۷۷	۲۹۴۱/۹۲
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۲/۰۹	-۱/۲۴	-۲/۷۲
مدل کران بالای هاشین و اشتريکمن	۲۹۴۴/۹۷	۳۰۳۵/۱۲	۳۲۱۵/۴۹
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۲/۹۴	۲/۳۸	۶/۳۲
مدل کران پایین هاشین و اشتريکمن	۲۸۶۸/۶۹	۲۸۸۲/۶۶	۲۹۱۰/۷۲
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۰/۲۷	-۲/۷۶	-۳/۷۵

جدول ۸. مدول یانگ حاصل از نتایج تحلیلی و مقایسه با مقادیر آزمایش شده برای نمونه‌های حاوی نانوذرات Al_2O_3

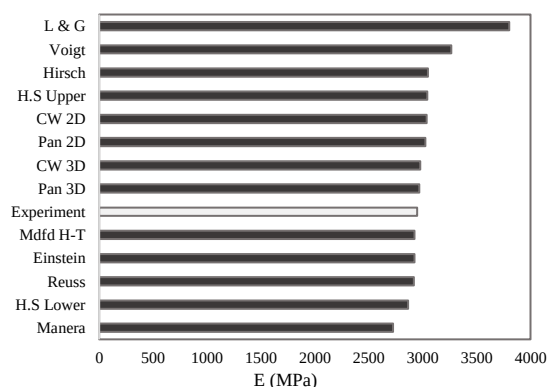
مدل	PMMA + Al_2O_3 0.5 wt % (MPa)	PMMA + Al_2O_3 1.0 wt % (MPa)
نتیجه آزمایش	۳۰۳۲/۶۰	۲۶۹۸/۹۰
مدل تقریب مانرا	۲۷۲۶/۶۳	۲۸۶۳/۲۳
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۱۰/۰۹	۶/۰۹
مدل پن دوبعدی	۳۰۲۶/۸۵	۳۱۳۹/۹۳
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۰/۱۹	۱۶/۳۴
مدل پن سه‌بعدی	۲۹۷۰/۳۱	۳۰۲۶/۸۵
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۲/۰۵	۱۲/۱۵
مدل کریستین و وال دوبعدی	۳۰۳۸/۰۲	۳۱۶۲/۲۶
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۰/۱۸	۱۷/۱۷
مدل کریستین و وال سه‌بعدی	۲۹۷۹/۷۲	۳۰۴۵/۶۶
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۱/۷۴	۱۲/۸۵
مدل هیرش	۳۰۴۹/۶۹	۳۱۸۵/۶۲
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۰/۵۶	۱۸/۰۳
مدل اصلاح شده هالپین-تسای	۲۹۲۵/۰۱	۲۹۳۶/۲۸
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۳/۵۵	۸/۷۹
مدل لیونگود و گوتلر	۳۸۰۲/۴۶	۳۸۱۷/۰۷
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۲۵/۳۸	۴۱/۴۳
مدل اینشتین	۲۹۲۴/۷۰	۲۹۳۵/۶۲
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۳/۵۵	۸/۷۷
مدل وویگت	۳۲۶۹/۰۲	۳۶۲۴/۲۸
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۷/۸۰	۳۴/۲۹
مدل رئوس	۲۹۱۸/۰۹	۲۹۲۲/۴۳
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۳/۷۷	۸/۲۸
مدل کران بالای هاشین و اشتريکمن	۳۰۴۷/۳۴	۳۲۳۹/۴۳
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	۰/۴۹	۲۰/۰۳
مدل کران پایین هاشین و اشتريکمن	۲۸۶۳/۶۹	۲۸۷۲/۵۵
تغییر نسبت به نتیجه آزمایش (%)	-۵/۵۷	۶/۴۳

در ادامه، برای درک و مقایسه بهتر، نتایج در قالب شکل‌های (۳) تا (۱۰) نیز مطرح و مقایسه شده‌اند. همان‌طوری که مشخص است در همه موارد به جز اکسید سیلیسیم با ۰٫۵ درصد وزنی و اکسید آلومینیوم با ۱/۰ درصد

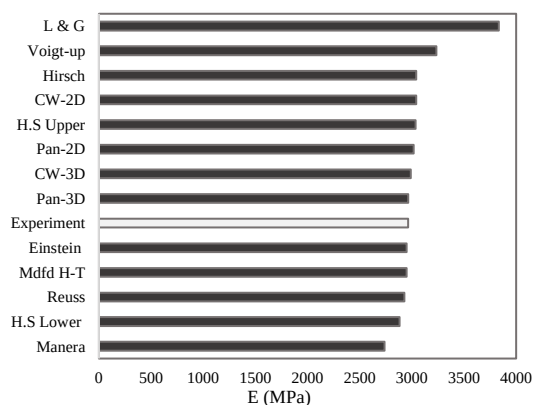
وزنی، نتایج حاصل از آزمایش در بازه مدلهای کران بالای وویگت و کران پایین رئوس و مدل کران بالا و پایین هاشین و اشتريکمن قرار گرفته‌است.



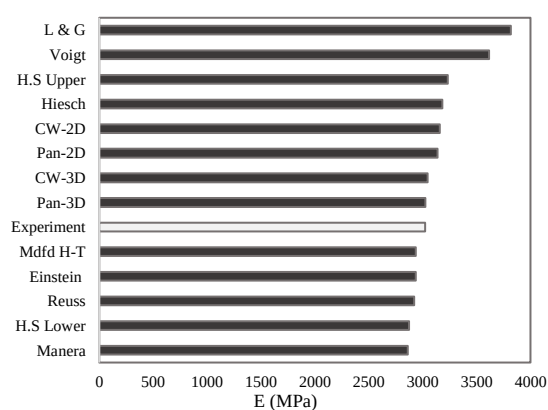
شکل ۶ مقایسه مقادیر مدول یانگ حاصل از روابط تحلیلی با نمونه مورد آزمایش حاوی 0.5% وزنی SiO_2



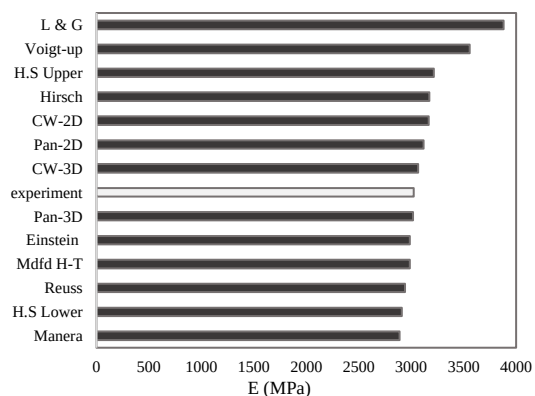
شکل ۳ مقایسه مقادیر مدول یانگ حاصل از روابط تحلیلی با نمونه مورد آزمایش حاوی 0.5% وزنی TiO_2



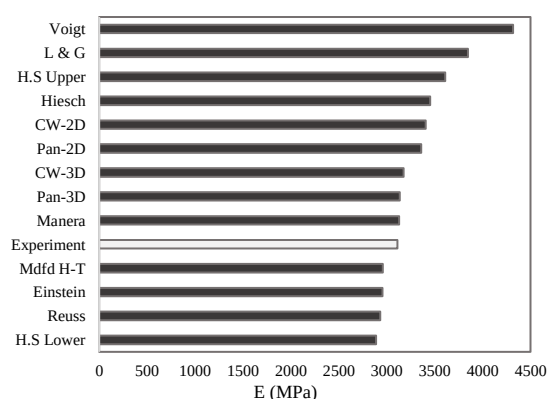
شکل ۷ مقایسه مقادیر مدول یانگ حاصل از روابط تحلیلی با نمونه مورد آزمایش حاوی 1.0% وزنی SiO_2



شکل ۴ مقایسه مقادیر مدول یانگ حاصل از روابط تحلیلی با نمونه مورد آزمایش حاوی 1.0% وزنی TiO_2



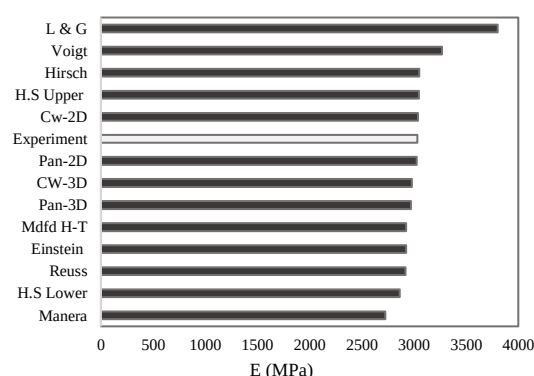
شکل ۸ مقایسه مقادیر مدول یانگ حاصل از روابط تحلیلی با نمونه مورد آزمایش حاوی 2.0% وزنی SiO_2



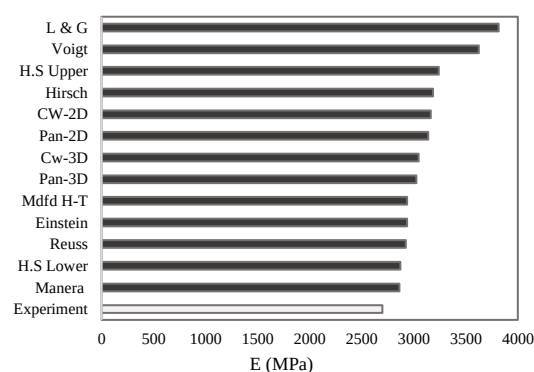
شکل ۵ مقایسه مقادیر مدول یانگ حاصل از روابط تحلیلی با نمونه مورد آزمایش حاوی 2.0% وزنی TiO_2

به ترتیب ۲-، ۲ و ۴ درصد و برای ۰,۵ و ۱ درصد وزنی Al_2O_3 به ترتیب ۴ و ۷/۵- درصد تغییر را گزارش داد. به جز دو مورد (۰/۵ درصد وزنی اکسیدسیلیسیم و ۱/۰ درصد وزنی اکسیدآلومینیوم)، در بقیه موارد افزایش درصد وزنی تقویت‌کننده منجر به افزایش مدول ینانگ ماده حاصل شد. کاهش مدول ینانگ برای کامپوزیت با ۰/۵ درصد وزنی اکسیدسیلیسیم هم می‌تواند به دلیل عدم پراکندگی یک‌نواخت نانوکامپوزیت‌ها باشد. در پژوهش آریماتیا و همکارانش [33] هم در ۱ درصد وزنی از نانوذرات آلومینا تغییری در مدول الاستیک ایجاد نگردید و حتی برخی از خواص مکانیکی دیگر نیز با کاهش همراه بود. در این پژوهش نیز کاهش مدول ینانگ برای کامپوزیت با ۱/۰ درصد وزنی اکسیدآلومینیوم را می‌توان به اثر پیوند نامناسب بین ذرات تقویت‌کننده و ماده پایه و یا ناسازگاری این دو ماده به خصوص در نسبت‌های حجمی بالاتر نسبت داد. این اثر از انتقال یک‌نواخت نیرو بین ماده پایه و تقویت‌کننده جلوگیری می‌کند و عاملی برای کاهش در مدول ینانگ به‌شمار می‌رود.

نتایج به دست آمده از روابط تحلیلی نشان می‌دهد که مدل‌های تئوری، برای تمامی نمونه‌ها به جز نمونه با ۱,۰ درصد وزنی اکسیدآلومینیوم، روند را به درستی پیش‌بینی کرده‌است و در برخی مدل‌ها نتیجه را با دقت بالایی نسبت به نتایج تجربی ارائه می‌دهند. در واقع، می‌توان گفت رابطه لیونگود و گوتلر تمامی نتایج را با اختلاف تقریبی ۲۳ تا ۳۳ درصد نسبت به نتایج آزمایشگاهی تخمین می‌زند که دلیل آن درصد پایین وزنی نانوکامپوزیت‌ها در این مطالعه است. مدل‌های کران بالا و پایین وویگت و رئوس و یا هاشین و اشتریکمن بازه مناسبی را برای تخمین مدول ینانگ کامپوزیت‌ها ارائه می‌دهند. مدل‌های سه‌بعدی پن و کریستین و وال هم مدول ینانگ را با دقت بیشتری از مدل‌های دوبعدی آن‌ها پیش‌بینی می‌کنند. با بررسی خروجی مدل‌ها و مقایسه آن‌ها با مقادیر آزمایشگاهی می‌توان گفت که مدل سه‌بعدی پن با اختلافی کم برای اکثریت نتایج، مقادیر دقیقی را پیش‌بینی می‌کند. مورد قابل ذکر در انتها که با افزایش درصد وزنی تقویت‌کننده پیش می‌آید، صحت نتایج برای مقادیر بیشتر از ۲/۰ درصد وزنی از تقویت‌کننده است. در این حالت



شکل ۹ مقایسه مقادیر مدول ینانگ حاصل از روابط تحلیلی با نمونه مورد آزمایش حاوی 0.5% وزنی Al_2O_3



شکل ۱۰ مقایسه مقادیر مدول ینانگ حاصل از روابط تحلیلی با نمونه مورد آزمایش حاوی 1.0% وزنی Al_2O_3

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، اثرات افزودن مقادیر مختلف نانوذرات اکسیدی تیتانیوم، سیلیسیم و آلومینیوم به پلی‌متیل متاکریلات بر روی خواص مکانیکی و مقایسه نتایج آن با روابط تحلیلی بررسی گردید.

بررسی نتایج حاصل از آزمایش‌های تجربی و مقایسه آن‌ها با نتایج استخراج شده از روابط تحلیلی نتایج جالب توجهی را آشکار کرد. نانوذرات TiO_2 در هر سه درصد وزنی منجر به بهبود مدول الاستیسیته پلیمر پایه شدند. با افزودن ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی از نانوذرات TiO_2 به پلی‌متیل متاکریلات مدول الاستیسیته به ترتیب حدود ۱,۵، ۴ و ۷ درصد افزایش یافت. مقدار مدول الاستیسیته برای سه درصد وزنی ۰,۵، ۱ و ۲ درصد از نانوتقویت‌کننده‌های SiO_2

تیتانیم اکسید مدل سه بعدی پن (دارای کم ترین میانگین اختلاف و کم ترین انحراف معیار) مناسب ترین مدل معرفی می شود.

۴. مدل تحلیلی که دقیق ترین پیش بینی را برای تقویت کننده سیلیسیم اکسید ارائه کند مدل پن سه بعدی (دارای کم ترین میانگین اختلاف) و مدل دوبعدی پن (دارای کم ترین انحراف معیار) است.

۵. مدل تحلیلی که مناسب برای تقویت کننده آلومینیوم اکسید باشد مدل هاشین کران پایین (دارای کم ترین میانگین اختلاف و کم ترین انحراف معیار) معرفی می گردد.

البته ذکر این نکته الزامی است که در صورت لزوم به انتخاب یک مدل برای کامپوزیت های تقویت شده با هر سه نوع نانوکامپوزیت های اکسی تیتانیم، اکسیدسیلیسیم و اکسید آلومینیوم، بهترین گزینه مدل پن سه بعدی است که در هر سه نوع کامپوزیت نتایج نسبتاً دقیقی را ارائه می دهد.

با افزایش مقادیر تقویت کننده، اثر کلوخه شدن پیش می آید که به دلیل عدم دخالت این اثر در روابط تحلیلی مذکور، نمی توان با قطعیت به نتایج فوق استناد کرد.

به طور کلی می توان مناسب ترین مدل ها را به تفکیک ذرات تقویت کننده در چند جمله خلاصه کرد:

۱. استفاده از درصدهای مختلف وزنی نانو ذرات تقویت کننده به منظور بهبود خواص مکانیکی پلی متیل متاکریلات عموماً منجر به افزایش مدول الاستیسیته شد. این افزایش وابسته به جنس ذرات تقویت کننده می باشد.
۲. اگر مقدار ذرات تقویت کننده از درصدی بیشتر شود منجر به ایجاد عیوب ساختاری می شود و به طبع آن موجب ثابت ماندن و حتی کاهش خواص مکانیکی ماده مرکب حاصل می شود. در مطالعه حاضر این مورد برای نانو ذرات Al_2O_3 در ۱ درصد وزنی آشکار شد.
۳. از بین مدل های تحلیلی مطرح شده برای تقویت کننده

مراجع

1. Saha, B., Toh, W.Q., Liu, E., Tor, S.B., and Lee, J., "A Study on Frictional Behavior of PMMA Against FDTs Coated Silicon as a Function of Load, Velocity and Temperature", *Tribology International*, Vol. 102, Pp. 44-51, (2016).
2. Eungkee Lee, R., Hasanazadeh, R., and Azdast, T., "A Multi-Criteria Decision Analysis on Injection Moulding of Polymeric Microcellular Nanocomposite Foams Containing Multi-Walled Carbon Nanotubes", *Plastics, Rubber and Composites*, Vol. 46, Pp. 155-162, (2017).
3. Eungkee Lee, R., Afsari Ghazi, A., Azdast, T., Hasanazadeh, R., and Mamaghani Shishavan, S., "Tensile and Hardness Properties of Polycarbonate Nanocomposites in the Presence of Styrene Maleic Anhydride as Compatibilizer", *Advances in Polymer Technology*, doi 10.1002/adv.21832, (2017).
4. Liu, H., Ye, H., Lin, T., and Zhou, T., "Synthesis and Characterization of PMMA/ Al_2O_3 Composite Particles by in Situ Emulsion Polymerization", *Particuology*, Vol. 6, Pp. 207-213, (2008).
5. Jiao, J., Sun, X., Pinnavaia, T. J., "Mesostructured Silica for the Reinforcement and Toughening of Rubbery and Glassy Epoxy Polymers", *Polymer*, Vol. 50, No. 4, Pp. 983-989, (2009).
6. Agag, T., Koga, T., and Takeichi, T., "Studies on Thermal and Mechanical Properties of Polyimide-Clay Nanocomposites", *Polymer*, Vol. 42, No. 8, Pp. 3399-3408, (2001).
7. Ahmad, F. N., Jaafar, M., Palaniandy, S., & Azizli, K. A. M., "Effect of Particle Shape of Silica Mineral on the Properties of Epoxy Composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 68, No. 2, Pp. 346-353, (2008).
8. Ghavidel, A. K., Azdast, T., Shabgard, M. R., Navidfar, A., & Shishavan, S. M., "Effect of Carbon Nanotubes

- on Laser Cutting of Multi-Walled Carbon Nanotubes/Poly Methyl Methacrylate Nanocomposites", *Optics & Laser technology*, Vol. 67, Pp. 119-124, (2015).
9. Opelt, C. V., Becker, D., Lepienski, C. M., & Coelho, L. A., "Reinforcement and Toughening Mechanisms in Polymer Nanocomposites–Carbon Nanotubes and Aluminum Oxide", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 75, Pp. 119-126, (2015).
 10. Coetzee, Divan, et al., "Influence of Nanoparticles on Thermal and Electrical Conductivity of Composites", *Polymers*, Vol. 12.4 Pp. 742, (2020).
 11. Liu, H. Y., Wang, G. T., Mai, Y. W., & Zeng, Y., "On Fracture Toughness of Nano-Particle Modified Epoxy", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 42, No. 8, Pp. 2170-2175, (2011).
 12. Sun, S., Li, C., Zhang, L., Du, H. L., & Burnell-Gray, J. S., "Effects of Surface Modification of Fumed Silica on Interfacial Structures and Mechanical Properties of Poly (Vinyl Chloride) Composites", *European polymer journal*, Vol. 42, No. 7, Pp. 1643-1652, (2006).
 13. Hua, Y., Gu, L., & Watanabe, H., "Micromechanical Analysis of Nanoparticle-Reinforced Dental Composites", *International Journal of Engineering Science*, Vol. 69, Pp. 69-76, (2013).
 14. Tucker III, C. L., & Liang, E., "Stiffness Predictions for Unidirectional Short-Fiber Composites: Review and Evaluation", *Composites science and technology*, Vol. 59, No. 5, Pp. 655-671, (1999).
 15. Islam, M. S., Masoodi, R., & Rostami, H., "The Effect of Nanoparticles Percentage on Mechanical Behavior of Silica-Epoxy Nanocomposites", *Journal of Nanoscience*, Vol. 2013, Pp. 1-10, (2013)
 16. Fereydoun, A., Mohammad Zamani, M. and Mohammad Zamani, M., "Experimental Investigation of Tensile Properties of PP/CNTs: Comparison of Experimental and Analytical Results", *First national conference of nanomaterials and nanotechnology*, Shahroud, Iran, (2011). (In Persian)
 17. Hu, H., Onyebueke L., Abatan, A., "Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites- Review and Evaluation", *Journal of minerals and materials characterization and engineering*, Vol. 9, No. 04, Pp. 275, (2010).
 18. Manera, M., "Elastic Properties of Randomly Oriented Short Fiber-Glass Composites", *Journal of Composite Materials*, Vol. 11, No. 2, Pp. 235-247, (1977).
 19. Tsai, S. W., and Pagano, N. J., "Invariant Properties of Composite Materials", *Composite Materials Workshop, Technomic Publishing Co., Stamford, Conn.*, Pp.233-238, (1968).
 20. Pan, N., "The Elastic Constants of Randomly Oriented Fiber Composites: A New Approach to Prediction", *Science and Engineering of composite materials*, Vol. 5, No. 2, Pp. 63-72, (1996).
 21. Christensen, R. M., Waals. F. M., "Effective Stiffness of Randomly Oriented Fibre Composites", *Journal of Composite Materials*, Vol. 6, No. 3, Pp. 518-535, (1972).
 22. Lee, L. H., "Strength-Composition Relationships of Random Short Glass Fiber-Thermoplastics Composites", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 9, Pp. 213-219, (1969).
 23. Thostenson, E. T., Ren, Z., & Chou, T. W., "Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and their Composites: A Review", *Composites science and technology*, Vol. 61, No. 13, Pp. 1899-1912,

- (2001).
24. Halpin, J. C., "Stiffness and Expansion Estimates for Oriented Short Fiber Composites", *Journal of Composite Materials*, Vol. 3, No. 4, Pp. 732-734, (1969).
 25. Tsai, S. W., Halpin, J. C., Pagano. N. J., "Composite Materials Workshop", (1968).
 26. Einstein, A., "On the Movement of Small Particles Suspended in Stationary Liquids", *Annalen der Physik*, Vol. 17, Pp. 549-560, (1905).
 27. Einstein, A., "Investigations on the Theory of the Brownian Movement", *Courier Corporation*, (1956).
 28. Voigt, W., "Ueber die Beziehung Zwischen den Beiden Elasticitätsconstanten Isotroper Körper", *Annalen der Physik*, Vol. 274, No. 12, Pp. 573-87, (1889).
 29. Reuss, A., "Berechnung der Fliebgrenze von Mischkristalen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle", *ZAMM*, Vol. 9, Pp. 49-58, (1929).
 30. Hashin, Z., Shtrikman, S., "A Variational Approach to the Theory of the Elastic Behaviour of Multiphase Materials", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol, 11. No. 2, Pp. 127-140, (1963).
 31. Hashin, Z., "Analysis of Composite Materials", *J. appl. Mech*, Vol, 50, No. 2, Pp. 481-505, (1983).
 32. Shirkavand, S., Moslehifard, E., "Effect of TiO₂ Nanoparticles on Tensile Strength of Dental Acrylic Resins", *Journal of dental research, dental clinics, dental prospects*, Vol. 8, No. 4, Pp. 197, (2014).
 33. Arimatéia, Rafaela R., et al., "Effect of Alumina on the Properties of Poly (Methyl Methacrylate)/Alumina Composites Obtained by Melt Blending", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol, 34, No. 4, Pp. 451-471, (2021).

Investigation on Efficiency of Analytical Relations to Predict the Properties of Reinforced Nanocomposites

Sina Mosalman¹Samrand Rash-Ahmadi²

1- Introduction

In order to improve the mechanical behavior of materials by adding different reinforcements, several studies have been performed. Beside experimental studies, analytical studies also have gotten attentions. In these studies, the focus is on analytical models which can predict behavior of composite with different percentage of reinforcements. These models are presented by considering parameters such as shape, size and type of particles of base and filler material. The use of these relationships is to reduce practical experiments and to reduce waste of time and consequently financial costs.

Since in previous studies there was no comprehensive comparison between the existing analytical relationships, it was decided to study and evaluate the effectiveness of the existing relationships in comparison with each other. At first, different analytical models are introduced. Then the effects of different volumetric percentages of titanium dioxide, silicon dioxide and aluminum oxide nanoparticles on the mechanical properties of polymethyl methacrylate polymer are studied. Finally, the experimental results are compared with the results of the analytical relationships to determine the most accurate model or models in estimating the mechanical properties of reinforced polymer nanocomposites with the mentioned oxide nanoparticles (Table 1).

Table. 1. Density, volume fraction & results obtained from experimental tests samples

Specimens	Density (gr/cm^3)	V_f	Modulus of Elasticity (MPa)	Change compared to pure sample (%)
Pure PMMA	1.180	---	2913.77	---
PMMA + TiO_2 0.5 wt %	1.189	0.0015	2949.00	1.21
PMMA + TiO_2 1.0 wt %	1.193	0.0030	3022.90	3.75
PMMA + TiO_2 2.0 wt %	1.202	0.0060	3111.50	6.79
PMMA + SiO_2 0.5 wt %	1.183	0.0025	2860.90	-1.81
PMMA + SiO_2 1.0 wt %	1.186	0.0050	2964.60	1.74
PMMA + SiO_2 2.0 wt %	1.192	0.0100	3024.20	3.79
PMMA + Al_2O_3 0.5 wt %	1.184	0.0015	3032.60	4.08
PMMA + Al_2O_3 1.0 wt %	1.188	0.0030	2698.90	-7.37

2-Analytical Models

Models designed to explain the behavior of a substance are known as theoretical models. The purpose of presenting these models is to derive a relationship that can be used to predict the behavior of materials without requirement of practical experiments.

The models studied in this study are: Manera Approximation Model, Modified Density Function-Pan's Model, Christensen and Waal's Model, Hirsch's Model, Modified Halpin-Tsai relation, Lavengood and Goettler relation, Einstein's Model, Voigt and Reuss bounds, Hashin and Shtrikman bounds.

3-Experimental Steps

The samples were prepared in several steps as described below. In the first step, the reinforcing nanoparticles were combined with the polymer (which had already been dried in a separate device for dehumidification) at the desired mass percentages and turned into granules. Polymethyl methacrylate was selected as the base matrix and titanium dioxide, silicon dioxide and aluminum oxide nanoparticles with a particle size of approximately 20 nm were selected as reinforcement. Next, the ZSK-25 twin-screw extruder (manufactured by the German company Caprion Werner and Floider) was used to melt and combine the material. The nanocomposite granules were obtained in the desired mass percentages. The specimens were prepared by injection molding of granules into molds.

4-Results & Discussions

The results obtained from experimental tests indicates that the effect of titanium dioxide nanoparticles on the base matrix was more than other nanoparticles.

Examining the results of experimental experiments and comparing them with the results extracted from the analytical relations revealed interesting results. All specimens containing TiO_2 nanoparticles improved the modulus of elasticity of the base polymer. By adding 0.5, 1 and 2 weight percentage of TiO_2 nanoparticles to polymethyl methacrylate, the modulus of elasticity increased by about 1.5, 4 and 7%, respectively. The modulus of elasticity for 0.5, 1 and 2 weight percentage of SiO_2 nanoparticles reported -2, 2% and 4%, respectively, and for 0.5 and 1 weight percentage of Al_2O_3 , reported 4% and -7.5%. Except for two cases (0.5 wt.% of silicon oxide and 0.1 wt.% of aluminum oxide), in all other cases, increasing the weight percentage of the nanofillers resulted an increase in the modulus of elasticity of the material. The reduction of the Young's modulus for composites with 0.5 wt.% silicon oxide can also be

¹ M.Sc. Department of Mechanical Engineering, Urmia University, Urmia, Iran .

² Corresponding Author; Associate, Department of Mechanical Engineering, Urmia University, Urmia, Iran .
Email: s.rashahmadi@urmia.ac.ir

due to the lack of uniform dispersion of the nanocomposites.

The results obtained from the analytical relations (FIG.1 to 3 for TiO_2 2.0 wt.%, SiO_2 2.0 wt.% & Al_2O_3 1.0 wt.%) show that the theoretical models correctly predict the trend for all samples except the sample with 1 wt.% of aluminum oxide, and in some models, they present the result with high accuracy. In fact, it can be said that the relationship between Lavengood and Goettler estimates all the results with an approximate difference of 23 to 33% compared to the experimental results, due to the low weight percentage of nanocomposites in this study. The upper and lower bound models of Voigt and Reuss or Hashin and Shtrikman provide a suitable interval for estimating the Young's modulus of composites. Pan's 3D model and Christensen and Waal's 3D models predict the Young's modulus more accurately rather than their 2D models. With examining the output of the models and comparing them with the experimental results, it can be said that the Pan's three-dimensional model predicts accurate values with a small difference for the majority of results. Noteworthy, which occurs with increasing the weight percentage of the amplifier, the accuracy of the results for values greater than 0.2 wt.% of the amplifier. In this case, with increasing the amount of amplifier, the clumping effect occurs, which due to the lack of this effect in the analytical relations, the above results cannot be invoked with certainty. With increasing amounts of nanoparticles, the clumping effect occurs. Due to the lack of this effect in the analytical relationships, for a higher percentage of weight of the reinforcing nanoparticles the results cannot be cited with certainty.

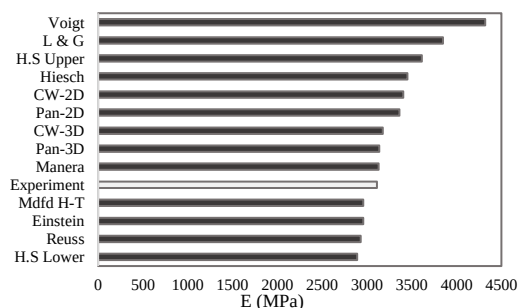


Fig. 5 Comparison of analytical results of young's modulus with experimental results (for samples containing 2.0 wt % TiO_2)

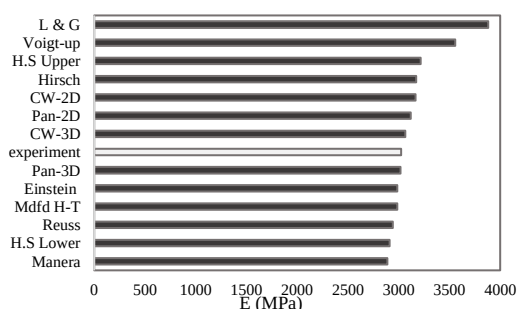


Fig. 8 Comparison of analytical results of young's modulus with experimental results (for samples containing 2.0 wt % SiO_2)

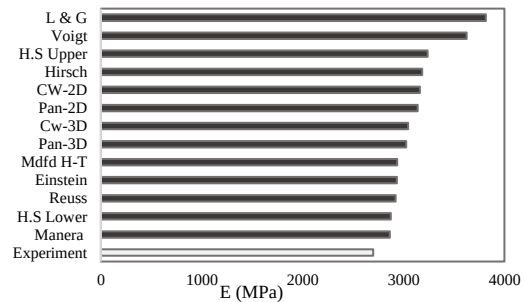


Fig. 10 Comparison of analytical results of young's modulus with experimental results (for samples containing 1.0 wt. % Al_2O_3)

Finally, the most suitable models can be summarized in terms of reinforcing particles as follow:

- 1) The use of different weight percentages of reinforcing nanoparticles to improve the mechanical properties of polymethyl methacrylate generally led to an increase in the modulus of elasticity. This increase depends on the type of reinforcing particles.
- 2) If the number of reinforcing particles is more than a certain percentage, it leads to structural defects. This causes to mechanical properties of material remain constant and even reduce rather to base matrix. In the present study, this was revealed for Al_2O_3 nanoparticles at 1 wt.%.
- 3) Among the proposed analytical models, the Pan's 3D model (with the lowest mean difference and the least standard deviation) is the most suitable model for titanium dioxide reinforcement nanoparticles.
- 4) The analytical model that provides the most accurate prediction for the silicon dioxide nanoparticles is the Pan's 3D model (with the lowest mean difference) and the Pan's 2D model (with the lowest standard deviation).
- 5) The analytical model that is suitable for aluminum oxide nanoparticles is introduced as the Hashin and Shtrikman's low bound (with the lowest mean difference and the lowest standard deviation).

As the final result, to choose a model for composites reinforced with all three types of nanocomposites of titanium dioxide, silicon dioxide and aluminum oxide, the best option is Pan's 3D model which provides best results for all nanocomposites.

ریز ساختار و خواص مکانیکی فولاد A283 رویه کاری شده توسط اینکونل ۶۲۵ و فولاد ۳۴۷ به روش GTAW*

مقاله پژوهشی

فرهاد استوان^(۱)

چکیده در این تحقیق، تأثیر لایه نشانی پوششی دوگانه بر روی خواص ریز ساختاری و مکانیکی زیر لایه های فولاد A283 مورد مطالعه قرار گرفته است. از دو نوع فلز پرکننده مختلف از جنس فولاد زنگ نزن ۳۴۷ و اینکونل ۶۲۵ به منظور پوشش دهی با به کارگیری فرایند جوش قوسی تنگستن-گاز (Gas Tungsten Arc Welding) (GTAW) استفاده شد و به کمک آزمون های میکروسکوپی و مکانیکی خواص روکش حاصل مورد بررسی قرار گرفت. مشاهدات میکروسکوپی نشان داد، در جایی که یک لایه روکش اعمال شد، به دلیل نرخ انجماد بالا، ریز ساختار به شکل دندریت های ستونی درآمد. با اعمال لایه دوم، مورفولوژی دندریتی ستونی در لایه اول تغییر یافت و به حالت دندریت های سوزنی و جزیره ای درآمد. طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (Energy Disperse X-ray Spectroscopy) (EDS) حضور ر سوبات کاربیدی را در هر دو نوع پوشش تأیید کرد. آزمون اسکن خطی نشان داد، تغییرات غلظت شیمیایی عناصر از زیر لایه به سمت پوشش ۳۴۷ و سپس پوشش ۶۲۵ با شیب ملایمی صورت گرفت و در مقابل، با به کارگیری آلیاژ ۶۲۵ بر روی زیر لایه و بدون لایه واسط ۳۴۷، تغییرات غلظت عناصر زیاد بود. نتایج آزمون سختی سنجی و سایش نشان داد که بیشترین میزان سختی و مقاومت به سایش متعلق به روکش اینکونل ۶۲۵ است. در قیاس با سختی و مقاومت به سایش زیر لایه فولاد A283 اعمال روکش اینکونل ۶۲۵ سبب افزایش سختی در حدود ۴۱٪ و بهبود مقاومت به سایش تا حدود ۲/۵ برابر زیر لایه فولاد A283 گردید. همچنین اعمال یک لایه روکش ۳۴۷ بر روی زیر لایه سبب بهبود سختی به میزان حدود ۱۸٪ و مقاومت به سایش تا حدود ۱/۷ برابر گردید.

واژه های کلیدی جوش کاری GTAW، فولاد A283، روکش کاری، اینکونل ۶۲۵، فولاد زنگ نزن ۳۴۷.

مقدمه

و ترموشیمیایی و ۳) ایجاد یک روکش در سطح ماده. برای ایجاد یک روکش مناسب از روش های مختلفی نظیر پوشش دهی با لیزر [3]، پوشش دهی با پرتو الکترونی [4]، رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار (Chemical Vapor Deposition) (CVD) [5]، پوشش دهی از طریق اسپری کردن [6] و یا پوشش دهی از طریق جوش قوسی تنگستن-گاز [7] استفاده می شود. یکی از فرایندهای متداول برای پوشش دهی سطوح فولادها، استفاده از روش GTAW به دلیل ارزانی، قابلیت ایجاد ضخامت پوشش مناسب، چسبندگی خوب پوشش به زیر لایه و نرخ رسوب گذاری بالا می باشد [8].

از طرفی خواص مکانیکی، مقاومت به خوردگی و حساسیت به ترک گرم اتصال یا پوشش، به ترکیب شیمیایی و نحوه انجماد فلز جوش بستگی دارد. به هنگام طراحی یک اتصال جوش کاری، موارد اساسی هم چون رقت، خواص

آلیاژ A283 یک نوع فولاد کم کربن می باشد که عمده مصرف آن در مخازن تحت فشار و برج های خنک کننده در صنایع پالایشگاهی و صنایع نیروگاهی می باشد. این فولادها در طول عمر کاری خود، به خصوص در نواحی پر تنش، به مرور دچار ساییدگی و کاهش ضخامت می گردند و از آنجایی که این آلیاژها به طور معمول دارای مقاومت به سایش بالایی نیستند، کاربردهای در مواردی با محدودیت مواجه می شوند و از این رو عملیات مقاوم سازی سطحی بر روی این فولادها از اهمیت فراوانی برخوردار است [1].

به طور کلی در مهندسی سطح از سه روش کلی برای بهبود شرایط سطحی استفاده می شود [2] که عبارتند از ۱) اصلاح خواص سطحی بدون تغییر ترکیب شیمیایی ماده پایه، ۲) تغییر ترکیب شیمیایی سطح با انجام عملیات نفوذ شیمیایی

* تاریخ دریافت مقاله ۱۳۹۹/۱۲/۱۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۹/۷ می باشد.

(۱) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی مواد- متالورژی، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران.

نواحی بین دندریتی ریزساختار پوشش گزارش کردند. جدایش مولیبدن و نیکل در تحقیقی دیگر توسط فریاس و همکاران (Farias et al.) [13] نیز گزارش شد. آن‌ها توسط فرایند جوش قوس پلاسمای پودری انتقالی یک لایه اینکونل ۶۲۵ را بر روی سطح لوله فولادی (حاوی ۹ درصد نیکل) رسوب‌گذاری کرده بودند.

اگرچه آلیاژ اینکونل ۶۲۵ در بسیاری از مطالعات به‌عنوان یک انتخاب مؤثر در بهبود خواص مکانیکی و خوردگی معرفی شده است [14,15]، با این حال جوش‌پذیری آلیاژهای اینکونل به دلیل جدایش رسوبات در منطقه فلز جوش و منطقه متأثر از حرارت چالش برانگیز می‌باشد. تحت چنین شرایطی احتمال بروز ترک‌های انجمادی بسیار بالا می‌باشد. هم‌چنین جدایش نیوبوم نیز محتمل می‌باشد که سبب تشکیل فازهای شکننده (ترد) غنی از نیوبوم در مناطق بین دندریتی در حین انجماد فلز جوش می‌شود. فازهای غنی از نیوبوم تأثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی، خوردگی و جوش‌پذیری قطعات خواهند داشت. هم‌چنین میزان بالای کروم در ترکیب شیمیایی این آلیاژ سبب کاهش هدایت حرارتی در حین جوش‌کاری می‌شود که این می‌تواند منجر به ایجاد ترک، اعوجاج و یا جوش سطحی در لبه‌های اتصال شود [16].

فولاد زنگ‌زن آستنیتی ۳۴۷، یکی دیگر از پرمصرف‌ترین فولادهای زنگ‌زن در صنعت و در فرایند پوشش‌دهی می‌باشد که به‌میزان گسترده‌ای در کاربردهای دما بالا، جایی که مقاومت به خوردگی در محیط‌های آبی اهمیت دارد، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فولاد در صنایع نفت و گاز، پالایشگاه و نیروگاه‌های تولید برق کاربرد فراوان دارد [17]. وجه تمایز این آلیاژ با دیگر آلیاژهای فولاد زنگ‌زن حضور عنصر نیوبوم در ترکیب شیمیایی آن می‌باشد. عنصر کربن در دمای بالا با کروم که نقش حفاظت‌کنندگی دارد واکنش دارد و در نواحی مجاور مرزدانه، کاربید کروم ($Cr_{23}C_6$) را تشکیل می‌دهد که سبب کاهش شدید مقاومت به خوردگی آلیاژ می‌شود. حضور نیوبوم می‌تواند تشکیل کاربید کروم را با تشکیل کاربید نیوبوم ($Nb(C, N)$) به

متالورژیکی فلز جوش و خواص فیزیکی و مکانیکی آن، باید در نظر گرفته شود. زمانی که دو فلز در یکدیگر ذوب و با هم مخلوط می‌شوند، فازهای کمپلکس یا ترکیبات بین فلزی تشکیل می‌گردند؛ در این حالت یک روکش کاری ذوبی موفق در گرو انتخاب یک فلز پرکننده مناسب برای جلوگیری از ایجاد چنین فازهایی می‌باشد [9]. آلیاژ اینکونل ۶۲۵ (به‌عنوان یک فلز پرکننده پرکاربرد) یکی از آلیاژهای پایه نیکل است که به‌خاطر استحکام خزشی بالا، مقاومت به اکسیداسیون بالا تا دمای $1800^{\circ}C$ ، مقاومت به خستگی مناسب، مقاومت به خوردگی بالا و... کاربردهای زیادی در صنایع پیشرفته پیدا کرده است. تاکنون تحقیقاتی بسیاری در زمینه پوشش‌دهی آلیاژ اینکونل ۶۲۵ بر روی زیرلایه‌های متفاوتی صورت گرفته است که اکثر آن‌ها کارآمدی و توانمندی این آلیاژ را در ایجاد یک پوشش مناسب با خواص ذکرشده تأیید می‌کنند. به‌عنوان مثال در تحقیق اخیری که توسط استوان و همکاران [10] صورت گرفت، یک لایه روکش اینکونل ۶۲۵ بر روی سطح فولاد کربنی A517 توسط روش GTAW رسوب‌گذاری شد. نتایج آن‌ها نشان داد که مقاومت به خوردگی پوشش در حدود ۱۷۰ برابر بیشتر از زیرلایه بدون پوشش بود و هم‌چنین میزان سختی روکش در حدود ۲۴۰ ویکرز به‌دست آمد که بسیار بالاتر از زیرلایه بود. ژو و همکاران (Xu et al.) [11] با به‌کارگیری فرایند پوشش‌دهی با لیزر، یک لایه آلیاژ اینکونل ۶۲۵ را بر روی سطح فولاد ضد زنگ ۳۱۶ رسوب‌گذاری کردند. نتایج این تحقیق نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی و استحکام فوق‌العاده پوشش در مقایسه با زیرلایه بود. با این حال وجود یک ناحیه امتزاج‌نیافته در نزدیکی مرز اتصال پوشش و زیرلایه سبب کاهش مدول یانگ و سختی در آن ناحیه شده بود. پروین کومار و همکاران (Parvin Kumar et al.) در تحقیقی دیگر [12] ریزساختار و خواص مکانیکی پوشش اینکونل ۶۲۵ ایجادشده توسط GTAW را بر روی فولاد ضدزنگ 316L مورد بررسی قرار دادند. نتایج این تحقیق، نشان‌دهنده مقاومت به سایش عالی و افزایش استحکام نهایی به‌میزان ۱۷٫۸ درصد بود. آن‌ها هم‌چنین، وجود رسوبات غنی از مولیبدن و نیوبوم را در

سطح فولاد A283 از دو نوع فلز پرکننده مختلف شامل آلیاژ فولاد زنگ‌نزن ۳۴۷ و سوپر آلیاژ اینکونل ۶۲۵ استفاده شد. جدول (۱) ترکیب شیمیایی فلز پایه و فلزات پرکننده مورد استفاده را نشان می‌دهد.

عملیات سنباده‌زنی سطوح به‌منظور حذف لایه‌های اکسیدی و دیگر آلودگی‌ها تا سنباده شماره ۱۰۰۰ بر روی کلیه ورق‌ها انجام شد و سپس سطح حاصل توسط استون چربی زدایی گردید. باتوجه به این‌که هدف از این تحقیق بررسی تأثیر نوع پوشش بر بهبود خواص زیرلایه فولاد کربنی بود، تغییرات نوع فیلرارد و همچنین ترتیب قرارگیری هریک از لایه‌ها، به‌عنوان متغیر اصلی تحقیق در نظر گرفته شد. نمونه اول شامل زیرلایه اولیه بدون پوشش (شکل ۱- الف) است که به‌عنوان نمونه مرجع شناخته می‌شود و خواص به‌دست‌آمده از دیگر نمونه‌ها با این نمونه مقایسه می‌گردد. در نمونه دوم (شکل ۱- ب) از یک لایه پوشش از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۴۷ استفاده شد. در نمونه سوم (شکل ۱- ج) نیز پس از اعمال یک لایه پوشش از جنس آلیاژ ۳۴۷، یک لایه آلیاژ ۶۲۵ اعمال گردید. برای تهیه نمونه چهارم (شکل ۱- د) از یک لایه سوپر آلیاژ اینکونل ۶۲۵ استفاده گردید.

جوش کاری GTAW، توسط دستگاه جوش کاری MILLER با قطبیت DCEN، و با استفاده از یک الکترود تنگستن ۲٪ توریم (قطر ۲/۴mm) انجام شد. پارامترهای جوش کاری مورد استفاده در نمونه‌ها به‌صورت کامل در جدول (۲) ذکر شده‌است.

تعویق اندازد و در نتیجه مقاومت به‌خوردگی در دمای بالا حفظ خواهد شد. اگرچه این فولادها دارای استحکام کششی مناسبی هستند، لیکن به‌دلیل حرارت ورودی بالا در فرایند روکش کاری، ترک‌های داغ حاصل از روکش کاری این آلیاژ چالش‌برانگیز است [18].

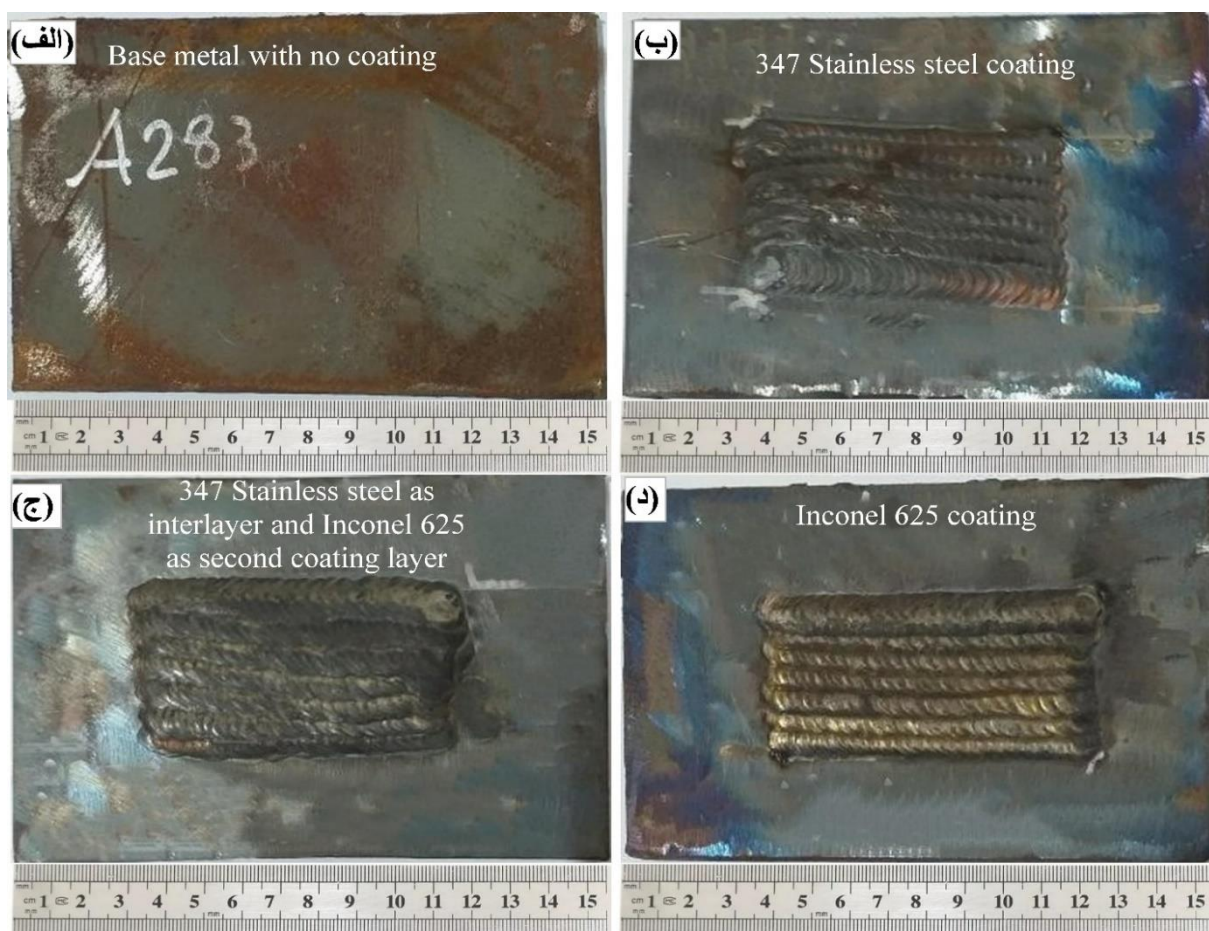
براساس اطلاعات نویسندگان درمورد پوشش دهی سطح فولاد A283 به‌وسیله دو لایه پوشش غیرهم‌جنس تولیدشده به‌روش GTAW هیچ پژوهشی صورت نگرفته‌است. باتوجه به کارایی بالای پوشش‌های دو لایه [19,20] و همچنین باتوجه به این‌که فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۴۷ و همچنین سوپر آلیاژ اینکونل ۶۲۵ قابلیت بسیار بالایی را در ارائه یک پوشش با خواص مکانیکی، مقاومت به سایش و خوردگی مناسب دارد [21-23]، در تحقیق حاضر خواص مکانیکی و ریزساختاری پوشش دولایه از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۴۷ و اینکونل ۶۲۵ بر روی زیرلایه‌هایی از جنس فولاد کربنی A283 مورد آزمایش و بررسی قرار می‌گیرد.

مواد و روش تحقیق

برای انجام این پژوهش، ورق‌های با ابعاد ۱۰×۱۵ سانتی‌متر و با ضخامت ۸mm از جنس آلیاژ A283 مورد استفاده قرار گرفت. ترکیب شیمیایی آلیاژ به‌وسیله روش طیف‌سنجی نشری نوری (Optical Emission Spectrometry Analysis) به‌وسیله دستگاه Foundry Master براساس استاندارد ASTM E1086-08 آنالیز شده‌است. برای ایجاد پوشش در

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فلز پایه و فلزات پرکننده ۳۴۷ و اینکونل ۶۲۵

فلز پایه / فلز پرکننده	ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)										
	C	Mn	Si	P	Si	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb	Fe
A283	۰/۲۸	۰/۸۹	۰/۰۲۵	۰/۰۰۲	۰/۰۲۵	۰/۰۹	۰/۰۰۴	۰/۰۵	۰/۱۸	۰/۰۰۴	باقی‌مانده
ER347	۰/۰۷	۱/۵۸	۰/۴۳	۰/۰۰۱	۰/۴۳	۱۸/۸۸	-	۹/۶۴	۰/۰۰۵	۰/۷۸	باقی‌مانده
ERNiCrMo3	۰/۰۸	۰/۳۸	۰/۳	۰/۰۰۷	۰/۳	۲۲/۱۲	۸/۳۳	۶۳/۸۷	۰/۴۷	۳/۰۲	۰/۹۱



شکل ۱ الف) فلز پایه A283 بدون پوشش و ب، ج، د) نمونه‌های تهیه شده پس از فرایند روکش کاری

جدول ۲ جزئیات فرایند جوش کاری

شماره نمونه	جزئیات نمونه	قطر الکترود (mm)	قطبیت	سرعت جوش کاری (mm/s)	ولتاژ (V)	جریان (A)	میانگین حرارت ورودی در هر پاس (KJ/mm)	تعداد پاس‌ها	دمای بین پاسی (°C)	گاز محافظ
۱	A283	۲/۴	DCEN	۹-۱۰	۱۲-۱۵	۱۵۰	۰/۹۵۵	۷	۱۱۰-۱۰۰	Argon (15 L/min)
۲	A283+347									
۳	A283+347+Inc 625									
۴	A283+Inc 625									

محلول گلیسرژیا به ترتیب برای اچ کردن زیرلایه، پوشش حاصل از به کارگیری فیلررادی ۳۴۷ و پوشش حاصل از به کارگیری فیلررادی اینکونل ۶۲۵ بودند. تصاویر میکروسکوپی نوری توسط میکروسکوپ Metallux 3Leitz تهیه شد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز

پس از جوش کاری، نمونه‌ها برای مطالعات میکروسکوپی توسط سنباده (تا شماره ۳۰۰۰) آماده سازی سطحی گردید؛ سپس عملیات پولیش با استفاده از خمیر الماسه انجام شد. محلول‌های حکاکی مورد استفاده برای مطالعات میکروسکوپی شامل محلول نایتال، محلول کالینگ و

عنصری EDS نمونه‌ها، در نواحی مختلف جوش، توسط میکرو سکوپ‌های الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope) (SEM) VEGA/ Tescan-LMU و MIRA3/ Tescan بررسی شد. همچنین صحت و سلامت قطعات جوش کاری‌شده توسط تکنیک تصویرنگاری ماکروگرافی به وسیله میکرو سکپ استریو مجهز به فیلتر تکفام بررسی شد. لازم به ذکر است که تمامی نمونه‌ها پیش از سایر آزمون‌ها به لحاظ بررسی عیوب ناشی از روکش کاری، توسط آزمون غیرمخرب فراصوتی مورد بررسی قرار گرفت و هیچ‌گونه عیبی مشاهده نگردید.

آزمایش سختی سنجی براساس سختی ویکرز و توسط دستگاه MICROMET طبق استاندارد E384-89 انجام شد. مقادیر سختی در نیروی ۳۰۰gr و در زمان ۱۵ ثانیه اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های میکروسختی برای هر نمونه و در هر ناحیه جوش، شامل زیرلایه، لایه اول پوشش و لایه دوم پوشش، حداقل در ۳ نقطه انجام گرفت و میانگین مقادیر به دست آمده به عنوان عدد سختی ثبت گردید.

آزمایش سایش رفت و برگشتی مطابق با استاندارد ASTM G 133 و با نیروی ۱۰ نیوتن در دمای محیط و در مسافت ۵۰۰m انجام شد. پین‌های سایشی از جنس فولاد بلبرینگ AISI 52100 بودند. سطح نمونه‌ها توسط دستگاه سنگ مغناطیس صاف شدند و سپس برای زدودن چربی‌ها و آلودگی‌ها با استون تمیز شدند.

آزمون سایش رفت و برگشتی مطابق با استاندارد ASTM G 133 و با نیروی ۱۰ نیوتن در دمای محیط و در مسافت ۵۰۰m انجام شد. پین‌های سایشی از جنس فولاد بلبرینگ AISI 52100 بودند. سطح نمونه‌ها توسط دستگاه سنگ مغناطیس صاف شدند و سپس برای زدودن چربی‌ها و آلودگی‌ها با استون تمیز شدند.

در ابتدای هر آزمایش، وزن نمونه توسط ترازوی GIBERTINI E42S-B با دقت ۰/۰۰۰۱g اندازه‌گیری شد و در انتها، کاهش وزن نمونه پس از طی مسافت ۵۰۰ متر محاسبه شد. برای هر آزمایش، تعداد ۳ نمونه مشابه در نظر گرفته شد و میانگین مقدار کاهش وزن نمونه‌ها پس از سایش گزارش شد.

نتایج و بحث

تصاویر ماکروگرافی نمونه‌های جوش کاری‌شده در شکل (۲) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ریشه جوش، فلز جوش و مناطق متأثر از حرارت (Heat Affected

Zone) (HAZ)، عاری از ترک می‌باشند. همچنین روکش‌ها عاری از حفره گازی، ناخالصی سرباره، حفره انقباضی و سایر عیوب جوش می‌باشد. نکته قابل توجه در نمونه سوم، دفرم شدن زیرلایه به دلیل تمرکز حرارتی مضاعف در حین رسوب‌دهی پوشش لایه دوم، در این نمونه می‌باشد.

ریزساختار زیرلایه A283 (نمونه اول) در شکل (۳)

نمایش داده شده است. ساختار فریتی - پرلیتی به صورت

یک نواخت در کل ریزساختار قابل مشاهده می‌باشد.

کشیدگی دانه‌ها در یک جهت به دلیل به کارگیری فرایند نورد

در تولید ورق‌های استفاده شده می‌باشد.

شکل (۴-الف) ریزساختار ناحیه زیرلایه را در نمونه

دوم نشان می‌دهد. سمت راست تصویر، نزدیک به پوشش، و

سمت چپ آن دور از حرارت ناشی از جوش کاری بوده است.

با حرکت از منطقه دور از حرارت جوش کاری به سمت

پوشش، می‌توان کاهش میزان ساختار پرلیتی را در ریزساختار

مشاهده نمود. شکل (۴-ب) ریزساختار ناحیه اتصال زیرلایه

به روکش فولاد زنگ‌نزن ۳۴۷ را نمایش می‌دهد. همان‌گونه

که مشاهده می‌گردد خط اتصال یا ناحیه اختلاط نشده (Un-

mixed Zone) (UZ) به صورت یک نواخت و باریک و بدون

هرگونه عیب، انجماد یافته است. ناحیه اختلاط نشده به دلیل

عدم تطابق ترکیب شیمیایی دو آلیاژ ایجاد شده است. در

مقایسه با ریزساختار به دست آمده از فلز پایه، می‌توان مشاهده

کرد که ساختار پرلیتی در نمونه دوم به مقدار کمتری قابل

مشاهده می‌باشد. به سبب افزایش دمای زیرلایه در نزدیکی

مرز پوشش، ساختار پرلیتی در زمینه فریت به مرور حل

می‌شود و پرلیت‌ها به صورت باریکه‌هایی در مرز دانه‌های

فریت آلفا ظاهر می‌گردند [21]. لازم به ذکر است که باتوجه

به صعود دما به بالاتر از خط A₁ در دیاگرام فازی آهن-کربن

و ورود به منطقه $\gamma + \alpha$ ، باتوجه به سرعت انجماد بالا و

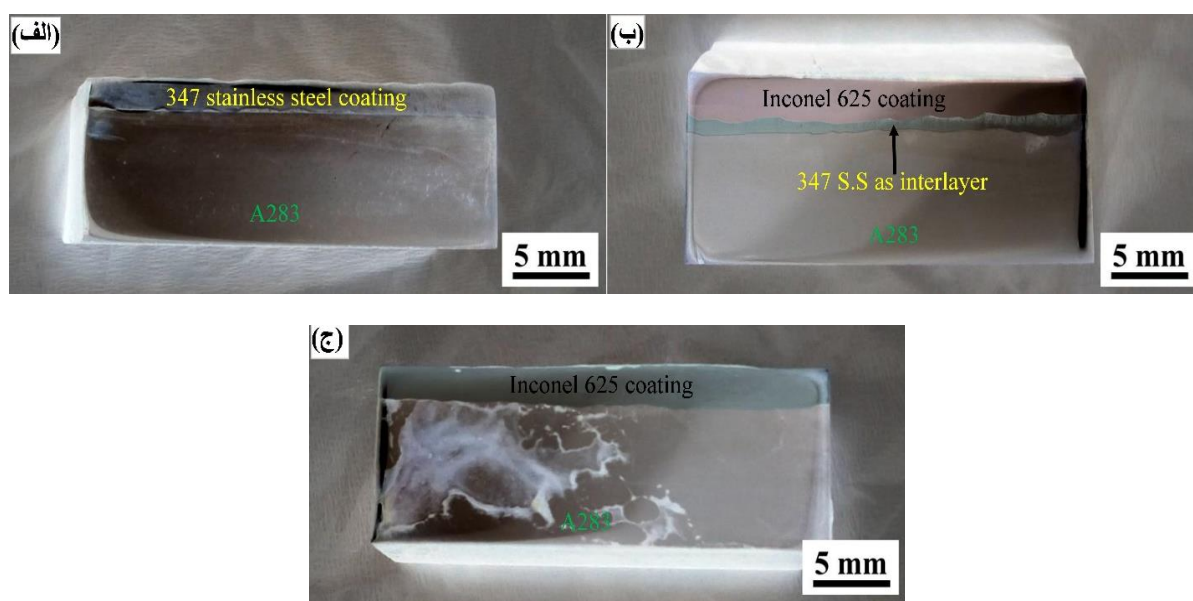
سرد شدن غیرتعدالی ساختار، احتمال تشکیل ساختار

مارتنزیت نیز در نواحی متأثر از حرارت وجود دارد [24].

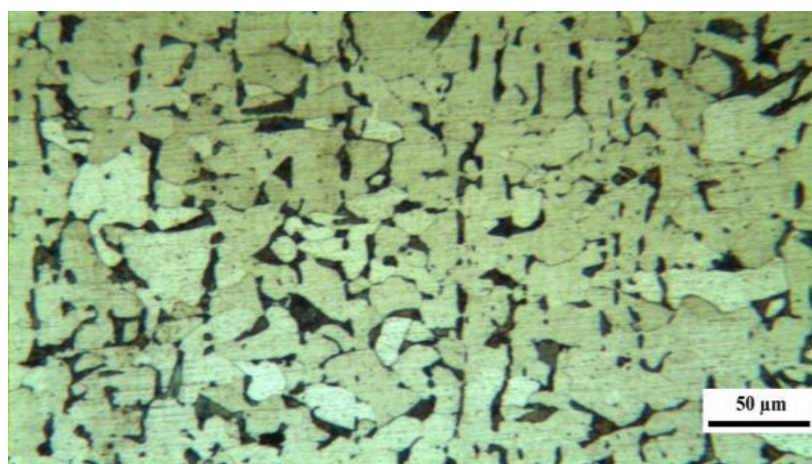
یک کاربید آهن غنی از نیکل و کروم است. همچنین آنالیز EDS نقطه A (ذرات ریز پخش شده در پوشش) نشان می‌دهد که ذره تحت بررسی یک کاربید کمپلکس است که در اثر انجماد نامتعادل و ترکیب عناصری نظیر منیزیم، نیوبیم، مولیبدن، کروم و نیکل و کربن به وجود آمده است [10,11,13]. همچنین آنالیز پراش پرتو اشعه ایکس روکش در نمونه دوم (شکل ۴-ه) نشان‌دهنده تشکیل فازهای کاربیدی ذکر شده در بالا در ریزساختار روکش می‌باشد.

به صورت آستنیتی-فریتی انجماد یافته است که ناحیه آستنیتی پوشش به دلیل انجماد غیرتعادلی آن، به صورت دندردیتی کشیده درآمده است.

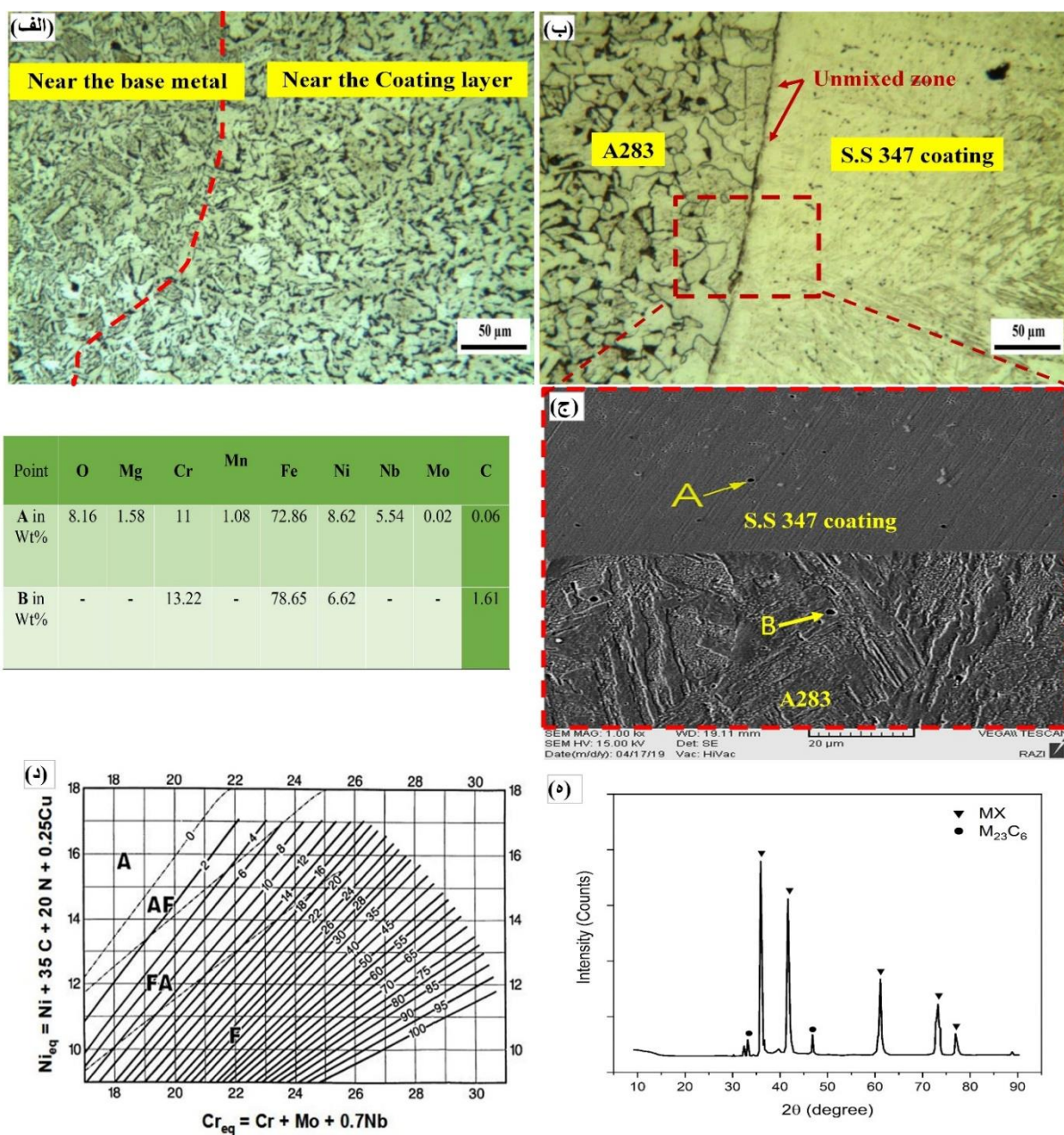
در شکل (۴-ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی ناحیه اتصال زیرلایه و روکش در نمونه دوم نمایش داده شده است. ساختار پرلیتی-فریتی فلز پایه در این تصویر نیز هویدا است. آنالیز EDS نقطه B (ذرات ریز پخش شده در زمینه که در شکل (۴-ب) نیز مشاهده می‌شوند) نشان می‌دهد که به دلیل غلظت بالای عنصر کربن و آهن، ذره تحت آزمون



شکل ۲ الف، ب، ج) به ترتیب تصاویر ماکروگراف از مقطع عرضی نمونه‌های دوم، سوم و چهارم



شکل ۳ ریزساختار زیرلایه آلیاژ A283



شکل ۴ الف ناحیه زیرلایه، ب و ج) HAZ در مرز اتصال فلز پایه و فلز جوش در نمونه دوم، د) نمودار WRC مورد استفاده برای فولادهای ضدزنگ آستنیتی و ه) نتایج پراش پرتو اشعه ایکس روکش ایجادشده در نمونه دوم

غلظت کمتر آن در فلز پایه می‌باشد. تغییرات دیگر عناصر نیز به دلیل غلظت اندک آن‌ها در ترکیب شیمیایی، چشم‌گیر نبوده‌است.

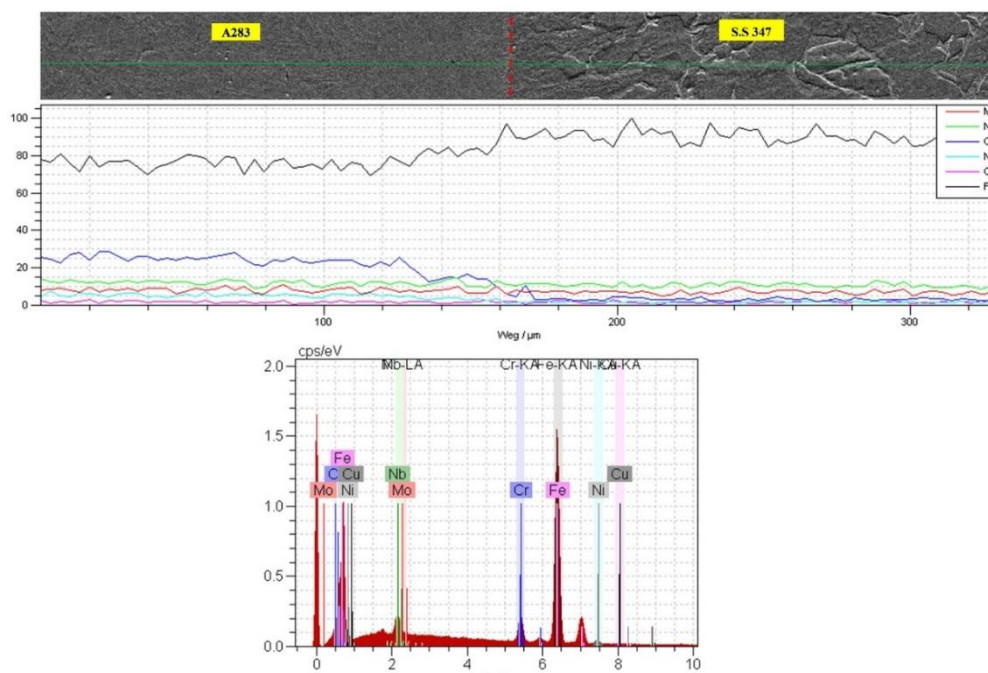
در شکل (۶-الف) ریز ساختار به دست آمده از ناحیه فصل مشترک زیرلایه و لایه اول روکش (فلز پرکننده ۳۴۷) در نمونه سوم نمایش داده شده‌است. همان‌گونه که مشاهده

به‌منظور بررسی تغییرات غلظت شیمیایی از ناحیه زیرلایه به طرف پوشش نیز، از آزمون اسکن خطی استفاده گردید. همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، با ورود به ناحیه زیرلایه (سمت راست) غلظت عنصر آهن افزایش یافته‌است. در مقابل، غلظت عنصر کروم کاهش قابل توجهی داشته‌است که به دلیل غلظت بیشتر عنصر کروم در پوشش و

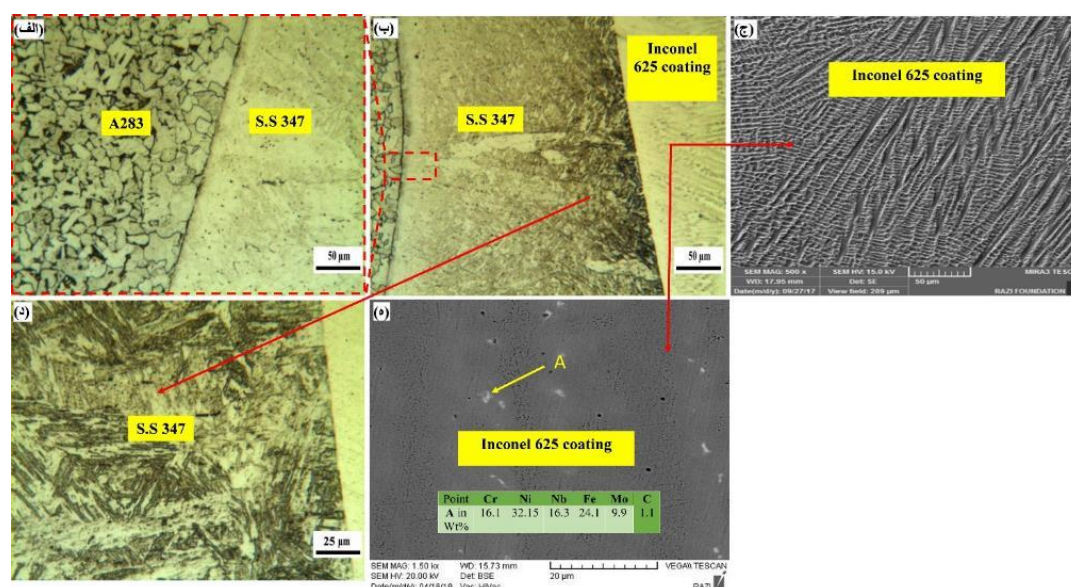
می‌شود، ریزساختار به دست آمده مشابه ریز ساختار به دست آمده از ناحیه متناظر در نمونه دوم است. ریزساختار ناحیه اتصال پوشش لایه اول به لایه دوم در شکل (۶-ب) ارائه شده است. ساختار پوشش در لایه دوم (اینکونل ۶۲۵) به صورت آستنیتی در شکل دندریت‌های کشیده (شکل ۶-ج) می‌باشد که حضور این دندریت‌های کشیده به دلیل سرعت انجماد بالا در لایه آخر پوشش می‌باشد که باعث می‌شود دندریت‌ها در یک جهت رشد کنند و به صورت کشیده در آیند [22,23]. هم‌چنین براساس مشاهدات میکروسکپی در شکل (۶-د)، ساختار پوشش لایه اول (فلز پرکننده ۳۴۷) به صورت آستنیتی می‌باشد که با مقایسه با شکل (۴-ب) می‌توان دریافت که با اعمال لایه پوششی دوم، در ناحیه متأثر از حرارت این پوشش، دندریت‌ها به دلیل عملیات حرارتی شدن این ناحیه کوتاه‌تر شده‌اند [24].

ریزساختار روکش اینکونل ۶۲۵ در بزرگ‌نمایی بالاتر در شکل (۶-ه) بررسی شده است. در تصویر مربوط از تکنیک الکترون برگشتی حین پراش پرتو ایکس در

میکرو سکوپ الکترونی استفاده شد. گفتنی است، عناصر سنگین به دلیل جرم اتمی بیشتر، تفرقی با انرژی بالاتر ایجاد خواهند کرد که پس از تابش پرتو الکترون ثانویه و برگشت آن، آشکار ساز پرتو پراثری تری دریافت می‌کند و در نتیجه کاربیدها (حاوی عناصر سنگین) در تصویر حاصل، دارای کنتراست رنگ بالاتری هستند و با رنگ روشن‌تر نسبت به زمینه مشاهده می‌گردند. با توجه به آنالیز EDS نقطه A، و با توجه به غلظت عناصر نیوبوم و آهن در این نقطه می‌توان گفت این رسوب نوعی کاربید کمپلکس یا فاز γ [25] و یا کاربیدهای MC مانند NbC می‌باشد. ترکیب شیمیایی اینکونل ۶۲۵ حاوی نیوبوم و مولیبدن می‌باشد. این دو عنصر از جمله عناصری هستند که میل به جدایش شدیدی در حین انجماد فلز جوش دارند که این رفتار را می‌توان به مقدار ضریب توزیع تعادلی K نسبت داد که میزان K از رابطه $K = C_S / C_L$ به دست می‌آید که در آن C_S و C_L به ترتیب ترکیب شیمیایی فازهای جامد و مذاب در فصل مشترک جامد/ مذاب می‌باشد. نیوبوم و مولیبدن در بیشتر آلیاژهای پایه نیکل ضریب توزیع تعادلی کمتر از یک دارند [26].



شکل ۵ نتایج آزمون اسکن خطی و نمودار تغییر غلظت عناصر در ناحیه برخورد پوشش و فلز پایه در نمونه دوم



شکل ۶ ریزساختار: (الف) فصل مشترک زیرلایه و لایه اول روکش، (ب) ناحیه اتصال پوشش لایه اول به لایه دوم، ج، ه پوشش اینکونل در لایه آخر و (د) پوشش میانی S.S 347 در نمونه سوم

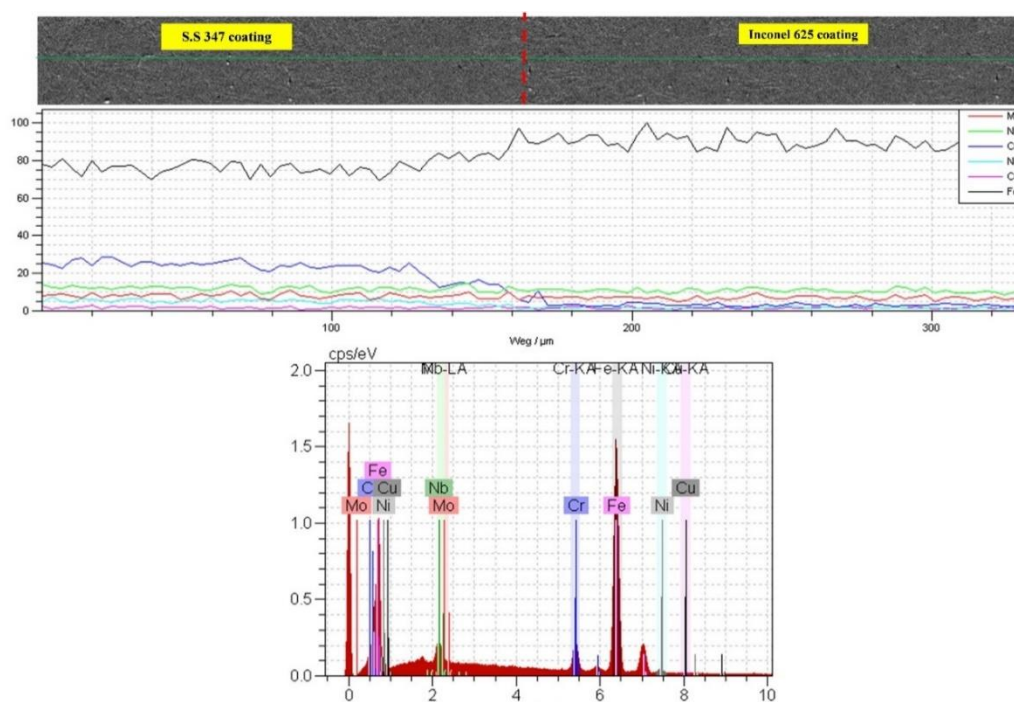
بررسی متالوگرافی نشان داده است که تشکیل فازهای ثانویه در روکش های جوش آلیاژ اینکوئل به حرارت ورودی بستگی دارد. سرد شدن سریع، باعث میزان جدایش کمتر اجزای آلیاژ، فواصل بین دندریتی کوتاه تر و پراکندگی ریزتر فاز نهایی می شود [10].

تغییرات غلظت عناصر آلیاژی در طول خط اتصال نیز در ناحیه اتصال پوشش لایه اول (۳۴۷) به سمت پوشش دوم (اینکونل ۶۲۵) نیز به کمک آزمون اسکن خطی در شکل (۷) بررسی گردید. همان گونه که مشاهده می شود، غلظت عنصر آهن تا اندازه های با ورود به ناحیه آلیاژ ۳۴۷ افزایش یافته است. کروم نیز تا اندازه های کاهش داشته است و به طور کلی می توان این گونه برداشت کرد که تغییرات غلظت شیمیایی عناصر از زیرلایه به سمت پوشش اول (۳۴۷) و سپس پوشش دوم (۶۲۵) به مرور، و با شیب اندکی صورت گرفته است و تغییرات شدیدی در میزان غلظت عناصر ایجاد نشده است. برای بررسی تأثیر کاربیدها در تغییرات غلظت عناصر، آزمون اسکن خطی بر روی دو کاربید نزدیک به هم انجام گرفته است (به شکل ۶- ه مراجعه شود). همان طور که در شکل (۸) مشاهده می شود در نواحی شامل کاربید، غلظت عنصر آهن در مقایسه با قبل کاهشی نسبی داشته است؛ در مقابل عنصر کروم یک تغییر غلظت لحظه ای از خود نشان داده است. با

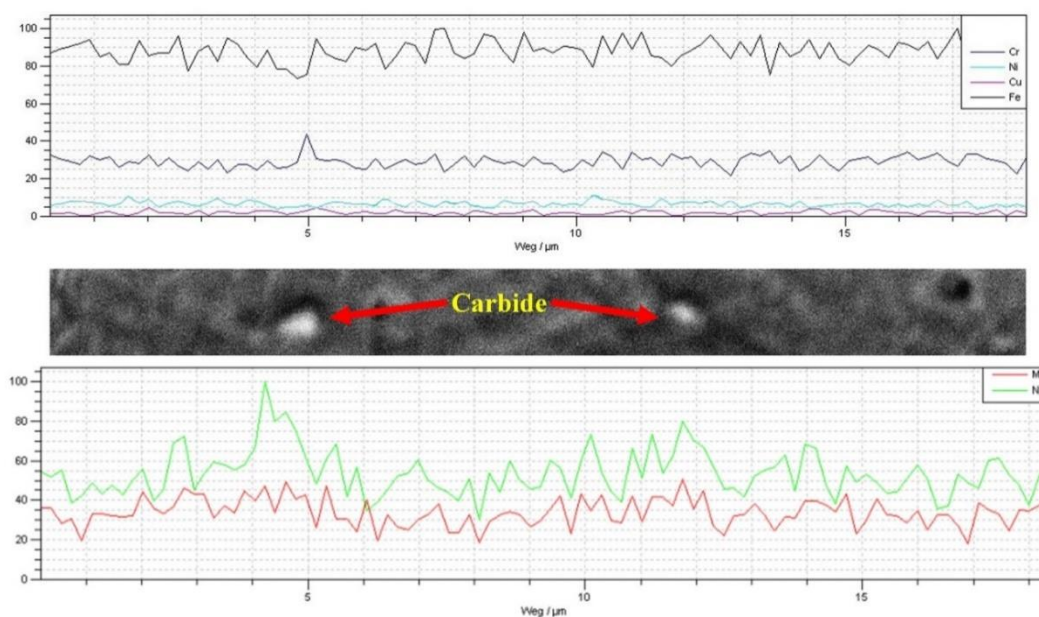
مطالعات داپونت و همکاران (Dupont et al.) [27] نشان می دهد که ضریب تعادلی نیوبیوم و مولیبدن در آستنیت وابسته به مقدار آهن موجود در ترکیب آلیاژ است. به نحوی که افزایش مقدار آهن مترادف با کاهش حد حلالیت نیوبیوم در آلیاژهای پایه نیکل می باشد. در طی انجماد فلز جوش اینکونل، به علت حد حلالیت پایین نیوبیوم در آستنیت ناشی از حضور آهن در ترکیب شیمیایی فلز پرکننده، و وارد شدن مقادیر دیگر توسط فولاد A283، این عنصر از فاز جامد به سمت فاز مذاب جدایش می کند. روند مشابهی برای مولیبدن در آلیاژهای پایه نیکل، زمانی که در جوش غیرمشابه با آلیاژهای حاوی درصد آهن بالا استفاده می شوند نیز مشاهده شده است. مولیبدن نیز اولین فاز جامد ایجاد شده را برای تشکیل نواحی فقیر از مولیبدن ترک می کند و یک جدایش ترجیحی از مذاب انجام می دهد. به دلیل نرخ نفوذ پایین مولیبدن در آستنیت، انجام نفوذ برگشتی به سمت هسته های دندریت برای حذف شیب غلظتی به وجود آمده امکان پذیر نیست و به همین دلیل نواحی غنی از مولیبدن و نیوبیوم در طول مراحل مختلف انجماد پیدایش یافته اند. جالب توجه است که در یک ساختار روکش جوش، حرارت ورودی در طول جوش کاری نیز یک پارامتر مهم است که می تواند روی ریزساختار حاصل تأثیر بگذارد و

از شناسایی کاربید، نشان می‌دهد که در نواحی تشکیل کاربید، غلظت سایر عناصر نیز دست‌خوش تغییر می‌گردد که این تغییرات بدون شک منجر به ایجاد طیفی از خواص متفاوت در طول خط اتصال خواهد شد.

هدف ارزیابی دقیق‌تر، در نموداری جداگانه در شکل (۸)، تغییر غلظت عناصر مولیبدن و نیوبیم، به‌عنوان کاربیدسازهای فعال به نمایش درآمده‌است. کاملاً مشهود است که در نواحی شامل کاربید، غلظت هر دو عنصر نیوبیم و مولیبدن به یک‌باره افزایش یافته‌است. مشاهده این رفتار جدا



شکل ۷ نتایج آزمون اسکن خطی و نمودار تغییر غلظت عناصر در نمونه سوم



شکل ۸ تغییر غلظت عناصر در نزدیکی مناطق تشکیل کاربید در نمونه سوم

NbC می‌باشند. از طرفی آنالیز پراش پرتوی اشعه ایکس روکش اینکونل ۶۲۵ در نمونه چهارم (شکل ۹- و) در تطابق مناسبی با سایر نتایج در نشان دادن تشکیل فازهای کاربیدی ذکر شده در ریزساختار روکش می‌باشد. لازم به ذکر است که حضور این رسوبات در زمینه و توزیع مناسب آن‌ها سبب بهبود خواص مکانیکی خواهد شد [25,26].

شکل (۱۰) نتایج آزمون اسکن خطی در ناحیه برخورد زیرلایه به پوشش اینکونل ۶۲۵ را نمایش می‌دهد. در نمودار تغییر غلظت به دست آمده کاملاً مشهود است که عنصر آهن باتوجه به خط اسکن، و ورود به ناحیه زیرلایه افزایش غلظت شدیدی داشته‌است و یا به عبارت دیگر از غلظت عنصر آهن در لایه پوشش کاسته شده‌است که این می‌تواند به دلیل عدم امتزاج کافی پوشش و زیرلایه در مرز اتصال باشد. هم‌چنین می‌توان مشاهده کرد که عناصر آلیاژی دیگر نیز نظیر نیکل، کروم، مولیبدن و نیوبیم از سمت زیرلایه به سمت روکش با افزایش غلظت همراه بوده‌اند که طبیعتاً به دلیل حضور این عناصر در ترکیب شیمیایی اولیه آلیاژ اینکونل ۶۲۵ می‌باشد.

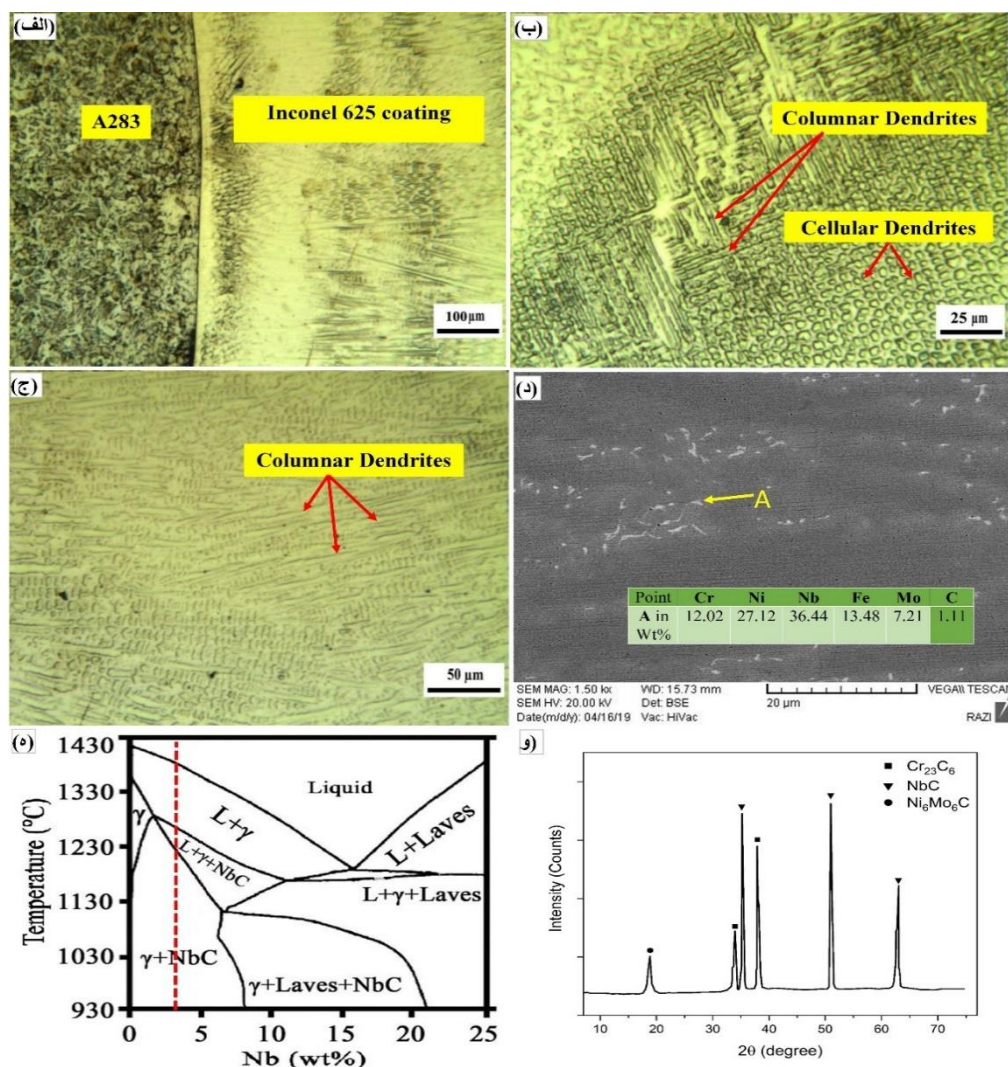
به منظور ارزیابی سختی، از هر نمونه در نواحی مختلف شامل زیرلایه، پوشش لایه اول و پوشش لایه دوم آزمون سختی سنجی به عمل آمد و نتایج آن در جدول (۳) ارائه شدند. همان‌گونه که در نتایج مشاهده می‌گردد، سختی ناحیه زیرلایه در هر چهار نمونه به دلیل شرایط یکسان آن‌ها تقریباً برابر به دست آمده‌است. لازم به ذکر است که سختی فلز پایه در نواحی مجاور جوش به دلیل تغییر در دانه‌بندی مطابق آن‌چه که در تغییرات ریزساختاری بررسی شد، اندکی دچار تغییرات شد. در نمونه دوم با اعمال روکش آلیاژ ۳۴۷ سختی افزایش چشم‌گیر داشته‌است که نشان‌دهنده کارآمدی به کارگیری این نوع پوشش بر روی زیرلایه فولاد کربنی در بهبود میزان سختی بوده‌است. وجود کاربیدهای کمپلکس ناشی از حضور کروم و نیوبیم در زمینه آستنیتی آلیاژ ۳۴۷ سبب افزایش سختی این نمونه تا مقادیر حدود ۱۶۹ ویکرز شده‌است. در نمونه سوم، با اعمال لایه دوم پوشش از جنس اینکونل ۶۲۵ سختی به شکل قابل توجهی نسبت به زیرلایه و لایه اول افزایش یافته‌است. حضور فاز آستنیت با ساختار دندردیتی و هم‌چنین حضور کاربیدهای غنی از نیوبیم در

در ادامه ریزساختار نمونه چهارم که در آن فولاد A283 تنها با فیلررادی اینکونل ۶۲۵ پوشش داده شده بود، تحت بررسی قرار گرفت. شکل (۹- الف) ریزساختار به دست آمده از ناحیه اتصال زیرلایه به پوشش را نمایش می‌دهد. در سمت راست شکل (۹- الف) ریزساختار دندردیتی اینکونل ۶۲۵ ناشی از انجماد غیرتعدلی نمایش داده شده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با دور شدن از لبه اتصال و در مرکز پوشش ریزساختار تا اندازه‌ای تغییر یافته‌است. شکل (۹- ب) ریزساختار ناحیه مرکزی فلز روکش داده شده را نمایش می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، از سمت چپ تصویر (مرز اتصال زیرلایه)، به طرف سمت راست تصویر، مورفولوژی ساختار از حالت ستونی خارج شده و به حالت سلولی و دندردیتی ستونی با بازوهای ثانویه در آمده‌است. هم‌چنین وجود جزایر منفرد در ریزساختار، می‌تواند به دلیل نحوه برخورد سلول‌ها و بازوهای ثانویه دندردیت‌ها با سطوح پولیش شده باشد. با حرکت به سمت لبه قطعه دوباره مورفولوژی دندردیت‌ها تغییر یافت و به حالت ستونی مشاهده گردید. شکل (۹- ج) ریزساختار به دست آمده از ناحیه لبه پوشش را نمایش می‌دهد. کاملاً مشهود است که تقریباً کلیه ساختار، به سبب سرعت انجماد بالاتر این ناحیه نسبت به مرکز انجماد، به صورت دندردیت‌های ستونی انجماد یافته‌است [10,24,27].

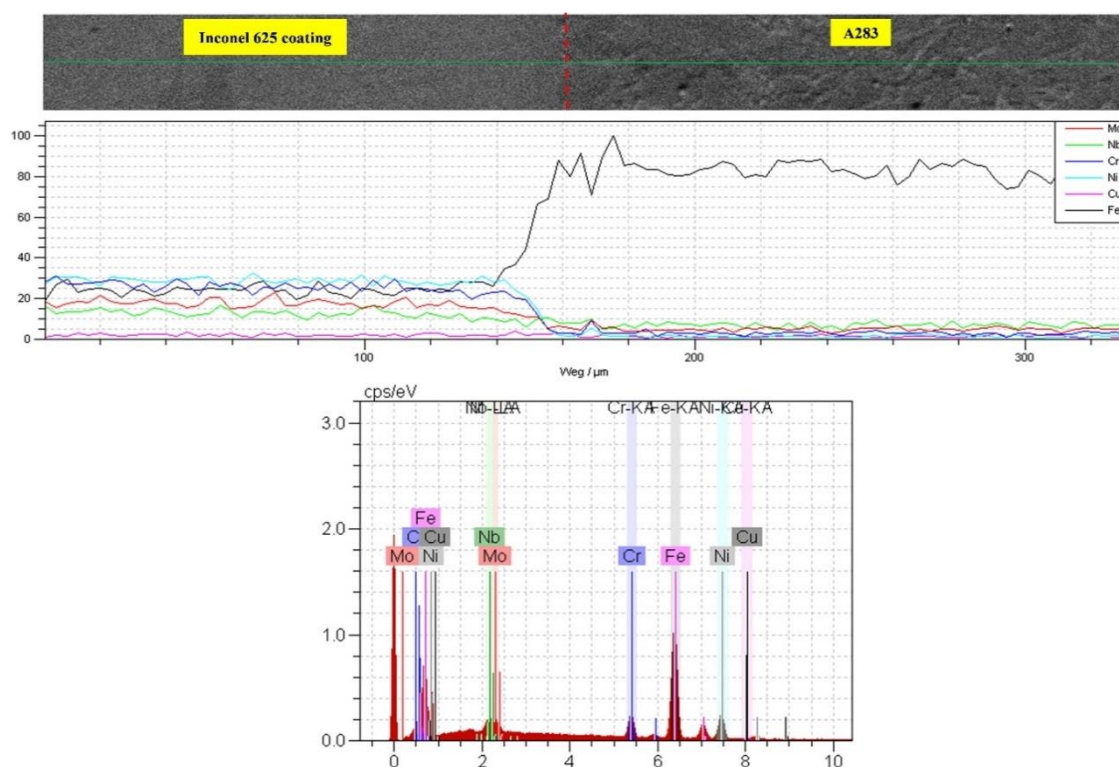
هم‌چنین تصویر میکروسکپ الکترونی از ناحیه پوشش اینکونل ۶۲۵ نشان‌دهنده توزیع وسیع رسوبات در پوشش نمونه چهارم می‌باشد (شکل ۹- د). باتوجه به غلظت عناصر به دست آمده از نقطه A و باتوجه به مطالعات قبلی صورت گرفته در این زمینه می‌توان گفت که این رسوبات شامل فازهای لاوه غنی از نیوبیم می‌باشند [10,13,22,25] که البته در فرمی دیگر به صورت کاربیدهای غنی از مولیبدن و نیوبیم نیز ظاهر می‌شوند. همان‌طور که گفته شد میل شدید به جدایش عناصری نظیر مولیبدن و نیوبیم در حین انجماد روکش اینکونل ۶۲۵، سبب تشکیل این فازهای لاوه در مناطق عمدتاً بین دندردیتی خواهد شد. باتوجه به نمودار فازی سوپر آلیاژهای پایه نیکل و نیوبیم (شکل ۹- ه) و باتوجه به درصد نیوبیم موجود در اینکونل ۶۲۵ مورد استفاده در این تحقیق، می‌توان دریافت که کاربیدهای گزارش شده، عمدتاً از نوع

دوم ایجاد شده، با تغییر مورفولوژی دانه‌ها و افزایش مرزدانه-ها منجر به افزایش میزان سختی در ناحیه پوشش ۳۴۷ در این نمونه در مقایسه با نمونه قبلی شده است. در نمونه چهارم نیز با به‌کارگیری یک لایه اینکونل ۶۲۵ بر روی زیرلایه، سختی افزایش داشته است. اعداد به‌دست آمده بسیار شبیه به لایه دوم در نمونه سوم است؛ از این رو می‌توان گفت اگر هدف سختی لایه ثانویه باشد، نمونه چهارم نسبت به نمونه دوم و سوم اولویت دارد.

پوشش اینکونل ۶۲۵ سبب این افزایش چشم‌گیر سختی شده است. لازم به ذکر است که مقادیر سختی لایه اول در نمونه سوم، تا اندازه‌ای نسبت به سختی پوشش نمونه دوم افزایش یافته است؛ حال آن‌که فیلرارد به‌کار گرفته شده در هر دو نمونه مشابه و از یک جنس است (آلیاژ ۳۴۷). همان‌گونه که در تصاویر میکروسکوپ نوری مشاهده شد، با اعمال پوشش اینکونل بر روی نمونه سوم، مورفولوژی دانه‌های لایه اول تغییر یافته بود و از حالت دندردیتی ستونی و کشیده به حالت جزیره‌ای تبدیل شده بود. این تغییر ریزساختار که ناشی از حرارت القاشده به لایه اول در حین رسوب‌دهی لایه



شکل ۹ ریزساختار (الف) فصل مشترک زیرلایه و روکش اینکونل ۶۲۵، (ب) ریزساختار ناحیه مرکزی فلز روکش، (ج) ریزساختار ناحیه مرکزی به سمت لبه پوشش، (د) ریزساختار فلز روکش و نحوه توزیع رسوبات در نمونه چهارم، (ه) نمودار فازی سوپرآلیاژهای پایه نیکل و نیوبوم [28]، و (و) نتایج پراش پرتو اشعه ایکس روکش ایجادشده در نمونه دوم



شکل ۱۰ نتایج آزمون اسکن خطی شامل ناحیه تحت آزمون، طیف EDS و نمودار تغییر غلظت عناصر در نمونه چهارم

جدول ۳ مقادیر سختی در نواحی مختلف نمونه‌ها

نمونه	نوع پوشش	سختی (ویکرز)		
		زیرلایه	لایه اول پوشش	لایه دوم پوشش
۱	زیرلایه اولیه (بدون پوشش)	143 ± 3	-	-
۲	یک لایه آلایز ۳۴۷	142 ± 4	169 ± 3	-
۳	لایه اول آلایز ۳۴۷، لایه دوم آلایز ۶۲۵	$143 \pm 2/5$	$179 \pm 1/3$	$202 \pm 2/2$
۴	یک لایه آلایز ۶۲۵	$142 \pm 2/8$	$202 \pm 1/9$	-

خوبی دارد.

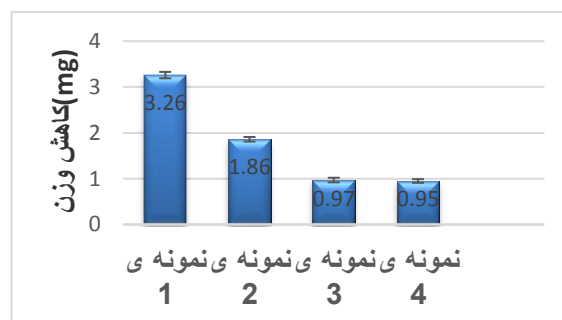
کاهش وزن نمونه دوم نیز تقریباً نصف کاهش وزن به دست آمده از نمونه اول است که از این طریق نیز می‌توان تأثیر وجود ساختار آستنیتی به همراه رسوبات کاربیدی را در افزایش مقاومت به سایش آلایز درک کرد. همان‌گونه که در نتایج سختی نمونه‌ها نیز ذکر شد، سختی در اثر افزایش غلظت عناصر کاربیدزا بهبود خواهد یافت. در نمونه سوم نیز کاهش وزن به مراتب کاسته شده و در نتیجه مقاومت به سایش بهبود چشم‌گیری یافته است. این روند تأثیر به کارگیری سوپرآلایز اینکونل ۶۲۵ را در بهبود مقاومت به سایش نشان

در ادامه خواص مکانیکی نمونه‌ها توسط آزمون سایش تحت بررسی قرار گرفت. پدیده سایش یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب قطعات صنعتی است. برای کاهش این پدیده، انتخاب جنس قطعات درگیر با یکدیگر و نیز انتخاب پوشش سطحی مناسب، بسیار حائز اهمیت است. نتایج کاهش وزن حاصل از آزمون سایش نمونه‌ها در شکل (۱۱) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمونه اول دارای بیش‌ترین مقدار کاهش وزن شده است که نشان‌دهنده این است که کم‌ترین مقاومت به سایش را در بین نمونه‌ها داشته است. این رفتار با نتایج آزمون سختی سنجی مطابقت

سطح سایش نمونه دوم نمایش داده شده است. با مقایسه با تصاویر به دست آمده از نمونه اول، می‌توان مشاهده کرد که سطح سایش در نمونه دوم به‌طور کامل تغییر کرده است. مسیر صاف و خطی بین سایش محو گشته و آثار کندگی و خوردایش شدیدی بر روی سطح ایجاد شده است. به دلیل سختی بالاتر این نمونه و مشاهدات حاصل می‌توان گفت، مکانیزم سایش تا حدی سایش خراشان سه جسمی و از نوع پرتنش است. در این حالت یک جسم سوم (که معمولاً محصولات سایش است)، به صورت یک ذره کوچک ساینده، میان دو سطح دیگر دارای حرکت نسبی قرار می‌گیرد و یک یا هر دوی آن‌ها را می‌ساید [29].

شکل (۱۲-ج) سطح سایش نمونه سوم را نمایش می‌دهد. همان‌گونه که قابل مشاهده است، و در تطابق با نتایج سختی سنجی، تخریب سطحی و خوردایش محصولات سایش نسبت به نمونه دوم کاهش یافته است. این روند در مقادیر کاهش وزن نمونه‌ها نیز کاملاً مشهود است. تصویر به دست آمده شامل آثار لایه‌ای در خلال یک مسیر صاف می‌باشد که در آستانه کندگی هستند، لیکن از سطح نمونه جدا نشده‌اند. آثار لایه‌ای ایجاد شده نشان از مقاومت به سایش بالاتر این نمونه نسبت به نمونه دوم دارد که مکانیزم سایش را تا حدودی به سایش چسبان سوق می‌دهد. هم‌چنین سختی زیاد و زبری قابل توجه در نقاط تماس با بین سایش، سبب ایجاد تنش و بالطبع تغییر شکل پلاستیک و نهایتاً آثار کندگی و پولک شکل شده است [29]. در شکل (۱۲-د) نیز تصویر سطح سایش نمونه چهارم نمایش داده شده است. تصویر به دست آمده شبیه به سطح سایش حاصل از نمونه سوم است که به دلیل سختی سطحی یکسان و هم‌چنین مقاومت به سایش برابر این دو نمونه بوده است. کاملاً مشهود است که سطح سایش ترکیبی از خراش‌ها است که در اثر حرکت مکرر بین سایش بر روی سطح ایجاد شده و به جای له شدن، آثار تورقی را به جا گذاشته است. با ادامه دار شدن فرایند سایش، صفحات تورقی نیز به مرور از سطح جدا می‌شوند و نرخ سایش افزایش می‌یابد.

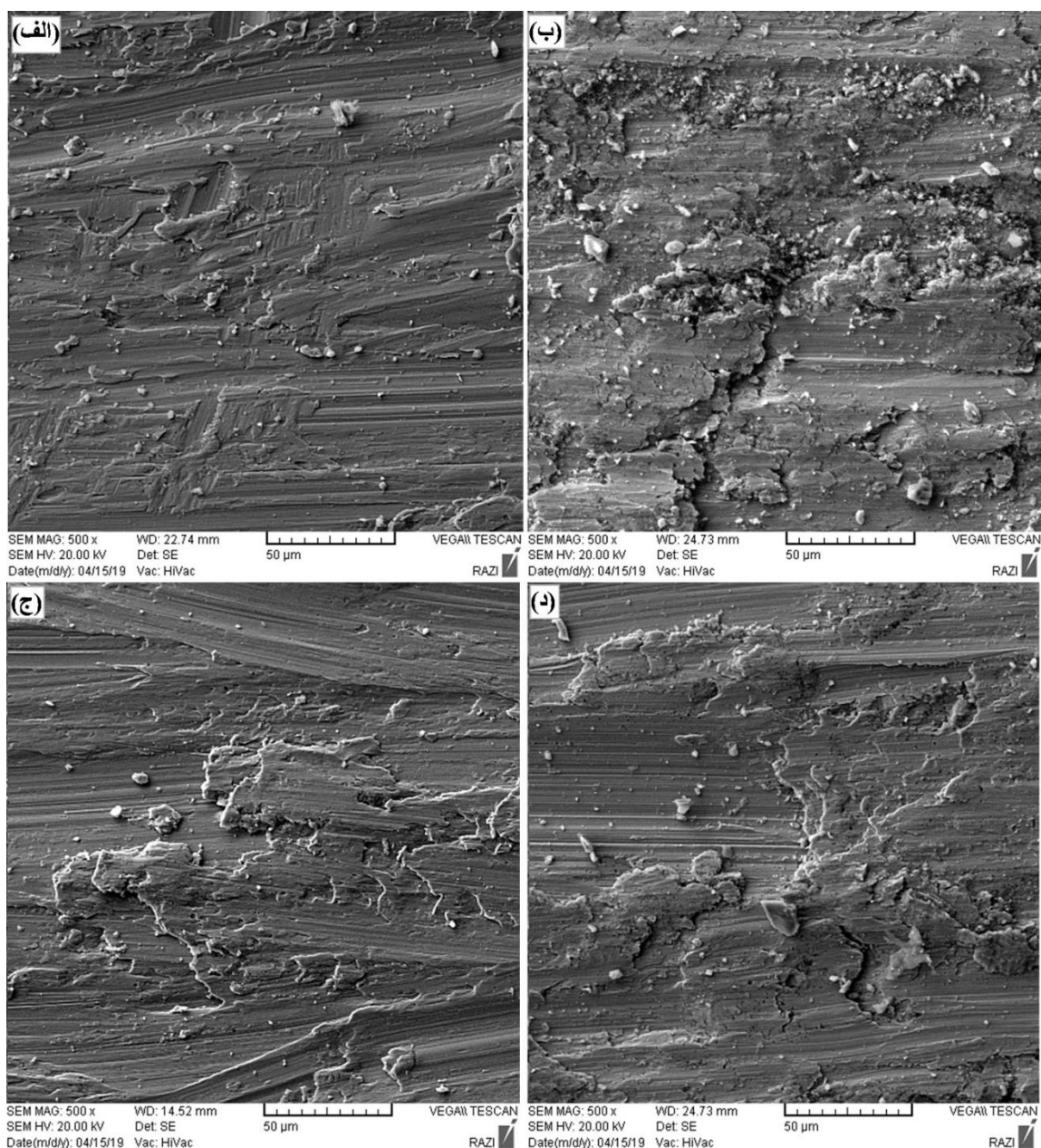
می‌دهد. همان‌گونه که در نتایج میکروسکوپی این نمونه نمایش داده شد، وجود ساختار مملو از کاربیدهای کمپلکس در ریزساختار آلیاژ ۶۲۵ دلیل افزایش مقاومت به سایش بوده است. در نمونه چهارم مقدار کاهش وزن و مقاومت به سایش تقریباً مشابه با نمونه سوم، به دلیل اعمال پوشش اینکونل ۶۲۵ در لایه خارجی قطعه به دست آمده است.



شکل ۱۱ مقادیر کاهش وزن نمونه‌ها پس از آزمون سایش

با بررسی سطوح سایش به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی، مکانیزم سایش در نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. شکل (۱۲-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی از ناحیه سایش نمونه اول را نمایش می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مسیر بین سایش کاملاً واضح و هویدا است. آثار خش ایجاد شده بر روی مسیر سایش نمایانگر این موضوع است که مکانیزم سایش در این نمونه به صورت سایش خراشان است. هم‌چنین می‌توان مشاهده کرد که مسیر سایش به صورت مسیرهای خراشان همراه با لهدگی سطحی می‌باشد که نشان از داکتیلیته بالا در نمونه می‌باشد. در سایش خراشان، سطح ماده به صورت مسیرهای خراشیده موازی درآمده که با ادامه دار شدن فرایند سایش، این مسیرها عمیق‌تر و لهدگی در عمق بیش‌تری ایجاد می‌گردد [29]. سایش خراشان زمانی رخ می‌دهد که سطح سخت و زبر (بین سایش) در مقابل یک سطح نرم‌تر (نمونه) می‌لغزد. ساینده یا همان بین سایش، با ایجاد شیار در سطح نمونه باعث تخریب سطح و جدا شدن ذرات از سطح آن خواهد شد.

در شکل (۱۲-ب)، تصویر SEM به دست آمده از



شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی از مسیر سایش ایجاد شده به ترتیب (الف، ب، ج، د) در نمونه‌های اول تا چهارم

نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، تأثیر لایه‌نشانی پوششی دوگانه از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۴۷ و اینکونل ۶۲۵ بر روی زیرلایه‌هایی از جنس فولاد A283 مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مهم تحقیق به صورت خلاصه عبارتند از:

۱. بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که با اعمال هر یک از پوشش‌ها بر روی زیرلایه، و به سبب افزایش دمای زیرلایه
۲. هم‌چنین نتایج مشاهدات میکروسکوپی نشان داد، با به‌کارگیری یک لایه روکش و فارغ از نوع آن، ریزساختار

۴. نتایج آزمون سختی سنجی و سایش نشان داد، بیش‌ترین میزان سختی و مقاومت به سایش متعلق به روکش اینکونل ۶۲۵ است. مقدار سختی روکش اینکونل ۶۲۵ به میزان ۶۰ ویکرز از زیرلایه بیش‌تر بود. مقاومت به سایش این روکش نیز بیش از ۳/۵ برابر بیش‌تر از زیرلایه فولاد A283 بود که به سبب حضور رسوبات در ریزساختار آلیاژ بود. اعمال آلیاژ ۳۴۷ بر روی زیرلایه نیز به میزان حدود ۲۵ ویکرز سختی زیرلایه را بهبود بخشید. مقاومت به سایش نیز به نصف کاهش یافت.

۵. نتایج رفتار خواص مکانیکی نشان می‌دهد که آلیاژ ۳۴۷ به لحاظ در دسترس بودن و ارزان‌تر بودن در قیاس با اینکونل ۶۲۵ می‌تواند به عنوان یک گزینه برای بهبود خواص مکانیکی زیرلایه مورد استفاده قرار گیرد. لیکن برای حصول خواص سایشی و سختی بالاتر، آلیاژ اینکونل ۶۲۵ بر آلیاژ ۳۴۷ برتری دارد.

تشکر و سپاس‌گزاری

نویسنده از آقای مهندس محمد صفرزاده بابت همکاری در ساخت نمونه‌ها و انجام پژوهش، صمیمانه تشکر می‌کند.

به شکل دندریتهای ستونی و کشیده در خواهد آمد. می‌توان گفت، حصول دندریتهای ستونی در آخرین لایه به دلیل سرعت انجماد بالا در حین سرد شدن است که منجر شده است دندریتهای در یک جهت رشد کند و به صورت کشیده درآید. با اعمال روکش لایه دوم و به سبب حرارت القاشده به پوشش لایه اول، مورفولوژی دندریتهای ستونی تغییر یافت و به حالت دندریتهای سوزنی و جزیره‌ای درآمد.

۳. بررسی‌های انجام شده به کمک آزمون EDS، حضور رسوبات، عمدتاً از نوع کاربیدی را در ریزساختار روکش اینکونل ۶۲۵ و آلیاژ ۳۴۷ تأیید کرد. هم‌چنین آزمون اسکن خطی نشان داد که تغییرات غلظت شیمیایی عناصر از زیرلایه به سمت پوشش ۳۴۷ و سپس پوشش ۶۲۵ به مرور، و با شیب ملایمی صورت گرفته و تغییرات شدیدی در غلظت عناصر پایه ایجاد نشد. در مقابل، با به کارگیری آلیاژ ۶۲۵ بر روی زیرلایه و بدون لایه واسط ۳۴۷، تغییرات غلظت عناصر به شدت زیاد بود. می‌توان گفت، هم‌گرایی ترکیب شیمیایی بین زیرلایه و روکش ۳۴۷ بیشتر بوده است.

مراجع

- Selatnia, I., Sid, A., Benahmed, M., Ozturk, T., and Gherraf, N., "Synthesis and Characterization of a Bis-Pyrazoline Derivative as Corrosion Inhibitor for A283 Carbon Steel in 1M HCl: Electrochemical, Surface, DFT and MD Simulation Studies", *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 54, No. 6, pp. 1182-1193, (2018).
- Wei, D., Wang, X., Wang, R., and Cui, H., "Surface Modification of 5CrMnMo Steel with Continuous Scanning Electron Beam Process", *Vacuum*, Vol. 149, pp. 118-123, (2018).
- Liu, H., Li, X., Liu, J., Gao, W., Du, X., and Hao, J., "Microstructural Evolution and Properties of Dual-Layer CoCrFeMnTi0. 2 High-Entropy Alloy Coating Fabricated by Laser Cladding", *Optics & Laser Technology*, Vol. 134, pp. 106646, (2021).
- Krylova, T. A., and Chumakov, Y. A., "Fabrication of Cr-Ti-C Composite Coating by Non-Vacuum Electron Beam Cladding", *Materials Letters*, Vol. 274, pp. 128022, (2020).
- Qin, Y., Li, X., Liu, C., Zheng, C., Mao, Q., Chen, B., and Zhang, L., "Effect of Deposition Temperature on

- the Corrosion Behavior of CVD SiC Coatings on SiCf/SiC Composites Under Simulated PWR conditions", *Corrosion Science*, Vol. 181, pp. 109233, (2021).
6. Ramkumar, T., Selvakumar, M., Mohanraj, M., Chandramohan, P., and Narayanasamy, P., "Microstructure and Corrosion Behavior of ZnO-Mg Coating on AISI 4140 Steel Fabricated by Spray Coating", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 29, No. 9, pp. 5796-5806, (2020).
 7. Lima, C. R. C., Belém, M. J. X., Fals, H. D. C., and Della Rovere, C. A., "Wear and Corrosion Performance of Stellite 6® Coatings Applied by HVOF Spraying and GTAW Hotwire Cladding", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 284, pp. 116734, (2020).
 8. Mirshekari, G. R., Daei, S., Bonabi, S. F., Tavakoli, M. R., Shafiei, A., and Safaei, M., "Effect of Interlayers on the Microstructure and Wear Resistance of Stellite 6 Coatings Deposited on AISI 420 Stainless Steel by GTAW Technique", *Surfaces and Interfaces*, Vol. 9, pp. 79-92, (2017).
 9. Kou, S., "Welding Metallurgy". John Wiley & Sons. New Jersey. pp. 431-446. (2003).
 10. Ostovan, F., Hasanzadeh, E., Toozandehjani, M., Shafiei, E., Jamaluddin, K. R., and Amrin, A., "Microstructure, Hardness and Corrosion Behavior of Gas Tungsten Arc Welding Clad Inconel 625 Super Alloy over A517 Carbon Steel Using ERNiCrMo3 Filler Metal", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 29, No. 10, pp. 6919-6930, (2020).
 11. Xu, X., Mi, G., Chen, L., Xiong, L., Jiang, P., Shao, X., and Wang, C., "Research on Microstructures and Properties of Inconel 625 Coatings Obtained by Laser Cladding with Wire", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 715, pp. 362-373, (2017).
 12. Kumar, N. P., and Shanmugam, N. S., "Some Studies on Nickel Based Inconel 625 Hard Overlays on AISI 316L Plate by Gas Metal arc Welding Based Hardfacing Process", *Wear*, Vol. 456, pp. 203394, (2020).
 13. Farias, F. W. C., da Cruz Payão Filho, J., da Silva Júnior, D. A., de Moura, R. N., and Rios, M. C. G., "Microstructural Characterization of Ni-Based Superalloy 625 Clad Welded on a 9% Ni Steel Pipe by Plasma Powder Transferred Arc", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 374, pp. 1024-1037, (2019).
 14. Feng, K., Chen, Y., Deng, P., Li, Y., Zhao, H., Lu, F., and Li, Z., "Improved High-Temperature Hardness and Wear Resistance of Inconel 625 Coatings Fabricated by Laser Cladding", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 243, pp. 82-91, (2017).
 15. Abioye, T. E., McCartney, D. G., and Clare, A. T., "Laser Cladding of Inconel 625 Wire for Corrosion Protection", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 217, pp. 232-240, (2015).
 16. Rozmus-Górnikowska, M., and Blicharski, M., "Microsegregation and Precipitates in Inconel 625 arc Weld Overlay Coatings on Boiler Pipes", *Archives of Metallurgy and Materials*, Vol. 60, No. 4, pp. 2599-2606, (2015).
 17. Rao, N. V., Reddy, G. M., and Nagarjuna, S., "Weld Overlay Cladding of High Strength Low Alloy Steel with Austenitic Stainless Steel—Structure and Properties", *Materials & Design*, Vol. 32, No. 4, pp. 2496-2506,

- (2011).
18. Ramirez-Ledesma, A. L., Acosta-Vargas, L. A., and Juarez-Islas, J. A., "Suppression of Interdendritic Segregation During Welding of a 347 Austenitic Stainless Steel Pipe Reactors", *Engineering Failure Analysis*, Vol. 114, pp. 104589, (2020).
 19. Chen, J. H., Hua, P. H., Chen, P. N., Chang, C. M., Chen, M. C., and Wu, W., "Characteristics of Multi-Element Alloy Cladding Produced by TIG Process", *Materials Letters*, Vol. 62, No. 16, pp. 2490-2492, (2008).
 20. Madadi, F., Rezaeian, A., Edris, H., and Zhiani, M., "Improving Performance in PE222MFC by Applying Different Coatings to Metallic Bipolar Plates", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 238, pp. 121911, (2019).
 21. Chen, J. H., Chen, P. N., Hua, P. H., Chen, M. C., Chang, Y. Y., and Wu, W., "Deposition of Multicomponent Alloys on Low-Carbon Steel Using Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) Cladding Process", *Materials Transactions*, Vol. 50, No. 3, pp. 689-694, (2009).
 22. Seddighi, S., Ostovan, F., Shafiei, E., and Toozandehjani, M., "A Study on the Effect of Stress Relief Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar GTAW Weld Joints of Inconel 625 and A106 Carbon Steel", *Materials Research Express*, Vol. 6, No. 8, pp. 086582, (2019).
 23. Silva, C. C., De Miranda, H. C., Motta, M. F., Farias, J. P., Afonso, C. R. M., and Ramirez, A. J., "New Insight on the Solidification Path of an Alloy 625 Weld Overlay", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 2, No. 3, pp. 228-237, (2013).
 24. Baker, H. and Okamoto, H., "ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams", *ASM International. Materials Park, Ohio*, Vol. 3, pp. 501-550. (1992).
 25. Maltin, C. A., Galloway, A. M., and Mweemba, M., "Microstructural Evolution of Inconel 625 and Inconel 686CPT Weld Metal for Clad Carbon Steel Linepipe Joints: A Comparator Study", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 45, No. 8, pp. 3519-3532, (2014).
 26. Xing, X., Di, X., and Wang, B., "The Effect of Post-Weld Heat Treatment Temperature on the Microstructure of Inconel 625 Deposited Metal", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 593, pp. 110-116, (2014).
 27. DuPont, J. N., Marder, A. R., Notis, M. R., and Robino, C. V., "Solidification of Nb-Bearing Superalloys: Part II. Pseudoternary Solidification Surfaces", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 29, No. 11, pp. 2797-2806, (1998).
 28. Rahim, E.A., Warap, N.M., Mohid, Z., Ibrahim, M.R. and Ismail, M.I.S., "A Prediction of Laser Spot-to-Cutting Tool Distance in Laser Assisted Micro Milling Inconel 718", *Advances in Materials and Processing Technologies*, Vol. 1, No. 3-4, pp. 529-541, (2015).
 29. Lim, S. C., and Ashby, M. F., "Overview No. 55 Wear-Mechanism Maps", *Acta Metallurgica*, Vol. 35, No. 1, pp. 1-24, (1987).

Microstructure and Mechanical Properties of A283 Steel Coated by Inconel 625 and 347 Steel Using GTAW

Farhad Ostovan¹

1- Introduction

A283 alloy is a low carbon steel alloy which needs to be surface treated due to its low wear resistance, especially in the presence of high stresses. Accordingly, increasing the surface resistance against wear and dimensional reduction is of interest [1]. One of the most common method for the surface coating of steels, is GTAW [8]. A successful coating by the use of GTAW demands an appropriate selection of filler metal in order to reach the highest mechanical properties and corrosion resistant [9]. As a Nickel based alloy, Inconel 625 alloy has been used in different applications. However, due to the segregation of alloying elements at the weld metal and HAZ zone, welding and coating of this alloy has been found out to be challenging. 347 austenitic stainless steel is also one of the most widely used materials in the industry as the coating. Considering the high efficiency of multilayer coatings [19,20] and according to the fact that Inconel 625 and 347 stainless steel are able to produce a high corrosion and wear resistant coating layer [21,22,23], this paper aims to investigate the microstructure and mechanical properties of double-layered coating including Inconel 625 and 347 stainless steel on the A283 steel substrates.

2-Experimental

The base metal employed in this study was 10 mm × 15 mm × 8 mm plates of A283. 347 stainless steel as well as Inconel 625 were selected as coating materials. Type of filler material and the order of coatings layer were the variables. Welding equipment of MILLER was employed for GTAW with an electrode of tungsten+2%thorium (2.4 mm in diameter) and in DCEN mode. The microstructure of the weld joints was evaluated by Metallux 3Leitz optical microscope, MIRA3/Tescan and VEGA/Tescan-LMU SEM equipped with EDS. The microhardness test was performed for Vickers hardness by the use of MICROMET machine according to E384-89 standard. Wear test was performed according to ASTM G133 standard procedure.

3-Results and Discussion

The microstructure of the A283 base metal (the first sample) is presented in Figure 1. A homogenous ferrite-pearlite structure can be seen throughout the microstructure.

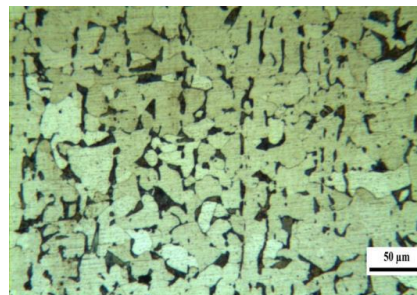


Figure 1: Microstructure of A283 substrate steel.

By moving from the zone far from the welding heat towards the coating layer in second sample (including a single layer of 347 coating), a decrease in the concentration of pearlite microstructure can be seen. Due to an increase in the temperature of substrate in the regions close to the coating layer, the pearlite microstructure gradually dissolves in the ferrite matrix and pearlites can appear as narrow lines in α ferrite grain boundaries [21].

Microstructure of the coating in the third sample (including a layer of 347 and a layer on Inconel 625) is austenitic with a dendrite morphology. Dendrites are short in the first coating layer (347 stainless steel) and are long in the second coating layer (Inconel 625). The microstructure of the fourth sample (coated with a single layer of Inconel 625) is austenitic with a dendritic morphology, in the center of the weld zone, along with carbide precipitates throughout the microstructure.

The hardness test results are presented in Table 1. A significant increase in the hardness of both coating layers (in different samples) can be seen due to the presence of complex carbides of Cr and Nb. The weight loss results after wear test showed that the first sample owned the highest weight loss. The weight loss in the second sample was almost half of the first sample, indicating a higher wear resistance of this sample due to the austenitic microstructure and carbide precipitates in the coating layer. The third and fourth sample showed the less weight loss, indicating the higher efficiency of Inconel 625 as coating layer in increasing the wear resistance.

Table 1: hardness values at different coating layers.

Hardness (Vickers)			
Sample	substrate	First layer	Second layer
1	143±3	-	-
2	142±4	169±3	-
3	143±2.5	179±1.3	202±2.2
4	142±2.8	202±1.9	-

Figure 2 presents the worn surfaces of the samples. The wear mechanism in the first sample is abrasive. It

¹ Assistant, Department of Material Science and Engineering, Bandar Abbas Branch, Islamic Azad University, Bandar Abbas, Iran. Email: F.ostovan@gmail.com

can be seen that the wear paths are like abrasive paths accompanied with squeezed surfaces which is contributed to the ductile-like behavior of the material.

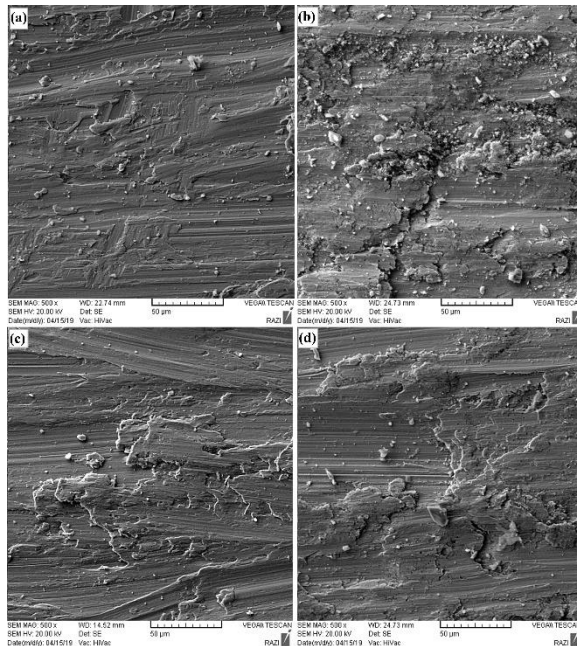


Figure 2: SEM micrographs of the worn surfaces of the first to fourth sample respectively.

The straight path of the wear pin has been disappeared in the second sample and a drastic effect of detachments can be seen on the worn surface. The wear mechanism is almost high stress three-body abrasive wear. In the third sample, surface destruction and wear products have been decreased, when compared to the second sample. Finally, in the fourth sample, the worn surface includes different scratches which were resulted from the frequent effects of the wear pin on the surface. Instead of squeezed areas, the lamination of the worn surface can be seen in this sample.

4- Conclusion

In this research, the effects of double layer coating consisted of 347 stainless steel and Inconel 625 have been investigated on the microstructure and mechanical properties of A283 carbon steel substrate. The results of this study are briefly as follow:

- Microstructural studies showed that after coating process, during the filler rod melting, due to an increase in the temperature of the substrate, the pearlite structure was gradually dissolved in the ferrite matrix and appeared as narrow lines in the ferrite grain boundaries.
- EDS and XRD analysis confirmed the presence of precipitates, mostly carbides, in the microstructure of the both 347 and Inconel 625 coating layers. These precipitates had then a significant effect on the mechanical properties of the coating.

- Hardness and wear test results showed that, the Inconel 625 has the highest hardness. By applying Inconel 625 coating, the hardness of substrate increased by 60 Vickers. Also, by applying the 347 stainless coating layer, the hardness increased by ~25 Vickers. Wear resistance of the Inconel coating was almost 3.5 times greater than that of A283 substrate due to the presence of the precipitates in the microstructure of the coating.

بررسی اثر نوع سوخت بر سنتز اکسید روی نانوساختار به روش احتراق محلولی*

مقاله پژوهشی

هادی نصیری^(۱) مرتضی گل محمدی^(۲) میلاد قربانزاده^(۳)

چکیده سنتز احتراق محلولی بر واکنش های اکسایش- احیای مواد اولیه / ستوار است. در این تحقیق از دو سوخت اوره و گلايسين به منظور سنتز اکسید روی نانوساختار استفاده شده است. نیترا ت فلز روی به عنوان یکی از مواد اولیه نقش اکسیدکننده و دو سوخت ذکر شده نقش احیاکننده را بر عهده دارند. از آنجایی که این روش در سرعت های بالای حرارت دهی رخ می دهد، به منظور بررسی اثر نوع سوخت مصرفی بر چگونگی تشکیل نانوساختارهای اکسید روی، آزمون توزین حرارتی به همراه گرماسنجی روبشی تفاضلی (TGA-DSC) برای اوره و گلايسين و همچنین نیترا ت روی در نرخ های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درجه بر دقیقه انجام شد. نتایج این آزمون ها نشان داد که دمای تجزیه نیترا ت روی و سوخت گلايسين تقریباً در یک محدوده هستند. سپس نانوذرات اکسید روی تولید شده با استفاده از این دو سوخت به کمک آزمون های پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آزمون، سنتز موفق اکسید روی نانوساختار را با هر دو سوخت نشان داد. هرچند نتایج نشان داد که نانوذرات تولید شده با سوخت گلايسين دارای اندازه ریزتری نسبت به نانوذرات تولیدی در حضور اوره هستند. عملکرد بهتر گلايسين در تولید نانوذرات با ابعاد کم تر را می توان به نزدیکی دمای تجزیه نیترا ت روی و سوخت گلايسين و نقش این هم زمانی در جلوگیری از رشد بلورهای اکسید روی نسبت داد. در نهایت نانوذرات تولیدی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) مورد بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی سنتز احتراقی در محلول، نیترا ت روی، سوخت، آزمون توزین حرارتی، میکروسکوپ الکترونی روبشی.

مقدمه

زیست سازگار و ایمن است و می تواند در پزشکی به راحتی به کار رود. نانوذرات اکسید روی از نظر جذب اشعه فرابنفش نیز دارای کاربردهای ویژه ای هستند که از جمله آن می توان به کاربرد آن ها در پماد سوختگی و کرم های ضد آفتاب به عنوان جذب کننده قوی پرتو فرابنفش و فتوکاتالیزور برای حذف آلودگی های محیط زیست اشاره کرد. در پزشکی و بهداشت این ترکیب با نام زینک اکساید در پودر بچه، پمادهای پوستی، کرم ضد آفتاب و سایر موارد استفاده می شود. پماد زینک اکساید در درمان ضایعات پوستی مستعد عفونت مانند سوختگی، اگزما، سوختگی پای نوزادان و خراشیدگی کاربرد دارد [6,7].

باتوجه به اهمیت های ذکر شده برای اکسید روی در

ذرات اکسید روی (ZnO) یکی از ذرات معدنی پرکاربرد هستند که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب مورد توجه صنعتگران قرار گرفته اند. از جمله خواص ویژه نانوذرات ZnO می توان به پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی الکتریک پایین، فعالیت کاتالیزوری و فتوکاتالیزوری بالا، جذب نور فرو سرخ و فرابنفش و از همه مهم تر خاصیت ضد باکتری اشاره کرد [1-3]. در سال های اخیر اکسید روی عمده تاً به دلیل خواص نوری، الکترونیکی و پیزوالکتریکی منحصر به فرد، همچنین کاربرد بالقوه در سلول های خورشیدی، دیو دهای نشر نور آبی، حسگرها و کاهنده ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است [3-5]. اکسید روی،

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۷/۲۱ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۸/۲۳ می باشد.

(۱) نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند.

(۲) استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی معدن، عمران و شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند.

(۳) دکتری، مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج.

ابعاد نانو، محققان تاکنون از روش‌های مختلفی از جمله هیدروترمال، میکروامولسیون، سل-ژل و آسیاب‌کاری این ماده را تولید کرده‌اند. اگرچه هرکدام از این روش‌ها مزایای منحصر به فرد خود را دارند اما تمامی آن‌ها دارای نقاط ضعفی هستند که شاید برای کاربرد در مقیاس وسیع مناسب نباشند. روش سل-ژل اگرچه منجر به ذرات هم‌گن با اندازه نانو می‌شود، اما ماده اولیه در این روش گران و مدت زمان لازم برای انجام این روش زیاد است و معمولاً ذرات نیاز به یک مرحله کلسینه شدن برای رسیدن به حالت بلورین دارند. روش هیدروترمال یکی از روش‌های مقرون به صرفه و از نوع پایین به بالا است که برای این منظور نیاز به تجهیزاتی از جمله راکتور حرارتی و شرایط کنترلی دقیق هست. در میکروامولسیون برای داشتن مخلوط‌های شفاف و پایدار نیاز به فعال‌ساز سطحی هست زیرا که کنترل نسبت ترکیبات بسیار مهم است. روش آسیاب‌کاری یک روش نیمه-صنعتی محسوب می‌شود که بر مبنای شکستن و خردایش مواد درشت به ابعاد ریز استوار است. این روش به علت تماس گلوله‌های فلزی با مواد اولیه و محصولات برای ایجاد ضربه به صورت مکانیکی معمولاً ناخالصی و آلودگی در محصول نهایی ایجاد می‌کند [8-11].

باتوجه به موارد ذکر شده، در سال‌های اخیر محققان تمرکز خود را بر روی روشی جدید که دارای عیوب معمول نباشد قرار دادند. روش سنتز احتراقی دمای بالا یک روش نسبتاً قدیمی است که سال‌ها در تولید مواد مختلف از آن استفاده شده است. اساس این روش بر مخلوط و فشرده نمودن پودر مواد اولیه استوار است. نحوه انتخاب مواد اولیه به گونه‌ای است که با افزایش دمای واکنش به صورت خودبه-خودی انجام شود. در نتیجه، به حضور یک منبع انرژی خارجی برای انجام واکنش نیاز نیست. این روش دارای مزایای زیادی است، اما چون مواد اولیه به صورت پودر جامد در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، امکان غیرهم‌گن بودن محصول نهایی وجود دارد، همچنین دمای آغاز واکنش معمولاً به بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. به همین منظور شاخه‌ای جدید در این روش با نام سنتز احتراقی

در محلول به وجود آمد [12-14].

سنتز احتراقی در محلول (SCS) روش نسبتاً جدیدی است که در محیط آبی صورت می‌گیرد. قرارگیری مواد اولیه در یک محلول سبب توزیع بسیار هم‌گن مواد در کنار یکدیگر می‌شود و هم‌گن بودن ساختار نهایی به خوبی تضمین می‌شود. همچنین توزیع در مقیاس مولکولی سبب می‌شود تا دمای شروع واکنش احتراقی که اصطلاحاً دمای اشتعال نام-گذاری می‌شود به شدت کاهش یابد و در موارد نادر به بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برسد. این مسئله نیاز به تجهیزات حرارت‌دهی هم‌چون کوره را حذف می‌کند و تنها با استفاده از یک هات‌پلیت می‌توان واکنش را انجام داد. مواد اولیه در این روش به دو دسته نیترات فلزات که نقش اکسیدکنندگی را دارند و انواع مواد آلی هم‌چون اوره، گلیسین، هیدرازین که نقش سوخت و احیاکنندگی را بر عهده دارند، تقسیم می‌شوند. باتوجه به قیمت ارزان مواد اولیه و همچنین گرماگیر بودن حل شدن نیترات‌ها در آب از این روش می‌توان به راحتی و با کم‌ترین امکانات در سنتز نانوساختارهای اکسیدی استفاده کرد. پس از حرارت‌دهی تا نقطه اشتعال مواد اولیه واکنش‌های حرارتی را انجام می‌دهند و در مدت زمان کم (چند ثانیه) دما به شدت افزایش می‌یابد. این مسئله سبب سنتز محصول نهایی در زمان کم، بدون ناخالصی و به صورت بلوره می‌شود [15-17].

تابه حال نانوذرات اکسید روی به روش سنتز احتراقی در محلول توسط محققان دیگر تولید شده است. در این تحقیقات از تک‌سوخت‌ها و مخلوط آن‌ها استفاده شده است، اما تاکنون به بررسی جدی علت تفاوت رفتار سوخت‌ها در نوع سنتز این ماده اشاره نشده است. [18,19]. در این تحقیق نانوذرات اکسید روی در حضور دو سوخت متفاوت، اوره و گلیسین، سنتز شد. با استفاده از آزمون‌های مختلف کیفیت نانوذرات تولیدی در حضور هر کدام از سوخت‌ها مورد بررسی قرار گرفت و سوخت بهینه باتوجه به بررسی رفتار تجزیه نیترات فلز و سوخت برای فرآیند سنتز معرفی شد.

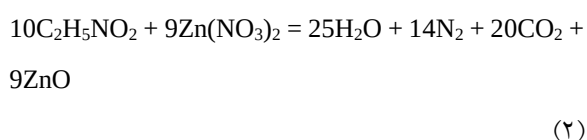
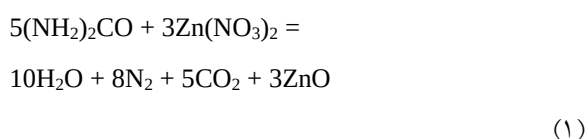
مواد و روش تحقیق

مواد

در این تحقیق از نیترات روی شش آبه ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) با خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت مرک آلمان به عنوان پیش ماده تولید اکسید روی و از دو سوخت اوره (CH_4N_2O) تهیه شده از شرکت پانراک با خلوص بالای ۹۸ درصد و گلیسین ($C_2H_5NO_2$) تهیه شده از شرکت مرک با خلوص بالای ۹۹ به عنوان سوخت استفاده شد. در تمامی آزمایش ها آب دوبار تقطیر استفاده شد.

روش سنتز

در دو معادله زیر واکنش احتراقی در حضور دو سوخت اوره (واکنش ۱) و گلیسین (واکنش ۲) آورده شده است. نسبت سوخت به اکسیدکننده برای هر دو واکنش یک برابر (نسبت استوکیومتری) تعیین شده است.



پس از انجام محاسبات وزن اوره مصرفی ۳/۰۳ گرم برای ۲/۵ گرم نیترات روی بود. لازم به ذکر است، مقدار آب مصرفی باید در حداقل مقدار خود و تنها برای داشتن محیط آبی و هم گن از مواد اولیه باشد (۲ سی سی) [20]. اوره و نیترات روی پس از وزن شدن، مخلوط شدند و سپس آب به آن ها اضافه شد. برای انحلال کامل مواد در آب، مخلوط با شدت زیاد هم زده شد تا محلولی کاملاً هم گن به دست آید. پس از آن محلول حاصل داخل بوتله چینی ۵۰ سی سی ریخته شد. برای حرارت دهی اولیه از یک هات پلیت استفاده شد. در ابتدا هات پلیت بر روی دمای اولیه ۳۰۰ درجه سانتی گراد تنظیم شد و بعد از رسیدن به دمای مورد نظر بوتله حاوی محلول بر روی آن قرار داده شد. در این مرحله سنتز اکسید روی نانوساختار در حضور سوخت اوره انجام نشد. در

مرحله بعد محلول واکنشی در داخل کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. به دلیل باز شدن درب و میزان اتلاف حرارت دمای آن به ۴۰۰ درجه براساس ترموکوپل کوره کاهش یافت پس از مدت زمان کم تر از ۵ دقیقه، آب موجود در محلول تبخیر شد و هم زمان با خارج شدن کف از درون بوتله، فرایند احتراق همراه با شعله انجام شد. پس از خارج کردن بوتله از کوره و زمان دادن به آن تا سرد شدن، ماده به دست آمده حالت پفکی و متخلخل داشت که با ضربه ای آرام به پودرهای بسیار ریز تبدیل شد (شکل شماره ۱).

برای انجام واکنش براساس معادله واکنشی (۲) و با استفاده از سوخت گلیسین، میزان مواد مصرفی به صورت مقابل بود: وزن نیترات روی همانند واکنش اول در حضور اوره برابر ۲/۵ گرم در نظر گرفته شد. میزان گلیسین برای داشتن نسبت سوخت به اکسیدکننده یک بر حسب معادله (۲) برابر ۰/۸۴ گرم محاسبه شد. میزان آب مصرفی مجدداً همان ۲ سی سی و در حد داشتن محلول یکنواخت در نظر گرفته شد. سایر مراحل همانند انجام واکنش در حضور اوره ادامه یافت؛ با این تفاوت که در این محلول واکنشی، احتراق بر روی هات پلیت با دمای اولیه ۳۰۰ درجه سانتی گراد به خوبی و با شعله شدید (شکل ۲) انجام شد و دیگر نیاز به استفاده از کوره نبود. این نمونه برخلاف نمونه سنتز شده با اوره نیاز به هیچ گونه خردایش حداقلی هم نداشت و ذرات به صورت کاملاً ریز تولید شده بودند.



شکل ۱ ماده متخلخل تولید شده با سوخت اوره (اکسید روی نانوساختار)



شکل ۲ واکنش در حضور سوخت گلاسیسین با دمای هات پلیت ۳۰۰ درجه سانتی گراد

مشخصه یابی

محصولات سنتز شده در حضور اوره و گلاسیسین، پس از خنک شدن برای آزمون پراش اشعه ایکس ارسال شدند. از دستگاه Philips X'pert با اشعه $\text{Cu (K}\alpha\text{)}$ با طول موج 0.15406 nm و نانومتر در بازه 2θ از 10° تا 80° با طول گام 0.02° برای این منظور استفاده شد. هم چنین از تمام مواد اولیه آزمون DSC-TGA توسط دستگاه مدل SETSYS Evolution-175 - SETARAM گرفته شد. براساس نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس نمونه ای که دارای شرایط ریزدانه گی به تری بود، برای تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز EDX توسط میکروسکوپ مدل LEO VP 1450 ارسال شد.

نتایج و بحث

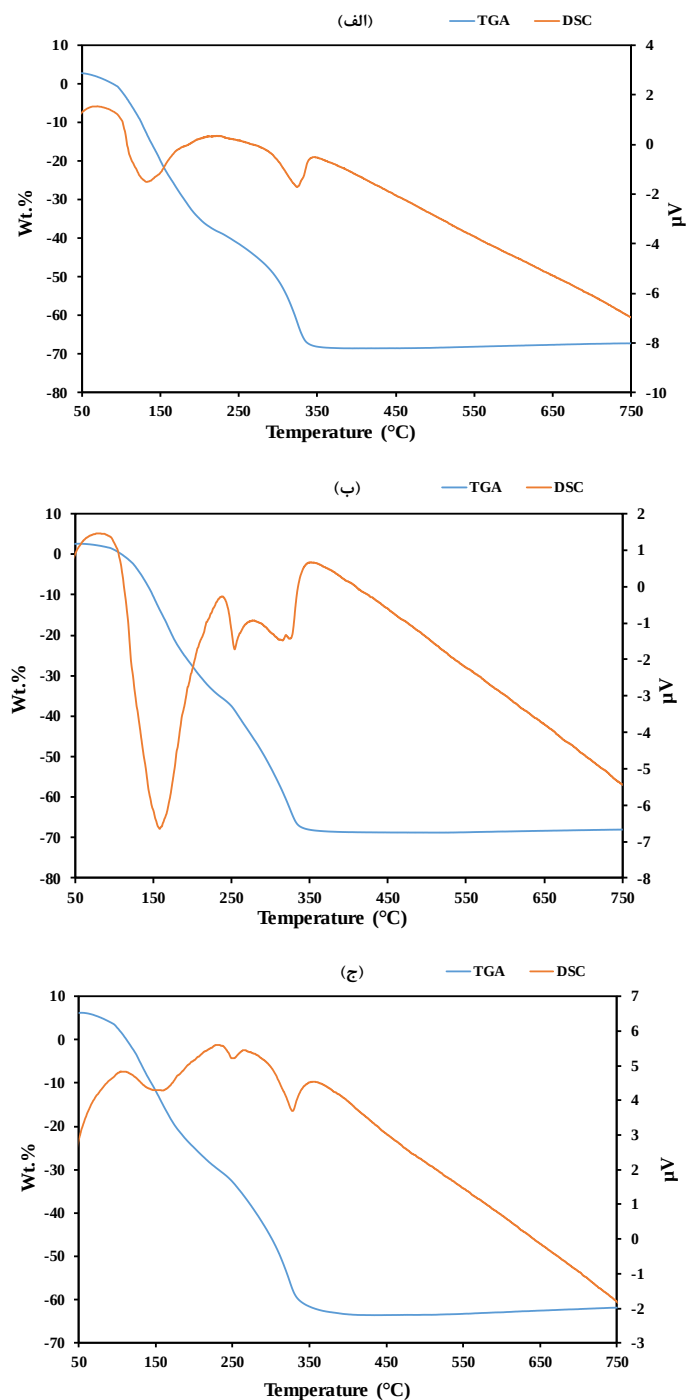
در ابتدا با توجه به آن که روش سنتز احتراقی در محلول برپایه حرارت دهی سریع مواد اولیه تا نقطه اشتعال آنها استوار است و پس از رسیدن به نقطه اشتعال انرژی مورد نیاز برای انجام واکنش توسط واکنش های حرارت زا توسط خود مواد اولیه تأمین می شود [18]، برای بررسی اثر سرعت گرم شدن بر روی دمای شروع تجزیه نیترات روی از این ماده در سه سرعت حرارت دهی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه آزمون DSC-TGA گرفته شد، که نتایج آن در شکل (۳) - الف-ج نشان داده شده است.

همان طور که در شکل (۳) دیده می شود، با افزایش نرخ حرارت دهی به نیترات روی شش آبه دمای شروع تجزیه و کاهش وزن آن از حدود ۱۳۲ به ۱۵۸ و ۱۶۰ درجه

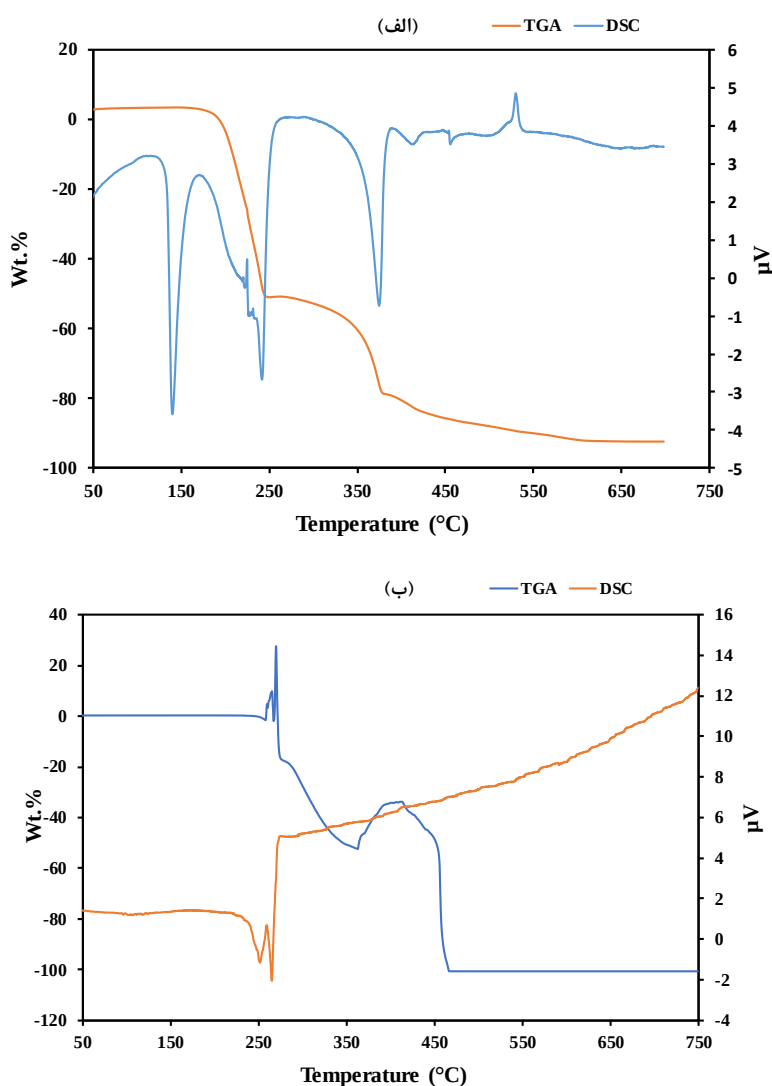
سانتی گراد افزایش می یابد. پیک اول گرماگیر در نمودار DSC در این تجزیه مربوط به از دست دادن آب ساختاری نیترات روی است. در این حالت برحسب میزان افزایش دما و کاهش وزن، به ترتیب تعداد بیشتری از شش مول مولکول آب ساختاری در نیترات روی به صورت بخار آب از آن جدا می شوند؛ در صورتی که برای شروع انجام واکنش احتراقی نیاز به تجزیه خود نیترات روی و آزادسازی گاز هایی هم چون اکسید نیتروژن است [21]. در نتیجه برای در نظر گیری دمای تجزیه مؤثر در واکنش احتراقی پیک دوم تجزیه مورد بررسی قرار می گیرد. شروع این پیک برای هر سه نرخ حرارت دهی در حدود ۲۵۰ درجه سانتی گراد است. به منظور بررسی رفتار حرارتی دو سوخت مورد استفاده، نمودار DSC-TGA اوره و گلاسیسین نیز به ترتیب در شکل (۴-الف) و (۴-ب) با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی-گراد بر دقیقه آورده شده است. برای تجزیه اوره سه پیک در دماهای ۱۳۸، ۲۴۰ و ۳۷۴ درجه سانتی گراد مشاهده می شود در صورتی که برای گلاسیسین (شکل ۴-ب) دو پیک تجزیه در دماهای ۲۵۱ و ۲۶۵ درجه سانتی گراد مشاهده شد.

واکنش سنتز احتراقی در محلول، انرژی حاصل از واکنش خود را از مجموع واکنش های اکسایش و احیایی به دست می آورد که در مدت زمان بسیار کم (۲-۴ ثانیه) توسط اکسید کننده (نیترات فلز) و سوخت آزاد می کند. به همین منظور داشتن اکسید کننده و سوختی که دمای تجزیه آنها نزدیک به هم باشد در این روش ضروری است [22]. باتوجه به نمودار تجزیه اوره مشاهده می شود این سوخت یک تجزیه را در دمای ۱۳۸ آغاز می کند که طی آن بیش از ۴۰ درصد وزنی خود را تا قبل از پیک دوم گرماگیر از دست می دهد. پیک گرماگیر مشخص شده در نمودار DSC در این محدوده دمایی، مربوط به تجزیه اوره به ماده بیورت (Biuret) با ترکیب $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ است، که این مرحله همراه با آزادسازی گاز آمونیاک است. باتوجه به آن که نیترات روی در این حالت هنوز تجزیه خود را آغاز نکرده است (دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد)، در نتیجه این میزان از اوره قبل از واکنش آزاد شده است که به صورت گاز از محیط واکنش خارج می شود.

این مسئله به معنای کاهش قدرت محصول باقی مانده از اوره و روش تحقیق عنوان شد که واکنش نیترات روی و اوره برای انجام واکنش احتراقی است. این مسئله در قسمت مواد بر روی هات پلیت با دمای ۳۰۰ درجه انجام نشد.



شکل ۳ نتایج آنالیز DSC-TGA برای نیترات روی در اتمسفر هوا در نرخ‌های حرارت‌دهی: (الف) ۱۰، (ب) ۲۰ و (ج) ۳۰ درجه بر دقیقه



شکل ۴ نتایج آنالیز DSC-TGA برای: (الف) اوره و (ب) گلايسين در اتمسفر هوا در نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه بر دقیقه

در محدوده تجزیه نیترات روی (پیک دوم) قرار دارد. همین مسئله سبب می‌شود تا تجزیه سوخت و نیترات تقریباً به صورت هم‌زمان و در دمای کم‌تر از ۳۰۰ درجه (دمای هات‌پلایت) رخ دهد و این مسئله منجر به انجام واکنش بر روی هات‌پلایت با شدت بالا (شکل ۲) شد.

برای هر دو نمونه سنتز شده، محصول سنتز برای آزمون XRD ارسال شد که نتایج آن در شکل (۵-الف) برای اوره و (۵-ب) برای گلايسين نشان داده شده‌است. در هر دو نمونه سنتز شده، آزمون XRD سنتز موفق اکسید روی را نشان می‌دهد. برای بررسی بیشتر الگوی‌های پراش در جدول

دلیل این مسئله همین تجزیه زود هنگام اوره است؛ اما هنگامی که محلول واکنشی بین این سوخت و نیترات روی در داخل کوره با دمای تنظیم‌شده ۵۰۰ درجه (دمای واقعی ۴۰۰) قرار داده شد، سنتز انجام شد و محصول پفکی شکل شد (شکل ۱)؛ چرا که در این حالت هم نرخ حرارت‌دهی نسبت به هات‌پلایت بالاتر بوده‌است و هم دمای کوره که توانسته اوره را به صورت کامل تجزیه کند (پیک سوم اوره در دمای ۳۷۴ درجه سانتی‌گراد و بالاتر از دمای هات‌پلایت واقع شده‌است [23]. در خصوص سوخت گلايسين شکل (۴-ب) نشان می‌دهد که محدوده تجزیه اولیه این سوخت

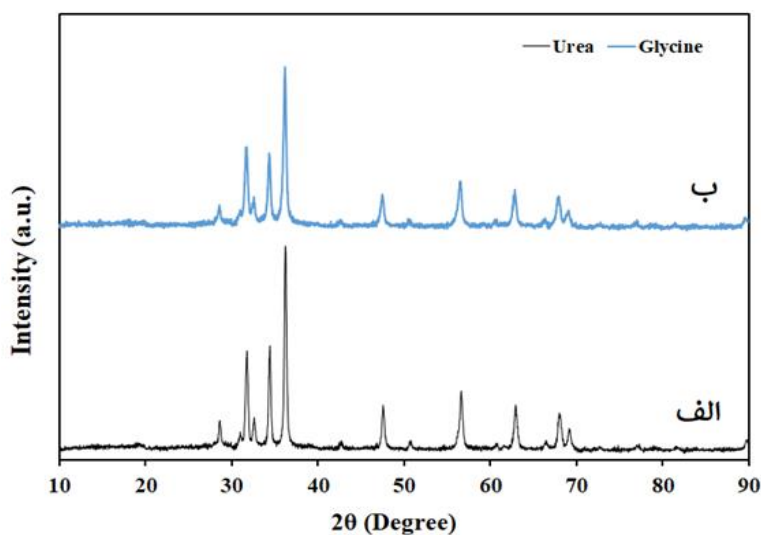
شده در حضور سوخت اوره است. علت این مسئله را می-توان به عوامل زیر نسبت داد: (۱) باتوجه به کم‌تر بودن دمای آغاز واکنش در سیستم نیترات روی- گلیسین و همچنین انجام واکنش با شعله شدید و در مدت زمان کم، زمان در دسترس برای رشد بلورهای ابتدایی و درشت شدن نانوذرات سنتز شده کم‌تر از سیستم نیترات و اوره است. (۲) باتوجه به نزدیک بودن دمای تجزیه گلیسین و نیترات روی، بیشتر تجزیه در هنگام آغاز واکنش و در حین سنتز رخ می-دهد و این مسئله حجم بیشتری از گازها را در مدت زمان واکنش آزاد می‌کند (معادله ۲). خروج گازها سبب اتلاف حرارت با سرعت بیشتر می‌شوند و در نتیجه رشد کریستال‌ها را محدود می‌کند.

(۱) جزئیات مربوط به این آزمون آورده شده است. بر اساس داده‌های جدول (۱) و همچنین استفاده از معادله شرر (معادله ۳) اندازه بلورهای سنتز شده توسط این دو سوخت محاسبه و در جدول (۲) آورده شده است.

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

در این معادله D اندازه کریستالیت‌ها به نانومتر، λ طول موج (Cu K α 1, 0.15406 nm)، β پهنای پیک ۱۰۰ در نصف ارتفاع و θ زاویه براگ برحسب رادیان است [24].

نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد که اکسید روی نانوساختار سنتز شده با سوخت گلیسین دارای اندازه کریستالیت کوچک‌تری نسبت به اکسید روی نانوساختار سنتز



شکل ۵ اکسید روی سنتز شده در اتمسفر هوا به وسیله دو سوخت: (الف) اوره و (ب) گلیسین

جدول ۱ جزئیات پیک اصلی اکسید روی سنتز شده توسط دو سوخت اوره و گلیسین

Fuel	Pos [2θ]	Height [cts]	FWHM Left [2θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
Urea	۳۶/۲۴۴۱	۷۶۸۵۳	۰/۳۴۲	۲/۴۷۸۵۶	۱۰۰/۰۰
Glycine	۳۶/۱۶۱۲۹	۶۱۰۰۴	۰/۴۳۲	۲/۴۸۳۹۴	۱۰۰/۰۰

جدول ۲ اندازه کریستالیت‌ها براساس پیک اصلی اکسید روی سنتز شده با دو سوخت اوره و گلیسین

Fuel	No.	B obs	B std.	Peak pos.	B struct.	Crystallite size(nm)
Urea	۱	۰/۲۸۳	۰	۳۶/۲۴۴	۰/۲۸۳	۲۵/۵
Glycine	۱	۰/۳۵۴	۰	۳۶/۱۶۳	۰/۳۵۴	۲۰/۲

سنتز شده دارای تخلخل های بسیار زیادی است که این مسئله به خروج حجم بسیار بالایی از گازها در حین انجام واکنش باز می گردد. همچنین تخلخل بالا باعث خردایش بسیار راحت محصول سنتز شده می شود. آنالیز EDX در این شکل براساس منطقه ای که Spectrum 1 نشان می دهد از نمونه گرفته شد. نتیجه نشان می دهد ماده سنتز شده اکسید روی است و پیک مربوط به طلا به پوشش اعمال شده بر روی نمونه برای ایجاد امکان تصویربرداری باز می گردد.

نتیجه گیری

در این پژوهش از نیترات روی به عنوان اکسیدکننده و از دو سوخت اوره و گلیسین به عنوان سوخت استفاده شد. نتایج حاصل از سنتز به روش احتراقی محلولی را می توان به صورت زیر بیان کرد:

۱. به علت اختلاف دمایی تجزیه اوره و نیترات روی، واکنش سنتز در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد انجام نشد و برای افزایش نرخ حرارت دهی و بالابردن حرارت آزاد شده به منظور انجام واکنش دمای این سیستم واکنشی به ۴۰۰ درجه افزایش یافت.

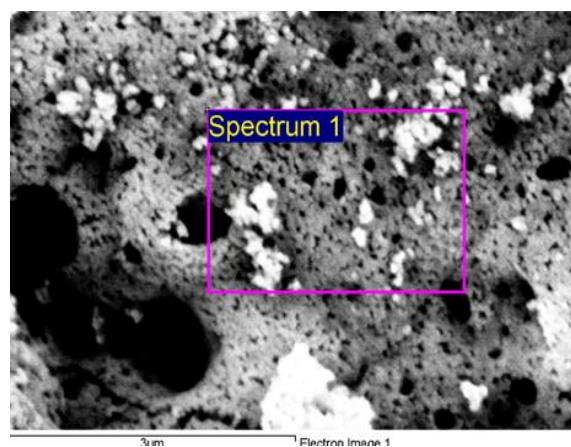
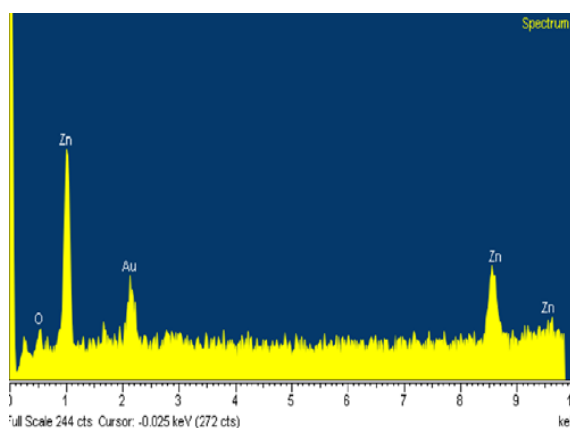
۲. سیستم واکنشی نیترات روی- گلیسین در دمای اولیه ۳۰۰ درجه سانتی گراد توانست به خوبی اکسیدروی نانوساختار را سنتز کند.

۳. اندازه کریستالیت های سنتز شده توسط سوخت گلیسین براساس معادله شرر ۲۰/۲ نانومتر بودند.

۴. تصویر SEM از نمونه سنتز شده با گلیسین تخلخل بسیار زیادی را نشان می دهد که این مسئله را می توان به خروج گاز در حین انجام واکنش نسبت داد.

۵. باتوجه به نتایج آزمون XRD و همچنین آنالیز EDX که از یک محدوده گرفته شده است، عدم وجود پیک ناخالصی در این دو آنالیز را می توان به معنای بالا بودن خلوص ماده سنتز شده در نظر گرفت.

در نهایت، اثر دوم خروج گازها در حین انجام واکنش ایجاد تخلخل در ساختار ماده سنتز شده و جلوگیری از رشد ذرات است. این مسئله باتوجه به کم تر بودن شدت پیک های اکسید روی سنتز شده در آزمون XRD (شکل ۵) نیز قابل پیش بینی بود. چرا که با کاهش اندازه کریستالیت ها از ارتفاع پیک ماده کاسته می شود و پهنای پیک افزایش می یابد، که این مسئله در جدول (۱) قابل مشاهده است. باتوجه به شرایط مطلوب تر اکسید روی سنتز شده توسط سوخت گلیسین، محصول این سنتز برای تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز EDX ارسال شد (شکل ۶).



شکل ۶ تصویر SEM و آنالیز EDX از اکسید روی نانوساختار سنتز شده توسط سوخت گلیسین

همان طور که در شکل (۶) مشاهده می شود، نمونه

مراجع

1. Susanna, A., D'Arienzo, M., Di Credico, B., "Catalytic Effect of ZnO Anchored Silica Nanoparticles on Rubber Vulcanization and Cross-Link Formation", *European Polymer Journal*, Vol. 93, pp. 63-74, (2017)
2. Ohtsu, N., Kakuchi, Y., Ohtsuki, T., "Antibacterial eEffect of Zinc Oxide/Hydroxyapatite Coatings Prepared by Chemical Solution Deposition", *Applied Surface Science*, Vol. 445, pp. 596-600, (2018).
3. Boon Ong, C., Yong Ng, L., Mohammad, A., "A Review of ZnO Nanoparticles as Solar Photocatalysts: Synthesis, Mechanisms and Applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 81, No. 1, pp. 536-551, (2018).
4. SaboorSyed, A., Shah, M., Hussain, H., "Band Gap Tuning and Applications of ZnO Nanorods in Hybrid Solar Cell: Ag-Doped Verses Nd-Doped ZnO Nanorods", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 93, pp. 215-225, (2019).
5. Mingming, S., Tanglei, Z., Jun, S., "Homogeneous ZnO Nanowire Arrays p-n Junction for Blue Light-Emitting Diode Applications", *Optics Express*, Vol. 27, No. 16, pp. 1207-1215, (2019).
6. Gollavilli, H., Aswathi, R., Renuka, R.S., Managuli, S., "Naringin Nano-Ethosomal Novel Sunscreen Creams: Development and Performance Evaluation", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 193, pp. 111-122 (2020).
7. Bhutta, Z., Ashar, A., Mahfooz, A., "Enhanced Wound Healing Activity of Nano ZnO and Nano Curcuma Longa in Third-Degree Burn", *Applied Nanoscience*, Vol. 11, pp. 1267-1278, (2021).
8. Manikandan, B., Endo, T., Kaneko, S., "Properties of Sol Gel Synthesized ZnO Nanoparticles", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 29, No. 9, pp. 9474-9485, (2018).
9. Golmohammadi, M., Towfighi, J., Hosseinpour, M., Ahmadi, S.J., "An Investigation into the Formation and Conversion of Metal Complexes to Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water", *The journal of supercritical fluids*, Vol. 107, pp. 699-706, (2016).
10. Pineda-Reyes, A., Olvera, M., "Synthesis of ZnO Nanoparticles from Water-in-Oil (w/o) Microemulsions", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 203, pp. 141-147, (2018).
11. Singh, J., ChandSingh, R., "Structural, Optical, Dielectric and Transport Properties of Ball Mill Synthesized ZnO-V₂O₅ Nano-Composite", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1215, pp. 128-261, (2018).
12. Wang, Q., Zhang, C., Zhang, H., "Influence of CaF₂ on the Preparation of ZnO Via SHS Method", *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 50, No. 8, pp. 587-591, (2020).
13. Subrahmanyam, J., Vijayakumar, M., "Self-Propagating High-Temperature Synthesis", *Journal of Materials Science*, Vol. 27, pp. 6249-6273, (1992).
14. Wang, C., Yu, F., Zhu, M., "Highly Selective Catalytic Reduction of NO_x by MnO_x-CeO₂-Al₂O₃ Catalysts Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis", *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 75, pp. 124-135, (2019).

15. Nasiri, H., Vahdati Khaki, J., Haddad Sabzevar, M., "Fast Prepared Ni-Al₂O₃ Nanocomposite through Solution Combustion Synthesis", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 45, No.8, pp. 1241-1244, (2015).
16. Aali, H., Azizi, N., Javadi Baygi, N., "High Antibacterial and Photocatalytic Activity of Solution Combustion Synthesized Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanoparticles: Effect of Fuel to Oxidizer Ratio and Complex Fuels", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 15, pp. 19127-19140, (2019).
17. Mohammadi, E., Nasiri, H., Vahdati Khaki, J., "Copper-Alumina Nanocomposite Coating on Copper Substrate through Solution Combustion", *Ceramics International*, Vol. 44, No. 3, pp. 3226-3230, (2018).
18. Kalantari Bolaghi, Z., Hasheminasari, M., Masoudpanah, S. M., "Solution Combustion Synthesis of ZnO Powders Using Mixture of Fuels in Closed System", Vol. 44, No. 11, pp. 12684-12690, (2018).
19. Haoyang, W., Mingli, Q., Aimin, C., Zhiqin, C., Pengqi, C., Ye, L., Xuanhui, Q., "Effect of Urea on the Synthesis of Al-Doped ZnO Nanoparticle and its Adsorptive Properties for Organic Pollutants", *Ceramics International, Materials Research Bulletin*, Vol. 75, pp. 78-82, (2016).
20. Nasiri, H., Bahrami Motlagh, E., Vahdati Khak, J., "Role of Fuel/Oxidizer Ratio on the Synthesis Conditions of Cu-Al₂O₃ Nanocomposite Prepared through Solution Combustion Synthesis", *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, No. 11, pp. 3676-3680, (2012).
21. Deshpande, K., Mukasyan, A., Varma, A., "Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties", *Chemistry of Materials*, Vol. 16, No. 24, pp. 4896-4904, (2004).
22. Tahmasebi, K., Paydar, M. H., "The Effect of Starch Addition on Solution Combustion Synthesis of Al₂O₃-ZrO₂ Nanocomposite Powder Using Urea as Fuel", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 109, No. 1, pp. 156-163, (2008).
23. Schaber, P., Colson, J., Higgins, S., "Thermal Decomposition (Pyrolysis) of Urea in an Open Reaction Vessel", *Thermochimica Acta*, Vol. 424, No. 1-2, pp. 131-142, (2004).
24. Honarmand, M., Golmohammadi, M., Hafezi-bakhtiari, J., "Synthesis and Characterization of SnO₂ NPs for Photodegradation of Eriochrome Black-T Using Response Surface Methodology", *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 28, pp. 7123-7133, (2021).

Investigation of Fuel Type on synthesis of ZnO nanostructure by solution combustion method

Hadi Nasiri¹ Morteza Golmohammadi²
Milad Ghorbanzadeh³

1. Introduction

ZnO particles are one of the most widely used mineral particles that have been considered by industries due to their suitable physical and chemical properties. Among the special properties of ZnO nanoparticles, It can be mentioned that high chemical stability, low dielectric constant, high catalytic and photocatalytic activity, absorption of infrared and ultraviolet light and, most importantly, antibacterial properties. In recent years, zinc oxide has attracted much attention mainly due to its unique optical, electronic and piezoelectric properties, and also its potential application in solar cells, blue light emitting diodes, sensors and dimmers.

Zinc oxide is biocompatible, safe and can be easily used in medicine. ZnO nanoparticles have special applications in UV absorption applications, including burn ointments and sunscreens. In medicine and health, it is used in baby powder, skin ointments, sunscreen and other items.

Due to the mentioned importance for zinc oxide in nanoscale, researchers have produced this material through various methods such as: hydrothermal, microemulsion, sol-gel and milling. Although each of these methods have their own unique advantages, they all have weaknesses that may not be suitable for large-scale use. The sol-gel method results in homogeneous nanoscale particles, but the raw material in this method is expensive and takes a long time to complete. The hydrothermal method is one of the cost-effective methods from bottom to top, which requires equipment such as a thermal reactor. This method needs precise conditions control.

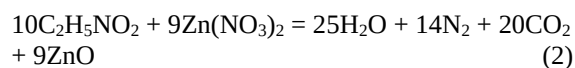
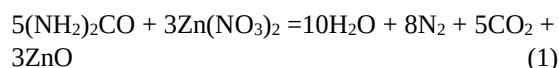
Solution Combustion synthesis (SCS) is a relatively new method that takes place in aqueous medium. The raw materials are solved in a solution resulting in forming a very homogeneous distribution of the materials, which ensures the homogeneity of the structures. Also, the distribution at the molecular scale causes the starting temperature of the combustion

reaction, which is called the ignition temperature, decreases sharply less than 350 °C.

2. Materials and Method.

In this research, zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) with 99% purity, made by Merck Company of Germany as a precursor for the production of zinc oxide and from two urea fuels ($\text{CH}_4 \text{ N}_2 \text{ O}$) prepared by Panrak Company with a purity of over 98% and glycine ($\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ NO}_2$) prepared from Merck Company with a purity of over 99% were used as fuel. Double distillation water was used in all experiments.

The following two equations show the combustion reaction in the presence of two fuels, urea (reaction 1) and glycine (reaction 2). The fuel stoichiometric ratio for the both reactions.



Urea and zinc nitrate were mixed after weighing and then water was added to them. To completely dissolve the material in water, the mixture was stirred vigorously to obtain a perfect homogeneous solution. The resulting solution was then poured into a 50 cc container. A hotplate was used for initial heating. Initially, the hotplate was set at initial temperature of 300 °C. After reaching the desired temperature, the container was placed on hotplate. At this stage, the synthesis of zinc oxide nanostructure was not performed in the presence of urea fuel. In the next step, the reaction solution was placed in a furnace at a temperature of 500 °C.

3. Results and Discussion

First, considering that the method of solution combustion synthesis is based on rapid heating of raw materials to their ignition temperature, and after that, the energy required to perform the reaction is supplied by the redox reactions of raw materials. To investigate the effect of heating rate on the zinc nitrate decomposition temperature, the DSC-TGA test was taken at three heating rates of 10, 20 and 30 °C per minute. The results are shown in Fig. 1 (a-c).

¹ Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Mechanics and Materials Engineering Faculty, Birjand University of Technology, Birjand, Iran. Email: nasiri@birjandut.ac.ir

² Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Mining, Civil and Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran

³ PhD of Materials Science and Engineering, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

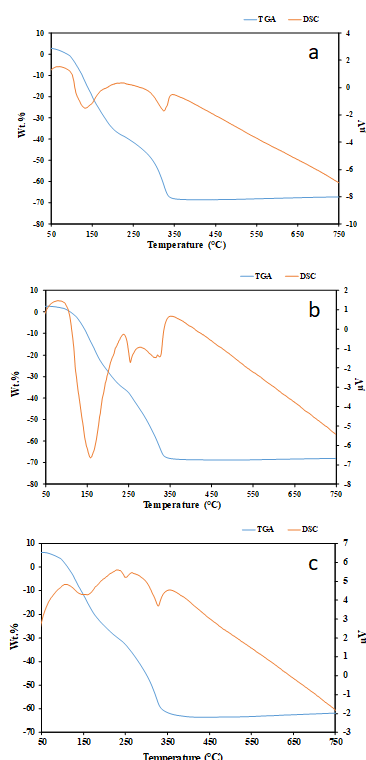


Figure. 1 Results of DSC-TGA analysis for zinc nitrate in air atmosphere at heating rates: (a) 10, (b) 20 and (c) 30 degrees per minute.

For both synthesized samples, the synthesis product was sent for XRD test. The results are shown in Fig. 2 (a) for urea and 2 (b) for glycine. In both synthesized samples, the XRD test showed successful synthesis of zinc oxide.

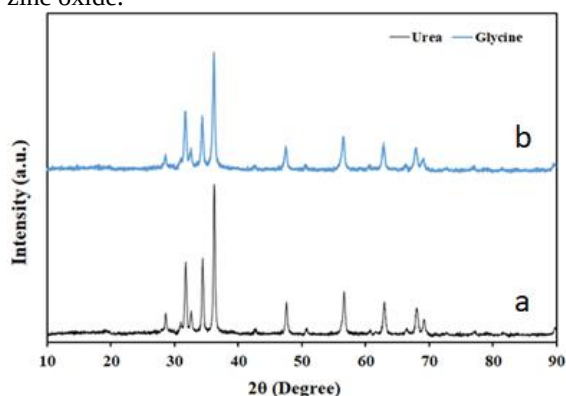


Figure. 2 Zinc oxide synthesized in the air by two fuels: (a) urea and (b) glycine.

As shown in Fig. 3, the synthesized sample has high porosity, which is due to the release of a very large volume of gases during the reaction.

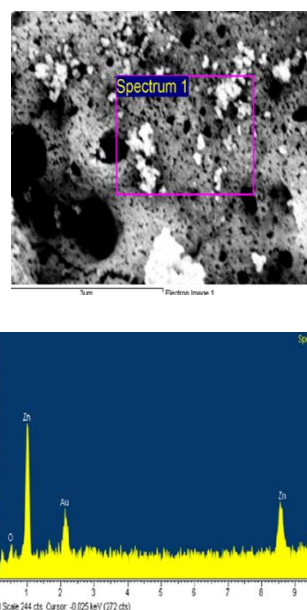


Figure. 3 SEM image and EDX analysis of nanostructured zinc oxide synthesized by glycine fuel.

4- Conclusion

- 1- Due to the difference between decomposition temperatures of urea and zinc nitrate, the synthesis reaction was not performed at 300 °C. So, for this reaction system, the initial temperature was increased to 400 °C.
- 2- The reaction system of zinc nitrate-glycine at the initial temperature of 300 °C was able to synthesize zinc oxide nanostructure.
- 3- The size of crystals synthesized by glycine fuel according to Scherer equation was 20.2 nm.
- 4- The SEM image of the synthesized sample with glycine showed very high porosity, which can be attributed to the release of gases during the reaction.

تولید پودر نانو کامپوزیت Ni-NiO به روش سنتز احتراقی در محلول و ارزیابی مورفولوژی آن*

مقاله پژوهشی

مهلا سرفراز^(۱) مصطفی میرجلیلی^(۲) عبدالکریم سجادی^(۳) جلیل وحدتی خاکی^(۴) حمیدرضا عظیمایی^(۵)

چکیده تولید نانو ذرات NiO-Ni به روش سنتز احتراقی در محلول با دو نوع سوخت مختلف اوره و گلايسين در نسبت های مختلف مولی سوخت به اکسید کننده سنتز شد. با کمک محاسبات ترمودینامیکی دمای آدیاباتیک برای نسبت های مختلف سوخت به اکسید کننده محاسبه شد. سپس محصول نهایی در هر نسبت سوخت به اکسید کننده، با پیش بینی حاصل از محاسبات ترمودینامیکی مورد مقایسه قرار گرفت. اثر دو نوع سوخت مختلف گلايسين و اوره و نیز استفاده همزمان از هر دو نوع سوخت مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه های فیزیکی محصولات تولیدی به کمک آنالیزهای PSA XRD و FESEM/ارزیابی شد. در نسبت های سوخت به اکسید کننده ی پایین، محصول نهایی اکسید نیکل در هر دو سوخت گلايسين و اوره بود. با افزایش این نسبت ذرات نیکل در کنار اکسید نیکل تشکیل شد. به طور کلی اندازه ذرات نمونه های سنتز شده با گلايسين کمتر از نمونه های سنتز شده با اوره است. با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده در هر دو نوع سوخت، اندازه ذرات به علت تغییر ترکیب شیمیایی و کاهش دمای آدیاباتیک افزایش می یابد. کمترین اندازه ذره بدست آمده در نمونه ی سنتز شده با نسبت ۷۵٪ گلايسين و ۲۵٪ اوره بدست آمد که مقدار آن برابر ۳۵ نانومتر می رسد. مورفولوژی اکسید نیکل و نیکل در نسبت های مختلف با یک دیگر مورد مقایسه قرار گرفت. ذرات اکسید نیکل به نسبت نیکل ریزتر و دارای تخلخل بیش تری هستند.

واژه های کلیدی سنتز احتراقی در محلول، نیکل، اکسید نیکل، ترمودینامیک، اوره، گلايسين.

مقدمه

ماده های نیکل فسفات و سدیم هیپوفسفات به کمک روش هیدروترمال و استفاده از حلال دی متیل فرمامید و عملیات حرارتی، ساختار گل شکل با سطح ویژه ی بالا بدست آمده است که خواص الکتروکاتالیت خوبی دارد [4]. تولید کاتالیت نیکل - اکید نیکل به سه صورت اتفاق می افتد، تولید یک مرحله ای نیکل - اکسید نیکل، تولید اکسید نیکل و سپس احیاء آن به نیکل، تولید نیکل و سپس اکسید کردن آن برای تولید اکسید نیکل. روش های متعدد سنتز مانند سل ژل، احتراقی، تجزیه حرارتی، ماکروویو و رسوب دهی از جمله روش های موثر در تولید الکتروکاتالیت های نیکل - اکسید نیکل است که در هر کدام یکی از مکانیزم های گفته شده به کار گرفته شده است. به طور مثال در روش

الکتروکاتالیت های نیکل و اکسید نیکل با توجه به پایداری بالای آن ها در محیط های قلیایی و سرعت بالای واکنش ها، از جمله کاتالیت های مناسب برای پیل های سوختی می باشند. روش های مختلفی برای سنتز نیکل و اکسید نیکل وجود دارد. این کاتالیت ها معمولاً به کمک روش های رسوب همزمانی و رسوب شیمیایی بر روی زیرلایه های کربنی، گرافیتی، پلیمری و... می نشینند چگونگی روش سنتز این کاتالیت سبب تغییر مورفولوژی و به تبع آن تغییر خواص فیزیکی و تغییر فعالیت الکتروکاتالیتی آن می گردد [1-3].

به عنوان مثال تولید الکتروکاتالیت Ni-NiO از پیش

*تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۷/۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۱۱/۱۲ می باشد.

(۱) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

Email: mirjalili@um.ac.ir

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

(۴) استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

(۵) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

از این روش برای تولید اکسیدها، فلزات و سولفیدها به کار گرفته می‌شود. تولید مقدار زیادی مول گازی تشکیل شده بر اثر انجام واکنش، یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد این روش سنتز است. از این روش سنتز برای تولید مواد پیشرفته مورد نیاز در صنعت انرژی مانند ابر خازن‌ها، باتری‌ها سلول‌های سوختی استفاده می‌شود. از طرفی مواد بدست آمده از این روش به عنوان کاتالیست‌های مورد استفاده در اصلاح هیدروکربن‌ها استفاده می‌شود. از طرفی این مواد می‌تواند خاصیت نوری خوبی داشته باشد و در زمره کاربردهای مواد نیمه رسانا قرار بگیرد. همچنین می‌توان از این روش برای تولید فاز با ترکیب مشخص بدون انجام فرآیند کلسینه کردن استفاده کرد. محصولات نهایی بدست آمده از این روش سنتز، معمولاً در ابعاد نانو هستند. پس از اضافه کردن پیش‌ماده‌ها به نسبت‌های مشخص، مقدار زیادی گاز، نظیر کربن دی اکسید، نیتروژن و بخار آب تولید می‌شود که سبب نانو شدت ذرات می‌گردد [8-10].

از جمله عوامل موثر در این روش سنتز، نوع سوخت است که از انواع مختلف آن می‌توان به سوخت گلاسیسین، اوره و سیتریک اسید اشاره کرد. اکسید کننده در این روش سنتز نیترات آبدار فلزات است. انرژی محرکه‌ی این سیستم در واقع کاهش انرژی آزاد گیبس است که از طریق تبدیل انرژی شیمیایی به گرما تأمین می‌شود [9].

با توجه به نوع نیترات و مقدار و نوع سوخت، دما و سرعت احتراق واکنش تغییر می‌کند که تأثیر مستقیمی در نوع مورفولوژی و اندازه ذرات خواهد داشت. آنتالپی تشکیل مواد یکی از عوامل تأثیر گذار در اندازه ذرات در روش سنتز احتراقی در محلول است. منفی تر بودن آنتالپی تشکیل سبب کاهش اندازه ذرات می‌گردد. آنتالپی تشکیل سوخت گلاسیسین (-566 KJ/mol) به نسبت سوخت اوره (-333 KJ/mol) کمتر است و لذا دمای آدیاباتیک بیشتری هم خواهد داشت. لذا اندازه ذرات تولید شده با گلاسیسین از اندازه ذرات تولید شده با اوره کمتر خواهد بود [11].

از جمله عوامل موثر دیگر در اندازه ذرات در متد سنتز احتراقی در محلول طول زنجیره پلیمری است. با افزایش طول زنجیره‌ی پلیمری، مقدار گاز تولید شده حین احتراق

تجربه حرارتی، نیترات نیکل به همراه پیش ماده‌های پلیمری تحت فرآیند کلسینه کردن در دمای بالا فرار گرفته و محصول نهایی فوم نیکل مورد استفاده به عنوان الکتروکاتالیست در اپلیکیشن‌های مختلف است [5].

از دیگر روش‌های تولید Ni-NiO-C استفاده از روش هیدروترمال و کلسینه کردن در محیط حاوی گاز هیدروژن است که منجر به تشکیل ساختار پوسته-هسته ای این کامپوزیت می‌گردد [6].

یکی از روش‌های سنتز نیکل و اکسید آن استفاده از روش رفلاکس و رسوب دهی است که در آن با استفاده از دو ماده کاهنده برای رسوب دهی نیکل از پیش ماده نیترات نیکل استفاده شده است [7]. در روش دیگر، کامپوزیت نیکل-اکسید نیکل-کربن با کمک سنتز احتراقی تولید شده است. در این روش از پیش ماده کلرید نیکل آبدار ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) استفاده شده است. این پیش ماده داخل اتانول ریخته می‌شود و با مگنت هم زده می‌شود. سپس داخل مخزن چراغ سوز ریخته شده و می‌سوزد. در نهایت محصول سیاه رنگ تولید شده را با اتانول و آب چند مرتبه شست و شو داده و خشک می‌گردد. برای کنترل بیش‌تر شرایط سنتز از اتیلن گلیکول استفاده شده است که به حلال اضافه می‌شود. برای تولید اکسید نیکل، محصول باید کلسینه شود. محصول این سنتز کامپوزیت Ni-NiO-C خواهد بود. در اثر سوختن اتانول در دمای بالا، Ni^{+2} به Ni احیا می‌شود. هنگامی که Ni تشکیل می‌شود، دمای احتراق نیز کاهش می‌یابد. در این مرحله به جای تبدیل Ni^{+2} به Ni ، اکسید نیکل تولید می‌شود. همچنین بر اثر سوخت ناقص اتانول مقداری کربن در نمونه به وجود خواهد آمد که در نهایت کامپوزیت Ni-NiO-C بدست می‌آید. در این کامپوزیت ریز بودن اندازه حفرات و بالا بودن سطح ذرات منجر به افزایش خاصیت الکتروکاتالیستی شده است [8].

روش دیگر تولید کاتالیست نیکل و اکسید نیکل سنتز احتراقی در محلول است. در این روش واکنش هتروژن گرمایی که سبب تولید انواع مختلف مواد در مقایس نانو می‌شود، رخ می‌دهد. در واقع سنتز احتراقی در محلول یک واکنش خود به خودی است که بین اکسید کننده و سوخت در دمای بالا و در زمانی کوتاه صورت می‌گیرد [9].

۹۸٪ به عنوان پیش ماده‌ی اکسید کننده استفاده شده است. از دو نوع متفاوت سوخت، گلايسين و اوره، خریداری شده از شرکت‌های SAMCHUN و Neutron با خلوص ۹۹٪ به عنوان عامل احیاء کننده، استفاده شده است.

برای محاسبه‌ی مقادیر مشخص سوخت و اکسید کننده، ابتدا با کمک نمودارهای ترمودینامیکی (نمودار تغییرات دمای آدیاباتیک با نسبت سوخت به اکسید کننده)، مناطق پایداری اکسید نیکل و نیکل را مشخص کرده و سپس مقادیر مناسب سوخت به اکسید کننده انتخاب شده است. نسبت‌های انتخابی در شرایط آزمایش در جدول (۱) مشخص شده است.

جدول ۱ شرایط و کدگذاری نمونه‌ها

نام سوخت	نسبت مولی سوخت به اکسید کننده	کد نمونه
گلايسين	۰/۲۵	G-۰/۲۵
	۰/۵	G-۰/۵
	۰/۸۳	G-۰/۸۳
	۱/۱۱	G-۱/۱۱
	۱/۳۳	G-۱/۳۳
	۲/۶۶	G-۲/۶۶
اوره	۳/۳۲۵	G-۳/۳۲۵
	۰/۵	U-۰/۵
	۱/۶۶۷	U-۱/۶۶۷
	۲	U-۲
	۲/۵	U-۲/۵
	۳	U-۳
	۴	U-۴
	۵	U-۵
	۶	U-۶
	۷	U-۷
گلايسين و اوره	۱/۵	Gly۵۰٪+U۵۰٪
	۱/۵۸	Gly۷۵٪+U۲۵٪
	۱/۴۱	Gly۲۵٪+U۷۵٪

حال برای انجام سنتز، ابتدا مقادیر مشخص نیترات

نیکل، در ۵ سی سی آب دیونیزه ریخته شده و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده می شود. سپس مقدار مشخص سوخت به آن اضافه شده و ۱۰ دقیقه دیگر هم زده می شود. سپس محلول روی هات پلیت قرار داده شده تا آب آن تبخیر شده و به

بیش تر بوده و گرمای خارج شده از سیستم به واسطه‌ی خروج گاز بیش تر زیادتر خواهد بود لذا اندازه ذرات تولیدی کمتر خواهد بود. البته طول زنجیره‌ی گلايسين و اوره تقریباً برابر است و لذا اثری در اندازه ذرات نخواهد داشت [11].

در این روش برای تهیه‌ی پودر نیکل-نیکل اکساید، پیش ماده نیترات نیکل به همراه گلايسين در نسبت‌های مختلف سوخت به اکسید کننده، در آب دیونیزه حل شده و هم‌زده می‌شود. در نهایت با حرارت دادن و خشک شدن رطوبت، واکنش سنتز شروع شده که همراه با احتراق است. ساختار حاصله از این روش پر از تخلخل است و اندازه ذرات در آن به کمتر از ۵۰ نانومتر می‌رسد. در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده‌ی پایین اکسید نیکل تولید می‌شود و هرچقدر این نسبت افزایش پیدا کند مقدار فاز نیکل نیز افزایش پیدا می‌کند [12].

تولید نیکل و اکسید نیکل به روش سنتز احتراقی در محلول، با دو نوع سوخت مختلف اوره و گلايسين در اتمسفر هوا سنتز شده است. در سوخت گلايسين فاز نیکل و اکسید نیکل به شکل جداگانه تولید شده است و اندازه ذرات پودر تولید شده به ۳۵ نانومتر می‌رسد. این در حالی است که با سوخت اوره هر فازها به صورت مجزا تولید نشده است [13].

در کار حاضر تلاش شده است تا با کمک روش سنتز احتراقی در محلول، مخلوط پودری نیکل-اکسید نیکل سنتز شود. بدین منظور از دو نوع سوخت اوره و گلايسين در نسبت‌های مختلف سوخت به اکسید کننده استفاده شده است. همچنین تاثیر استفاده هم‌زمان از هر دو سوخت مورد بررسی قرار گرفته است. رسیدن به مخلوط پودری نیکل و اکسید نیکل با ابعاد نانومتری و سطح ویژه بالا، بررسی اثر تغییر دمای آدیاباتیک بر اندازه ذرات و ترکیب شیمیایی محصولات نهایی از جمله اهداف و نوآوری‌های کار حاضر بوده است.

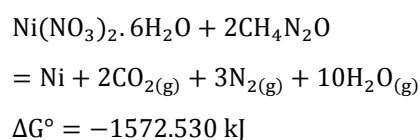
روش انجام پژوهش

برای تولید پودرهای نیکل و اکسید نیکل از نیترات نیکل آبدار ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) خریداری شده از Alfa Aesar با خلوص

$$\Delta G^{\circ} = -1482.302 \text{ kJ}$$

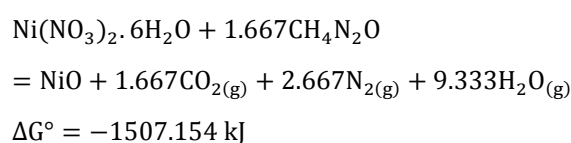
(۲)

واکنش تولید نیکل با سوخت اوره:



(۳)

واکنش تولید اکسید نیکل با سوخت اوره:



(۴)

شکل (۱) تغییرات دمای آدیاباتیک با نسبت سوخت به اکسید کننده را برای دو نوع سوخت گلايسين و اوره نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود دمای آدیاباتیک تشکیل اکسید نیکل بیشتر از نیکل است. علت این امر، به مقادیر منفی آنتالپی تشکیل اکسید نیکل برمی‌گردد. مقدار آنتالپی تشکیل اکسید نیکل از نرم افزار HSC مستخرج شده است که برابر 240 kJ/mol است و آنتالپی تشکیل نیکل چون فلز خالص است برابر صفر می‌باشد. با توجه به منفی تر بودن آنتالپی تشکیل اکسید نیکل نسبت به نیکل فلزی، دمای آدیاباتیک اکسید نیکل بیش‌تر خواهد بود. محاسبات دمای آدیاباتیک با کمک نرم افزار HSC انجام شده است.

همانگونه که ملاحظه می‌شود با افزایش نسبت سوخت به اکسیدکننده در منطقه‌ی پایداری اکسید نیکل + نیترات اضافه، در هر دو نوع سوخت، میزان دمای آدیاباتیک به شکل تدریجی افزایش پیدا می‌کند. در واقع وجود نیترات اضافه در این منطقه منجر به مصرف گرمای آزاد شده سیستم می‌شود و در نتیجه دمای نهایی سیستم را کاهش می‌دهد. لذا هرچقدر میزان سوخت به اکسید کننده کمتر باشد و میزان نیترات اضافه بیش‌تر باشد (حرکت به سمت چپ نمودار) دمای آدیاباتیک کمتر خواهد بود. در این منطقه با افزایش نسبت

صورت ژل درآید. در این شرایط دمای ژل تا حدود 300°C افزایش می‌یابد که منجر به شروع واکنش می‌گردد. پس از انجام واکنش و ایجاد احتراق، پودرهای تولید شده، جمع آوری شده و با آب مقطر شست و شو می‌شوند تا کاملاً نیترات‌های واکنش داده نشده، در آب حل شوند و از پودر جدا شوند و رنگ محلول باقی مانده کاملاً بی رنگ باشد. سپس پودرها را در آون در دمای 60°C به مدت ۱ ساعت قرار داده تا پودرها خشک شوند.

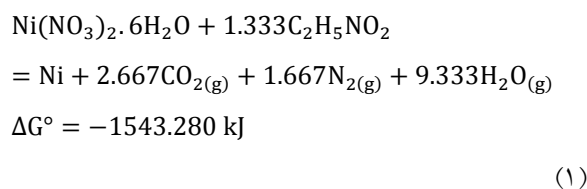
برای بررسی خواص فیزیکی و الکتروشیمیایی پودرهای تولید شده، پودرها نرم ساب شده‌اند. آزمون‌های مشخصه‌یابی (Philips X'pert) XRD با اشعه $\text{Cu (K}\alpha\text{)}$ و آنالیز اندازه ذرات با دستگاه Cordouan مدل Vasco3 انجام شده است.

نتایج و بحث

بررسی‌های ترمودینامیکی

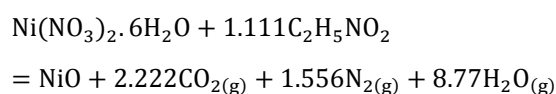
به منظور بهینه‌سازی متغیرهای سنتز احتراقی در محلول برای تولید پودرهای نیکل و اکسید نیکل، از جمله نسبت سوخت به اکسیدکننده (F/O)، محاسبات ترمودینامیکی با هدف محاسبه مقادیر استوکیومتری و محاسبه دمای آدیاباتیک سیستم صورت گرفت. برای این منظور، ابتدا واکنش‌ها را نوشته و سپس محاسبات ترمودینامیکی برای بررسی دمای آدیاباتیک به کمک نرم افزار HSC نسخه ششم صورت گرفته است. رابطه‌های زیر واکنش‌های انجام شده حین سنتز احتراقی را نشان می‌دهد.

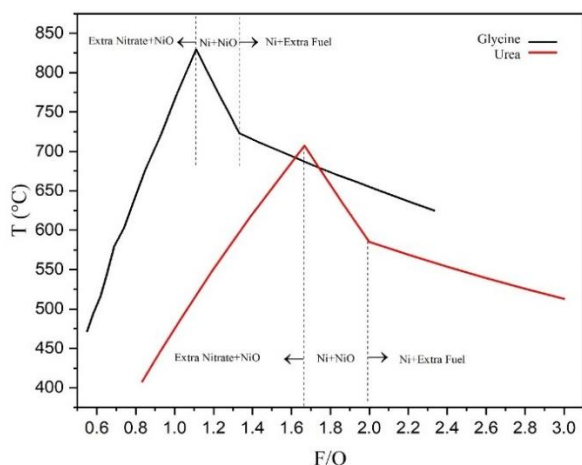
واکنش تولید نیکل با گلايسين:



(۱)

واکنش تولید اکسید نیکل با گلايسين:





شکل ۱ نمودار ترمودینامیکی تغییرات دمای آدیباتیک بر حسب نسبت سوخت به اکسید کننده در سیستم سنتز نیکل و اکسید نیکل با کمک دو نوع سوخت گلیسین و اوره.

بررسی‌های پراش پرتو X (XRD)

نتایج آزمون‌های XRD از محصولات پودری به دست آمده در نسبت‌های مختلف سوخت گلیسین به اکسید کننده در شکل (۲) نشان داده شده است. در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده کم، محصول نهایی اکسید نیکل است که با کاهش بیشتر این نسبت به ۰/۵ پیک‌ها قدری پهن‌تر می‌شوند که احتمالاً ناشی از ریزش شدن اندازه کریستالیت‌هاست. همانگونه که ملاحظه می‌شود در نسبت استوکیومتری تشکیل اکسید نیکل ($F/O=1/11$)، محصول غالباً نیکل است، که خلاف انتظار است. علت این اتفاق می‌تواند به دلیل عدم واکنش همه مقادیر نیترات نیکل و یا تجزیه حرارتی بخشی از آن باشد که سبب شده است نسبت سوخت به اکسید کننده در عمل به اندازه لازم برای تولید نیکل فلزی برسد. برای بررسی اثر نسبت سوخت به اکسید کننده‌های بالاتر، نسبت‌های سوخت به اکسید کننده ۲/۶۶ و ۳/۳۲۵ نیز مورد بررسی قرار گرفته است. در این نسبت‌های سوخت به اکسید کننده محصول نهایی نیکل است. از طرفی با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده به علت کند سوزی واکنش، اکسید نیکل مشاهده می‌شود. این در حالی است که در نسبت ۳/۳۲۵ مدت زمان بیش‌تری نمونه بر روی هیتر باقی می‌ماند و

سوخت به اکسید کننده، از درصد اکسید نیکل در محصول نهایی کاسته و به درصد نیکل افزوده می‌شود.

بیشینه دمای آدیباتیک در نسبت سوخت به اکسید کننده متناظر با استوکیومتری واکنش تشکیل اکسید نیکل است. این نسبت استوکیومتری برای سوخت‌های گلیسین و اوره به ترتیب ۱/۱۱ و ۱/۶۷ است. پس از آن وارد منطقه پایداری همزمان نیکل و اکسید نیکل می‌شویم که همراه با کاهش دمای آدیباتیک سیستم است. با توجه به منفی بودن آنتالپی تشکیل اکسید نیکل نسبت به نیکل فلزی، دمای آدیباتیک واکنش سنتز اکسید نیکل بیش‌تر خواهد بود. لذا در منطقه‌ی مابین اکسید نیکل و نیکل که طبیعتاً هردوی آن‌ها در کنار هم تشکیل می‌شود، انتظار می‌رود با فاصله گرفتن از اکسید نیکل و نزدیک شدن به نیکل فلزی رفته رفته دمای آدیباتیک کاهش یابد.

در نسبت‌های استوکیومتری ۱/۳۳ و ۲ به ترتیب برای سوخت‌های گلیسین و اوره، به صد در صد نیکل فلزی می‌رسد. پس از آن، با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده، وارد منطقه پایداری نیکل و سوخت اضافه می‌شود. حضور سوخت اضافه مشابه نیترات نیکل اضافه به منزله‌ی رقیق کننده عمل کرده و دمای آدیباتیک سیستم را کاهش می‌دهد؛ لذا دمای آدیباتیک با افزایش میزان سوخت اضافه در هر دو نوع سوخت رو به کاهش می‌گذارد.

در واقع دمای آدیباتیک یک تخمین تئوری از دمای واقعی سیستم حین انجام واکنش است. البته قابل ذکر است که شرایط آزمایش هرگز آدیباتیک نیست و لذا دمای واقعی سیستم از دمای محاسبه شده کمتر است. تلفات گرما از طریق خروج گازهای احتراقی، و جداره‌های ظرف، سبب کاهش دمای واقعی سیستم نسبت به مقادیر محاسبه شده خواهد بود. با این وجود، می‌توان انتظار داشت که ارتباط معناداری بین دمای آدیباتیک سیستم و دمای واقعی آن وجود داشته باشد.

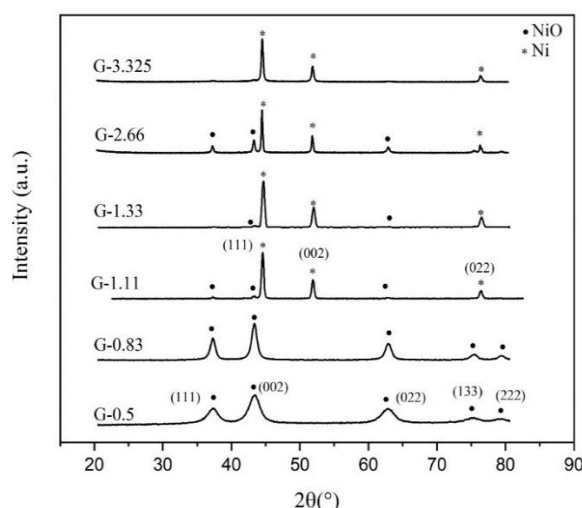
با مقایسه مقادیر ΔG° برای روابط مربوط به واکنش‌ها، مشاهده می‌شود مقادیر ΔG° بسیار نزدیک به هم هستند؛ لذا تمایل ترمودینامیکی واکنش‌ها برای انجام شدن تقریباً یکسان است. بنابراین به نظر می‌رسد تفاوت عملکرد دو نوع سوخت عمدتاً به انرژی فعال سازی و سینتیک سوختن آن‌ها برگردد که ناشی از ساختار شیمیایی و نوع پیوندهای آن‌ها است.

سوخت گلايسين در واقع یک نوع آمینو اسید است که از یک گروه کربوکسیل (COOH) و یک گروه آمینو (NH_2) تشکیل شده است. در حالی که سوخت اوره در واقع نوعی آمید است که از دو گروه (NH_2) متصل شده به یک کربونیل (C=O) تشکیل شده است. همانطور که از ساختار این سوخت‌ها پیدا است، مقدار قطبیت و واکنش پذیری این سوخت‌ها به دلیل نوع گروه‌های عاملی و ساختار شیمیایی کاملاً متفاوت است. لذا میزان احیاکنندگی گلايسين برابر (۹-) اوره برابر (۶-) است و سینتیک متفاوت آن‌ها در انجام واکنش، می‌تواند در عملکرد آن‌ها حین سنتز مؤثر باشد.

همانگونه که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، با افزایش نسبت سوخت اوره به اکسید کننده، از نسبت ۳ به بالاتر، مقداری نیکل فلزی در کنار اکسید نیکل به دست آمده است؛ به طوری که در نسبت ۵ تقریباً همه محصول به صورت نیکل فلزی ظاهر شده است.

برای بررسی تأثیر استفاده همزمان از هر دو نوع سوخت بر خواص پودر به دست آمده، فرایند سنتز در سه حالت مختلف با نسبت‌های مساوی از هر دو سوخت گلايسين و اوره، نسبت ۲۵٪ گلايسين - ۷۵٪ اوره، و نسبت ۲۵٪ اوره - ۷۵٪ گلايسين نیز انجام گرفت. برای این منظور، استوکیومتری واکنش‌ها به منظور تولید نیکل فلزی در نظر گرفته شد.

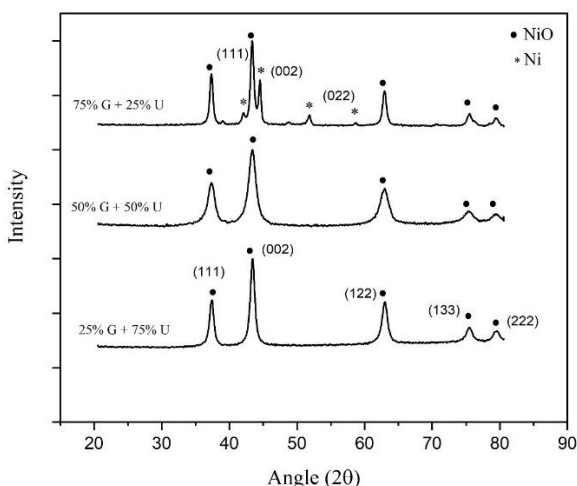
واکنش کامل می‌شود و نیکل خالص تولید می‌گردد. در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده بالاتر از ۱/۳۳ که نسبت استوکیومتری تشکیل نیکل فلزی است، به دلیل زیاد بودن مقدار سوخت که خاصیت احیائی دارد انتظار می‌رود محصول نهایی نیکل باشد. اما با توجه به اینکه ممکن است مقداری از سوخت به طور کامل وارد واکنش با نیترات نشود ملاحظه می‌شود که در این نسبت و حتی نسبت‌های بالاتر (۲/۶۶) هم‌چنان مقداری اکسید نیکل تشکیل شده است. البته در نسبت ۳/۳۲۵ فقط نیکل قابل تشخیص است.



شکل ۲ نمودار XRD برای نمونه‌های پودری سنتز شده با نسبت‌های مختلف سوخت گلايسين به اکسید کننده

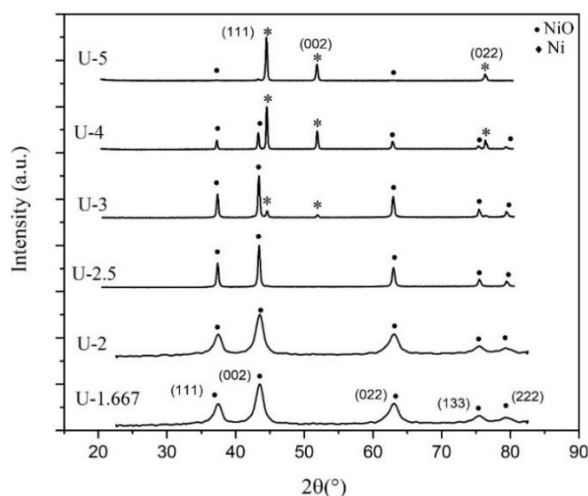
شکل (۳) نتایج XRD حاصل از سنتز پودر با سوخت اوره را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است، اوره نسبت به گلايسين خاصیت احیاء کنندگی کمتری از خود نشان داده است؛ به طوری که در نسبت‌های استوکیومتری تشکیل نیکل ($F/O=2$) و حتی نسبت‌های بالاتر از آن ($F/O=3$ و $2/5$)، مقدار نیکل تولید شده کم است. این پدیده می‌تواند ناشی از آن باشد که سوخت اوره نسبت به گلايسين در واکنش‌های سنتز به صورت ناقص مشارکت می‌کند. هر چند تفاوت آن‌ها در میزان واکنش با اکسیژن هوا نیز ممکن است در این پدیده مؤثر باشد.

استوکیومتری واکنش برای تولید نیکل است. این پدیده همانگونه که قبلاً نیز در نتایج حاصل از سنتز با سوخت اوره مشاهده شد، می‌تواند به واکنش پذیری ضعیف‌تر سوخت اوره برگردد. در حالی که با افزایش مقدار سوخت گلايسين به ۷۵ درصد، پیک‌های نیکل نمایان می‌شوند و ذرات نیکل و اکسید نیکل در کنار هم حضور خواهند داشت.



شکل ۴ نمودار XRD برای نمونه‌های پودری سنتز شده با مخلوط سوخت‌های گلايسين و اوره.

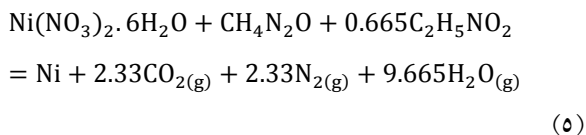
محاسبه اندازه کریستالیت پودر سنتز شده برای محاسبه اندازه کریستالیت پودرهای مختلف نیکل و اکسید نیکل سنتز شده در نسبت‌های مختلف سوخت به اکسید کننده از روش‌های ویلیامسون-هال و ریتویل استفاده شد. رابطه زیر که به رابطه ویلیامسون-هال معروف است، برای تعیین اندازه کریستالیت و کرنش شبکه مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این رابطه پهنای پیک (β_{tot}) ناشی از ریز شدن اندازه کریستالیت (β_L) و کرنش شبکه (β_e) است که با زاویه پراش و شدت پراش، اندازه کرنش شبکه و اندازه ذرات مرتبط است. مطابق رابطه زیر تغییرات $\beta_{tot} \cos \theta$ بر حسب $\frac{K\lambda}{L}$ خطی است. در این رابطه، θ زاویه براگ، عرض از مبدا و C_e شیب خط $\beta_{tot} \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ می‌باشد که به کمک آن‌ها مقدار اندازه کریستالیت و کرنش شبکه محاسبه می‌گردد [14].



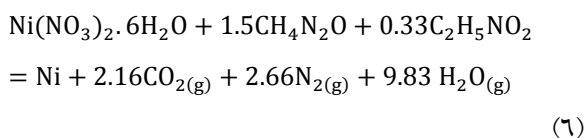
شکل ۳ نمودار XRD برای نمونه‌های پودری سنتز شده با نسبت‌های مختلف سوخت اوره به اکسید کننده

واکنش‌های انجام شده در نسبت استوکیومتری نیکل برای هر دو سوخت اوره و گلايسين با درصدهای مختلف از هر سوخت در زیر نوشته شده است:

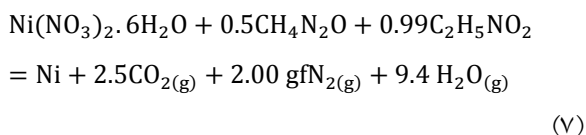
۵۰ درصد گلايسين و ۵۰ درصد اوره:



۲۵ درصد گلايسين و ۷۵ درصد اوره:



۷۵ درصد گلايسين و ۲۵ درصد اوره:



شکل (۴) نتایج آزمون XRD این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است در مخلوط سوخت‌ها در نسبت‌های مساوی و نیز نسبت ۲۵ درصد گلايسين-۷۵٪ اوره، تنها اکسید نیکل تولید شده است که بر خلاف

همچنین در هر دو سوخت، پودر نیکل نسبت به اکسید نیکل اندازه کریستالیت بیش‌تری دارد. این در حالی است که اندازه کریستالیت‌های نیکل سنتز شده با هر دو سوخت تقریباً یکسان است. هم‌چنین با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده تا نسبت ۵ در سوخت اوره، اندازه کریستالیت هم در اکسید نیکل و هم نیکل افزایش پیدا می‌کند؛ هر چند به نظر می‌رسد در مقادیر بالای نسبت سوخت به اکسید کننده، اندازه کریستالیت پودر اکسید نیکل رو به کاهش گذاشته است. به طور کلی می‌توان گفت، در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده که همراه با بیشترین دمای آدیاباتیک بوده است، در سوخت گلاسیسین نسبت ۰/۸۳ و سوخت اوره نسبت ۲، اندازه کریستالیت پودر سنتز شده کمینه و برابر ۵ نانومتر است. در شرایطی که دمای آدیاباتیک بیشتر است، احتراق گرمایی بیشتری داشته و سرعت انجام واکنش و کامل شدن واکنش بالاتر است. لذا افزایش دمای آدیاباتیک منجر به کاهش زمان فرآیند می‌گردد. در نتیجه محصولات زمان کمتری را در دمای بالا تجربه می‌کنند و فرصت رشد کمتری می‌یابند.

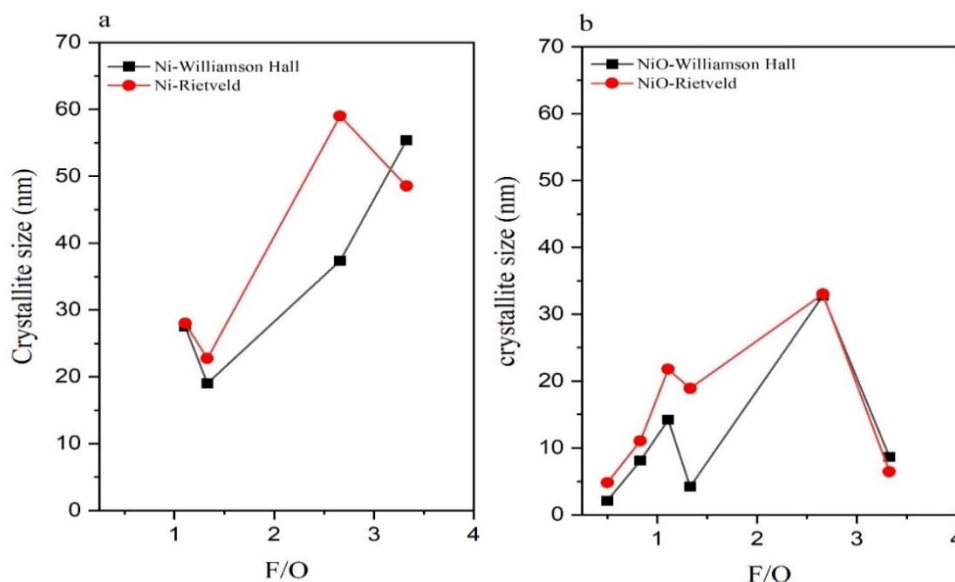
$$\beta_{\text{tot}} = \beta_e + \beta_L = C_e \tan \theta + \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (8)$$

$$\beta_{\text{tot}} \cos \theta = C_e \sin \theta + \frac{K\lambda}{L} \quad (9)$$

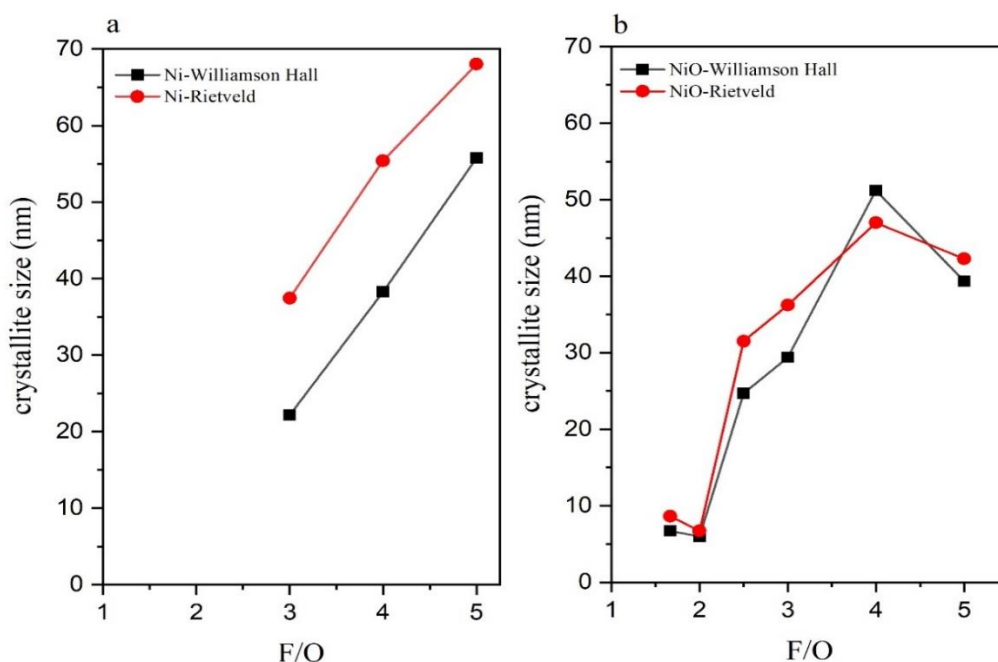
در این روابط، L ، اندازه کریستالیت‌ها، λ طول موج اشعه تابیده شده و K ، فاکتور شکل ذرات است که معمولاً ۰/۸۹ در نظر گرفته می‌شود. رابطه‌ی بالا، خطی است با شیب C_e و عرض از مبدا $\frac{K\lambda}{L}$. حال با رسم این خط و محاسبه‌ی عرض از مبدا، می‌توان مقدار اندازه کریستالیت (L) را محاسبه کرد.

در روش ریتویلد نیز، اساس محاسبات استفاده از روش کمترین مربعات غیر خطی است که نتایج آن با کمک نرم افزار XPert محاسبه شده است.

شکل (۵ و ۶) تغییرات اندازه کریستالیت‌های نیکل و اکسید نیکل به دست آمده به کمک روش ویلیامسون-هال و ریتویلد را نشان می‌دهد که بر حسب نسبت سوخت به اکسید کننده رسم شده است. اندازه کریستالیت اکسید نیکل در نمونه‌های سنتز شده با سوخت گلاسیسین در نسبت‌های بالاتر کمتر از نمونه‌ها اکسید نیکل سنتز شده با سوخت اوره است؛



شکل ۵ تغییرات اندازه کریستالیت نیکل و اکسید نیکل برای سوخت گلاسیسین که به دو روش ویلیامسون-هال و ریتویلد محاسبه شده است. (a) اندازه کریستالیت پودر نیکل با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده در سوخت گلاسیسین، (b) اندازه کریستالیت پودر اکسید نیکل با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده در سوخت گلاسیسین



شکل ۶ تغییرات اندازه کریستالیت نیکل و اکسید نیکل برای سوخت اوره که به دو روش ویلیامسون-هال و ریتولد محاسبه شده است. (a) اندازه کریستالیت پودر نیکل با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده در سوخت اوره، (b) اندازه کریستالیت پودر اکسید نیکل با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده در سوخت اوره

(شکل ۳)، ملاحظه می‌شود که تا نسبت‌های سوخت به اکسید کننده ۲ و ۲/۵ هنوز اثری از نیکل وجود ندارد و این بدان معناست که تشکیل کامل اکسید نیکل تا نسبت‌های بالاتر ادامه پیدا کرده است. این امر ممکن است به دلیل عدم واکنش مقادیری از سوخت و یا مداخله اکسیژن هوا در حین سنتز باشد. به هر حال، به نظر می‌رسد با توجه به تشکیل کامل اکسید نیکل در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده ۲ و ۲/۵، دمای عملی احتراق در این نسبت‌ها بیشتر از دیگر حالت‌ها باشد. لذا انتظار می‌رود اندازه ذرات پودر سنتز شده در این نسبت‌ها کمتر باشد.

در پودرهای سنتز شده با کمک سوخت گلاسیسین، ملاحظه می‌شود که کمترین اندازه ذرات مربوط به نمونه با نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۸۳ است؛ در حالی که به لحاظ تئوری بیشترین دمای آدیاباتیک مربوط به نسبت ۱/۱۱ است. با توجه به نتایج XRD پودر سنتز شده با سوخت گلاسیسین، ملاحظه می‌شود که نسبت ۱/۱۱ همراه با تولید نیکل فلزی بوده است که خلاف استوکیومتری واکنش در این

اندازه ذرات پودر سنتز شده به روش آنالیز اندازه ذرات (PSA)

شکل (۷ و ۸) اندازه ذرات را با تغییرات نسبت سوخت اوره و گلاسیسین به اکسید کننده نشان می‌دهد. کمینه اندازه ذره تولید شده به کمک سوخت گلاسیسین کمتر از کمینه‌ی اندازه ذره تولید شده با سوخت اوره است. علت این پدیده به بیش‌تر بودن دمای آدیاباتیک در سنتزهای صورت گرفته با سوخت گلاسیسین برمی‌گردد. همانگونه که اشاره شد، افزایش دمای آدیاباتیک می‌تواند منجر به افزایش سرعت احتراق و نیز افزایش سرعت آزاد شدن گازهای احتراقی و در نتیجه پراکنده شدن ذرات پودری گردد. لذا در این شرایط زمان برای رشد و به هم پیوستن و آگلومره شدن ذرات کمتر است.

همانگونه که ملاحظه می‌شود، کم‌ترین اندازه ذرات در سوخت اوره به نسبت سوخت به اکسید کننده ۱/۶۶۷ تا ۳ بر می‌گردد؛ در حالی که در حالت تئوری بیش‌ترین دمای آدیاباتیک برای نسبت ۱/۶۶۷ است. با توجه به نتایج XRD

جدول (۲) تغییر اندازه ذرات با تغییر درصد سوخت گلیسین و اوره را نشان می‌دهد. در استفاده هم زمان از هر دو سوخت، نمونه‌ی سنتز شده با ترکیب ۷۵٪ گلیسین و ۲۵٪ اوره ($75\%G+25\%U$) دارای کمترین اندازه ذره است که به دلیل بالا بودن درصد گلیسین و به تبع آن بالا بودن دمای آدیاباتیک است.

جدول ۲ تغییر اندازه ذرات برای نمونه‌های سنتز شده با دو سوخت گلیسین و اوره به صورت هم زمان

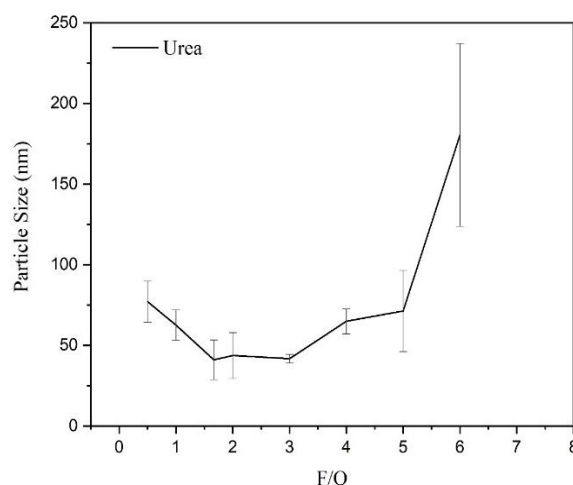
اندازه ذرات (nm)	کد نمونه
$73/89 \pm 21/1$	$50\%G+50\%U$
$54/01 \pm 4/5$	$25\%G+75\%U$
$28/54 \pm 2/79$	$75\%G+25\%U$

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)

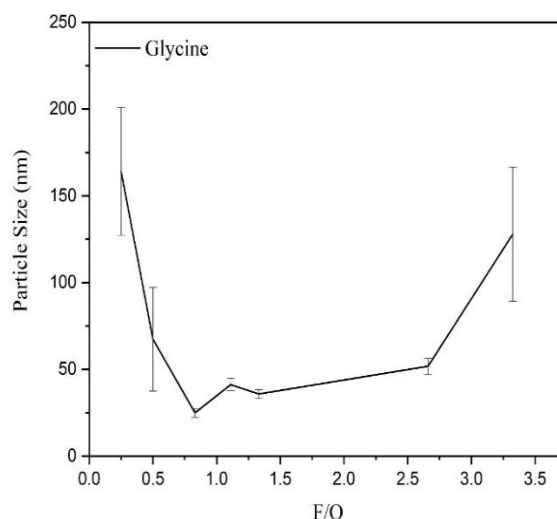
شکل (۹-الف) نشان دهنده‌ی ریزساختار به هم پیوسته و شبکه‌ای نمونه‌ی $G-0/83$ است. این نمونه متشکل از اکسید نیکل و مقدار محدودی نیکل است که رنگ نیکل به علت سنگین‌تر بودن این فلز، سفید رنگ است. همانطور که مشاهده می‌شود به علت بالا بودن دمای احتراق در این روش سنتز، ذرات آگلومره شده و به یکدیگر چسبیده‌اند. وجود حفرات زیاد به علت خروج گازهای احتراقی است که مورفولوژی آن‌ها را متخلخل کرده است.

شکل (۹-ب) ساختار نمونه‌ی $G-3/325$ را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از XRD نشان داد این نمونه حاوی ۱۰۰٪ نیکل است. مورفولوژی این ذرات به نسبت نمونه‌ی $G-0/83$ کاملاً متفاوت است. اندازه ذرات نیکل درشت است و ذرات به یکدیگر زیتر شده‌اند. علت بزرگ بودن ذرات در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده‌ی بالا، کم بودن دمای آدیاباتیک است که منجر به افزایش زمان احتراق و درشت شدن اندازه ذرات شده است. در واقع هنگامی که دمای آدیاباتیک کم است، سرعت انجام واکنش کندتر است و لذا

نسبت است. علت آن می‌تواند به مشارکت ناقص نیترا نیکل در واکنش و یا تجزیه حرارتی آن برگردد. به هر حال، این بدان معناست که در عمل بیشترین دمای احتراق در این نسبت حاصل نشده است. با توجه به این که در نسبت $0/83$ ، محصول سنتز کاملاً اکسید نیکل است، می‌توان نتیجه گرفت بیشترین دمای احتراق نیز مربوط به این نسبت بوده است. لذا در این نسبت، کمترین اندازه ذرات پودر حاصل شده است.

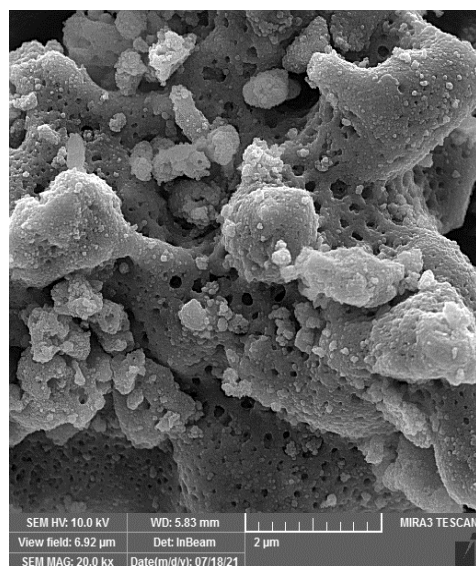


شکل ۷ تغییر اندازه ذرات پودرهای سنتز شده با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده برای دو نوع سوخت اوره.

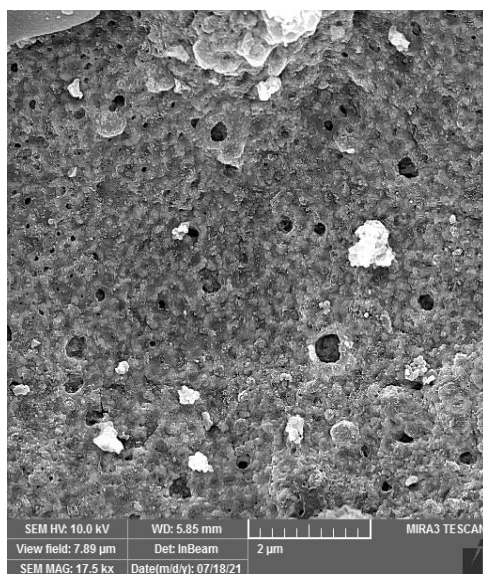


شکل ۸ تغییر اندازه ذرات پودرهای سنتز شده با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده برای دو نوع سوخت گلیسین

می‌دهد که ذرات آگلومره شده و بسیار متخلخل را نشان می‌دهد.



(الف)



(ب)

شکل ۹ تصاویر FESEM نمونه‌ی سنتز شده با گلیسین (الف) نمونه‌ی G-۰/۸۳ و (ب) G-۳/۳۲۵

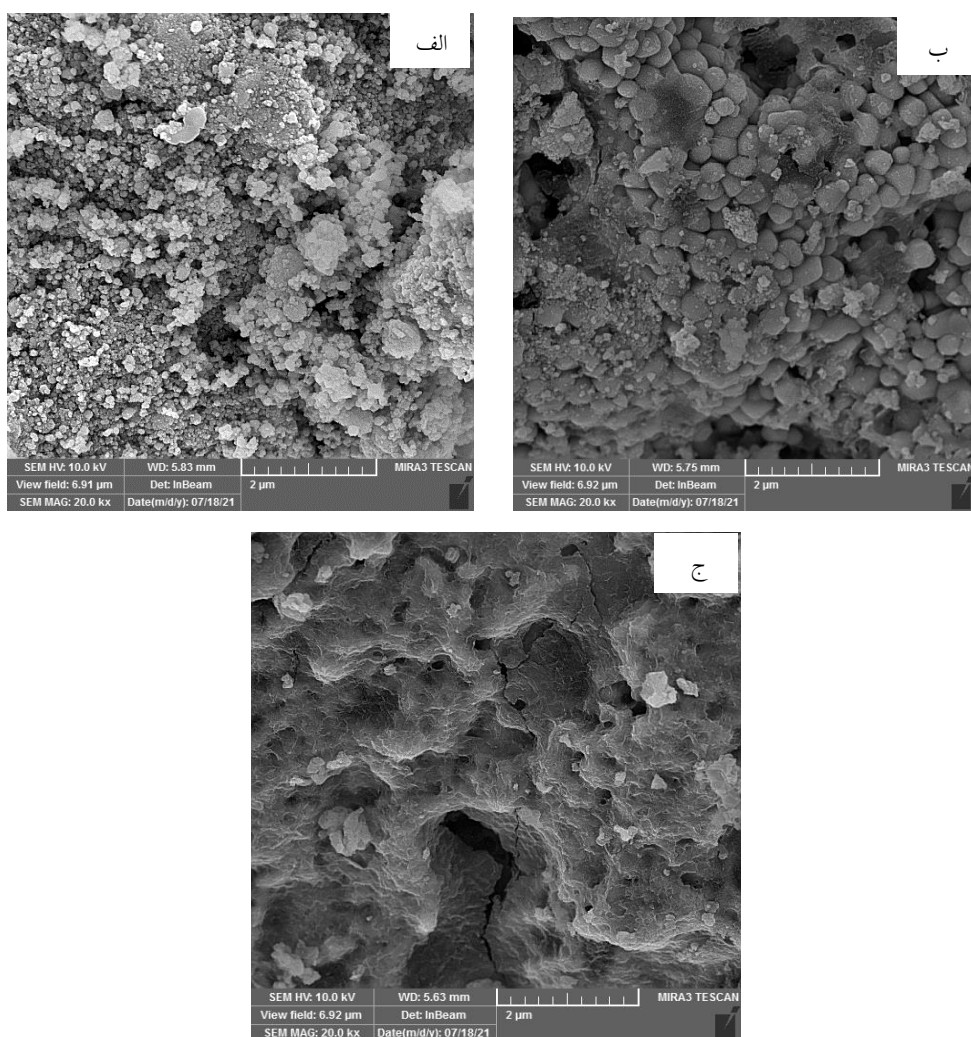
ذرات تشکیل شده زمان بیشتری را در دمای بالا تجربه می‌کنند که این امر منجر به رشد ذرات و درشت شدن آن‌ها و همچنین آگلومره شدن آن‌ها می‌گردد. پایین بودن نقطه‌ی ذوب نیکل (1455°C) نسبت به اکسید نیکل (600°C) باعث شده است ذرات پودر سنتز شده در این حالت بیش از نمونه‌های اکسید نیکل زیتتر گردند. مضافاً با کند شدن انجام واکنش، سرعت تولید گازهای احتراق کاهش یافته که به نوبه‌ی خود تخلخل محصول را کاهش می‌دهد. لذا حجم حفرات در این نمونه به نسبت نمونه‌ی G-۰/۸۳ بسیار کم‌تر است.

شکل (۱۰-الف) تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ی U-۲ را نشان می‌دهد. نتایج XRD این ذرات نشان داد محصول نهایی این نمونه اکسید نیکل است. اندازه ذرات سنتز شده در این نمونه نسبت به نمونه‌ی G-۰/۸۳ قدری درشت‌تر است (شکل ۷). با این وجود تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد که میزان تخلخل در نمونه‌ی U-۲ بیش‌تر است که منجر به افزایش سطح ویژه آن می‌گردد. علت تخلخل بالاتر موجود در این نمونه، زیادتر بودن مول گازهای احتراقی تشکیل شده در حین سنتز با اوره است.

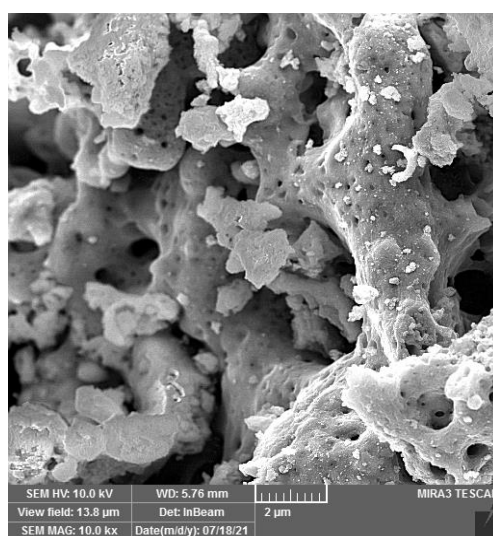
شکل (۱۰-ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ی U-۴ را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز XRD این نمونه نشان داده است که این نمونه از نیکل و اکسید نیکل در کنار هم تشکیل شده است.

شکل (۱۰-ج) ساختار نمونه‌ی U-۶ را نشان می‌دهد. این نمونه با مقدار بالایی از سوخت سنتز شده است. مورفولوژی ذرات نیکل در این نمونه، کاملاً با ذرات نیکل در نمونه‌های G-۳/۳۲۵ و U-۴ متفاوت است.

شکل (۱۱) نمونه‌ی سنتز شده با هر دو سوخت گلیسین با نسبت ۷۵٪ و اوره ۲۵٪ ($25\% \text{G}-75\% \text{U}$) را نشان



شکل ۱۰ تصاویر FESEM نمونه‌ی سنتز شده با اوره (الف) نمونه‌ی U-۲، (ب) U-۴ و (ج) U-۶



شکل ۱۱ تصاویر FESEM نمونه‌ی سنتز شده برای استوکیومتری نیکل با نسبت ۷۵٪ گلیسین و ۲۵٪ اوره

نتیجه گیری

مخلوط پودری نانو ذره Ni-NiO به روش سنتز احتراقی در محلول با کمک دو نوع سوخت گلايسين و اوره تولید شد. پودر به دست آمده از لحاظ فیزیکی و مورفولوژیکی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت که نتایج آن به شرح زیر می باشد:

۱. تأثیر دو نوع سوخت مختلف اوره و گلايسين و نسبت سوخت به اکسید کننده که از عوامل مؤثر در سنتز احتراقی در محلول است، مورد بررسی قرار گرفت. با انجام محاسبات ترمودینامیکی و مقایسه‌ی آن با نتایج اندازه ذرات، مشاهده شد با افزایش دمای آدیاباتیک، اندازه ذرات پودر حاصله کاهش یافته است. پودرهای سنتز شده با سوخت گلايسين نسبت به سوخت اوره، دمای آدیاباتیک بیشتری داشته و لذا اندازه ذرات کمتری از خود نشان داده است.

۲. نتایج نشان داد از بین نمونه‌های سنتز شده در نسبت‌های مختلف سوخت گلايسين به اکسید کننده، نمونه‌ی ۰/۸۳-G دارای کمترین اندازه ذره است که مقدار آن برابر ۲۴ nm می باشد. همچنین در نسبت‌های مختلف سوخت اوره به اکسید کننده، مشاهده شد نمونه‌های U-۱/۶۶۷، U-۲

و U-۳ دارای کمترین اندازه ذره بوده است که کمینه آن به ۴۱ nm رسیده است.

۳. در هر نمونه با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده، نسبت نیکل به اکسید نیکل در محصول سنتز شده افزایش می یابد. در استفاده از سوخت گلايسين، نیکل تا نسبت‌های سوخت به اکسید کننده‌ی پایین تر از مقدار استوکیومتری تشکیل شده است. در حالی که در استفاده از سوخت اوره، تشکیل اکسید نیکل تا نسبت‌های سوخت به اکسید کننده‌ی بالاتر از مقدار استوکیومتری مشاهده شده است.

۴. برای بررسی اثر استفاده هم زمان از هر دو نوع سوخت اوره و گلايسين، نسبت‌های مساوی سوخت گلايسين و اوره، ۷۵٪ اوره و ۲۵٪ گلايسين و نیز ۷۵٪ گلايسين و ۲۵٪ اوره مورد استفاده قرار گرفت. اندازه ذرات بدست آمده از این شرایط به ترتیب ۷۳، ۵۴ و ۲۸ nm بود. در نسبت‌های مساوی و نیز ۷۵٪ اوره و ۲۵٪ گلايسين، محصول نهایی اکسید نیکل است. این در حالی است که در نسبت ۷۵٪ گلايسين و ۲۵٪ اوره، محصول کامپوزیت نیکل- اکسید نیکل است.

مراجع

1. Rahim, M. A. A., Hameed, R. M. A., Khalil, M. W., "Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium", *J. Power Source*, Vol. 134, pp. 160–169, (2004), <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.02.034>.
2. Zhao, Y., Zhan, L., Tian, J., Nie, S., Ning, Z., "MnO₂ modified multi-walled carbon nanotubes supported Pd nanoparticles for methanol electro-oxidation in alkaline media", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 10522–10526, (2010).
3. Nozad, A., Shahrokhian, S., Asgari, M., Ghannadi, M., Irannejad, L., Khanchi, A., "Electrocatalytic oxidation of methanol on a nickel electrode modified by nickel dimethylglyoxime complex in alkaline medium", *J. Power Source*, Vol. 144, pp. 21–27, (2005), <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.017>.
4. Yuan, F., Ni, Y., Zhang, L., Yuan, S., Wei, J., "Synthesis, properties and applications of flowerlike Ni-NiO composite microstructures", *J. Mater. Chem. A*, Vol. 1, pp. 8438–8444, (2013).
5. Alnarabiji, M. S., Tantawi, O., Ramli, A., Zabidi, N. A. M., Ben Ghanem, O., Abdullah, B., "Comprehensive

- review of structured binary Ni-NiO catalyst: Synthesis, characterization and applications", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol. 114, pp. 109326, (2019).
6. Wu, H., Wu, G., Wu, Q., Wang, L., "Facile synthesis and microwave absorbability of C@ Ni-NiO core-shell hybrid solid sphere and multi-shelled NiO hollow sphere", *Mater. Charact.*, Vol. 97, pp. 18-26, (2014).
 7. Spinner, N., Mustain, W. E., "Electrochimica Acta Effect of nickel oxide synthesis conditions on its physical properties and electrocatalytic oxidation of methanol", *Electrochim. Acta*, Vol. 56, pp. 5656-5666, (2011), <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.023>.
 8. Yu, J., Ni, Y., Zhai, M., "Simple solution-combustion synthesis of Ni-NiO @ C nanocomposites with highly electrocatalytic activity for methanol oxidation", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 112, pp. 119-126, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.09.022>.
 9. Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., Manukyan, K. V., "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials", *Chem. Rev.*, Vol. 116, pp. 14493-14586, (2016), <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>.
 10. Mukasyan, A. S., Dinka, P., "Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials", *International Journal Self-Propagating High-Temperature Synth*, Vol. 16, pp. 23-35, (2007), <https://doi.org/10.3103/s1061386207010049>.
 11. Novitskaya, E., Kelly, J. P., Bhaduri, S., Graeve, O. A., "A review of solution combustion synthesis: an analysis of parameters controlling powder characteristics", *Int. Mater. Rev.*, Vol. 66, pp. 188-214, (2021).
 12. Toniolo, J. C., Bonadiman, R., Oliveira, L. L., Hohemberger, J. M., Bergmann, C. P., "Synthesis of nanocrystalline nickel oxide powders via glycine- nitrate synthesis of nanocrystalline nickel oxide powders via glycine- nitrate combustion", *South. Braz. J. Chem*, Vol. 13, pp. 53-63, (2005).
 13. Jung, C. H., Jalota, S., Bhaduri, S. B., "Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using a microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere", *Mater. Lett*, Vol. 59, pp. 2426-2432, (2005), <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.021>.
 14. Mote, V. D., Purushotham, Y., Dole, B. N., "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles", *J. Theor. Appl. Phys*, Vol. 6, pp. 1-8, (2012).

The morphology of nano-composite powder of Ni-NiO produced by solution combustion synthesis method

Mahla Sarfaraz¹ Mostafa Mirjalili²
Abdolkarim Sajjadi³ Jalil Vahdati-Khaki⁴
Hamid-Reza Azimaee⁵

1- Introduction:

The Ni-NiO electrocatalysts are widely used for fuel cells applications. The morphology, physical, and electrochemical properties of the mentioned electrocatalysts are highly influenced by the synthesis method. Solution combustion synthesis (SCS) technique is one of the specific synthesis methods in which the occurrence of an exothermic and self-propagating reaction during synthesis procedure leading to the production of nanoscale powder(s). In fact, this reaction happens between an oxidizer and a fuel in a short period of time. In this work, the synthesis of Ni and NiO via SCS was carried out with two different fuels of glycine and urea, and the effect of fuel to oxidizer (F/O) ratio on the properties of synthesized powders was investigated. In addition, the effect of adiabatic temperature on the particle size of powders and composition of the final product was assessed.

2- Experimental

To synthesize the Ni and NiO powders, the certain amounts of Ni (NO₃)₂·6H₂O and fuel (glycine and urea) were dissolved in 5 mL distilled water and stirred for 20 min. Afterwards, the solution was placed on a hot plate to form a gel. After water was evaporated completely, the combustion process was ignited. When the combustion process was completed, the final powder was rinsed with distilled water for several times. Finally, the powder was dried at 60 °C in the oven for 1 h.

3- Results and discussion

Fig. 1 shows the variation of adiabatic temperature versus the F/O ratio for two different fuels of glycine and urea. As it can be seen, the adiabatic formation temperature of NiO is higher than Ni because of its more negative enthalpy of formation. The maximum adiabatic temperature is obtained at the F/O=1.11 and

F/O=1.667 for samples synthesized by glycine and urea, respectively.

Figure. 2 shows the XRD patterns of the samples synthesized by glycine in different F/O ratios. As illustrated, the final product is Ni at F/O=1.11. The reductive condition of synthesis by urea is less than glycine resulting in the formation of NiO at F/O=2, 2.5 and 3. At F/O=3, Ni particles have formed. The quantity of Ni increases by increasing F/O ratio.

Figure. 3 shows the particle size of samples synthesized by glycine and urea at different F/O ratios. As indicated, the minimum particle size has achieved when the adiabatic temperature is increased. The higher adiabatic temperature causes the higher rate of combustion and thus the produced particles do not expose to the enhanced temperatures for long time and do not grow. Moreover, the rate of gas production increases when the adiabatic temperature is high enough. As a result, the particles are scattered and do not agglomerate.

4-Conclusion

The powder mixture of Ni-NiO was produced by solution combustion synthesis method using glycine and urea as fuels. The composition and morphology of the product was investigated. Calculation of the adiabatic temperature and comparison of it with the particle size results revealed that the particle size decreases when the adiabatic temperature is increased. Particle size of the samples synthesized by glycine was measured to be less than the specimens synthesized by urea, due to the relatively higher adiabatic temperature. Increasing the fuel to oxidizer ratio resulted in the formation of Ni particles due to the more reductive condition.

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

² Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad. Email: mirjalili@um.ac.ir.

³ Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

⁴ Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

⁵ M.Sc. Student, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

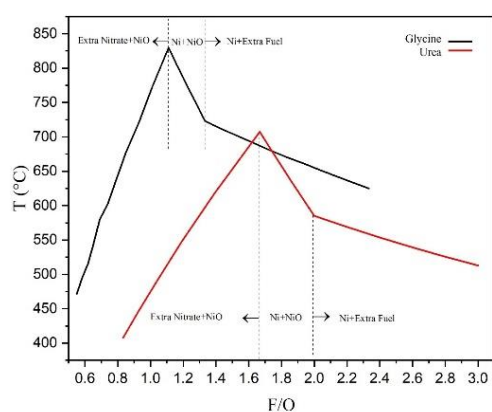


Figure. 1 The variation of adiabatic temperature versus F/O ratio for the synthesis process conducted by glycine and urea as fuels

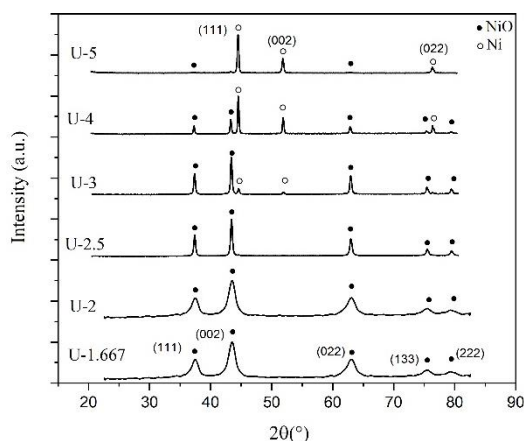
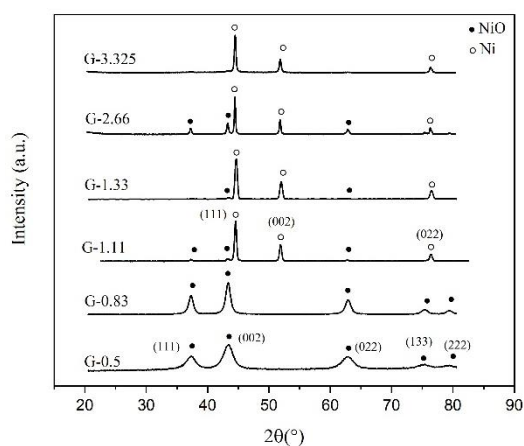


Figure. 2 XRD patterns for samples synthesized by (a) glycine and (b) urea in various F/O ratios.

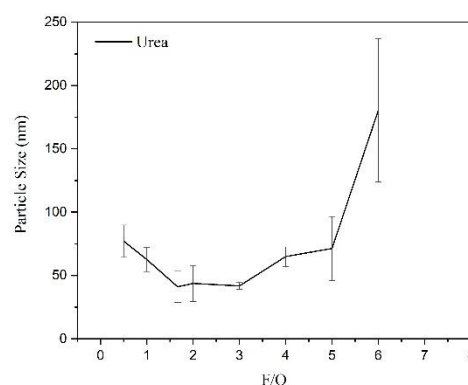
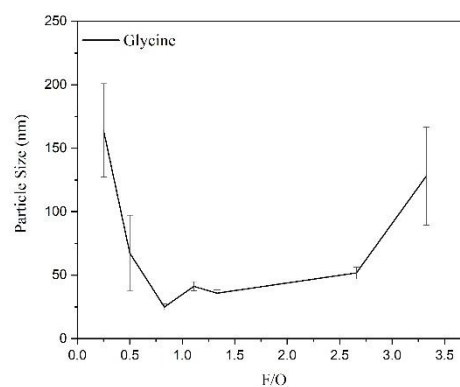


Figure. 3 The particle size of samples synthesized by (a) glycine and (b) urea at various F/O ratios.

CONTENTS

Effect of Nano Clay and Carbon Nano-Tube on the Mechanical Properties of Glass Fiber- Epoxy Hybrid Composites	Foad Javdane - Arman Sedghi Faranak Farhadinia	1
Synthesis and Study of the pH Effect on the Antibacterial Activity of ZnSe Nanoparticles Against the Escherichia Coli and Pseudomonas Aeruginosa Gram-Negative Bacteria by Using Disc-Diffusion Bioassay	Dariush Sou-r Saeid Mohaghegh Nejad Mehdi Ghabooli	15
The Desired Strength of Al-Si-Cu Alloy Closed Cell Foam and Its Comparing with the Strength of Ship's Fresh Bone	Azin Alesafar Seyyed - Mohammad Hossein Mirbagheri	25
Sensitivity Analysis of Ageing Parameters on Properties of AZ91 Magnesium Alloy by Regression Method	Ahmad Yousefi Parchin Oliya Mohamad Azadi – Mehdi Mokhtari Shirazabad	49
Investigation of Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Joints Between AISI 321 Stainless Steel and X65 High-Strength Low-Alloy Steel	Mahmood Sharifitabar – Sahar Khajeh Mahmodi	71
Synthesis and Characterization of Bentonite-SnO₂ Nanocomposite in Supercritical Water Environment	Morteza Golmohammadi - Hadi Nasiri	87
Evaluation of the Morphologies and Formation Mechanisms of ZnO and CuO Nanoparticles Synthesized Via the Co-Precipitation Method	Narges Johari - Faezeh Zohari Fatemeh Rafati	97
Investigation on Efficiency of Analytical Relations to Predict the Properties of Reinforced Nanocomposites	Sina Mosalman - Samrand Rash-Ahmadi	107
Microstructure and Mechanical Properties of A283 Steel Coated by Inconel 625 and 347 Steel Using GTAW	Farhad Ostovan	125
Investigation of Fuel Type on Synthesis of ZnO Nanostructure by Solution Combustion Method	Hadi Nasiri - Morteza Golmohammadi Milad Ghorbanzadeh	145
The Morphology of Nano-Composite Powder of Ni-NiO Produced by Solution Combustion Synthesis Method	Mahla Sarfaraz - Mostafa Mirjalili Abdolkarim Sajjadi - Jalil Vahdati-Khaki Hamid-Reza Azimae	157



**JOURNAL OF METALLURGICAL
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: A. Dehghan - S. Mollazadeh Beidokhti **Administrative Director:** T. Hooshmand
Typist: A. Noie – T. Hooshmand

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

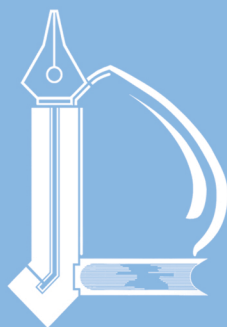
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,

P. O. Box. 91775-1111, Mashhad, I.R.IRAN

Tel: +98 51 38763301; Fax: +98 51 38806024; Email: ejour@um.ac.ir

Web site: <http://jmme.um.ac.ir>

ISSN 2008 -7462



Ferdowsi University
of Mashhad

**JOURNAL OF
METALLURGICAL
AND MATERIALS
ENGINEERING**

(Journal of School of Engineering)

Serial No. 25

Effect of Nano Clay and Carbon Nano-Tube on the Mechanical Properties of Glass Fiber- Epoxy Hybrid Composites	1
Foad Javdane - Arman Sedghi Faranak Farhadinia	
Synthesis and Study of the pH Effect on the Antibacterial Activity of ZnSe Nanoparticles Against the Escherichia Coli and Pseudomonas Aeruginosa Gram-Negative Bacteria by Using Disc-Diffusion Bioassay	15
Dariush Sou-r Saeid Mohaghegh Nejad Mehdi Ghabooli	
The Desired Strength of Al-Si-Cu Alloy Closed Cell Foam and Its Comparing with the Strength of Ship's Fresh Bone	25
Azin Alesafar Seyyed - Mohammad Hossein Mirbagheri	
Sensitivity Analysis of Ageing Parameters on Properties of AZ91 Magnesium Alloy by Regression Method	49
Ahmad Yousefi Parchin Oliya Mohamad Azadi Mehdi Mokhtari Shirazabad	
Investigation of Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Joints Between AISI 321 Stainless Steel and X65 High-Strength Low-Alloy Steel	71
Mahmood Sharifitabar - Sahar Khajeh Mahmodi	
Synthesis and Characterization of Bentonite-SnO₂ Nanocomposite in Supercritical Water Environment	87
Morteza Golmohammadi - Hadi Nasiri	
Evaluation of the Morphologies and Formation Mechanisms of ZnO and CuO Nanoparticles Synthesized Via the Co-Precipitation Method	97
Narges Johari - Faezeh Zohari - Fatemeh Rafati	
Investigation on Efficiency of Analytical Relations to Predict the Properties of Reinforced Nanocomposites	107
Sina Mosalman - Samrand Rash-Ahmadi	
Microstructure and Mechanical Properties of A283 Steel Coated by Inconel 625 and 347 Steel Using GTAW	125
Farhad Ostovan	
Investigation of Fuel Type on Synthesis of ZnO Nanostructure by Solution Combustion Method	145
Hadi Nasiri - Morteza Golmohammadi - Milad Ghorbanzadeh	
The Morphology of Nano-Composite Powder of Ni-NiO Produced by Solution Combustion Synthesis Method	157
Mahla Sarfaraz - Mostafa Mirjalili Abdolkarim Sajjadi - Jalil Vahdati-Khaki Hamid-Reza Azimae	

Vol. 33, No. 1
Autumn & Winter 2021