نشریه مهندسی متالورژی و مواد
شماره پیاپی: ۲۷
سال ۳۳، شماره ۳، ۱۴۰۱

ISSN 2008 - 7462

دانشگاه فردوسی مشهد

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

فصلنامه علمی

شماره پیاپی: ۲۷

بررسی و مطالعه تاثیربمباران یونی در مقاومت به خوردگی استیل با آرگون ۱
امیر هوشنگ رمضانی

بررسی تأثیر حضور ذرات اکسید تیتانیوم در جلوگیری از رشد دانه های NiTi در فرایند تف جوشی ۱۱
هادی نصیری- مرتضی گل‌محمدی

اثر دمای آنیل میان بحرانی فولاد دوفازی SAPH۴۴۰ بر رفتار کششی آن ۲۵
مهران صالحی‌فر – محمد حسن فرشیدی – محمد مزینانی

بررسی تجربی رفتار حرارتی و مکانیکی کامپوزیت واکنشی Al–Ni سنتز شده به روش آسیاب مکانیکی ۳۷
علی علیزاده – مهدی عبدالهی آذغان

داربست‌های کامپوزیتی ژلاتین-فسفات کلسیم: از فرایند ساخت تا بررسی رفتار مکانیکی و زیستی ۵۳
فائزه درویشیان حقیقی – سحر معاونی – سحر ملازاده بیدختی
سمانه صاحبیان سقی – زهرا طیرانی نجاران

انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه نیکل مستعمل U–۵۰۰ در محیط سولفاتی برای بازیابی نیکل، کبالت و کروم ۶۷
سید رضا باقرزاده قاضی – مهدی اجاقی ایلخچی – احد صمدی

سال ۳۳، شماره۳
پاییز، ۱۴۰۱

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

ISSN: 2008-7462

سردبیر : جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسئول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز : دانشگاه فردوسی مشهد — شماره نامه مجوز : ۱۴۸۴۲۳

هیئت تحریریه :

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

ویراستار متن : دکتر سحر ملازاده بیدختی – الهام دهقان — **مسئول دفتر نشریه** : تکتم هوشمند

ویرایش و صفحه‌آرایی: عاطفه نوعی باغبان-تکتم هوشمند

این نشریه در کتابخانه منطقه‌ای علوم و تکنولوژی شیراز (ISC) نمایه می‌شود. http://www.srlst.com

نشانی: مشهد- دانشگاه فردوسی مشهد - دانشکده مهندسی - دفتر نشریه - صندوق پستی : ۱۱۱۱-۹۱۷۷۵

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

فهرست مطالب

بررسی و مطالعه تاثیربمباران یونی در مقاومت به خوردگی استیل با آرگون	امیر هوشنگ رمضانی	۱
بررسی تأثیر حضور ذرات اکسید تیتانیوم در جلوگیری از رشد دانه‌های NiTi در فرایند تف‌جوشی	هادی نصیری- مرتضی گل‌محمدی	۱۱
اثر دمای آنیل میان بحرانی فولاد دوفازی SAPH440 بر رفتار کششی آن	مهران صالحی‌فر- محمد حسن فرشیدی محمد مزینانی	۲۵
بررسی تجربی رفتار حرارتی و مکانیکی کامپوزیت واکنشی Al-Ni سنتز شده به روش آسیاب مکانیکی	علی علیزاده - مهدی عبدالهی آذغان	۳۷
داربست‌های کامپوزیتی ژلاتین–فسفات کلسیم: از فرایند ساخت تا بررسی رفتار مکانیکی و زیستی	فائزه درویشیان حقیقی – سحر معاونی سحر ملازاده بیدختی – سمانه صاحبیان سقی زهرا طیرانی نجاران	۵۳
انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه نیکل مستعمل U-500 در محیط سولفاتی برای بازیابی نیکل، کبالت و کروم	سید رضا باقرزاده قاضی – مهدی اجاقی ایلخچی احد صمدی	۶۷

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 33, 3, 2022. (1-10)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir/?lang=en

Investigation of the Effect of Ion Bombardment on the Corrosion Resistance of Steel with Argon*

Research Article

Amir Hoshang Ramezani[1]

DOI: 10.22067/jmme.2022.77291.1057

1. Introduction

stainless steel is a material of great interest in technological applications. The stability of the surface oxide (i.e., passive film) formed on the stainless steel depends mainly on the passivation time, temperature, alloy composition and working environment. Previous studies have shown that the passive film formed on a SS exposed to aqueous solutions are Cr-enriched close to the alloy, with hydroxide and water-containing compounds concentrated in the outermost region of the film and chromium oxide enrichment at the metal-film interface. The ion bombardment technique as a surface modification method presents some advantages over other techniques: (i) high temperatures are not needed; (ii) the bulk material remains unaffected after the implantation process; and (iii) the surface to be modified can be tailored by controlling the accelerating potential and the implantation fluence. The aim of this work is the study of the argon implantation fluence on the corrosion resistance behavior of stainless-steel substrates.

2. Laboratory method

Ion bombardment was performed on stainless steel samples with the approximate areas of 1 cm^2 and thicknesses of 1 mm. Before ion implantation, sample surfaces were polished to a shiny finish by diamond paste and then cleaned ultrasonically in Alcohol and acetone bath, and at last, dried in an oven at 100 ^{0}C. The ion implantation facility of Plasma Physics Research Center of Science and Research Campus is used to bombard the different samples. Ion bombardment procedure was performed by Argon ions of the energy of 30 keV at 3×10^{17} ions/cm^2 to 1×10^{18} ions/cm^2 fluences at ambient temperature. The angle between the implanted ions and sample surface was about 90. Study of the surface topography and roughness has been performed by AFM analysis in contact mode with scan area of 1 μm^2. Electrochemical corrosion tests of the modified surfaces were done by potentiodynamic method using a potentionstat model EG&G applied princton 273A. The corrosion solution was 0.5 molar H_2SO_4. The potential, that measured by saturated columel electrode (SCE) as a reference electrode, scaned from -250 mV versus open circuit potential (OCP) up to approximately +1000 mV versus OCP at the scan rate of 1 mV/sec.

Table 1. Planting parameters for different samples

Sample	Fluxes (ions/cm^2)	Time(s)	Energy(Kev)	Temperature Sample
S1	1×10^{17}	2300	30	380
S2	3×10^{17}	1150	30	380
S3	5×10^{17}	600	30	380
S4	7×10^{17}	920	30	380

3. Results and Discussion

Fig.1 shows the roughness variation with ion fluence. According to these results, the general trend shows an increase of the surface roughness with increase of ion fluence. It may be due to the erosion and sputtering of the surface by Ar ion bombardment which become more important at elevated fluence. In Fig. 2 potentiodynamic curves for unimplanted and ion implanted stainless steel samples at different conditions are shown. In Fig.3 the variation of corrosion current density with argon ion fluence is illustrated. With increasing Ar ion fluence the corrosion current density (i_{corr}) which is related to corrosion rate, approximately decreases by 12 times and then increases. In other words, the minimum corrosion rate was achieved at 5×10^{17} ions/cm^2 fluence. It seems that Ar ion implantation has two opposite effects in the range of fluence used in our case. There is no evidence to explain the decrease of the corrosion resistance by ion fluence. It may be due to the formation of unstable phase during the ion implantation. At high fluence in which the roughness value variation is more important, the effect of effective surface area should be taken account. At higher fluence when the effective area of the samples that is in

*Manuscript received: 21 June 2022, Revised, 31 July 2022, Accepted, 16 August 2022.

[1] Assistant professor, Department Of Physics, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran- Iran.
Email: ramezani.1972@gmail.com.

contact with the corrosion solutions increases and becomes important, the net current measured by potentiostat instrument and consequently the corrosion current that extracts from potentiodynamic curve will be increased too.

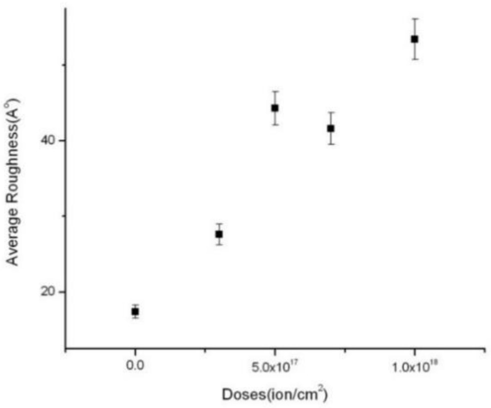


Figure 1 Chart of steel surface roughness changes with increasing ion current of ion bombardment

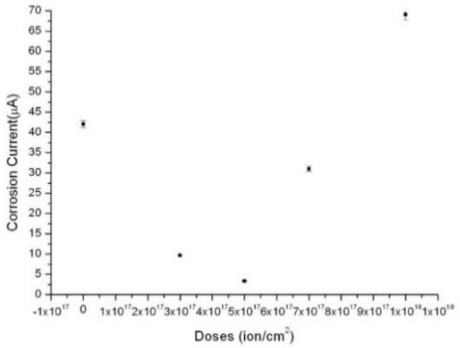


Figure 2 Variation of corrosion current with argon ion influences.

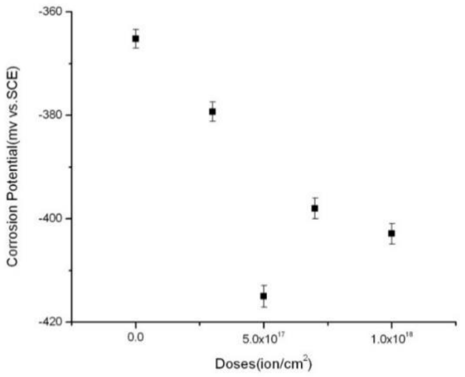


Figure 3 Variation of corrosion potential versus argon ion fluences.

4 - Conclusion

The corrosion potential and roughness curves obviously indicate that corrosion potential variations caused by argon ion bombardment are inversely proportional to surface roughness. Corrosion current variations show an optimal fluence at 5×10^{17} ions/cm^2 in which the corrosion resistivity is twelve times higher than unimpanted sample. Regarding to the thirteen percent increase of corrosion potential and twelve times decrease of corrosion current at fluence of 5×10^{17} ions/cm^2, we can deduce that the best resistance against corrosion can achieve at this fluence for AISI 304 stainless steel by argon ion bombardment.

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

بررسی و مطالعه تاثیربمباران یونی در مقاومت به خوردگی استیل با آرگون*

مقاله پژوهشی

امیر هوشنگ رمضانی (۱)

DOI: 10.22067/jmme.2022.77291.1057

چکیده در این پژوهش برای بمباران سطح استیل ۳۰۴ از یون‌های آرگون با انرژی ۳۰ کیلو الکترون ولت و جریان یونی ۱۰^۱۷ تا ۱۰^۱۸ یون بر سانتی‌متر مربع‌استفاده شده است. تغییرات ریخت شناسی سطح استیل بعد از بمباران یون‌های‌آرگون توسط دستگاه AFM مشاهده و مورد بررسی قرار گرفت، تغییر در خصوصیات خوردگی سطح استیل ۳۰۴ نیز توسط دستگاه تست خوردگی انجام گردید. تغییرات بر اثر بمباران یونی در زبری سطح و همچنین مقاومت در برابر خوردگی سطح استیل ۳۰۴ کاملا مشهود و قابل ملاحظه بود و رابطه مستقیمی با افزایش زبری و جریان یونی بمباران یونی دارد. از مقایسه نمودار نتایج پتانسیل خوردگی و نمودار تغییرات زبری کاملا مشخص است که پتانسیل خوردگی با جریان یونی یون‌های آرگون نسبت معکوس داشته و با بالا رفتن جریان یونی پتانسیل خوردگی کاهش می‌یابد، این روند را می‌توان به اثر برخورد یون‌های آرگون به سطح نسبت داد که در مقاومت در برابر خوردگی یک نکته منفی محسوب می‌شود.از بررسی نمودار تغییرات جریان خوردگی به این نتیجه می‌رسیم که این نمودار از هیچ کدام از نمودارهای پتانسیل خوردگی و تغییرات زبری بر حسب جریان یونی پیروی نمی‌کند.از بررسی نمودار تغییرات جریان خوردگی به این نتیجه می‌رسیم در جریان یونی ۵x۱۰^۱۷ حدودا دوازده برابر کاهش در جریان خوردگی و افزایش در برابر مقاومت در برابر خوردگی را نشان می‌دهد.

واژه های کلیدی آرگون، بمباران یونی، خوردگی، استیل.

Investigation of the Effect of ion Bombardment on the Corrosion Resistance of Steel with Argon

Amir Hoshang Ramezani

Abstract *The aim of this work is the study of the argon implantation on the corrosion resistance behavior of AISI 304 stainless steel substrates. The effect of ion implantation dose on morphology and corrosion properties of AISI 304 SS has been investigated.In this work, argon ions of 30 keV energy have been implanted into AISI 304 stainless steel at different fluences ranging from* 3×10^{17} *to* 10×10^{17} *Ar/cm2.The AFM analysis of implanted samples clearly shows significant change in surface. In order to evaluate the effect of the ion bombardment on the corrosion behavior, otentiodynamic tests were performed. The results show that the corrosion resistance of the samples strongly depends on the implantation fluences.The Corrosion potential and roughness curves obviously indicate that corrosion Potential variations caused by argon ion bombardment are inversely proportional to surface roughness. Corrosion current variations show an optimal dose at* 5×10^{17} *ions/ cm*^{2} *in which the corrosion resistivity is 12 times higher than un-implanted sample.*

Key Words: Argon, bombardment, Corrosion

*تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۳/۳۱ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۵/۲۵ می‌باشد.

(۱) گروه فیزیک ،واحد تهران غرب ، دانشگاه آزاد اسلامی ،تهران ،ایران.

Email: ramezani.1972@gmail.com

مقدمه

رفتارهای سطح فلزات، عموماً منجر به حل مسائل ساییدگی، اصطحکاک، سختی، فرسودگی، خوردگی و اکسیداسیون می‌شود. استفاده از کاشت یون، در این زمینه نسبتاً جدید است. باریکه یون یک روش مستقیم برای تشکیل آلیاژهای فلزی با دقت مکانی کنترل شده، به‌دست می‌دهد. از این رو در متالورژی می‌توان خصوصیات مواد جدید و موارد مطلوب را پیگیری و انتخاب کرد. تشکیل آلیاژهای خارجی، توسط کاشت ممکن است در ابر رساناها با دیگر تکنولوژیهای با ارزش به‌کار رود.

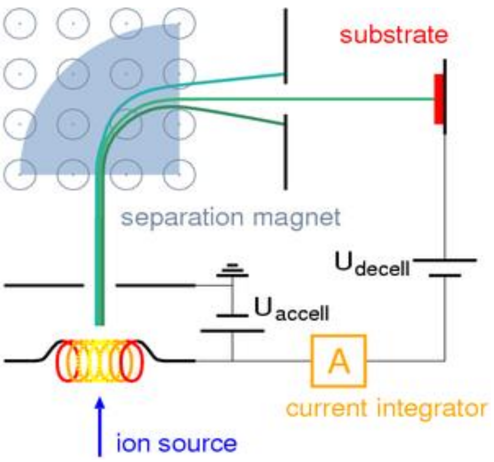
باریکه یون یک روش مستقیم برای تشکیل آلیاژهای فلزی با دقت مکانی کنترل‌شده، به‌دست می‌دهد. از این‌رو در متالورژی می‌توان خصوصیات مواد جدید و موارد مطلوب را پیگیری و انتخاب کرد. تشکیل آلیاژهای خارجی، توسط کاشت ممکن است در ابررساناها با دیگر تکنولوژیهای باارزش به‌کار رود. فرا روش مواد با استفاده از باریکه یونی نتیجه برخورد و ورود یون‌های با انرژی چندالکترون ولت تا چندین مگاالکترون ولت به لایه‌های سطحی جامدات می‌باشد. گستردگی تأثیرات این فرایند زمانی مشخص می‌شود که بدانیم گستره عظیمی از خصوصیات فیزیکی جامدات متأثر از مقدار اتم‌های خارجی آنها است. خصوصیاتی از قبیل مکانیکی، الکتریکی، اپتیکی، مغناطیسی جامدات از خواصی هستند که کاملاً به حضور و میزان یون‌های خارجی در جامد وابسته می‌باشند.

در کاشت یون فلزات، در مورد تغییر ابعاد فیزیکی، تغییر مختصر سطح قابل صرف‌نظر کردن می‌باشد. کاشت سطح سخت منجر به اعوجاج و دگرگونی نمی‌شود [2-1]. انتخاب اولیه یونها به قابلیت چشمه‌های دستگاه کاشت یون و داشتن دانش قبلی در مورد آن دسته از یونهایی که اثرات مفیدی روی رفتار قراردادی فلزات دارند، بستگی دارد. ویژگی‌هایی از قبیل در دسترس بودن، ارزان بودن و سادگی نسبی فرایند ساخت، باعث شده است که استیل ۳۰٤ دارای کاربردهای فراوانی در صنعت باشد. از جمله این کاربردها می‌توان به استفاده در ابزار برشی، سازه‌های دریایی و بدنه کشتی‌ها، ابزار پزشکی و صنعت ماشین‌سازی اشاره کرد که در همه این کاربردها خواص سطحی این ماده همچون مقاومت در برابر خوردگی و سختی مورد توجه است و دانشمندان و محققان را به انجام تحقیقات روزافزون در این زمینه واداشته است. استفاده از روش بمباران یون برای بهبود کیفیت سطح آلیاژ دانشی است که در چند دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. از میان آلیاژهای فلزی استیل نگیر ۳۰٤ به‌علت میزان قابل توجه کرم در ساختار آن موارد استفاده فراوان از جمله قطعات به‌کار رفته در کشتیها و مکانهایی که در آنها احتمال خوردگی سطحی وجود دارد استفاده می‌شود.

پارامترهایی مانند دما، انرژی یون، چگالی جریان و تابش در ویژگی فیلم‌های بمبارانه‌شده یونی مهم هستند. فرایند بمباران یون و شرایط رشد بر مورفولوژی رابطهای بمبارانه‌شده و نمونه‌های تولید شده مکانیکی، الکتریکی و نوری تأثیر می‌گذارد. ویژگی‌هایی از قبیل در دسترس بودن، ارزان بودن و سادگی نسبی فرایند ساخت، باعث شده است که تانتالوم دارای کاربردهای فراوانی در صنعت باشد. از جمله این کاربردها می‌توان به استفاده در ابزار برشی، سازه‌های دریایی و بدنه‌کشتی‌ها، ابزار پزشکی و صنعت ماشین‌سازی اشاره کرد که در همه این کاربردها خواص سطحی این ماده همچون مقاومت در برابر خوردگی و سختی مورد توجه بوده و دانشمندان و محققان را به انجام تحقیقات روزافزون در این زمینه واداشته است. استفاده از روش بمباران یون برای بهبود کیفیت سطح آلیاژ دانشی است که در چند دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است.

بمباران سطح استیل ۳۰٤ توسط یون‌های آرگون می‌تواند تغییراتی در اندازه دانه‌های سطحی آلیاژ را بسته به میزان یون‌های آرگون درون سطح در پی داشته باشد. در این تحقیق سعی بر این است با بمباران سطح استیل ۳۰٤ توسط یون‌های آرگون در جریان یونی‌های متفاوت میزان تغییرات مقاومت در برابر خوردگی استیل اندازه‌گیری شده و همچنین شرایط بهینه برای بمباران سطح استیل توسط آرگون به‌دست آید. در این طرح از بمباران توسط یون‌های آرگون برای تغییر مقاومت در برابر خوردگی استفاده خواهد شد و اثر تغییر جریان یونی یون بمباران کننده در این فرایند مورد بررسی قرار خواهدگرفت. همچنین بررسی تغییرات سطح بر اثر بمباران یون آرگون نیز

مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. نمایی از دستگاه کاشت در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱ نمایی از یک دستگاه بمباران یونی

روش آزمایشگاهی

در این آزمایش از نمونه‌های استیل ۳۰٤ استفاده شده و نمونه‌ها توسط دستگاه پولیش با صفحه دوار و توسط پوست آب ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰ و ۳۰۰۰ پولیش داده شده و بعد از توسط نمد مخصوص و خمیر الماس با دانه‌های شش، سه و یک میکرون که با محلول Diamond Extender Blue رقیق شده بودند کاملاً صیقلی گردید. در مرحله بعد نمونه‌ها توسط آب و صابون شسته شدند و در محلول استن و الکل به مدت ۲۰ دقیقه تحت عملیات التراسونیک قرار گرفتند و بعد از آن توسط اجاق مخصوص در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا خشک شوند.

این قسمت از آزمایش توسط دستگاه کاشت یون مرکز تحقیقات پلاسما انجام گرفت. چهار عدد از نمونه‌ها را به مساحت‌های تقریبی ۱ cm^2 برای کاشت انتخاب می‌کنیم. خلأ دستگاه در شروع عملیات یون‌سازی (Torr) ۲×۱۰^{-۵} که در حین عملیات کاشت با توجه به ایجاد باریکه یونی به (Torr) ۲×۱۰^{-4} تغییر می‌کند. شرایط کاشت بر روی نمونه‌های استیل برای تمام نمونه‌ها در جدول (۱) آورده شده است. در ضمن دما در مورد تمام نمونه‌ها در حین کاشت ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده است و همچنین زاویه برخورد برای نمونه‌های کاشت شده صفر درجه (نسبت به خط عمود بر سطح) بوده است.

برای اندازه‌گیری زبری سطح و مطالعات ریخت‌شناسی از AFM (Auto Prob Cp) ساخت شرکت Park Scientific Instrument استفاده شده است. خوردگی الکتروشیمیایی (EC) را می‌توان با استفاده از تجهیزات الکتروشیمیایی مناسب مورد ارزیابی قرار داد. یک دستگاه تجاری مناسب در شکل (۲) مشاهده می‌شود. منبع تغذیه یا یک پتانسیواستات که پتانسیل را کنترل می‌کند یا یک گالوانواستات است که جریان را کنترل می‌کند. طراحی سل الکتروشیمیایی به نحوی است که می‌توان از آن برای الکترودهای کار (WE) نازک یا تُرد نیز استفاده کرد. معمولاً WE که یک سیم به آن متصل شده است در یک رزین اپوکسی قرار دارد. این نوع از WE، یک نمونه متالوگرافی معمولی است که قبل از غوطه‌وری در الکترولیت، به خوبی پولیش شده است. تمام اجزای قرار گرفته در الکترولیت باید خنثی باشند تا باعث اختلال در فرایند الکتروشیمیایی نشوند. طرح‌های دیگر از سل‌های تجاری در مراجع مختلف آورده شد است. شکل (۲) یک سل الکتروشیمیایی را بر اساس استاندارد ASTM G-5 نشان می دهد که توسط شرکت EG&G Princeton طراحی شده است. این سل برای ایجاد توزیعی یکنواخت از جریان در سطح We، دو الکترود کمکی از جنس گرافیت دارد. به این سل، سل سه الکترود گفته می‌شود.

جدول ۱ پارامترهای کاشت برای نمونه‌های مختلف

نمونه	۱	۲	۳	٤
انرژی (کیلو الکترون ولت)	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰
چگالی جریان (بر سانتی‌متر مربع)	۱٤۰	۱٤۰	۱٤۰	۱٤۰
جریان یونی (یون بر سانتی‌متر مربع)	۵×۱۰^{۱۷}	۷×۱۰^{۱۷}	۱×۱۰^{۱۸}	۳×۱۰^{۱۷}
زمان کاشت (ثانیه)	٦۰۰	۹۲۰	۱۱۵۰	۲۳۰۰
دمای نمونه (درجه سانتی‌گراد)	۳۸۰	۳۸۰	۳۸۰	۳۸۰

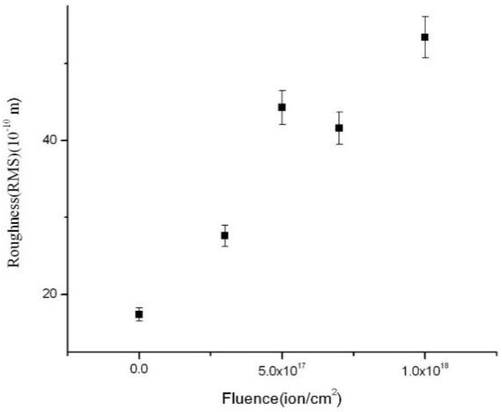
شکل ۲ دستگاه الکتروشیمیایی مدرن

نتایج و بحث

یکی از مشخصاتی که بعد از کاشت یون تغییر قابل ملاحظه‌ای خواهد داشت دانه‌بندی سطح نمونه تحت کاشت می‌باشد. تغییرات دانه‌بندی از این‌نظر موردتوجه می‌باشد که در اکثر مواقع رابطه‌ای بین دانه‌بندی و زبری سطح وجود دارد. برای بررسی این مشخصه از دستگاه تصاویر به‌دست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شده است. در ذیل نتایج آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی برای نمونه‌های کاشت شده و نمونه کاشت نشده آورده شده است. میکروسکوپ نیروی اتمی در حالت غیر تماسی و در ناحیه اسکن یک میلی متر مربع با نوک تنش کم شعاع کمتر از ۲۰ نانومتر انجام شد. به منظور بررسی توپوگرافی و زبری سطح، از آنالیز AFM در حالت تماس و مساحت اسکن ۱ میلی‌متر مربع استفاده شد.

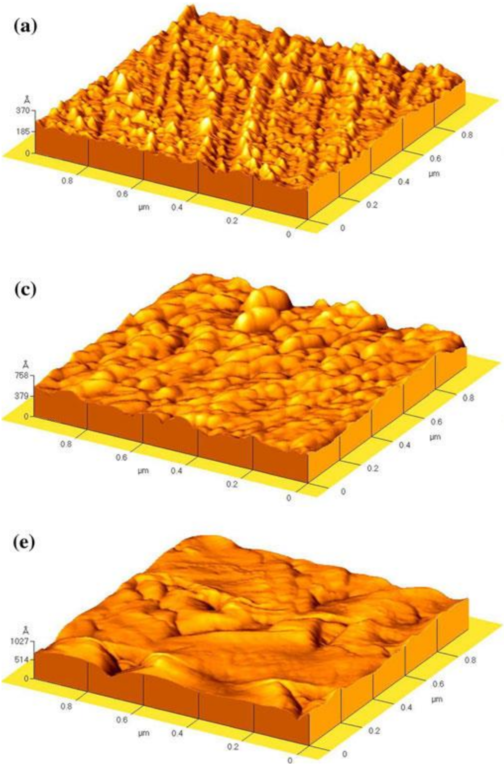
یکی از مشخصاتی که بعد از بمباران یون تغییر قابل ملاحظه‌ای خواهد داشت دانه‌بندی سطح نمونه تحت بمباران می‌باشد. تغییرات دانه‌بندی از این‌نظر موردتوجه می‌باشد که در اکثر مواقع رابطه‌ای بین دانه‌بندی و زبری سطح وجود دارد. برای بررسی این مشخصه از دستگاه تصاویر به‌دست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شده است. در ذیل نتایج آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی برای نمونه‌های بمباران شده و نمونه بمباران نشده آورده شده است تغییرات زبری در شکل (۳) آورده شده است.

همان‌طور که در نمودار مشخص می‌باشد زبری سطح بر اثر کاشت یون تا جریان یونی 5×10^{17} ion/cm^2 افزایش یافته ولی در جریان یونی 7×10^{17} ion/cm^2 به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌باشد. و در جریان یونی 1×10^{18} دوباره افزایش می‌یابد. این فرایند را می‌توان به این‌گونه توجیه نمود که با توجه به این‌که استیل مورد استفاده یک فلز چند کریستالی بوده بر اثر بمباران یونی صفحات کریستالی مختلف سطح استیل به‌صورت یکسان خورده نخواهند شد و منجر به ایجاد پستی و بلندی‌های بیشتر و بالا رفتن زبری خواهد شد.

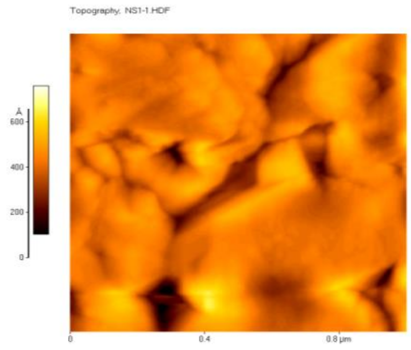


شکل ۳ نمودار تغییرات زبری سطح استیل با افزایش جریان یونی بمباران یونی

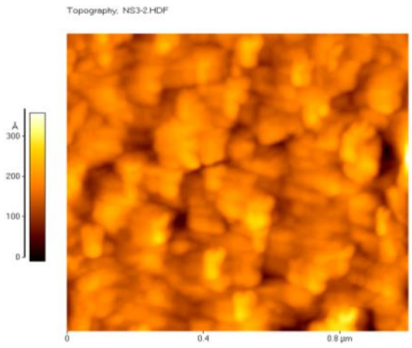
بعد از مدتی بلندی‌های سطح خود مانع برخورد یون به دیگر نقاط سطح می‌شوند یعنی به نوعی موجب ایجاد سایه-هایی بر روی سطح می‌گردند. طبیعی است عمل خوردگی فیزیکی بر اثر برخورد یون‌ها بر روی این بلندی‌ها ادامه یابد و در مکان‌های سایه اتفاق خاصی روی ندهد و همچنین در ادامه اتم‌های کنده شده از بلندی‌ها می‌توانند بر روی سایه‌ها و دره‌ها نهشت مجدد شوند [17]. توجیه دیگر برای کم شدن زبری در جریان یونی 5×10^{18} می‌تواند افزایش میزان انتشار سطحی اتمهای استیل بر روی سطح نمونه باشد [18-25]. در شکل (٤) و (٥) همچنین تصاویر سه‌بعدی و دوبعدی از آنالیزهای AFM برای مقایسه آورده شده است.



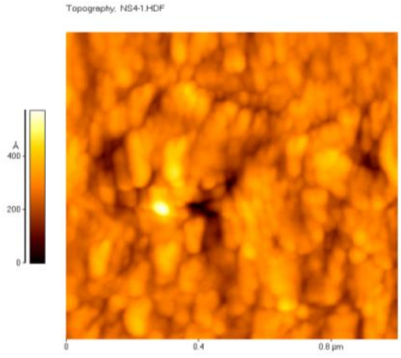
شکل ٤ آنالیز AFM از نمونه‌های بمباران شده: (الف) آنالیز AFM از نمونه کاشت نشده، (ب) آنالیز AFM از نمونه بمباران شده با جریان یونی $۱۰^{۱۷}$ × ۳، (ج) آنالیز AFM از نمونه بمباران شده با جریان یونی $۱۰^{۱۷}$ × ۵، (د) آنالیز AFM از نمونه بمباران شده با جریان یونی $۱۰^{۱۸}$ × ۱، (ه) آنالیز AFM از نمونه بمباران شده با جریان یونی $۱۰^{۱۷}$ × ۷



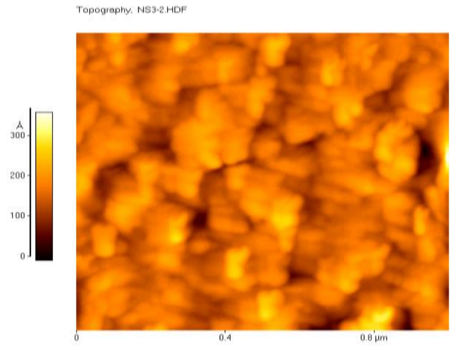
بمباران شده با جریان یونی $۱۰^{۱۸}$ × ۱



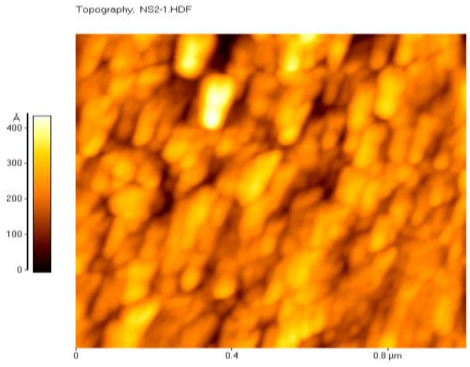
AFM از نمونه کاشت نشده



بمباران شده با جریان یونی $۱۰^{۱۷}$ × ۷



بمباران شده با جریان یونی $۱۰^{۱۷}$ × ۳



بمباران شده با جریان یونی $۱۰^{۱۷}$ × ۵

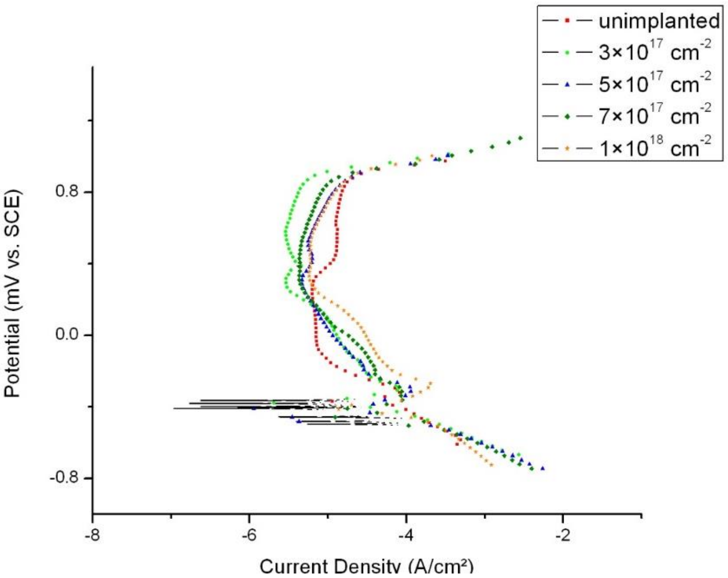
شکل ۵ آنالیز AFM با تصاویر دو بعدی از نمونه‌های بمباران شده با جریان یونی متفاوت

شکل (٦) نمودارهای پلارازیسیون نمونه‌ها قبل و بعد از کاشت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص می‌باشد تمام نمونه‌ها رفتار اکتیو–پسیو از خود نشان داده‌اند.

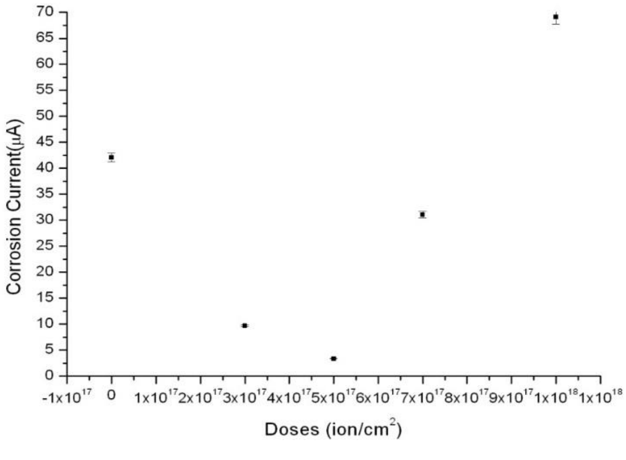
شکل (۷) تغییرات جریان خوردگی بر اثر کاشت یون نیتروژن در تیتانیوم را نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد که جریان خوردگی در نمونه کاشت شده با جریان یونی 5×10^{17}ion/cm ^{2} کمترین جریان خوردگی و نمونه کاشت شده با جریان یونی 1×10^{18}ion/cm ^{2} بیشترین جریان خوردگی حتی بیش از نمونه کاشت نشده را دارا می‌باشد.

شکل (۸) نمودار پتانسیل خوردگی نمونه‌ها به جریان یونی یون‌های آرگون را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (٦) مشخص می‌باشد پتانسیل خوردگی با اولین کاشت یون در جریان یونی 3×10^{17}ion/cm ^{2} کاهش داشته است. این روند در جریان یونی 5×10^{17}ion/cm ^{2} نیز ادامه یافته و به یک میزان حداقلی می‌رسد. در جریان یونی 7×10^{17}ion/cm ^{2} افزایشی در پتانسیل خوردگی مشاهده می‌شود که این روند ثابت نبوده و در جریان یونی 1×10^{18}ion/cm ^{2}، دوباره پتانسیل خوردگی کاهش می‌یابد.

شکل (۸) تغییرات جریان پسیو شدن را بر اثر بمباران یون آرگون نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد که جریان خوردگی در نمونه کاشت شده با جریان یونی 8×10^{17}ion/cm ^{2} کمترین جریان خوردگی و نمونه کاشت شده با جریان یونی 1×10^{18}ion/cm ^{2} بیشترین جریان خوردگی حتی بیش از نمونه کاشت نشده را دارا می‌باشد.



شکل ٦ نمودارهای پلارازیسیون مربوط به نمونه بمباران نشده و بمباران شده توسط یون آرگون



شکل۷ تغییرات جریان خوردگی بر اثر بمباران یونی در جریان یونی‌های مختلف

نتیجه‌گیری

خلاصه نتایج به‌دست آمده از بمباران سطح استیل ۳۰٤ توسط یون‌های آرگون به قرار زیر می‌باشد. از مقایسه نمودار نتایج پتانسیل خوردگی و نمودار تغییرات زبری کاملاً مشخص است که پتانسیل خوردگی با جریان یونی یون‌های آرگون نسبت معکوس داشته و با بالا رفتن جریان یونی پتانسیل خوردگی کاهش می‌یابد، این روند را می‌توان به اثر برخورد یون‌های آرگون به سطح نسبت داد که در مقاومت در برابر خوردگی یک نکته منفی محسوب می‌شود.از بررسی نمودار تغییرات جریان خوردگی به این نتیجه می‌رسیم که این نمودار از هیچ کدام از نمودارهای پتانسیل خوردگی و تغییرات زبری بر حسب جریان یونی پیروی نمی‌کند. اما از یک نقطه عطف برخوردار است که در جریان یونی 5×10^{17} ion/cm ^{2} اتفاق افتاده است و حدوداً دوازده برابر کاهش در جریان خوردگی و افزایش در برابر مقاومت در برابر خوردگی را نشان می‌دهد. نکته مهم دیگر در این نمودار افزایش جریان خوردگی در جریان یونی ion/cm ^{2} 1×10^{18} است که از نمونه بمباران نشده نیز بیشتر بوده است. با توجه به افزایش سیزده درصدی در پتانسیل خوردگی و همچنین کاهش دوازده برابری در جریان خوردگی نمونه بمباران شده با جریان یونی 5×10^{17} ion/cm ^{2} می‌توان نتیجه‌گیری کرد که این جریان یونی بهترین جریان یونی برای بالا بردن مقاومت در برابر خوردگی استیل است که بدون تشکیل دادن هیچ پیوند جدیدی بهبود قابل ملاحظه‌ای در مقاومت در برابر خوردگی استیل به وجود آورده است.

تقدیر و تشکر

این مقاله با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب انجام شده است.

مراجع

1. Vershinin, N., Filonov, K., Straumal, B., Gust, W., Dimitriou, R., Kovalev, A., and Camacho, J., "Corrosion Resisitance Of The Vacume ", *Surface and Coatings Technology,* 125, Issues 1-3, Pp. 223-228, (2000).
2. Hellal, F., Atmani, F., Malki, B., Sedjal, H., Kerkar, M., and Dalard, F., "Argon Ion Implantations in Tantalum *Thin* Films", *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers,* Pp. 371-376, (2006).
3. Smaeel, N., AndijanIsi, Shahreer Ahmad, Anees U., Malik, "Corrosion Behavior of Titanium Metalin Presence of Inhibited Sulfuric Acid at 50º Desalination 129, Pp. 45-51, (2000)
4. Alves de Souza, K., Robin, A., "Influence Of Concentereation and Tempreture Of Corrosion", *Material Chemistry and Physics*, Vol. 103, Pp. 351-360, (2007).
5. Esmaeelpour, M., and Kavei, G., "Study of nitrogen ion implantation and diffusion phenomena on thin chromium layers followed by the atomic force microscopy and secondary ion mass spectroscopy techniques", *Applied Surface Science,* 252, Issue 18, 15, Pp. 6353-6359, (2006).
6. Picard, S., Memet, J. B., Sabot, R., Grosseau, J. L., Riviere, J. P., Meilland, R., "Corrosion behaviour, microhardness and surface characterisation of low energy, high current ion implanted austenitic stainless steel", *Mater. Science. Engineering. A*, Vol. 303, Pp. 163, (2001).
7. Panda**,** K., "The induction of nanographitic phase on Fe coated diamond films for the enhancement in electron field emission properties", *Journal of Applied Physics 110* .044304, (2011)**.**
8. Ramezani, A.H., Hantehzadeh, M.R., Ghoranneviss, M., Darabi, E., "Microstructure and corrosion resistance of tantalum after nitrogen ion implantation",*Corrosion Engineering Science and Technology*. Vol. 51, Pp. 393, (2016).
9. Ramezani, A.H., Ghoranneviss, M., Shokouhy, A., Sari, A., "Corrosion resistance modification of AISI 304 stainless steel using argon ion bombardment", *Journal Fusion Energy* 30, 64, (2011).

10. Ramezani, A.H., Sari, A.H., Shokouhy, A., "The effects of argon ion bombardment on the corrosion resistance of tantalum", *International Nano Letters,* Vol. 7, Pp. 57, (2017).
11. Ramezani, A.H., Hantehzadeh, M.R., Ghoranneviss, M., and Darabi, E., "Structural modification of tantalum crystal induced by nitrogen ion implantation", *Bulletin of Materials Sci- ence,* Vol. 39 (3), Pp.633–640, (2016).
12. Ramezani, A.H., Hantehzadeh, M.R., Ghoranneviss, M., and Darabi, E., "Microstructure and corrosion resistance of tantalum after nitrogen ion implantation", *Corrosion Engineering Science and Technology,* Vol. 51(6), Pp.393–399, (2017).
13. Ramezani, A.H., Ghoranneviss, M., Shokouhy, A., and Sari, A.H., "Corrosion resistance modification of AISI 304 stainless steel using argon ion bombardment", *Journal of Fusion Energy,* Vol. 30 (1), Pp.64–67, (2011).
14. Hoseinzadeh, S., Sahebi, S.A.R., Ghasemiasl, R., and Majidian, A.R., "Experimental analysis to improving thermosyphon (TPCT) thermal efficiency using nanoparti-cles/based fluids (water)", *European Physical Journal Plus,* Vol. 132(5), (2017).
15. Dastan, D., and Banpurkar, A., "Solution processable sol–gel derived titania gate dielectric for organic field effect tran-sistors", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 28(4), Pp.3851–3859, (2017).
16. Hoseinzadeh, S., Ghasemiasl, R., Bahari, A., Ramezani, A.H., "The injection of Ag nanoparticles on surface of WO3 thin film: enhanced electrochromic coloration efficiency and switching response", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics,* 2017, Vol. 28(19), Pp. 14855-63, (2017).
17. Dastan, D., Panahi, S.L., Chaure, N.B., "Characterization of titania thin films grown by dip-coating technique", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 27(12), Pp. 12291, (2016).
18. Hoseinzadeh, S., Ghasemiasl, R., Bahari, A., Ramezani, A.H., "n-type WO3 semiconductor as a cathode electrochromic material for ECD devices", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics,* Vol. 28(19), Pp. 14446-52, (2017).
19. Najafi-Ashtiani, H., Bahari, A., Gholipour, S., Hoseinzadeh, S., "Structural, optical and electrical properties of WO3–Agnanocomposites for the electro-optical devices", *Applied Physics A*, Vol. 124(1), (2017).
20. Hoseinzadeh S., Ghasemiasl R., Bahari A., Ramezani A.H., "Effect of Post-annealing on the Electrochromic Propertiesof Layer-by-Layer Arrangement FTO-WO3-Ag-WO3-Ag", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 47(7), Pp. 3552-9. (2018).
21. Hoseinzadeh, S., Ramezani, A. H., "Tantalum/ Nitrogen and n-type WO 3 emiconductor/FTO Structures as a Cathode for the Future of Nanodevices., J Nanostruct", Vol. 9(2), Pp. 276-286, (2019).
22. Ramezani, A.H., Hoseinzadeh, S., Sari, A.H., "Experimental Investigation of Corrosion Improvement Implanted Ta by Ar–Ni Ions", *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics,* Vol. 14 (3), Pp. 425-430, (2019).
23. Ramezani, A.H., Hoseinzadeh, S., Bahari, A., "The effects of nitrogen on structure, morphology and electrical resistance of tantalum by ion implantation method", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Vol. 28 (3), Pp. 847-853, (2018).
24. Ramezani, A.H., Hoseinzadeh, S., Ebrahiminejad., Z., "Structural and mechanical properties of tantalum thin films ected by nitrogen ion implantation", *Modern Physics Letters B,* Vol. 34 (15), Pp. 2050163, (2020).
25. Ramezani, A.H., Hoseinzadeh, S., Ebrahiminejad, Z., Hantehzadeh, M.R., "The study of mechanical and statistical properties of nitrogen ion-implanted Tantalum bulk", *Optik 225*, Pp. 165628, (2021).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 33, 3, 2022. (11-24)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

Page Journal: https://jmme.um.ac.ir

Investigating the Effect of the Presence of TiO_2 particles on the Preventing of the Growth of NiTi Granules during the Sintering Process*

Research Article

Hadi Nasiri[1*], Morteza Golmohammadi[2]

DOI: 10.22067/jmme.2022.76601.1051

1. Introduction

Nowadays, the use of nano materials is widespread in various industries due to their unique properties compared to coarse materials. The known methods for producing nano materials are: co-precipitation, mechanical alloying, use of colloidal solutions, combustion and supercritical water-based methods.

By increasing the temperature during the sintering process, recovery, recrystallization and especially grain growth are observed. The increasing concentration of vacancies and the reduction of preventing barriers of the movement of grain boundaries lead to grain growth. For stopping the grain growth phenomenon, strategies should be adopted to prevent the movement of grain boundaries. One of these solutions is the use of fine sediment particles or secondary phase particles. These particles prevent the movement of dislocations or slow down their movement. So, grain growth will be stopped or delayed at high temperatures. In other words, the grain growth process will not occur during annealing

In this study, TiO_2 has been used as the secondary phase in NiTi alloy nanostructure powder. This oxide is a thermally and chemically stable compound. From the price point of view, it is considered a cheap oxide, which has an acceptable abundance. The purpose of adding this oxide is to prevent the growth of NiTi phase grains during the sintering process.

2. Materials and Method

In this article, in order to investigate the effect of the presence of TiO_2 on maintaining the nanostructure of milled NiTi alloy, two samples were produced by mechanical alloying method from nickel and titanium elemental powder. One of the samples contains TiO_2 as the raw material. The samples were ground in a planetary mill with a speed of 250 rpm and a balls to powder ratio of 30:1 in a controlled atmosphere. In order to reach the same crystallite size for both samples, the milling time was chosen for 36 hours for the sample without TiO_2 and 22 hours for the sample with TiO_2.

Then the samples were pressed at 700 MPa and sintered in a furnace with a temperature of 900°C. After milling and sintering, XRD test was taken. The size of crystallites was estimated by Williamson-Hall method. DSC test (SETYS Evolution-175 model - SETARAM) was used to check the energy released during the annealing process. In order to simulate isothermal processes, the powder samples were heated at the maximum speed of the machine (100°C/min) to the test temperatures, and then were heated at a rate of one degree per minute for 2500 s.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD patterns of samples after milling. As it is clear in the figure, NiTi peaks are clearly seen in both samples. Therefore, the powders are pre-alloyed before sintering. In this figure, the XRD of the samples after sintering are also shown. As can be clearly seen in both samples, the increase in the intensity of the peaks while the positions of desired peaks do not change indicates an increase in the size of the crystallites while no phase change happened in the samples.

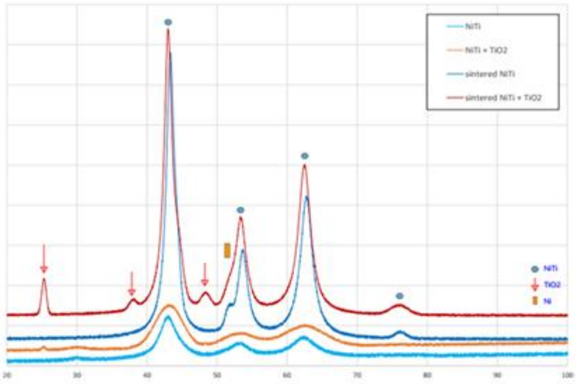


Figure 1- XRD results for milled and sintered samples.

Figure 2 a and b shows the DSC diagrams. The area under each peak represents the energy released during

*Manuscript received: 09 May 2022, Revised, 13 July 2022, Accepted, 05 September 2022.

[1] Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.
Email: nasiri@birjandut.ac.ir
[2] Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.

heating. Therefore, the conversion fraction at a certain time is proportional to the area under the peak at that time. In Figure 2 c and d, the changes of the transformed fraction with time at different temperatures are shown. In the graphs, it is clear that for both samples, the time to complete the annealing process has decreased with the increase of the test temperature.

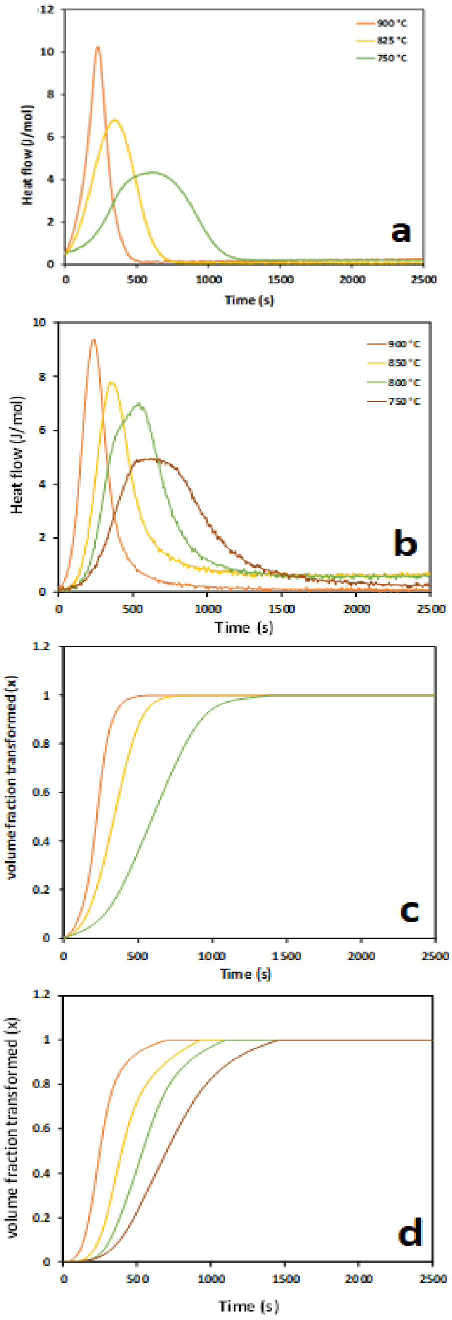


Figure 2- a and b: DSC diagrams for the milled samples (a in the presence of TiO_2, b: absence of TiO_2), c and d: the transformation fraction diagram based on time.

4- Conclusion

1 -Milled NiTi powder showed an increase in size from the initial crystallite size of 198 nm to 987 nm after annealing at 900 °C, but the crystallite size of NiTi powder containing TiO_2 changed from 191 nm to 461 nm.

2 -The activation energy of particle coarsening transformation during sintering was 31.85 and 96.47 KJ for the sintered NiTi samples without and with TiO_2, respectively. Also, the nucleation energy barriers were 93.9 and 75.7 KJ, respectively. The grain growth activation energy was calculated as 13.4 and 14.4 KJ, respectively.

3- The values of a (nucleation type representative) and c (growth control method) for NiTi and NiTi along with TiO_2 were estimated as 0.9, 0.5 and 0.58, 1, respectively. These values indicated the reduction of the nucleation rate during annealing for both samples. The grain growth in the sample without TiO_2 is controlled by diffusion while for the sample containing TiO_2, grain boundary movement controls the growth.

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

دانشگاه فردوسی مشهد

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

بررسی تأثیر حضور ذرات اکسید تیتانیوم در جلوگیری از رشد دانه‌های NiTi در فرایند تف‌جوشی*

مقاله پژوهشی

هادی نصیری(۱)   مرتضی گل‌محمدی(۲)

DOI: 10.22067/jmme.2022.76601.1051

چکیده یکی از مشکلات تف‌جوشی مواد نانو اندازه، رشد دانه در حین این فرایند است. از آنجایی که کارایی‌های منحصر به‌فرد مواد نانو تا زمانی که در محدوده اندازه زیر ۱۰۰ نانومتر باشند، وجود دارد، به‌منظور جلوگیری از این پدیده و کاهش سرعت رشد دانه‌ها راهکارهای مختلفی از جمله افزودن ذرات اکسیدی اتخاذ می شود. در این پژوهش از ذرات اکسید تیتانیوم به علت دارا بودن پایداری حرارتی منا سب به میزان ده در صد برای جلوگیری از ر شد دانه‌های آلیاژ نانو ساختار NiTi در هنگام عملیات تف‌جو شی ا ستفاده شد. چگونگی تأثیر ذرات اکسید تیتانیوم توسط آزمون‌های پراش پرتو ایکس و گرما سنج تفا ضلی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور دو گروه نمونه تهیه شدند، یک گروه از نمونه‌ها بدون حضور اکسید تیتانیوم و گروه دیگر در حضور این اکسید مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج برر سی سینتیکی در شرایط هم‌دما و غیرهم‌دما بر روی هر دو گروه نمونه ن شان داد، ر شد دانه‌ها بعد از فرایند، در ح ضور این اکسید تا دو برابر اندازه اولیه و قبل از تف‌جو شی رخ داد. اما میزان ر شد در عدم حضور اکسید تیتانیوم تا پنج برابر افزایش یافت. علت این مسئله، میزان انرژی فعال‌سازی لازم برای رشد دانه‌ها است. این انرژی در نمونه بدون اکسید تیتانیوم برابر ۳۱/۸۵ کیلوژول و در نمونه با حضور ده درصد از این اکسید برابر ۴۷/۹۶ کیلوژول بوده است. همچنین نتایج برای دو گروه بدون اکسید و در حضور اکسید، برای سد انرژی جوانه‌زنی به‌ترتیب برابر ۹/۹۳ و ۷/۷۵ کیلوژول و برای انرژی فعال‌سازی رشد دانه به‌ترتیب ۱۳/۴ و ۱۴/۴ کیلوژول بر اساس داده‌های DSC محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی رشد دانه، اکسید تیتانیوم، نانوساختار NiTi، سینتیک.

Investigation on the presence of titanium oxide particles effect in preventing the growth of NiTi granules in the sintering process

Hadi Nasiri   Morteza Golmohammadi

Abstract *Grain growth during sintering of nanomaterial is one of the main drawback is this process. Since the nanomaterials maintain their unique performance as long as their size dos not exceed a specific size range, various strategies, including the addition of oxide particles, are adopted to prevent this phenomenon and to slow down grain growth. In this research, titanium oxide particles were used to prevent the growth of NiTi nanostructured alloy grains during sintering operations due to their suitable thermal stability with amount of 10 wt.%. The effect of titanium oxide particles was investigated by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses. For this purpose, two groups of samples including with and without presence of titanium oxide were prepared and studied. The results of kinetic analysis on both sample groups showed that grain growth occurred after the process, in the presence of this oxide, up to twice the initial size and before sintering. But the growth rate in the absence of titanium oxide increased up to five times. The reason for this is the amount of activation energy required for grain growth. This energy was 31.85 kJ in the sample without titanium oxide and 47.96 kJ in the sample with the presence of 10% of this oxide. Also, based on DSC data, the barrier energy were calculated as 9.93 and 7.75 kJ, and the grain growth activation energy were calculated as 13.4 and 14.4 kJ, for the samples with out and with titanium oxide respectively.*

Key Words: Grain Growth, TiO_2, NiTi, DSC.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۲/۱۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۶/۱۴ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران. **Email:** nasiri@birjandut.ac.ir

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

مقدمه

امروزه استفاده از مواد نانو به علت خواص منحصربه‌فرد خود نسبت به مواد درشت‌دانه در صنایع مخلتفی رواج یافته است. ریزدانه بودن سبب می‌شود تا مواردی همچون دمای ذوب کاهش یابد در نتیجه تولید محصول راحت‌تر است. از لحاظ خواص مکانیکی، ریز دانه شدن سبب ارتقای موارد مختلفی مخصوصاً مقاومت به سایش می‌شود. روش‌های شناخته شده برای تولید مواد نانو عبارتند از: هم‌رسوبی، آلیاژسازی مکانیکی، استفاده از محلول‌های کلوئیدی، احتراق و آب فوق بحرانی [1-3]. در بعضی از موارد مواد پودری نانو اندازه، به تنهایی کاربرد بالایی ندارند و به‌همین منظور نیاز به یک مرحله تف‌جوشی برای ساخت یک قطعه کامل است. یکی از معضلات این عمل، بالا بودن دما و در نتیجه احتمال رشد ذرات نانو است. اگر رشد ذرات به بیشتر از حد نانو رخ بدهد، کیفیت خواص ماده نیز کاهش می‌یابد [4,5].
با افزایش دما در فرایند تف‌جوشی، رخ‌دادهایی از قبیل: بازیابی، تبلور مجدد و به‌ویژه رشد دانه مشاهده می‌شود. دلیل رشد کریستالیت‌ها، بازشدن قفل نابه‌جایی‌ها در اثر مکانیزم‌های صعود، افزایش تعداد تهی‌جای‌ها و در نهایت کاهش موانع جلوگیری از حرکت مرزهای دانه است. به‌همین منظور باید راهکارهایی برای جلوگیری از حرکت مرزدانه‌ها اتخاذ کرد. یکی از این راه حل‌ها، استفاده از ذرات رسوبی ریز و یا ذرات فاز ثانویه است. به‌طوری‌که این ذرات مانع حرکت نابه‌جایی‌ها شوند و یا حرکت آنها را کند کنند، در نتیجه رشد دانه در دمای بالا متوقف و یا به تعویق خواهد افتاد. به عبارت دیگر، فرایند رشد دانه در حین تف‌جوشی رخ نخواهد داد [6-9]. استفاده از ذرات ثانویه که ماهیت پایداری شیمیایی و دماهای ذوب بالا داشته باشند و همچنین بتوانند به‌صورت همگن در زمینه اصلی توزیع یابند تا بیشترین مقدار هم‌دوستی را در فصل مشترک با زمینه ایجاد کنند. استفاده از ذرات ثانویه یک راه حل ساده و مقرون به صرفه است. بیشتر مواد اکسیدی دارای این خاصیت هستند و در میان آنها TiO_2 به علت در دسترس بودن، قیمت پایین و پایداری شیمیایی بسیار بالا جزو پرکاربردترین آن‌ها است [10,11]. استفاده از داده‌های به‌دست آمده از آزمون DSC و DTA یک روش مرسوم برای مطالعه سینتیکی فرایندهای مختلف و از آن طریق محاسبه انرژی فعال‌سازی است. در این روش، با توجه به وابستگی فرایند به دما و زمان می‌توان با اعمال سرعت‌های حرارت‌دهی مختلف و استخراج داده‌های مربوط به پیک گرمازا، داده‌ها را با مدل‌های مختلف انطباق داد و از آنجا انرژی فعال‌سازی را به دست آورد [12-14].

در این مطالعه از اکسید تیتانیوم به عنوان فاز ثانویه در پودر نانو ساختار آلیاژ NiTi استفاده شده است. این اکسید یک ترکیب پایدار از لحاظ حرارتی و شیمیایی است. از جنبه قیمتی نیز یک اکسید ارزان قیمت محسوب می‌شود که فراوانی قابل قبولی نیز دارد.هدف از افزودن این اکسید، جلوگیری از رشد دانه‌های فاز زمینه NiTi در حین فرایند تف‌جوشی است [5,15,16].

مواد و روش تحقیق

در این مقاله به منظور بررسی اثر اکسید تیتانیوم بر حفظ نانو ساختار آلیاژ نایتینول آسیا کاری شده، دو نمونه با روش آلیاژسازی مکانیکی از پودر عنصری نیکل و تیتانیوم تولید شده است که یکی از نمونه‌ها حاوی اکسید تیتانیوم به عنوان ماده اولیه می‌باشد. نمونه‌ها در آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه و نسبت گلوله به پودر ۳۰ به ۱ در اتمسفر کنترل شده آسیا کاری شده‌اند. برای رسیدن به اندازه کریستالیت یکسان برای هر دو نمونه زمان آسیا کاری برای نمونه بدون اکسید تیتانیوم ۳۶ ساعت و برای نمونه دارای اکسید تیتانیوم ۲۲ ساعت انتخاب شد. سپس نمونه‌ها با فشار۷۰۰ مگاپاسکال پرس سرد شده و در کوره با دمای ۹۰۰ °C تف‌جوشی شدند. پس از آسیا کاری و تف‌جوشی از نمونه‌ها تست XRD گرفته شد تا اندازه کریستالیت‌های آن با روش ویلیامسون–هال تخمین زده شود.

برای بررسی انرژی آزاد شده در حین فرایندهای آنیل در زمان تف‌جوشی از تست DSC (مدل SETYS Evolution-175 SETARAM -) استفاده شد. به منظور شبیه‌سازی فرایندهای هم دما نمونه‌های پودری با حداکثر سرعت د ستگاه (۱۰۰°C/min) تا دماهای انجام تست گرم شدند و بعد از آن با سرعت یک درجه بر دقیقه به مدت ۲۵۰۰s گرم شده‌اند.

نتایج و بحث

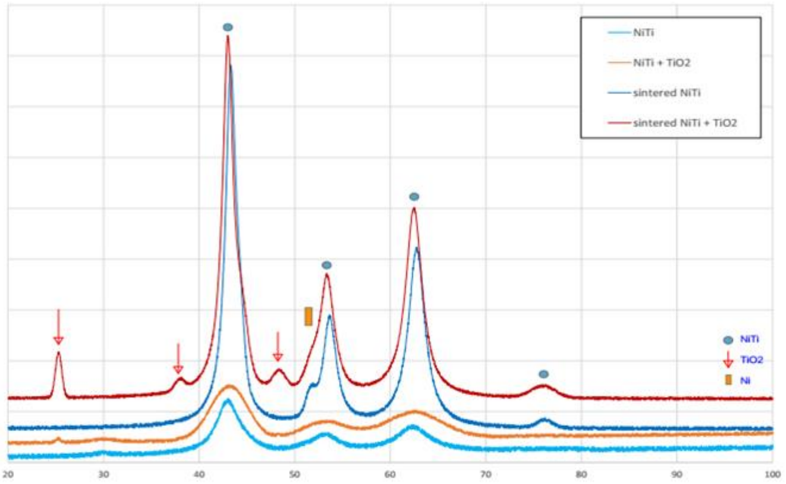
در شکل (۱) طیف‌های XRD دو نمونه بعد از آسیاکاری دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل مشخص است، در هر دو نمونه پیک‌های NiTi به وضوح دیده می‌شوند. بنابراین پودرها قبل از تف‌جوشی به صورت پیش آلیاژی درآمده‌اند. در این شکل همچنین طیف‌های XRD نمونه‌ها پس از تفجوشی نیز آورده شده است که به وضوح در هر دو نمونه افزایش ارتفاع پیک ها و عدم تغییر در محل پیک‌ها قابل مشاهده است که نشان‌دهنده افزایش اندازه کریستالیت‌ها و عدم تغییر فازی در نمونه‌ها در حین

تف‌جوشی است.

در نمونه‌ی حاوی ذرات TiO_2 پیک‌های کوچکی مربوط به آن قابل تشخیص هستند که بعد از تف‌جوشی با وضوح بیشتری قابل رؤیت هستند. مقدار کرنش شبکه (ε) و اندازه کریستالیت‌ها (d) بر اساس رابطه‌ی ویلیامسون- هال تخمین زده شد [17]:

$$B\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2\varepsilon\sin\theta \qquad (۱)$$

در این رابطه، B پهنای پیک در نصف ارتفاع، λ طول موج اشعه ایکش (λ_{Cu}= 164.51pm)، است. از ۳ پیک اصلی NiTi برای محاسبات استفاده شده است که نتایج آن در جدول (۱) آورده شده است. اندازه کریستالیت در هر دو نمونه بعد از آلیاژسازی مکانیکی تقریباً یکسان است در حالی‌که بعد از تف‌جوشی تفاوت قابل ملاحظه بین آنها دیده می‌شود. علت آن به ممانعت از حرکت مرزدانه و نابه‌جایی توسط ذرات TiO_2 نسبت داده می‌شود. برای بررسی دقیق‌تر این موضوع از نمونه تست‌های DSC هم‌دما در دماهای مختلف مطابق جدول (۲) گرفته شده است



شکل ۱ نتایج آزمون XRD برای نمونه آسیاکاری شده و تف‌جوشی شده

جدول ۱ نتایج به‌دست آمده از الگوهای پراش

نمونه	کرنش شبکه %	اندازه کریستالیت nm
NiTi	۵/۹	۱۹۸
NiTi + TiO_2	۱۰	۱۹۱
Sintered TiNi	۱/۳	۹۸۷
Sintered NiTi + TiO_2	۲/۷	٤٦۲

جدول ۲ شرایط آزمایش DSC

درصد TiO_2	دمای انجام آزمایش (°C)	n	n میانگین	E(KJ)
۱۰	۷۵۰	۳/۳۹	۳/۵۸	٤۷/۹٦
	۸۰۰	۳/٦۸		
	۸۵۰	۳/۹۲		
	۹۰۰	۳/۳		
۰	۷۵۰	۲/٤٤	۲/٤	۳۱/۸۵
	۸۲۵	٤/٤۹		
	۹۰۰	٤/۳۱		

در حین تف‌جوشی پدیده‌های مختلفی رخ می‌دهد و باعث می‌شود نانو ساختار حاصل از آلیاژسازی مکانیکی از بین برود. این فرایندها وابسته به دما و زمان هستند و به‌وسیله معادله اورامی قابلیت مدل شدن را دارا هستند [18]:

$$x(t) = 1- \exp(Kt^{n}) \quad (۲)$$

در این معادله x کسر انجام استحاله و n ثابت و K برابر:

$$K(T) = K_0 \exp(-E_{eff} / R\,T) \quad (۳)$$

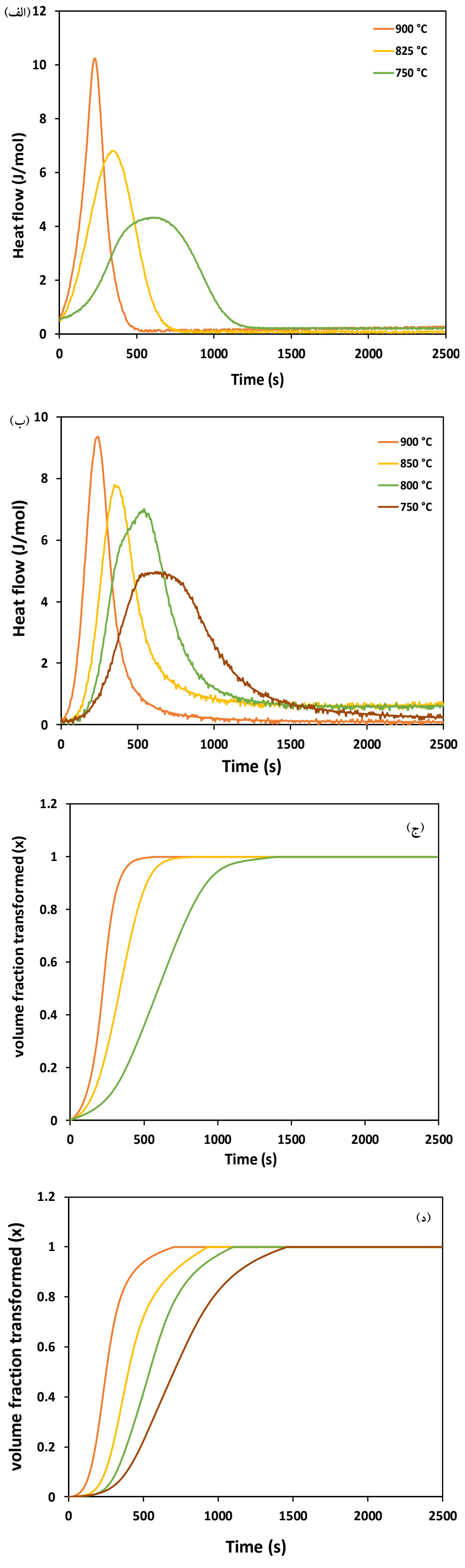
انرژی فعال سازی مؤثر برای تمام استحاله با E_{eff} نشان داده شده است و R ثابت گازها و K_0 ثابت معادله است، که به آن فاکتور فرکانس گفته می‌شود. برای یک دمای خاص K مقدار ثابتی است. ثابت n به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$n= a+bc \quad (٤)$$

که a معرف نوع جوانه‌زنی است: اگر a=۰ باشد یعنی فقط در ابتدای استحاله رخ می‌دهد و در حین استحاله جوانه‌زنی انجام نمی‌شود، اگر ۰<a<۱ باشد یعنی در حین انجام استحاله سرعت جوانه‌زنی کم می‌شود، اگر a=۱ باشد یعنی سرعت جوانه‌زنی در حین انجام استحاله ثابت است و اگر a>۱ باشد یعنی سرعت جوانه‌زنی در حین انجام استحاله زیاد می‌شود. بعد رشد جوانه‌ها با b مشخص می‌شود (۱، ۲ و ۳). c نحوه‌ی کنترل رشد را بیان می‌کند: c=۰/۵ نشان‌دهنده‌ی کنترل رشد با نفوذ است و c=۱، کنترل با فصل مشترک را بیان می‌کند [19].

در شکل (۲-الف) و (۲-ب) نمودارهای DSC با دماهای مختلف نشان داده شده است. مساحت زیر هر پیک نشان‌دهنده انرژی آزاد شده در حین گرمایش است. بنابراین کسر انجام استحاله در یک زمان مشخص با مساحت زیر پیک در آن زمان متناسب است. در شکل (۲-ج) و (۲-د) تغییرات کسر تحول‌یافته با زمان در دماهای مختلف نشان داده شده است. در نمودارها مشخص است که برای هر دو نمونه با افزایش دمای تست زمان به اتمام رسیدن فرایندهای آنیل کاهش پیدا کرده است.

با رسم نمودارهای ln[-ln(1-x)] در مقابل ln(t) می‌توان مقادیر n و K در رابطه اورامی به دست آورد که n شیب خط و K عرض از مبدأ است. همچنین، با رسم نمودار ln (t) نسبت به 1/T از روی شیب خط می‌توان مقدار انرژی فعال‌سازی برای انجام تحول به دست آورد. این نمودار برای نمونه بدون و با TiO_2 در شکل (۳) رسم شده است و مقادیر به دست آمده در جدول (۲) گزارش شده است.



شکل ۲ (الف) و (ب) نمودارهای DSC برای نمونه‌های آسیاکاری شده (الف: در حضور اکسید تیتانیوم، ب: عدم حضور اکسید تیتانیوم)، (ج) و (د) نمودار کسر استحاله انجام شده بر حسب زمان

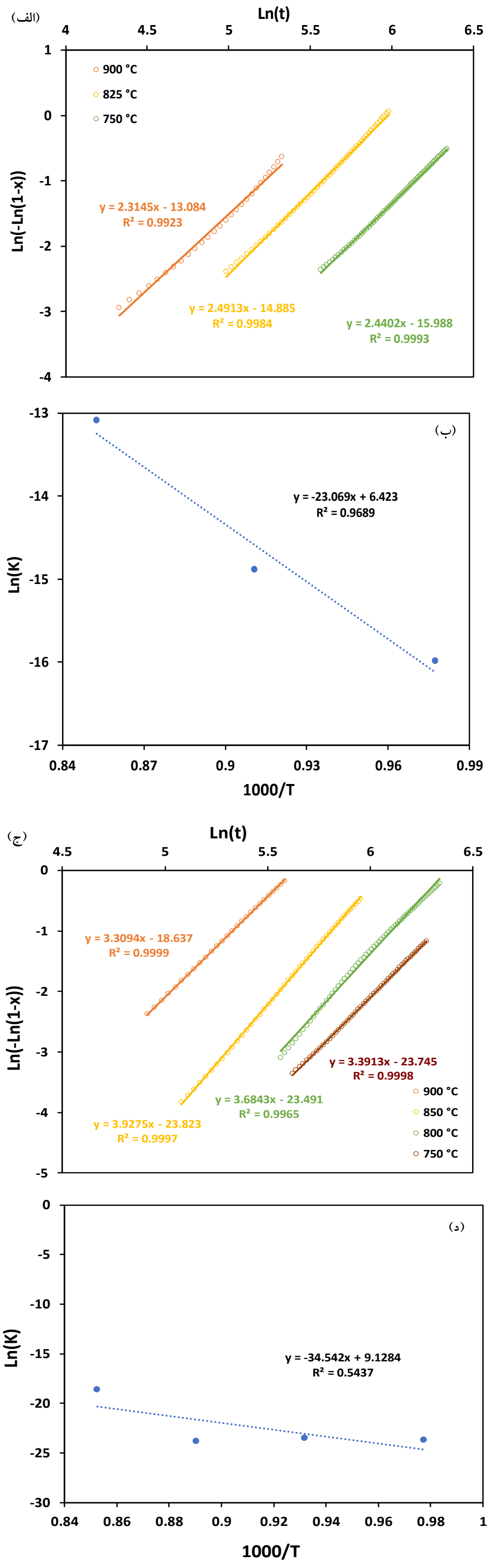
با توجه به رشد دانه در حین آنیل که به صورت سه‌بعدی است مقدار b در رابطه (٤) برابر ۳ است. بر این اساس مقدار c برای نمونه بدون TiO_2 باید ۰/۵ باشد تا مقدار n بتواند کمتر از ۳ باشد. به بیان دیگر در نمونه بدون TiO_2 مکانیزم کنترل‌کننده رشد دانه‌ها در حین آنیل وابسته به نفوذ است، بنابراین دما بر سرعت رشد دانه بسیار تأثیرگذار است.

با توجه به مقادیر b و c برای نمونه بدون TiO_2، مقدار a برابر ۰/۹ است که نشان‌دهنده کاهش نرخ جوانه‌زنی در حین فرایند آنیل است. این نتیجه اخیر با فرایندهای آنیل فلزات که ابتدا به دلیل دانسیته بالای نابه‌جایی‌ها بازیابی و تبلور مجدد سریع انجام می‌شوند هم‌خوانی دارد. در مورد نمونه حاوی TiO_2 نیز مقدار b در معادله (٤)، با توجه به رشد سه‌بعدی دانه‌ها در حین آنیل، برابر ۳ است. با در نظر گرفتن شرایط جوانه‌زنی در حین آنیل در فلزات که بیان شد، مقدار a باید عددی کمتر از ۱ باشد بنابراین مقدار c را ۱ در نظر می گیریم تا n بتواند عددی بزرگتر از ۳ به‌دست آید؛ یعنی رشد دانه در نمونه حاوی TiO_2 توسط مکانیزم حرکت مرز دانه کنترل می‌شود. این موضوع را می‌توان به خاصیت قفل‌کنندگی ذرات فاز دوم نسبت داد؛ در حقیقت ذرات TiO_2 که با آسیاکاری در زمینه پراکنده شده‌اند می‌توانند مرزدانه‌ها را قفل کنند و مانع رشد دانه در حین تف‌جوشی بشوند. مقدار a از معادله (٤) برای نمونه حاوی TiO_2 برابر ۰/۵۳ به‌دست می‌آید. کمتر بودن مقدار a در نمونه حاوی TiO_2 نسبت به نمونه بدون TiO_2 نشان می‌دهد که در مراحل اولیه آنیل جوانه‌های بیشتری در نمونه حاوی TiO_2 زده می‌شود.

مقدار سد انرژی فعال‌سازی فرایندهای آنیل در نمونه حاوی TiO_2 بیشتر از نمونه‌های بدون TiO_2 است؛ یعنی رشد دانه در نمونه حاوی TiO_2 سخت‌تر است و انتظار اندازه دانه کمتری در آن بعد از تف‌جوشی می‌رود که این نتایج با مقادیر اندازه دانه به دست آمده از XRD منطبق است. مقدار انرژی فعال‌سازی به دست آمده از رابطه اورامی، برایند سد انرژی رشد (E_g) و جوانه‌زنی (E_n) است که با رابطه ذیل قابل تفکیک از هم هستند [18,19]:

$$E_{eff} = E_n + bcE_g \quad (۵)$$

که مقادیر b و c همان مقادیر رابطه (٤) هستند. راه تخمین مقدار سد انرژی جوانه‌زنی استفاده از نمودارهای DSC هم دما است. از نمودارهای DSC مشخص است که وابستگی زمان انجام

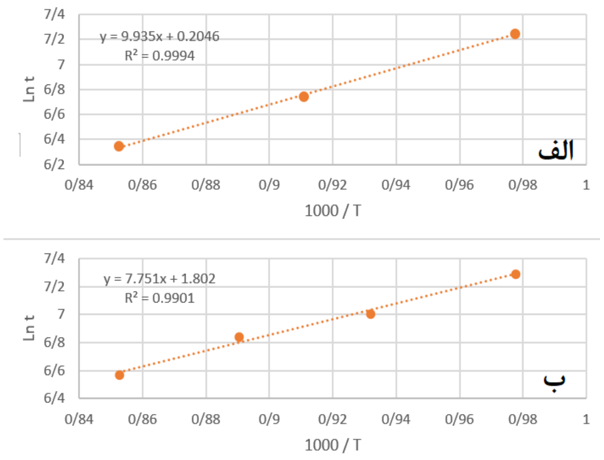


شکل ۳ نمودارهای $\ln[-\ln(1-x)]$ در مقابل $\ln k$ در مقابل ۱۰۰۰/T، برای محاسبه‌ی n و E. بدون حضور (الف) و (ب) و درحضور اکسید تیتانیوم (ج) و (د).

آنیل به دما بسیار زیاد است؛ این وابستگی توسط یک معادله آرنیوسی قابل توصیف است [18,19]:

$$t_i = t_0 \exp (E_n/k_BT) \qquad (٦)$$

t زمان انجام فرایندهای آنیل، E_n سد انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی، T دمای انجام آنیل و k_B ثابت بولتزمن است. شیب خط رگراسیون نمودار ln t به 1/T نشان‌دهنده مقدار سد انرژی جوانه‌زنی است. نمودارهای مربوط برای نمونه‌های با و بدون TiO_2 در شکل (٤) رسم شده است.



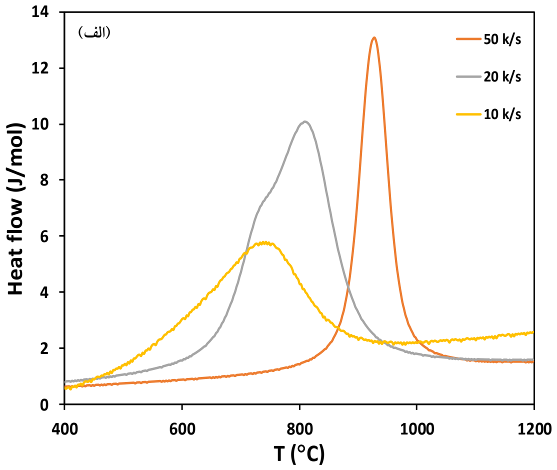
شکل ٤ نمودار Ln t به ۱۰۰۰/T برای محاسبه سد انرژی جوانه زنی: الف) بدون حضور اکسید، ب) در حضور اکسید

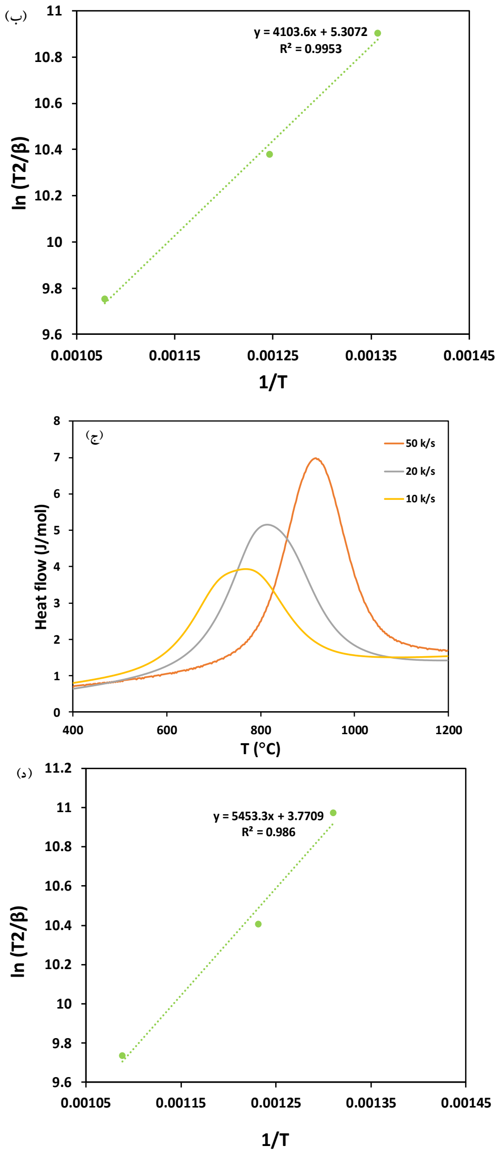
مقدار سد انرژی جوانه‌زنی برای نمونه بدون TiO_2، ۹/۹۳ KJ و برای نمونه با TiO_2، ۷/۷۵ KJ به دست آمده است. این مقادیر نشان می‌دهد که در نمونه‌های حاوی TiO_2 جوانه‌زنی راحت‌تر انجام می‌شود. این نتایج با مقدار a محاسبه شده برای نمونه‌ها هماهنگی دارد و مؤید این موضوع است که نرخ جوانه‌زنی در اوایل فرایند آنیل در نمونه حاوی TiO_2 بیشتر است. با توجه به رابطه (٥) مقدار سد انرژی فعال‌سازی رشد برای نمونه بدون TiO_2 ، ۱٤/٤ KJ و برای نمونه حاوی TiO_2، ۱۳/٤ KJ محاسبه شد. بیشتر بودن سد انرژی فعال‌سازی رشد در نمونه حاوی TiO_2 مؤید کمتر بودن اندازه دانه این نمونه بعد از تف‌جوشی است. در هر دو نمونه مقدار سد انرژی جوانه‌زنی به مراتب کمتر از انرژی فعال‌سازی رشد است بنابراین عامل محدوده‌کننده تحول در هر دو نمونه مرحله رشد است.

به منظور بررسی غیر همدمای تحول رشد دانه در حین تف‌جوشی از دو نمونه پودرهای NiTi، با و بدون TiO_2 تست DTA با گرمایش پیوسته نیز به عمل آمد که در آن هر نمونه با سه سرعت گرمایش متفاوت از دمای محیط تا دمای ۱۰۰۰°C گرم شد. نتایج در شکل (٥) قابل مشاهده است که با افزایش سرعت گرمایش پیک نمودار به دماهای بالاتر منتقل شده و ارتفاع آن نیز افزایش یافته است. این رفتار در هر دو نمونه دیده می‌شود هرچند که در نمونه حاوی TiO_2 شدت این تغییرات کمتر است. کمتر بودن سد انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی در نمونه حاوی TiO_2 باعث می‌شود که سرعت شروع فرایندها بیشتر باشد و در نتیجه افزایش سرعت گرمایش (کاهش زمان) تأثیر کمتری بر دمای پیک نمودار DTA داشته باشد. همچنین نمودارهای مربوط به نمونه دارای TiO_2 پیک‌های پهن‌تری دارد که دلیل آن سخت‌تر بودن رشد دانه و در نتیجه زمان‌بر بودن تحول است. با استفاده از معادله کسینجر می‌توان سد انرژی فعال‌سازی فرایندهای آنیل را محاسبه کرد [18-19]:

$$\ln (T^2/\beta)=E/RT+\text{const} \qquad (٧)$$

در این معادله β سرعت گرمایش و T دمای پیک و E سد انرژی فعال‌سازی است. شیب خط نمودار $\ln(T^2/\beta)$ به 1/RT نشان‌دهنده انرژی فعال‌سازی است که در شکل (٥–ب) و (٥–د) نمودارهای مربوط قابل مشاهده است. انرژی فعال‌سازی تحول در نمونه بدون TiO_2 ٤۱ کیلو ژول و در نمونه حاوی TiO_2 ٥٤ کیلو ژول محاسبه شد. این نتایج با نتایج حاصل از DSC در شرایط همدما هماهنگی دارد و به عبارتی سد انرژی فعال‌سازی برای نمونه حاوی TiO_2 بیشتر است.





شکل ۵ نمودار DTA در سه نرخ گرمایش مختلف: الف) بدون حضور اکسید، ج) با حضور اکسید، نمودار $\ln(T^2/\beta)/(1/T)$، ب) بدون حضور اکسید و د) با حضور اکسید.

نتیجه‌گیری

۱. پودر آسیاکاری شده NiTi بعد از تف‌جوشی شدن در دمای ۹۰۰ °C از اندازه کریستالیت اولیه ۱۹۸nm به ۹۸۷nm افزایش اندازه نشان دادند، اما اندازه کریستالیت پودر NiTi حاوی TiO_2 از ۱۹۱nm به ٤٦۱nm تغییر کردند.

۲. انرژی فعال‌سازی تحول درشت شدن ذرات پودر در طول تف‌جوشی در نمونه‌های تف‌جوشی شده برای NiTi، KJ ۳۱/۸۵ و برای NiTi به همراه TiO_2، ٤۷/۹٦KJ و سد انرژی جوانه‌زنی به ترتیب برای آنها KJ ۹/۹۳ و KJ ۷/۷۵؛ و انرژی فعال‌سازی رشد دانه برای آنها به ترتیب KJ ۱۳/٤ و KJ ۱٤/٤ بر اساس داده‌های DSC در شرایط همدما محاسبه شد.

۳. مقادیر a (معرف نوع جوانه‌زنی) و c (نحوه‌ی کنترل رشد) برای NiTi و NiTi به همراه TiO_2 به ترتیب ۰/۹، ۰/۵ و ۰/۵۸، ۱ تخمین زده شد. این مقادیر نشان‌دهنده کاهش نرخ جوانه‌زنی در حین آنیل برای هر دو نمونه است و رشد دانه در نمونه بدون TiO_2 توسط نفوذ کنترل می‌شود برای نمونه حاوی TiO_2 کنترل‌کننده رشد حرکت مرزدانه است.

٤. ذرات فاز ثانویه TiO_2 در زمینه NiTi باعث قفل شدن مرزدانه-ها شده و در حین تف‌جوشی ساختار ریزدانه حاصل از آسیاکاری را حفظ می‌کند.

۵. در گرمایش غیر همدما نیز نتایج حاصل از گرمایش همدما مشهود است و انرژی فعال‌سازی تحول در نمونه‌های تف-جوشی شده برای NiTi، ٤۱KJ و برای NiTi به همراه TiO_2، ٥٤/٥KJ محاسبه شد.

مراجع

1. Golmohammadi, M., Nasiri, H., "Synthesis and Characterization of Bentonite-SnO2 Nanocomposite in Supercritical Water Environment", *Journal of Metallurgical and Materials Engineering*, Vol. 33, Pp. 87-96, (2022).
2. Golmohammadi, M., Nasiri, H., "Synthesis and Characterization of CexZr1-xO2 using Supercritical Water", *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, Vol.3, Pp. 3-12 (2020).
3. 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, Pp. 1241-1244, (2015).

4. Yang, Y., Zhang, C., Lai, C., Zeng, G., Huang, D., Cheng, M., Wang, J., Chen, F., Zhou, C., Xiong, W., "BiOX (X= Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: applications for fuels and environmental management", *Advances in colloid and interface science,* Vol. 254, Pp.76-93, (2018).
5. Sharma, N., Raj, T., Jangra, K. K., "Microstructural evaluation of NiTi-powder, steatite, and steel balls after different milling conditions", *Materials and Manufacturing Processes,* Vol. 31, Pp.628-632, (2016).
6. Obada, D. O., Dauda, E. T., Abifarin, J. K., Dodoo-Arhin, D., Bansod, N. D., "Mechanical properties of natural hydroxyapatite using low cold compaction pressure: Effect of sintering temperature", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 239, Pp. 122099, (2020).
7. Chen, P., Cai, H., Li, MaoyuanLi, Z., et.al, "Crystallization kinetics of polyetheretherketone during high temperature-selective laser sintering ", *Additive Manufacturing,* Vol. 36, Pp. 101615, (2020).
8. Robinston JeyasinghSwikker, K., Kanagasabapathy, H., NeethiManickam, I., Vijay PonrajNadar, N., Alwin, S., "Effect of sintering temperature on grain growth and mechanical properties of copper/graphene nanosheet composite", *Diamond and Related Materials,* Vol. 110, Pp. 108111, (2020).
9. Poletik, T. M., Girsov, S. L., Lotkov, A. I., "Ti_3Ni_4 precipitation features in heat-treated grain / subgrain nanostructure in Ni-rich TiNi alloy", *Intermetallics,* Vol.127, Pp. 106966, (2020).
10. Fu, W., Li, Z., Xu, W., Wang, Y., Sun, Y., Dai, Y., "Exceptionally thermal-stable Al_2O_3/TiO_2 nanofibers by depressing surface-initiated grain growth as new supports for anti-sintering Pt nanoparticles", *Materials Today Nano,* Vol. 11, Pp. 100088, (2020).
11. LifengXu, DongshengWang, "Grain growth characteristics of plasma-sprayed nanostructured Al2O3-13wt.%TiO_2 coatings during laser remelting", *Ceramics International,* Vol.47, Pp. 15052-15058, (2021).
12. Hou, J., Kumar, R., Qu, Y., Krsmanovic, D., "Crystallization kinetics and densification of YAG nanoparticles from various chelating agents", *Materials Research Bulletin,* Vol. 44, Pp.1786-1791, (2009).
13. Nowak-Woźny, D., Ferens, W., Wach, J., "Using dissipation factor method in testing the ash sintering process of cereal pellet and coal fuels", *Energy,* Vol. 250, Pp.123718, (2022).
14. Al-Shankiti, I. A., Ehrhart, B. D., Ward, B. J., Bayon, A., Wallace, M. A., Bader, R., Kreider, P., Weimer, A. W., "Particle design and oxidation kinetics of iron-manganese oxide redox materials for thermochemical energy storage", *Solar Energy,* Vol. 183, Pp. 17-29, (2019).
15. Arunkumar, S., Kumaravel, P., Velmurugan, C., Senthilkumar, V., "Microstructures and mechanical properties of nanocrystalline NiTi intermetallics formed by mechanosynthesis", *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials,* Vol.25, Pp.80-87, (2018).
16. Saeed, E. M., Dawood, N. M., Hasan, S. F., "Improvement corrosion resistance of Ni-Ti alloy by TiO2 coating and hydroxyaptite/TiO2 composite coating using micro arc oxidation process", *Materials Today: Proceedings,* Vol. 42, Pp.2789-2796, (2021).
17. Kibasomba, P. M., Dhlamini, S., Maaza, M., Liu, C. -P., Rashad, M. M., Rayan, D. A., Mwakikunga, B. W., "Strain and grain size of TiO2 nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method", *Results in Physics,* Vol.9, Pp. 628-635, (2018).

18. Lorenzo, A. T., Arnal, M. L., Albuerne, J., Müller, A. J., "DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems", *Polymer testing*, Vol.26, Pp.222-231, (2007).
19. Choi, H., Kim, Y., Rim, Y., Yang, Y., "Crystallization kinetics of lithium niobate glass: determination of the Johnson–Mehl – Avrami – Kolmogorov parameters", *Physical Chemistry Chemical Physics,* Vol.15, Pp.9940-9946, (2013).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 33, 3, 2022. (25-36)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir/?lang=en

Effect of Inter-critical Annealing Temperature on the Tensile Behavior of JIS-SAPH440 Steel*

Research Article

Mehran Salehifar[1] , Mohammad Hassan Farshidi[2], Mohammad Mazinani[3]

DOI: 10.22067/jmme.2022.77644.1062

1- Introduction

Ferritic-Martensitic dual-phase steels are widely used in car manufacturing industries because of the attractive mechanical properties such as significant tensile strength and good formability. It is clear that the mechanical properties of these steels are dependent on the microstructural characteristics like the fraction of different phases and the dislocation density of each phase that are both affected by the thermomechanical history. One of the main thermomechanical treatments applied on the mentioned steel to form the dual phase microstructure is inter-critical annealing (IA) and subsequent quenching. The aim of the current work is to investigate the effect of the IA temperature of the JIS-SAPH440 steel on its tensile characteristics like the tensile strength and the strain rate sensitivity of flow stress (SRS).

2- Materials and Methods

JIS-SPAH440 steel is received in form of a cold-rolled sheet and after cutting, it is subjected to normalizing at 900 ºC for 20 min. Then, the normalized pieces are subjected to IA at different temperatures of 750 ºC, 770 ºC, and 790 ºC. Afterwards, the tension test at room temperature is applied using two different strain rates. Also, the microstructure evolution of different pieces is studied using optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction examination. The Williamson-Hall method is applied to evaluate the dislocation density (ρ) of the ferrite phase of specimens.

3- Results and Discussion

As shown in Fig. 1, the increase of the IA temperature from 750 ºC to 790 ºC causes an increase of the martensite fraction from 31% to 45%. This increase of the annealing temperature also increases the dislocation density of the ferrite phase from 5×10^{14} to 1.54×10^{16}. As shown in Fig. 2, the alloy tensile strength increases while its SRS decreases as results of the applied increase of the annealing temperature. Table 1 compares the results of the tension test and microstructural studies of different specimens.

Considering the microstructure of the specimens, one can propose a mixture rule to model the strength of the specimens as below:

$$\sigma_T = f_F\sigma_F + f_M\sigma_M \quad (1)$$

The strength of martesite (σ_M) can be evaluated using its hardness while the strength of ferrite (σ_f) can be evaluated considering its dislocation density as below:

$$\sigma_F = \alpha G b\sqrt{\rho} \quad (2)$$

Results of this model and the experimental strength of the specimens are compared in Table 2. Also, the decrease of the SRS is attributed to the increase of the dislocation density of the specimens which increase the number of mobile dislocations.

4- Conclusions

The increase of the IA temperature of the JIS-SAPH440 increases its strength. This effect is attributed to the increase of the martensite fraction and the dislocation density of the ferrite phase in the alloy. The increase of the IA temperature also decreases the SRS of the alloy attributed to the increase of the dislocation density of the ferrite.

Table 1. Comparison of a microstructural characteristics and mechanical properties of the normalized and the inter-critically annealed specimens.

IA Temperature	Martensite fraction (%)	Ferrite dislocation density (m^{-2})	Martensite Hardness (Vickers)	SRS
Normalized	0	8.87E14	0	0.0084
750	31	5E15	336	0.017
770	38	9.61E15	337	0.0026
790	45	1.54E16	347	0.00037

* Manuscript received: , Revised, , Accepted,.

[1] M. Sc. Graduate, Department of Material Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

[2] Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Material Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. **Email**: farshidi@um.ac.ir

[3] Associated Professor, Department of Material Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

Table 2. Comparison of the tensile strength evaluated using Eqs. 1-2 with the tension test results. All strength are in MPa

IA Temperature (°C)	Martensite Strength	Ferrite Strength	Evaluated Tensile Strength	Experimental Tensile Strength
750	1164	645	806	803
770	1168	919	1010	973
790	1211	1160	1180	1088

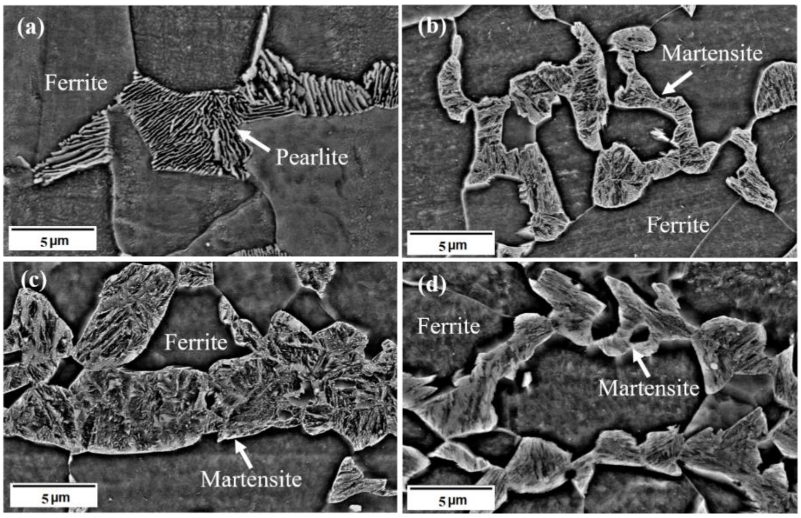


Figure. 1 SEM Microstructures of (a) normalized; and inter-critically annealed at (b) 750 °C, (c) 770 °C and (d) 790 °C.

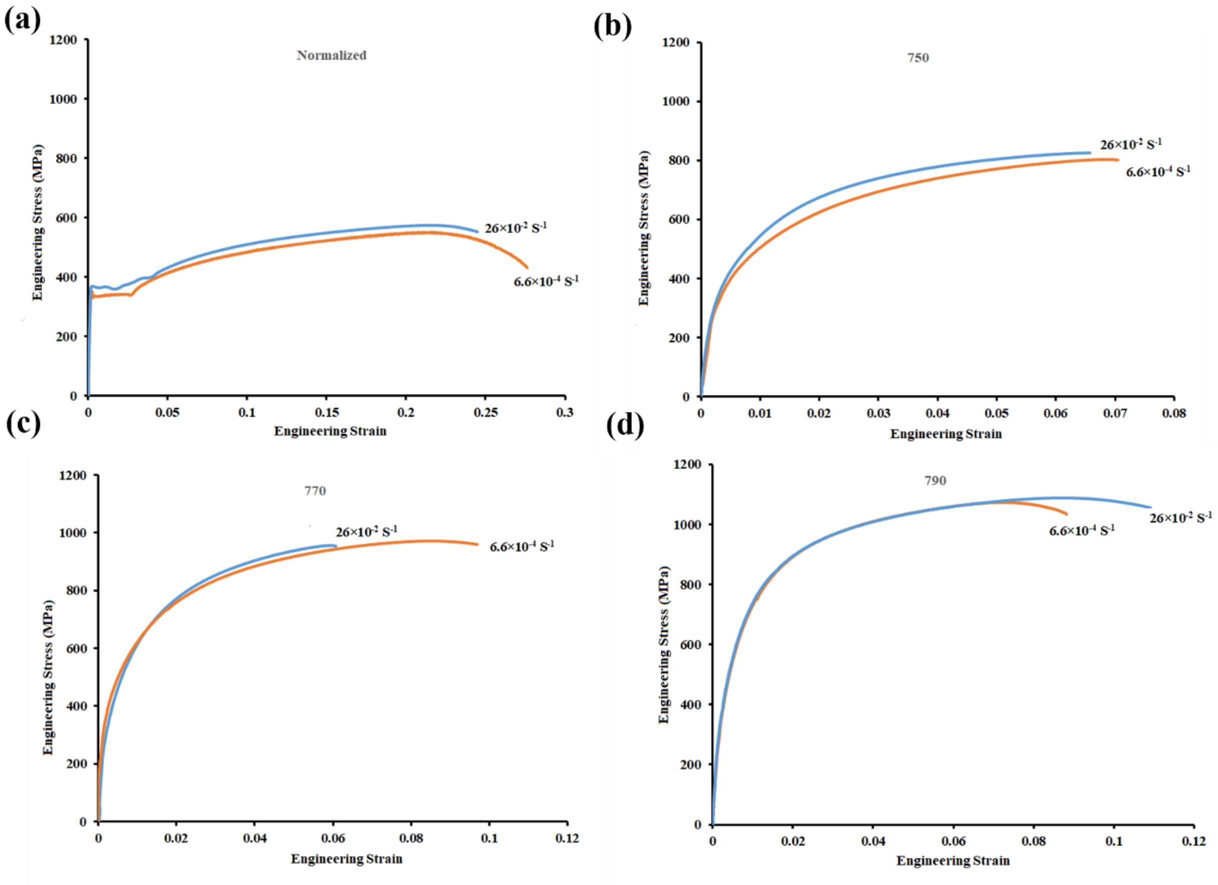


Figure. 2 Tension test results of (a) normalized and intercritically annealed at (b) 750 °C, (c) 770 °C and (d) 790 °C

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۳، ۳، ۱۴۰۱، (۳۶-۲۵)

مهندسی متالورژی و مواد
https://jmme.um.ac.ir/

اثر دمای آنیل میان بحرانی فولاد دوفازی SAPH440 بر رفتار کششی آن*

مقاله پژوهشی

مهران صالحی‌فر[۱]　　محمد حسن فرشیدی[۲]　　محمد مزینانی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2022.77644.1062

چکیده فولادهای دوفازی فریتی-مارتنزیتی به دلیل دارا بودن خواصی مکانیکی قابل توجه نظیر استحکام کششی بالا و شکل‌پذیری مناسب دارای کاربرد گسترده در صنایع خودروسازی هستند. روشن است که خواص مکانیکی این فولادها وابسته به ویژگیهای ریز ساختاری آنها از جمله کسر حجمی فازهای مختلف و چگالی نابه‌جایی در این فازها است که این مشخصه‌های ریز ساختاری، تابعی از تاریخچه ترمومکانیکی می‌باشند. هدف از این پژوهش، بررسی اثر ریزساختار فولاد فریتی-مارتنزیتی JIS-SAPH440 بر مشخصه‌های رفتار کششی این فولاد نظیر استحکام کششی و نمای حساسیت تنش سیلان به نرخ کرنش آن می‌باشد. به این منظور، پس از انجام آنیل میان بحرانی در دماهایی بین ۷۵۰ الی ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه، رفتار سیلان فولاد مذکور توسط آزمون کشش در دمای محیط در دو نرخ کرنش متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تحولات ریز ساختاری این فولاد توسط میکرو سکوپهای نوری و الکترونی روبشی و آزمون پراش اشعه ایکس، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش دمای آنیل میان بحرانی از ۷۵۰ به ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد سبب افزایش کسر حجمی فاز مارتنزیت از ۳۱ درصد به ۴۵ درصد و همچنین افزایش چگالی نابه‌جایی‌ها در فاز فریت از ۵×۱۰^{۱۵} بر متر مربع به $۱/۵۴ \times ۱۰^{۱۶}$ بر متر مربع شد. این تغییرات، سبب شد که استحکام کششی فولاد مذکور از حدود ۸۰۰ مگاپاسکال به حدود ۱۱۰۰ مگاپاسکال افزایش یابد و در مقابل، نمای حساسیت نرخ کرنش به تنش سیلان کاهش یافته و به مقادیر ناچیز برسد.

واژه‌های کلیدی فولاد دو فازی، فریتی-مارتنزیتی، رفتار کششی، چگالی نابه‌جایی، کسر حجمی مارتنزیت.

Effect of Inter-critical Annealing Temperature on the Tensile Behavior of JIS-SAPH440 Steel*

Mehran Salehifar　　Mohammad Hassan Farshidi　　Mohammad Mazinani

Abstract Ferritic-Martensitic dual-phase steels are widely used in car manufacturing industries because of their attractive mechanical properties like significant tensile strength and good formability. It is clear that the mechanical properties of these steels are dependent on their microstructural characteristics like the fraction of different phases and the dislocation density of each phase, and these characteristics are affected by the thermomechanical history. The aim of this work is to investigate the effect of the microstructure of the Ferritic-Martensitic SAPH440 steel on its tensile behavior like the tensile strength and the strain rate sensitivity of flow stress. For this purpose, the steel is subjected to inter-critical annealing at different temperatures between 750 ºC to 790 ºC and then, it is subjected to the tension test at room temperature using two different strain rates. Also, the microstructure evolutions of this steel are studied using optical microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction. Results show that the increase of the intercritical annealing temperature from 750 ºC to 790 ºC causes an increase of the martensite fraction from 31% to 45% and the increase of dislocation density of ferrite from 5×10^{14} to 1.54×10^{16}. These variations cause the increase of the tensile strength from 800 MPa to 1100 MPa while the strain rate sensitivity of the flow stress decreases to a negligible amount.

Keywords: Dual-phase steel, Ferritic-Martensitic, Tensile behavior, Dislocation density, Martensite fraction.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۴/۱۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۷/۲۰ می‌باشد.

(۱) دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
(۲) نویسندهٔ مسئول، استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
(۳) دانشیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
Email: farshidi@um.ac.ir

مقدمه

فولادهای دو فازی دارای خواص منحصر به فردی نظیر نقطه تسلیم پیوسته، استحکام تسلیم متوسط، استحکام کششی بالا، نرخ کار سختی زیاد و شکل‌پذیری فوق العاده خوب می‌باشند. با توجه به خواص مذکور و نیاز صنایعی نظیر صنعت خودرو و صنایع ریلی به فولادهایی با این خواص، فولادهای دوفازی در دهه‌های اخیر به طور گسترده‌ای کاربرد پیدا کرده‌اند [3-1]. ترکیب شیمیایی فولادهای دوفازی معمولاً حاوی ۰/۱–۰/۰۵ درصد وزنی کربن و ۲–۱ درصد وزنی منگنز است و ممکن است دیگر عناصر آلیاژی نظیر مولیبدن، سیلیسیوم، کروم و نایوبیوم نیز به آنها اضافه شود. عنصر کربن مؤثرترین نقش را در سختی‌پذیری دارد و غلظت کربن، به صورت مستقیم بر خواص مکانیکی یک فولاد دو فازی تأثیر می‌گذارد. همچنین عنصر منگنز سبب افزایش سختی‌پذیری و ایجاد قابلیت دوفازی شدن فولاد می‌شود. سیلیسیوم از ایجاد فازهای سمنتیت و پرلیت جلوگیری می‌کند و همچنین باعث افزایش سختی فاز فریت می‌شود. کروم و مولیبدن قابلیت سختی‌پذیری فولاد را افزایش می‌دهند و از ایجاد فاز فریت جلوگیری کرده و تشکیل فاز مارتنزیت را تسهیل می‌کنند. نایوبیوم باعث کاهش اندازه دانه فریت و سبب استحکام‌دهی رسوبی فاز فریت می‌شود [11-4].

ریزساختار فولادهای دوفازی، معمولاً حاوی زمینه نرم فریت به منظور بهبود انعطاف‌پذیری و یک فاز نسبتاً سخت به منظور بهبود استحکام می‌باشد. به طور مثال ریزساختار فولادهای دو فازی فریتی–مارتنزیتی، شامل جزایر پراکنده مارتنزیت در زمینه فریت است. علاوه بر فریت و مارتنزیت، ممکن است مقادیر ناچیزی بینیت و آستنیت باقی‌مانده نیز در ساختار این فولادها وجود داشته باشد. کسر حجمی فاز مارتنزیت در این فولادها مهم ترین عامل تعیین‌کننده خواص مکانیکی آنها می‌باشد که این مهم، با توجه به نوع عملیات حرارتی و یا عملیات ترمومکانیکی انجام‌شده تغییر می‌کند. استحکام کششی بسیار بالا و انعطاف‌پذیری مناسب فولادهای دوفازی فریتی– مارتنزیتی سبب کاربرد گسترده این فولادها در تولید بدنه، شاسی و رینگ چرخ خودرو شده‌است. همچنین به دلیل مقاومت به خستگی مناسب این نوع فولادها می‌توان از آن برای تولید قطعاتی نظیر ریل‌های راه‌آهن استفاده کرد [14-12]. با آنکه روش‌های متعددی برای تولید فولادهای دوفازی فریتی–مارتنزیتی پیشنهاد شده‌است، دو روش رایج صنعتی برای تولید فولادهای مذکور، عبارتند از:

الف) سرمایش پله‌ای بعد از نورد داغ. در این روش، ابتدا نورد داغ در منطقه آستنیتی انجام می‌شود و سپس فولاد تا محدوده دمایی فریت– آستنیت سرد می‌شود تا فاز فریت ایجاد شود. سپس سرمایش سریع اعمال می‌گردد تا فاز آستنیت موجود، به مارتنزیت تبدیل شود.

ب) آنیل میان بحرانی: در این روش، فولاد دارای ساختار فریت– پرلیت ابتدا تا محدوده دمایی بحرانی یعنی منطقه فازی پایداری فریت– آستنیت در بین دماهای بحرانی بالا و پایین گرم می‌شود به‌طوری که میزان مشخصی از آستنیت ایجاد گردد و سپس فولاد، به سرعت تا دمای اتاق سرد می‌شود تا آستنیت ایجاد شده تبدیل به مارتنزیت گردد.

دماهای بحرانی بالا و پایین وابسته به میزان عناصر آلیاژی موجود در فولاد می‌باشند. معمولاً تأثیر غلظت عناصر آلیاژی بر حسب درصد وزنی بر دمای بحرانی پایینی (Ac_1) و بالایی (Ac_3) در نمودار تعادلی Fe-C توسط معادله‌های (۱) و (۲) بیان می‌شود [15]:

$$Ac_1=742-29C-14Mn+13Si+16Cr-17Ni-6Mo+45V+36Cu \quad (۱)$$

$$Ac_3=925-219\sqrt{C}-7Mn+39Si+16Cr-16Ni-13Mo+97V \quad (۲)$$

روشن است که تغییر دمای آنیل میان بحرانی یک فولاد با ترکیب شیمیایی مشخص، سبب تغییر کسر حجمی آستنیت ایجاد شده حین آنیل میان بحرانی می‌شود و در نتیجه کسر حجمی مارتنزیت ایجادشده پس از اعمال سرد کردن سریع آن فولاد، تغییر خواهد کرد. هر چند کسر حجمی آستنیت ایجادشده در دماهای آنیل میان بحرانی مختلف با توجه به نمودار دوتایی آهن– کربن و با استفاده از قانون اهرم قابل محاسبه است، تحقیقات نشان داده‌است که کسر حجمی مارتنزیت ایجادشده پس از سرد کردن سریع، از کسر حجمی آستنیت ایجادشده حین آنیل میان بحرانی، کمتر خواهد بود چرا که با سریع‌ترین نرخ سرد کردن نیز، مقداری از آستنیت به فریت تبدیل خواهد شد [12,16].

قابل توجه است که حضور فاز مارتنزیت و کسر حجمی آن، اثر قابل توجهی روی خواص مکانیکی فولادهای دوفازی فریتی– مارتنزیتی دارد. به طور مثال، رفتار تسلیم پیوسته این فولادها ناشی از افزایش چگالی نابه‌جایی‌های متحرک در فاز فریت واقع شده در نزدیکی جزایر مارتنزیت است. این نابه‌جایی‌ها برای

جبران تفاوت پارامتر شبکه ناشی از انبساط حجمی صورت گرفته در استحاله آستنیت به مارتنزیت، ایجاد می‌شوند. همچنین مشاهده شده‌است که کارسختی فولادهای دوفازی فریتی- مارتنزیتی وابسته به کسر حجمی مارتنزیت و میزان کرنش می‌باشد [17-19].

بررسی ارتباط استحکام فولادهای دوفازی مارتنزیتی- فریتی با کسر حجمی هر یک از فازهای موجود در ریزساختار آنها و سایر مشخصه‌های ریزساختاری آنها نظیر چگالی نابه‌جایی‌های موجود در هر یک از فازها، از موضوعات مورد توجه محققان می‌باشد. از سوی دیگر، اثر ریزساختار فولادهای دوفازی فریتی- مارتنزیتی بر حساسیت تنش سیلان آنها به نرخ کرنش، تاکنون کمتر مورد مطالعه قرار گرفته‌است. لازم به ذکر است که معمولاً رابطه تنش سیلان با نرخ کرنش به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$\sigma = C\dot{\varepsilon}^{m} \qquad (۳)$$

که در آن m، بیانگر نمای حساسیت به نرخ کرنش و $\dot{\varepsilon}$ نرخ کرنش اعمالی می‌باشند. تحقیقات قبلی نشان داده‌است که افزایش نمای حساسیت به نرخ کرنش، سبب بهبود شکل‌پذیری ورقهای فلزی می‌شود زیرا با افزایش نمای حساسیت به نرخ کرنش، میزان افزایش نرخ کرنش در منطقه گلویی شده حین تغییر شکل پلاستیک محدود گشته و از تشدید پدیده گلویی شدن، جلوگیری می‌شود [20-22].

هدف از این پژوهش، بررسی اثر دمای آنیل میان بحرانی فولاد دوفازی فریتی-مارتنزیتی SAPH440 بر رفتار کششی این فولاد می‌باشد. بدین منظور، فولاد مذکور در دماهای مختلف در بازه دمایی ۷۵۰ الی ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد، تحت عملیات آنیل میان بحرانی قرار گرفت و سپس با اعمال عملیات سرمایش سریع، کسر حجمی‌های متفاوتی از فاز مارتنزیت در آن ایجاد شد. سپس با انجام آزمون کشش در دو نرخ کرنش دارای اختلاف قابل توجه، اثر دمای آنیل میان بحرانی بر رفتار کششی این فولاد مورد مطالعه قرار گرفت. به علاوه، تحولات ریزساختار این فولاد پس از انجام عملیات حرارتی فوق با مطالعات میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی و تفرق اشعه ایکس بررسی شد تا اثر تحولات ریزساختار بر رفتار کششی فولاد مذکور، مشخص گردد.

فرآیند، آزمون‌ها و روش انجام پژوهش

ورق فولاد SAPH 440 با ریزساختار فریت- پرلیت از مجتمع رینگ‌سازی مشهد دریافت شد. جدول (۱) ترکیب شیمیایی فولاد دریافت شده را نشان می‌دهد که با روش کوانتومتری به‌دست آمده‌است. با توجه به ترکیب شیمیایی مورد اشاره در جدول مذکور و روابط (۱) و (۲)، دماهای Ac_1 و Ac_3 برای فولاد دریافت شده برابر ۷۲۴ و ۸۳۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. با توجه به دماهای مذکور، فولاد دریافت شده به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد آستنیته شده، سپس در هوای اتاق نرماله شده و به قطعات مختلف تقسیم گردید. سپس، هریک از این قطعات در یکی از دماهای ۷۵۰، ۷۷۰ و ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه آنیل میان بحرانی گردیده و در آب همدمای اتاق، سریعاً سرد شد. پس از انجام چند عملیات حرارتی مذکور، نمونه‌ها تحت آزمون سختی‌سنجی میکرو-ویکرز با نیروی فشاری ۲۵ گرم نیرو قرار گرفتند. به منظور اطمینان از نتایج آزمون سختی‌سنجی، این آزمون برای هر نمونه در چهار نقطه متفاوت تکرار شد. شایان ذکر است که تفاوت موجود در نتایج آزمون سختی حداکثر ۲ درصد بوده‌است. همچنین، برای انجام آزمون کشش نمونه‌های کوچک از فولاد مذکور مطابق استاندارد ASTM E8 تهیه شد و آزمون کشش در دو نرخ کرنش متفاوت $6/6\times10^{-4}\ s^{-1}$ و $26\times10^{-2}\ s^{-1}$ توسط دستگاه Zwick Z290 انجام شد. شکل (۱) نقشه نمونه‌های کوچک را مطابق استاندارد مذکور نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که به منظور اطمینان از نتایج آزمون کشش، این آزمون برای هر نمونه دو بار تکرار شد. شایان ذکر است که تفاوت موجود در نتایج آزمون کشش حداکثر ۳ درصد بوده‌است. با استفاده از نتایج این آزمون، مقدار نمای حساسیت به نرخ کرنش با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [20-22]:

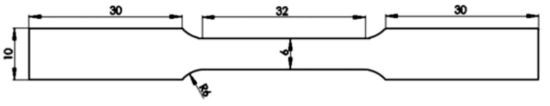
$$m = \frac{\ln(\frac{\sigma 2}{\sigma 1})}{\ln(\frac{\dot{\varepsilon}2}{\dot{\varepsilon}1})} \qquad (۴)$$

به منظور بررسی تحولات ریزساختار پس از اعمال چند عملیات حرارتی مختلف ذکر شده در بالا، نمونه‌های متالوگرافی پس از انجام پولیش مکانیکی و حکاکی در محلول نایتال ۲ درصد، توسط میکروسکوپ نوری Olympus BX60M مورد مشاهده قرار گرفت. همچنین ریزساختار نمونه‌های مذکور با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی Leo 7 مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز کمی مشاهدات ریزساختاری از جمله محاسبه

کسر حجمی فازها با استفاده از نرم‌افزار Image J انجام و برای حداقل ده تصویر متفاوت، تکرار شد. همچنین از آزمون تفرق اشعه ایکس برای تشخیص فازهای موجود در ریزساختار و محاسبه چگالی نابه‌جایی‌های موجود در فاز فریت بهره گرفته شد. بدین منظور، نمونه‌های عملیات حرارتی‌شده تحت آزمون تفرق اشعه ایکس در بازه زاویه پراش مابین ۳۰ الی ۹۰ درجه قرار گرفتند. سپس با استخراج قله‌های مربوط به فاز فریت در الگوهای پراش آزمون تفرق اشعه ایکس، چگالی نابه‌جایی‌های موجود در این فاز با استفاده از روش ویلیامسون–هال محاسبه شد. جزئیات بیشتر در خصوص روش ویلیامسون–هال در پژوهش‌های قبلی ذکر شده‌است [23,24]. لازم به ذکر است که به منظور رسم خطوط مربوط به روش ویلیامسون هال، حداکثر انحراف معیار مجاز ۵ درصد در نظر گرفته شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد دریافت شده بر حسب درصد وزنی

عنصر	S	P	Si	Mn	C	Fe
مقدار	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۱٤	۱/۰۵	۰/۱٦	باقیمانده

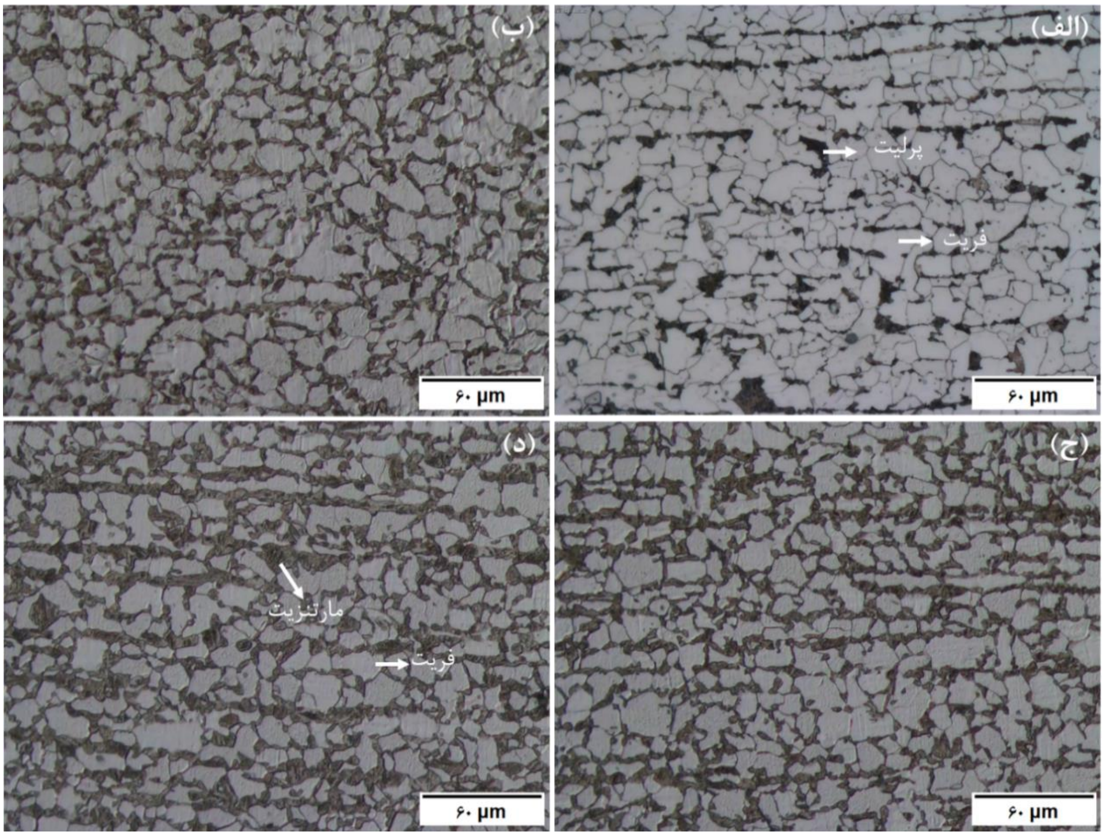


شکل ۱ نقشه نمونه کوچک که از آن برای آزمون کشش استفاده شده‌است

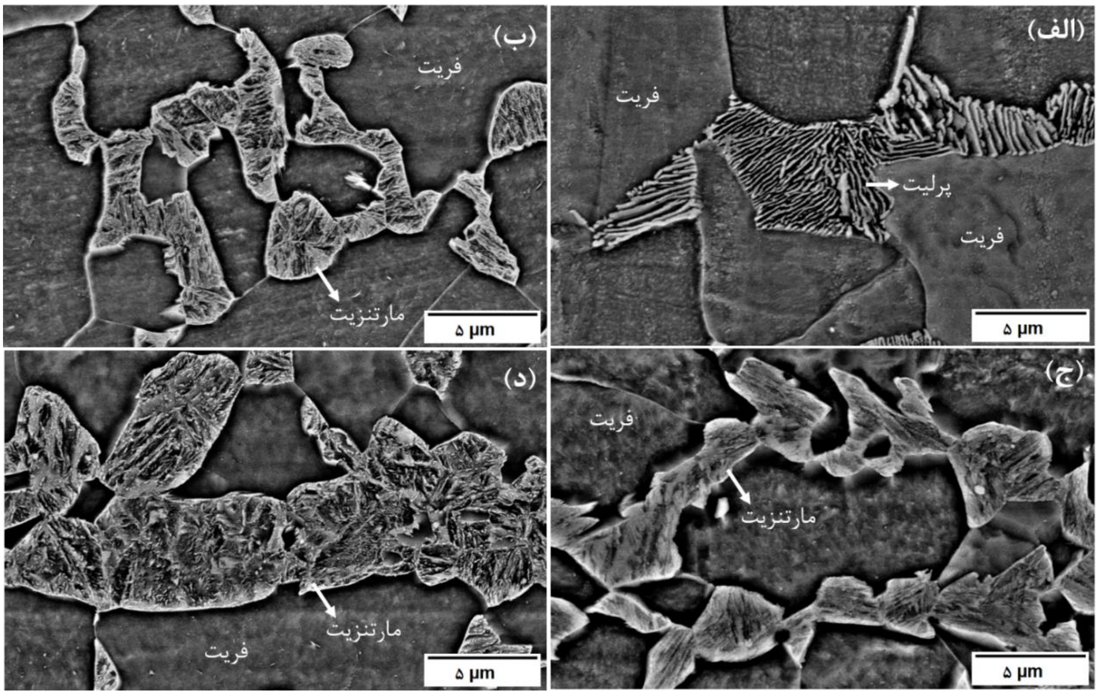
نتایج و بحث

شکل‌های (۲) و (۳) ریزساختار نمونه‌های نرماله شده و دوفازی شده در دماهای آنیل میان بحرانی مختلف را نشان می‌دهد. همان گونه که در این شکل مشخص شده‌است، عملیات اولیه نرماله کردن سبب ایجاد ساختار فریتی–پرلیتی یکنواخت و هم‌محور در نمونه شده که این امر، ایجاد ساختار دوفازی فریتی–مارتنزیتی را حین آنیل میان بحرانی و سرمایش بعد از آن، تسهیل می‌نماید. کسر حجمی پرلیت و فریت در نمونه نرماله شده به ترتیب برابر ١٦ و ٨٤ درصد محاسبه شده‌است. همان گونه که در شکل های (۲) و (۳) می‌توان دید، افزایش دمای آنیل میان بحرانی از ۷۵۰ الی ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد، سبب افزایش کسر حجمی فاز مارتنزیت شده‌است. کسر حجمی فاز مارتنزیت پس از انجام آنیل میان بحرانی در دماهای ۷۵۰، ۷۷۰ و ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از پردازش تصویر، به ترتیب برابر با ۳۱، ۳۸ و ٤٥ درصد محاسبه شده‌است و فاز فریت مقادیر باقی مانده را تشکیل می‌دهد. همچنین لازم به ذکر است که مقدار سختی فاز مارتنزیت در نمونه‌های مذکور، به ترتیب ۳۳٦، ۳۳۷ و ۳٤۷ ویکرز به‌دست آمد که نشان می‌دهد تغییر دمای آنیل میان بحرانی اثر ناچیزی بر سختی فاز مارتنزیت دارد.

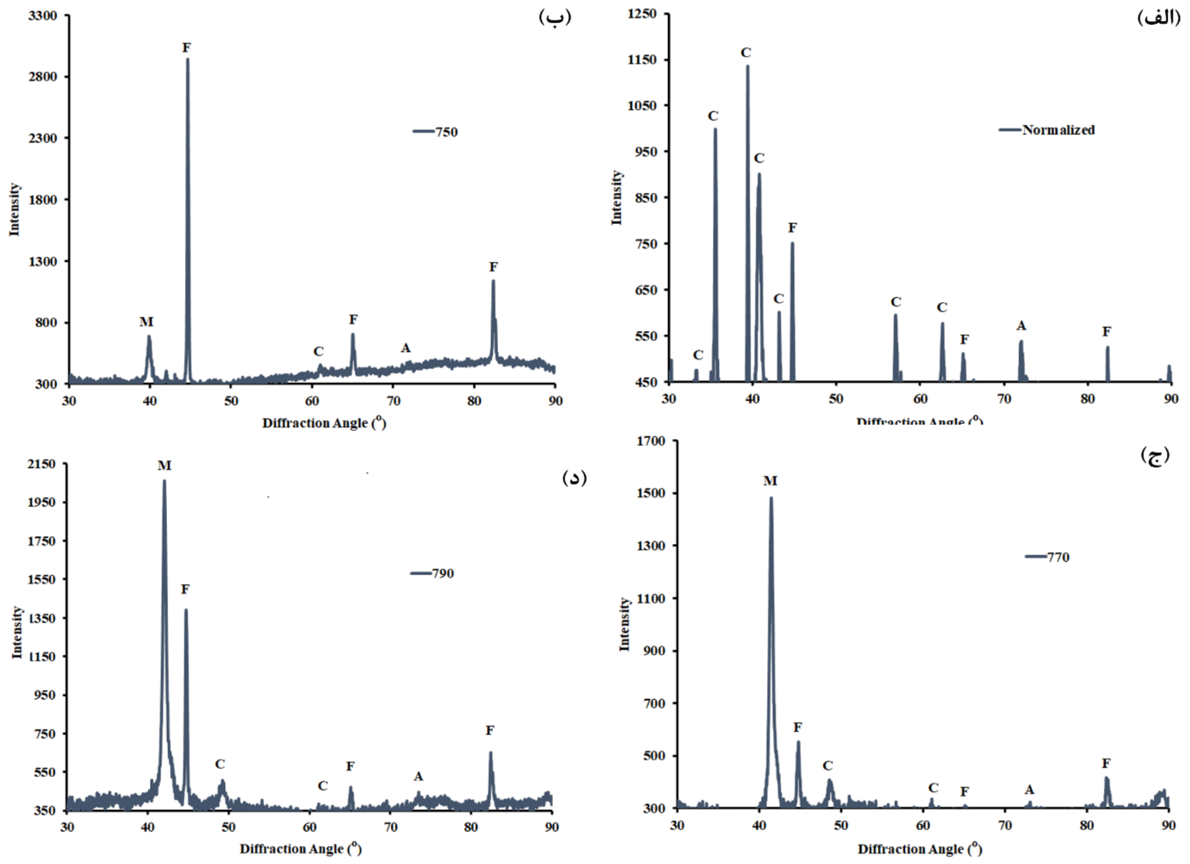
شکل (٤) الگوهای تفرق اشعه ایکس نمونه‌های نرماله شده و دوفازی شده را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشخص شده‌است، حضور قله‌های بلند متعلق به دو فاز فریت و سمنتیت در نمونه نرماله شده بیانگر حضور این دو فاز به عنوان دو فاز اصلی این نمونه می‌باشند. همچنین، در نمونه‌های دو فازی شده قله‌های بلند دو فاز فریت و مارتنزیت دیده می‌شوند که نشان می‌دهد این دو فاز، فازهای اصلی ریزساختار در نمونه‌های دوفازی شده می‌باشد. در کنار فریت و مارتنزیت، قله‌های معدود و کوچک مربوط به دو فاز آستنیت و سمنتیت در نمونه‌های دو فازی شده دیده می‌شوند که بیانگر حضور بسیار جزئی این دو فاز در این نمونه‌ها می‌باشند. همچنین، با مقایسه قله‌های مربوط به فریت در نمونه‌های دو فازی شده، مشخص است که با افزایش دمای آنیل میان بحرانی قله‌های مربوط به فریت پهن‌تر خواهند شد. این امر، به سبب افزایش چگالی نابه‌جایی‌ها در این نمونه‌ها رخ می‌دهد که بر اساس آن با استفاده از روش ویلیامسون–هال، چگالی نابه‌جایی‌های فاز فریت محاسبه شده و در جدول (۲)، آورده شده‌است. همانطور که در این جدول مشخص شده‌است، نمونه نرماله شده دارای کمترین چگالی نابه‌جایی است که علت آن، عدم تشکیل فاز مارتنزیت به علت سرد کردن آهسته این نمونه در هوا می‌باشد. در مقایسه با نمونه نرماله شده، نمونه‌های دوفازی شده دارای چگالی نابه‌جایی بسیار بالاتری می‌باشند. همچنین چگالی نابه‌جایی فریت با افزایش دمای آنیل میان بحرانی افزایش می‌یابد که این مطلب را می‌توان به افزایش کسر حجمی مارتنزیت نسبت داد که سبب می‌شود مقدار نابه‌جایی‌های ایجاد شده در فریت برای جبران تغییر حجم ناشی از استحاله مارتنزیتی، افزایش یابد [3,25].



شکل ۲ ریزساختار میکروسکوپ نوری نمونه‌های: (الف) نرماله شده و آنیل میان بحرانی شده در دماهای: (ب) ۷۵۰، (ج)۷۷۰ و (د) ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد



شکل ۳ ریزساختار میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های: (الف) نرماله شده و آنیل میان بحرانی شده در دماهای: (ب) ۷۵۰، (ج)۷۷۰ و (د) ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد



شکل ٤ نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس نمونه‌های: (الف) نرماله شده و آنیل میان بحرانی شده در دماهای: (ب) ۷۵۰، (ج)۷۷۰ و (د) ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد. قله‌ای متعلق به فازهای آستنیت، سمنتیت، مارتنزیت و فریت به ترتیب با A، C، M و F مشخص شده‌اند.

شکل (۵) نمودارهای تنش و کرنش به‌دست آمده برای نمونه‌های مختلف را با یکدیگر مقایسه می‌کند. همانطور که در این شکل مشخص شده‌است، هرچه دمای آنیل میان بحرانی افزایش یابد، مقدار استحکام تسیلم و استحکام کششی نمونه افزایش می‌یابد که این امر را می‌توان به افزایش کسر حجمی فاز مارتنزیت و چگالی نابه‌جایی‌های فاز فریت نسبت داد. همچنین، با افزایش دمای آنیل میان بحرانی که سبب افزایش چگالی نابه‌جایی‌های فاز فریت می‌شود، اختلاف در منحنی‌های تنش و کرنش به‌دست آمده در دو نرخ کرنش متفاوت کاهش می‌یابد که این مهم نشان‌دهنده کاهش نمای حساسیت به نرخ کرنش است. همانطور که در جدول (۲) مشخص است، با افزایش دمای آنیل میان بحرانی، مقدار نمای حساسیت به نرخ کرنش کاهش می‌یابد و با اعمال دمای آنیل میان بحرانی ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار نمای حساسیت به نرخ کرنش به مقادیر بسیار ناچیز می‌رسد. این پدیده را می‌توان به افزایش شدید چگالی نابه‌جایی‌های متحرک فاز فریت نسبت داد که سبب می‌شود سرعت حرکت نابه‌جایی‌ها با اعمال یک نرخ کرنش ثابت کاهش یابد و بنابراین، تنش کمتری برای لغزش نابه‌جایی مورد نیاز باشد [26-29].

تحقیقات قبلی نشان می‌دهد که مقدار استحکام کششی فولادهای مارتنزیتی را با استفاده از سختی ویکرز آنها می‌توان به این صورت محاسبه کرد [30]:

$$\sigma_M = -273.6 + 4.279\mathrm{Hv} \quad (٥)$$

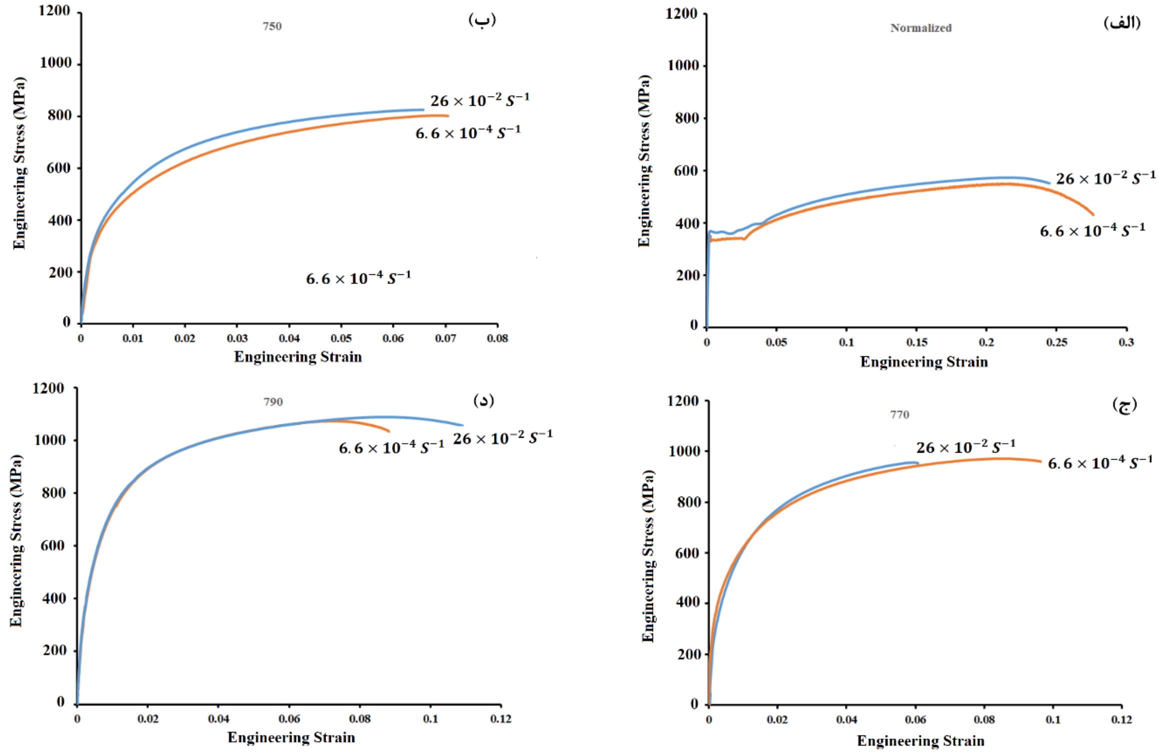
که در این رابطه Hv سختی ویکرز فولاد مارتنزیتی می‌باشد. همچنین استحکام فاز فریت را می‌توان با استفاده از مقادیر چگالی نابه‌جایی‌ها در فریت (ρ) که در جدول (۲) آورده شده‌است، به این صورت محاسبه کرد [31]:

$$\sigma_F = \alpha G b\sqrt{\rho} \quad (٦)$$

که در این رابطه، b اندازه بردار برگرز نابه‌جایی در فریت، G مدول برشی فریت و α یک ثابت است. همچنین، با استفاده از قانون مخلوط می‌توان استحکام یک فولاد فریتی–مارتنزیتی را با توجه به استحکام فازهای موجود در آن به صورت زیر محاسبه کرد [32]:

$$\sigma_T = f_F\sigma_F + f_M\sigma_M \qquad (۷)$$

که در رابطه f_F و f_M به ترتیب کسور حجمی فریت و مارتنزیت می‌باشند. با استفاده از داده‌های جداول (۱) و (۲) روابط (۵) الی (۷)، همچنین با در نظر گرفتن مقدار b برابر ۰/۲۵ نانومتر، G برابر ۷۵ گیگاپاسکال و α برابر ۰/۵، می‌توان استحکام کششی نمونه‌های دوفازی شده در دماهای آنیل میان بحرانی مختلف را به‌دست آورد [28] که نتایج این محاسبات، با مقادیر واقعی به‌دست آمده از آزمون‌های کشش، در جدول (۳) مقایسه شده‌است. همانطور که در این جدول مشخص شده‌است، افزایش دمای آنیل میان بحرانی سبب افزایش چشمگیر استحکام فولاد دوفازی می‌گردد. همچنین نتایج مدل ارائه شده، تطابق مناسبی با نتایج آزمون کشش دارد. به علاوه، همانطور که در جدول مذکور مشخص است، افزایش استحکام کششی فولاد مذکور در اثر افزایش دمای آنیل میان بحرانی، به دلیل افزایش کسر حجمی فاز مارتنزیت و افزایش استحکام فاز فریت به دلیل افزایش چگالی نابه‌جایی‌ها درون آن رخ می‌دهد در حالی که استحکام فاز مارتنزیت، تقریباً ثابت باقی می‌ماند.



شکل ۵ نتایج آزمون کشش نمونه‌های: (الف) نرماله شده و آنیل میان بحرانی شده در دماهای: (ب) ۷۵۰، (ج)۷۷۰ و (د) ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد

جدول ۲ مقایسه برخی ویژگی‌های ریزساختاری و مکانیکی نمونه نرماله شده با نمونه‌های آنیل میان بحرانی شده در دماهای مختلف

نمای حساسیت به نرخ کرنش	سختی مارتنزیت (ویکرز)	چگالی نابه‌جایی فریت (m^{-2})	کسر حجمی مارتنزیت (٪)	دمای آنیل میان بحرانی (°C)
۰/۰۰۸٤	–	$۸/۸۷ \times ۱۰^{۱٤}$	۰	– (نرماله)
۰/۰۱۷	۳۳٦	۵×۱۰^{۱۵}	۳۱	۷۵۰
۰/۰۰۲٦	۳۳۷	$۹/٦۱ \times ۱۰^{۱۵}$	۳۸	۷۷۰
۰/۰۰۰۳۷	۳٤۷	$۱/۵٤ \times ۱۰^{۱٦}$	٤۵	۷۹۰

جدول ۳ مقایسه استحکام کششی محاسبه شده از روابط ۷–۵ با مقادیر به دست آمده از آزمون کشش در نرخ کرنش s^{-1} ٦/٦×۱۰$^{-٤}$

استحکام کششی در آزمون (مگاپاسکال)	استحکام کششی کل محاسبه شده (مگاپاسکال)	استحکام فاز فریت (مگاپاسکال)	کسر حجمی فاز مارتنزیت (درصد)	استحکام فاز ماتنزیت (مگاپاسکال)	دمای آنیل میان بحرانی (°C)
۸۰۳	۸۰٦	٦٤٥	۳۱	۱۱٦٤	۷۵۰
۹۷۳	۱۰۱۰	۹۱۹	۳۸	۱۱٦۸	۷۷۰
۱۰۸۸	۱۱۸۰	۱۱٦۰	٤۵	۱۲۱۱	۷۹۰

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج این پژوهش می‌توان گفت:

۱. افزایش دمای آنیل میان بحرانی از ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد به ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد، سبب افزایش کسر حجمی مارتنزیت ایجادشده در فولاد SAPH440 از ۳۱ درصد به ٤۵ درصد شد.

۲. با افزایش دمای آنیل میان بحرانی به میزان مذکور، نمای حساسیت به نرخ کرنش فولاد مذکور از ۰/۰۱۷ به ۰/۰۰۰۳۷ کاهش یافت که دلیل آن، افزایش چگالی نابه‌جایی های متحرک در فاز فریت است که هنگام استحاله مارتنزیتی ایجاد شده‌اند.

۳. در اثر افزایش دمای آنیل میان بحرانی به میزان مذکور، استحکام کششی فولاد مذکور از حدود ۸۰۰ مگاپاسکال به حدود ۱۱۰۰ مگاپاسکال رسید. این پدیده را علاوه بر افزایش کسر حجمی فاز مارتنزیت، به افزایش چگالی نابه‌جایی‌ها در فاز فریت می‌توان نسبت داد که سبب افزایش استحکام این فاز می‌گردد.

مراجع

1. Atreya, V., Van Dokkum, J.S., Bos, C., Santofimia, M.J., "Effect of The Anisotropy of Martensitic Transformation on Ferrite Deformation in Dual-Phase Steels", *Materials & Design*, Vol. 219, Article No. 110805, (2022).
2. Matsuno, T., Ando, R., Yamashita, N., Yokota, H., Goto, K., Watanabe, I., "Analysis of preliminary local hardening close to the ferrite–martensite interface in dualphase steel by a combination of finite element simulation and nanoindentation test", *International Journal of Mechanical Science*, Vol. 180, Article No. 105663, (2020).
3. Leslie, W.C., "The Physical Metallurgy of Steels", Hempisphere Publishing Corp., (1981).
4. Mazinani, M., Poole, W.J., "Effect of Martensite Plasticity on the Deformation Behavior of a Low-Carbon Dual-Phase Steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 38, pp. 328-339, (2007).
5. Allain, S. Y. P., Pushkareva, I., Teixeira, J., Goune, M., Scott C., "Dual-Phase Steels: The First Family of Advanced High Strength Steels", *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, Vol. 2, pp. 37-62, (2022).
6. Schemmann, L., Zaefferer, S., Raabe, D., Friedel, F., Mattissen, D., "Alloying Effect on Microstructure Formation of Dual Phase Steels", *Acta Materialia*. Vol. 95, pp. 386-398, (2015).
7. Mondal, D.K., Dey, R.M., "Effect of grain size on the microstructure and mechanical properties of a C-Mn-V dual-phase steel", *Material Science and Engineering A*, Vol. 149, pp. 173-181, (1992).
8. Bag, A., Ray, K., Dwarakadasa, E.S., "Influence of martensite content and morphology on tensile and impact properties of high-martensite dual-phase steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30A, pp. 1193-1202, (1999).
9. Sun, S., Pugh, M., "Properties of thermomechanically processed dual-phase steels containing fibrous martensite", *Material Science and Engineering A*, Vol. 335, pp. 298-308, (2002).

10. Avramovic-Cingara, G., Ososkov, Y., Jain, M.K., Wilkinson, D.S., Effect of martensite distribution on damage behaviour in DP600 dual phase steels, *Material Science and Engineering A*, Vol. 516, pp. 7-16, (2009).
11. Speich, G. R., Demarest, V. A. , Miller, R. L., "Formation of Austenite During Intercritical Annealing of Dual-Phase Steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 12A, pp. 1419-1428, (1981).
12. Maleque, M. A., Poon, Y. M., Masjuki, H. H., "The Effect of Intercritical Heat Treatment on the Mechanical Properties of AISI 3115 Steel", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 153-154, pp. 482-487, (2004).
13. Soliman, M., Palkowski, H., "Tensile Properties and Bake Hardening Response of Dual Phase Steels with Varied Martensite Volume Fraction", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 777, Article No. 139044, (2020).
14. Fereiduni, E., Ghasemi-Banadkouki, S. S., "Improvement of Mechanical Properties in A Dual-Phase Ferrite-Martensite AISI4140 Steel Under Tough-Strong Ferrite Formation", *Materials and Design*, Vol. 56, pp. 232-240, (2014).
15. Gorni, A. A., "Steel Forming and Heat Treating Hand Book", Socorro SP, Brazil, (2006).
16. Lawson, R. D., Metlock, D. K., Kruss, G., "An Etching Technique for Micro Alloyed Dual Phase Steels", *Metallography*, Vol. 13, pp. 71-87, (1980).
17. Lai, Q., Brassart, L., Bouaziz, O., Goune, M., Verdier, M., Parry, G., Perlade, A., Brechet, Y., Pardoen, T., "Influence of Martensite Volume Fraction and Hardness on The Plastic Behavior of Dual-Phase Steels: Experiments and Micromechanical Modeling", *International Journal of Plasticity*, Vol. 80, pp. 187-203, (2016).
18. Zhang, J., Di, H., Deng, Y., Misra, R.D.K., "Effect of Martensite Morphology and Volume Fraction on Strain Hardening and Fracture Behavior of Martensite-Ferrite Dual Phase Steel", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 627, pp. 230-240, (2015).
19. Ashrafi, H., Shamanian, M., Emadi, R., Saeidi, N., "Correlation of Tensile Properties and Strain Hardening Behavior with Martensite Volume Fraction in Dual-Phase Steels", *Transaction of the Indian Institute of Metals*, Vol. 70, pp. 1575-1584, (2017).
20. Langdon, T. G., "The Relationship Between Strain Rate Sensitivity and Ductility in Superplastic Materials", *Scripta Metallurgica*, Vol. 11, pp. 997-1000, (1977).
21. Hedworth, J., Stowell, M., "The Measurement of Strain Rate Sensitivity in Superplastic alloys", *Journal of Materials Science*, Vol. 6, pp. 1061-1069, (1971).
22. Hyun Sung, J., Hoon Kim, J., Wagoner, R.H., "A Plastic Constitutive Equation Incorporating Strain, Strain-Rate, and Temperature", *International Journal of Plasticity*, Vol. 26, pp. 1746-1771, (2010).
23. Williamson, G.K., Smallman, R.E., "Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum", *Philosophical Magazine*, Vol. 1, No. 1, pp. 34-46, (1956).
24. Woo, W., Ungár, T.S., Feng, Z.L., Keink, E., and Clausen, B., "X-ray and neutron diffraction m easurements of dislocation density and subgrain size in a friction-stir-welded aluminum alloy", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 41, No. 5, pp. 1210-1216, (2010).
25. Lied, U., Traint, S., Werner, E. A., "An Unexpected Feature of the Stress- Strain Diagram of Dual Phase Steel", *Computational Materials Science*, Vol. 25, pp .122-128, (2002).

26. Caillard, D., Martin, J.L., "Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity", Cambridge University Press, Cambridge, (2003).
27. Nabarro, F. R. N., "Dislocations in Solids", *Material Science and Engineering B*, Vol. 37, Pp. 121-126, (1996).
28. Kocks, U., Argon A., Ashby M., "Thermodynamics and Kinetics of Slip", Pergamon Press, Oxford, (1975).
29. Yoshida, H., Takagi, S., Sakai, S., Morito, S., Ohba, T., "Crystallographoc Analysis of Lath Martensite in Ferrite-Martensite Dual Phase Steel Sheet Annealed after Cold- Rolling, *ISIJ International*, Vol. 55, No. 10, pp. 2198-2205, (2015).
30. Pavlina, E.J., Van Tyne, C.J., "Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 17, pp. 888–893, (2008).
31. Bakhshi, R. , Farshidi, M. H. , Sajjadi, S. A., "Strengthening of aluminium alloy 7005 through imposition of severe plastic deformation supplemented by different ageing treatments", *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 31, pp. 2909−2921, (2021).
32. Alibeyki, M., Mirzadeh, H., Najafi, M., Kalhor, A., "Modification of Rule of Mixtures for Estimation of the Mechanical Properties of Dual Phase Steels", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 26, pp. 2683–2688, (2017).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 33, 3, 2022. (37-52)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

Page Journal: https://jmme.um.ac.ir

Experimental Investigation of Thermal and Mechanical Behavior of Ni/Al Reactive Composites Synthesized by Mechanical Alloying*

Research Article

Ali Alizadeh[1], Mehdi Abdollahi Azghan[2]

DOI: 10.22067/jmme.2022.76226.1049

1- Introduction

Commonly used energetic materials are based on monomolecular compounds, such as TNT, RDX, HMX, CL-20, etc. The maximum heat of combustion of such materials is generally limited by the enthalpy of formation of their reaction products, CO_2 and H_2O upon complete oxidation. Recent developments in materials processing and characterization resulted in the discovery of a new type of reactive materials containing nano-scaled metal components. The well-known high oxidation energies of metallic fuels can now be released very rapidly because of the very high reactive interface areas in such metal-based reactive nanomaterials. Consequently, these materials are currently being examined for an entire range of applications. Recently, the studies have been focused on the use of Reactive Materials (RM) and Reactive Material Structures (RMS) for military purposes. Alloys based on the intermetallic compound of nickel and aluminum (e.g., NiAl and Ni3Al) possess an ideal combination of mechanical and physical properties that make them attractive candidates for many high-temperature applications in aviation, automotive, and nuclear power engineering. These properties include a high melting point, high strength-to-weight ratio, low density, and high thermal conductivity. Besides, the Ni-Al system has an additional advantage of existence of large differences in the heats of reaction of its various intermetallic compounds (e.g., NiAl3, Ni2Al3, NiAl, and Ni3Al). The development trend of reactive materials is to increase the strength, density, reaction energy and to control the insensitivity of reactive materials. Greater strength can ensure the structural reliability and improves penetrating performance when used as warheads. Greater density can increase the kinetic energy in the process of penetrating target and therefore leads to a further improvement of penetrating performance. Greater reaction energy can play a contributing factor to the lethality enhancement of warheads. Greater insensitivity can improve the safety during transport and store.

2- Experimental

In this study, the Al-Ni (with 2:1, 1:1 and 1:3 molar ratios) composites were fabricated first by high energy ball milling of Al (spherical, 20 µm, purity: 99.9%) and Ni carbonyl (spherical, 10 µm, purity: 99.8%) powders. The sample codes and molar ratio of powders are shown in Table 1. Also, Fig. 1 shows FESEM images of Al and Ni powders. The ball-to-powder mass ratio was approximately 20:1. The raw powders were mixed for 6 h at 430 r/min in argon to avoid mechanical alloying. To distinguish this process from mechanical alloying that is mostly generated by high-energy ball milling, the blending process is referred to as mechanical mixing in the work. 2 wt.% of stearic acid was added into the mixtures to prevent cold welding. For mechanical test samples, the mixed powders were pressed at 1400 MPa for approximately 10 min, followed by sintered at argon atmosphere. Briefly, the oven temperature was ramp up to 400 °C with a rate of approximately 10 °C/h. The pressed specimens were held at 400 °C for 1 h. The specimens were further cooled to ambient temperature with an average cooling rate of 10 °C/h. For thermal test samples, the mixed powders were pressed at 500 MPa for approximately 5 min.

The microstructure of the composites was determined by X-ray diffraction (XRD, PW 1730, Philips) with Cu Ka radiation (1.54060 Å) and Field Emission scanning electron microscopy (FESEM, TESCAN MIRA3) augmented with energy-disperse spectroscopy (EDS). Thermal analysis was accomplished through thermo

---

*Manuscript received: 15 April 2022, Revised, 15 June 2022, Accepted, 15 October 2022.

[1] Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Material Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran. Iran. **Email**: a_alizadeh@mut.ac.ir.

[2] Ph.D. Student, Department of Material Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran. Department of Material Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

gravimetric and differential scanning calorimetry (TGeDSC) (STA504, Jupiter, NETZSCH). The samples (approximately 10 mg) were heated to 800 °C at a heating rate of 10 K/min in a high-purity argon atmosphere (40 mL/min). Dynamic compressive tests were performed using compression test (at the strain rate of 0.6 mm/min) and Split-Hopkinson Pressure Bar (equipped with 14.5 mm diameter steel bar at the strain rate of 10^3 s^{-1}) at least three samples were tested repeatedly.

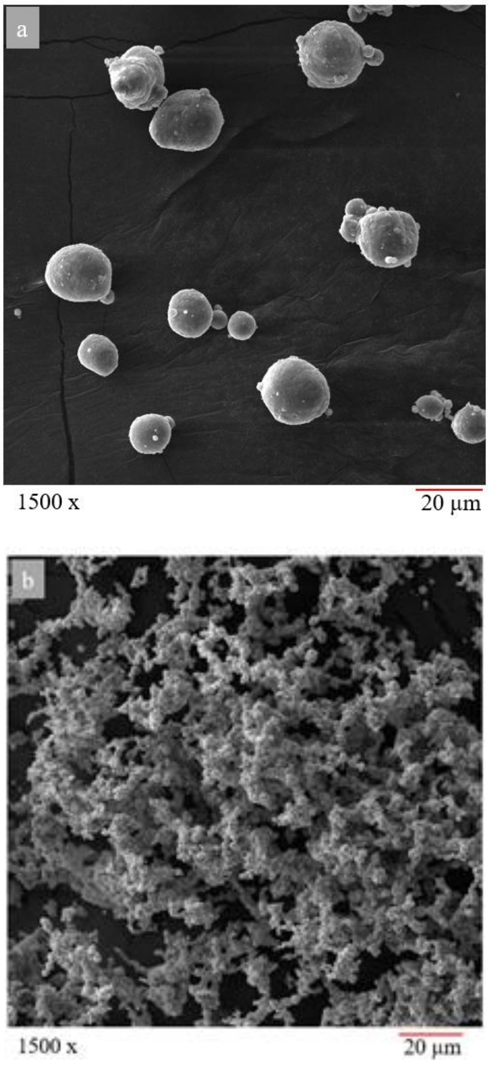


Figure 1 FESEM images of a) Al and b) Ni powders.

Table 1. Sample code and molar ratio of powder.

Sample code	molar ratio	
	Al	Ni
1	2	1
2	1	1
3	1	3

3-Results and Discussion

Figures 2 to 4 show the FESEM images of the Al-Ni powders with ratios of 2:1 (sample 1), 1:1 (sample 2) and 1:3 (sample 3) with two different magnifications respectively. Ni particles that are brittle are crushed and turned into smaller particles due to impact. Also, these particles change the shape of Al plastic. Therefore, as the molar ratio of Ni increases, Al particles becomes finer and penetration of Ni particles improves.

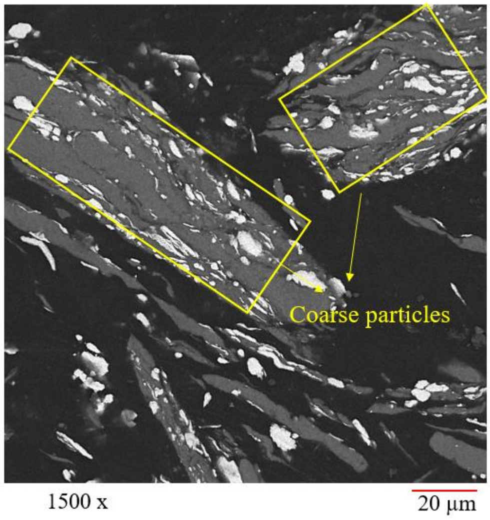


Figure. 2 FESEM images showing surface morphological of 2Al: Ni

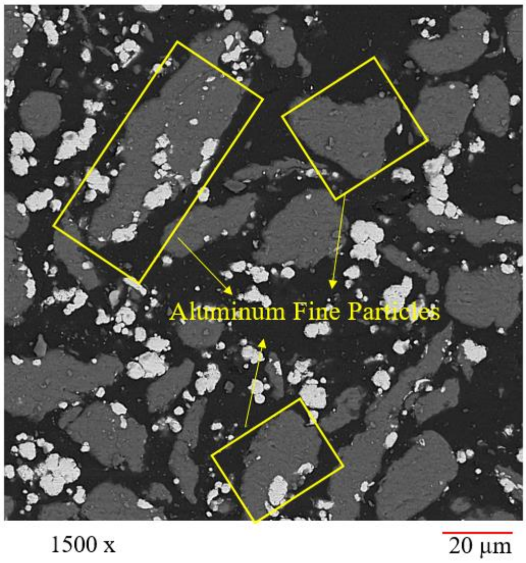


Figure. 3 FESEM images showing surface morphological of Al: Ni

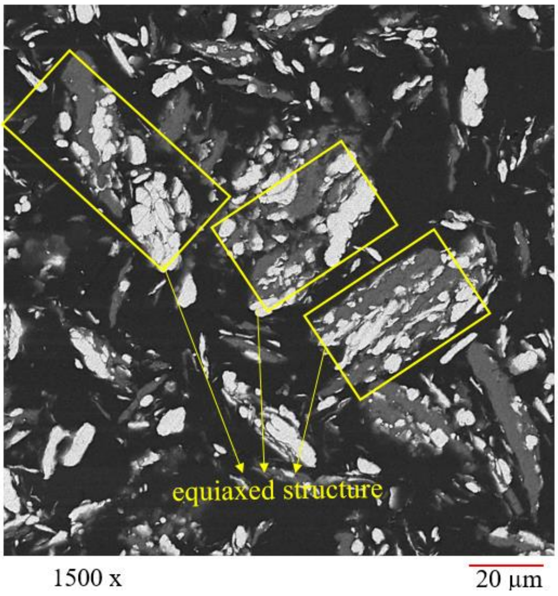
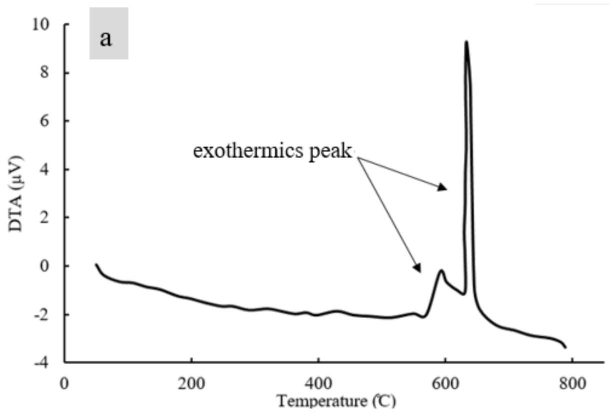


Figure. 4 FESEM images showing surface morphological of Al:3Ni

The results of DTA test for samples 1 to 3 are shown in Figure 5. In sample 1, there are two exothermic peaks at the temperature of 585 ˚C and 630 ˚C. According to Al-Ni phase diagram, the first peak is related to the formation of Al3Ni and the second peak is related to the formation of Al3Ni2; because with the increase in the temperature and phase penetration after the formation of the Al3Ni phase, the thermodynamic conditions for the formation of the phase richer in Ni are provided. In sample 2, there is an exothermic peak around 615˚C, which shows the formation of AlNi. In sample 3, there are two overlapping exothermic peaks around 615 ˚C and 640 ˚C (Figure 5-c). According to Al-Ni phase diagram, the first peak is related to the formation of AlNi and the second peak is related to the formation of AlNi3; Because with the increase of the temperature and phase penetration after the formation of AlNi phase with the presence of some remaining Ni in the structure, thermodynamic conditions are provided for the formation of a phase richer in Ni.



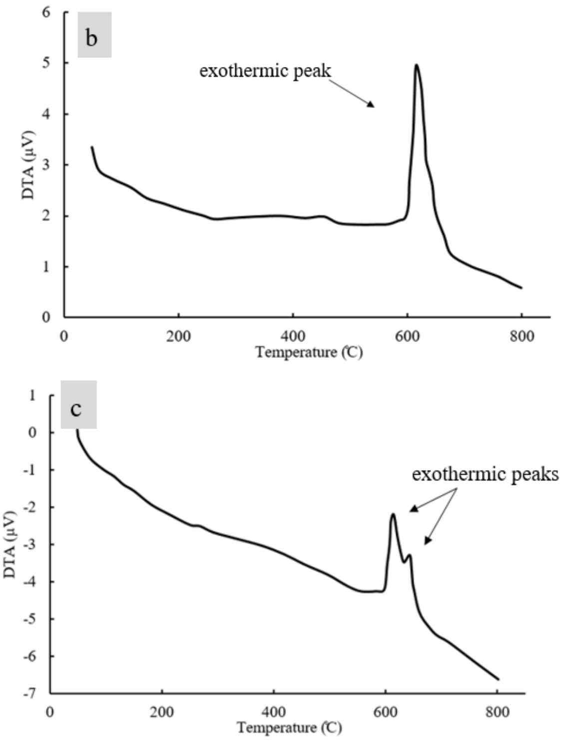


Figure. 5 DTA diagram of samples a) 1, b) 2 and c) 3.

The results of the ignition test are shown in Table 2. The maximum temperature of the reaction shows that two Al-Ni samples with molar ratios of 2Al: Ni and Al:Ni release a lot of energy compared to the other sample, which is due to the presence of more Al in these two samples; But comparing samples 1 and 2, more heat is released in the reaction with final product of AlNi.

Table 2. The results of the ignition test

Sample code	1	2	3
Temperature of Start reaction (˚C)	223	210	190
Maximum temperature (˚C)	778	870	730
ignition duration (s)	1.66	3.16	5.53
Velocity (mm/s)	18.07	14.42	5.42

Figures 6 and 7 respectively show the stress-strain curve obtained from the Hopkinson test and the compressive strength obtained from the pressure and Hopkinson tests of the composites prepared with different percentages of Al-Ni. In both compressive and Hopkinson tests, the lowest strength is related to sample 1 (2Al: Ni) and the highest strength is related to sample 2 (Al: Ni).

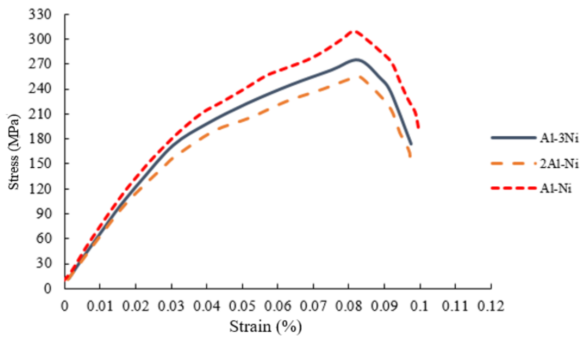


Figure 6. Stress-Strain diagram of SHPB test for samples with different molar ratio of Al-Ni.

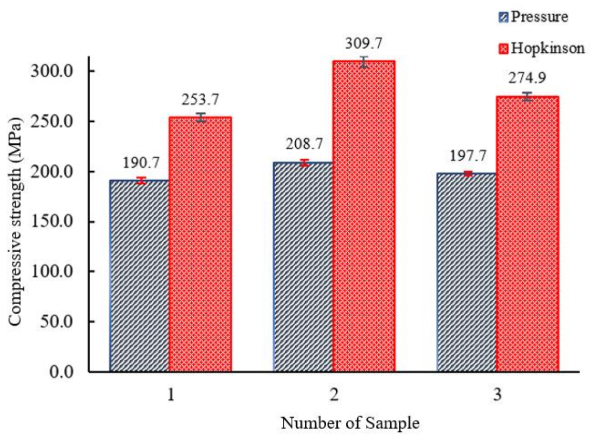


Figure 7. Compressive strength of compression and SHPB test for samples with different molar ratio of Al-Ni.

4- Conclusion

In this study, the effect of the different molar ratio of constituent particles on the microstructure, thermal and mechanical properties of Al-Ni composites were investigated. The results are as follows:

1- FESEM images showed the creation of a more uniform and fine-grained structure with the increase of Ni particles of the resulting composite in the mechanical milling.

2- In the ignition test, due to the AlNi product, the highest value of the heat released was related to a sample with 1:1 Al: Ni molar ratio.

3- In the compression and Hopkinson tests, the highest values of compressive strength were 208.7 and 309.7 MPa respectively, which belong to a 1:1 Al: Ni molar ratio.

4- The results showed that the compressive strength increased by changing the strain rate from 0.01 s^{-1} (in the compression test) to 1000 s^{-1} (in the Hopkinson test).

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

دانشگاه فردوسی مشهد

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

بررسی تجربی رفتار حرارتی و مکانیکی کامپوزیت واکنشی Al-Ni سنتز شده به روش آسیاب مکانیکی*

مقاله پژوهشی

علی علیزاده[۱] مهدی عبدالهی آذغان[۲]

DOI: 10.22067/jmme.2022.76226.1049

چکیده *کامپوزیت‌های واکنشی گروه جدیدی از مواد کامپوزیتی هستند که از دو یا چند ماده فلزی تشکیل شده‌اند؛ به‌طوری‌که در شرایط محیط قادر به اشتعال یا انفجار نیستند ولی در اثر شوک، بارهای ضربه‌ای شدید و افزایش دما، قابلیت آزادسازی انرژی زیادی را دارند. هدف از این تحقیق، بررسی تأثیر تغییر درصد ذرات بر ریزساختار، خواص حرارتی و مکانیکی کامپوزیت Al-Ni است. به این منظور، ترکیب Al-Ni با نسبت‌های مولی ۲ به ۱، ۱ به ۱ و ۱ به ۳ آسیاب و مخلوط شدند. سپس نمونه‌ها پرس سرد شده و در دمای ۴۰۰ °C به مدت یک ساعت تحت اتمسفر گاز خنثی زینتر شدند. ریزساختار به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) آنالیز شد. برای بررسی خواص حرارتی و مکانیکی به ترتیب از آزمون‌های DTA و احتراق و فشار و هاپکینسون استفاده شد. در آزمون احتراق بیشترین حرارت آزاد شده مربوط به نمونه با نسبت ۱ به ۱ بود که علت آن تشکیل فراورده AlNi است. در آزمون فشار و هاپکینسون بیشترین استحکام فشاری مربوط به نمونه با نسبت ۱ به ۱ و به ترتیب ۲۰۸/۷ MPa و ۳۰۹/۷ بود. همچنین نتایج نشان داد با افزایش نرخ کرنش از ۰/۰۱ s^{-1} (در آزمون فشار) به ۱۰۰۰ s^{-1} (در آزمون هاپکینسون) استحکام فشاری افزایش می‌یابد.*

واژه‌های کلیدی کامپوزیت‌های واکنشی، خواص فشاری، خواص حرارتی، آلیاژسازی مکانیکی.

Experimental Investigation Thermal and Mechanical Behavior of Ni/Al Reactive Composites Synthesized by Mechanical Alloying

Ali Alizadeh[1] Mehdi Abdollahi Azghan[2]

Abstract *Reactive composites are a new group of composite materials consisting of two or more metal materials that can not ignite or explode in the environment but can release a lot of energy due to shock and severe impact loads. This study aimed to investigate the effect of the ratio of constituent particles on the microstructure and thermal and mechanical properties of the Al-Ni composite. For this purpose, the Al-Ni compound with 2:1, 1:1 and 3:1 molar ratios was milled and mixed. Then the samples were cold pressed and sintered at 400 °C under argon atmosphere for one hour. The microstructure of samples was analyzed by microstructure field emission scanning electron microscopy (FESEM) and XRD. For the investigation of thermal and mechanical properties, DTA and ignition tests and compression and Hopkinson tests were used respectively. In the ignition test, due to the AlNi product, the highest value of heat released was related to a sample with 1:1 Al:Ni molar ratio. In the compression and Hopkinson tests, the highest values of compressive strength were 208.7 and 309.7 Mpa respectively, which belong to a 1:1 Al:Ni molar ratio. Also, the results showed that the compressive strength increased by changing the strain rate from 0.01 s^{-1} (in the pressure test) to 1000 s^{-1} (in the Hopkinson test).*

Key Words: Reactive composites, Compressive properties, Thermal properties, Mechanical alloying.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱/۲۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۷/۲۹ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول: استادیار، مهندسی مواد، دانشگاه مالک اشتر، تهران .

(۲) استادیار، مهندسی مواد، دانشگاه مالک اشتر، تهران .

Email: a_alizadeh@mut.ac.ir

مقدمه

مواد پرانرژی که به‌صورت معمول مورد استفاده قرار می‌گیرد ترکیب‌های تک‌مولکولی هستند که TNT (Trinitrotoluene) و RDX (Royal Demolition Explosive) از مهم‌ترین این مواد انفجاری می‌باشند. انرژی تولید شده این مواد پرانرژی توسط آنتالپی واکنش محدود می‌شود [1,2]. همچنین چگالی انرژی تولید شده در اثر احتراق این نوع مواد نسبتاً پایین و سرعت احتراق آن به‌صورت لحظه‌ای است. مواد واکنشی ساختاری (RSM)(Reactive Structural Materials) گروه جدیدی از مواد کامپوزیتی که متشکل از دو یا چند ماده فلزی با ذرات سرامیک اکسیدی هستند که در شرایط محیط قادر به اشتعال یا انفجار نیستند ولی در اثر شوک و بارهای ضربه‌ای شدید، قابلیت آزادسازی انرژی زیادی را دارند. مقدار و نرخ انرژی آزاد شده نقش مهمی در افزایش اثر تخریب مهمات دارد. به دلیل این خصوصیات ویژه، این مواد قابلیت استفاده بالقوه در کاربردهای نظامی مانند ترکش‌ها و زره‌های واکنش‌پذیر و گلوله‌های واکنشی را دارند. گرمای قابل توجه حاصل از واکنش‌های شیمیایی، مانند اکسیداسیون، تشکیل فازهای بین فلزی و واکنش‌های ترمیت معمولاً باعث افزایش انرژی گرمایی آزاد شده آنها شده و منجر به آسیب ثانویه (سوختگی در اثر حرارت ناشی از واکنش گرمازا) قابل توجهی می‌شود. RSM براساس فلزاتی ساخته می‌شوند که اکسیداسیون و یا فلوئوراسیون آنها با انرژی آزاد شده بالایی رخ دهد. آلومینیوم (Al)، منیزیم (Mg)، تیتانیوم (Ti) و زیرکونیم (Zr) از جمله مواد مورد نظر است. اولین RSMهایی که در تحقیقات یافت می‌شود ترکیب Al-PTFE (Polytetrafluoroethylene) است که به علت فرایند فلوئوراسیون انرژی بسیار زیادی در مقایسه با اکسیداسیون آزاد می‌کند [3,4]؛ اما به دلیل استفاده از مواد پلیمری خواص مکانیکی خوبی ارائه نمی‌دهد. بعد از آن ترکیب می‌توان به معروف‌ترین آنها یعنی Al-Ni اشاره کرد که در این نوع مواد واکنشی، انرژی آزاد شده حاصل از تشکیل ترکیب‌های بین‌فلزی است که درصورت عدم وجود اکسیژن کافی نیز می‌تواند انرژی آزاد کند. تحقیقات بسیاری در مورد این ترکیب انجام شده است که علت آن خواص مکانیکی مناسب و حساسیت به ضربه پایین است.

RSMها با توانایی آزاد کردن انرژی با احتراق بسته به شرایط خاص، امکان کاربردهای متفاوتی را به غیر از مواد منفجره یا مواد آتش‌زا را فراهم می‌کنند. ویژگی‌های شروع واکنش، آزادسازی انرژی و خواص این مواد را می‌توان براساس متغیرهایی مانند توزیع حجمی واکنش‌دهنده‌ها، چگالی مواد، نوع سیستم مواد، روش ساخت، روش شکل‌دهی و... خواص تغییر داد [3,5].

وو و همکاران [6] تأثیر افزودن پودر Ni بر خواص مکانیکی و حرارتی کامپوزیت Al-PTFE را مورد مطالعه قرار دادند. آنها مشاهده کردند افزودن Ni به کامپوزیت Al-PTFE ابتدا باعث افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت و سپس کاهش آن می‌شود. همچنین نشان دادند کامپوزیت Al-Ni در حین آزمون حرارتی ۹۹۱/۹ J/g انرژی آزاد می‌کند که ۱۲/۵ برابر بیشتر از انرژی آزاد شده در نمونه Al-PTFE است.

ژانگ و همکاران [7] تأثیر روش‌های آلیاژسازی آسیاب مخلوطی (TM) (Turbula Mixing) ، آسیاب سایشی (AM) (Attritor Mill) و آسیاب سیاره‌ای (PM) (Planetary Mill) بر ریزساختار و خواص حرارتی را برای Al-Ni با نسبت ۳ به ۱ مورد مطالعه قرار دادند. نویسندگان نمونه‌های تهیه شده بعد از آسیاب و قبل از پرس و زینتر (RM) و بعد از آن (RSM) را تحت آزمون حرارتی قرار دادند. در نتیجه، ریزساختار پودر TM شکل اصلی پودر خام Al و Ni را نشان داد. ریزساختار پودر AM به‌طور قابل توجهی متفاوت با شکل پودر خام بود. به‌طور خاص، شکل سوزن پودر خام Ni ناپدید و شکل کلی نیز کشیده‌تر شد. بیشتر دانه‌ها به‌صورت اندازه زیر میکرون رسیدند. در روش PM، شکل اصلی ماده خام کاملاً از بین رفته و ریزساختار نانو لایه در سراسر نمونه مشاهده شد. همچنین آنالیز DSC برای تجزیه و تحلیل ویژگی‌های حرارتی پودرهای RM و قرص‌های RSM با تغییر ریزساختار را نیز انجام دادند. منحنی گرمازایی در پودر PM بسیار وسیع‌تر از پودر TM و پودر AM بود. دمای شروع واکنش پودر PM حداقل ۲۰۰ درجه کمتر از سایر پودرها است که علت آن کاهش اندازه دانه پودرها است. گرمای تشکیل کل به ترتیب برای پودر TM، ۷۲۰ J/g، پودر AM، ٦۳۰J/g و پودر PM، ٥٤۰J/g گزارش شد.

رِن (Ren) و همکاران [8] سه ترکیب متفاوت از تنگستن- زیرکونیم- زیرکونیم هیدرید ساخته و تحت آزمون‌های حرارتی و مکانیکی قرار دادند. تمامی نمونه‌ها استحکام فشاری بالای ۱۰۲۲ MPa را نشان دادند. نمونه Zr-W بیشترین استحکام فشاری (۱۸۸۰ MPa) را ارائه داد. همچنین آن‌ها دریافتند Zr به دلیل واکنش با هوا، استحکام، سطح انرژی و چگالی بالا در کامپوزیت-های واکنشی بسیار مفید خواهد بود.

ژانگ و همکاران [9] تأثیر افزودن پودرهای Cu و PTFE به

اندازه ۱۰ درصد حجمی بر ریزساختار، خواص حرارتی و مکانیکی کامپوزیت Al-Ni با نسبت یکسان را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد حضور ذرات Cu و PTFE باعث افت خواص مکانیکی و حرارتی کامپوزیت می‌گردد. البته وجود پودر PTFE حساسیت به ضربه را افزایش داده و باعث می‌شود نمونه در شوک‌های ضربه‌ای پایین نیز شروع به واکنش شیمیایی کند.

هو و همکاران [10] تأثیر افزودن ذرات Ni با درصدهای مختلف بر رفتار حرارتی و مکانیکی کامپوزیت‌های Al-PTFE با نسبت ۱ به ۳ را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد در نمونه Al-PTFE سه پیک گرماگیر و یک پیک گرمازا وجود دارد که میزان انرژی آزاد شده ۷۹/٦ J/g است و این نمونه در دمای C□ ۵۲۰، ٦٦ درصد وزن خود را از دست می‌دهد که علت آن تجزیه PTFE است. در نمونه Al-Ni یک پیک گرمازا وجود دارد که میزان انرژی آزاد شده به ۹۹۱/۹ J/g می‌رسد و تغییر وزنی با افزایش دما در آن دیده نمی‌شود [10]. خواص فشار شبه استاتیک برای ٦ نمونه Al-Ni-PTFE نشان می‌دهد بیشترین میزان تنش مربوط به نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی Ni است. افزودن نیکل رفتار کامپوزیت را تردتر می‌کند و این اتفاق باعث می‌شود تمامی خواص مکانیکی به غیر از کرنش شکست و مدول سختی رفتار صعودی از خود نشان دهند.

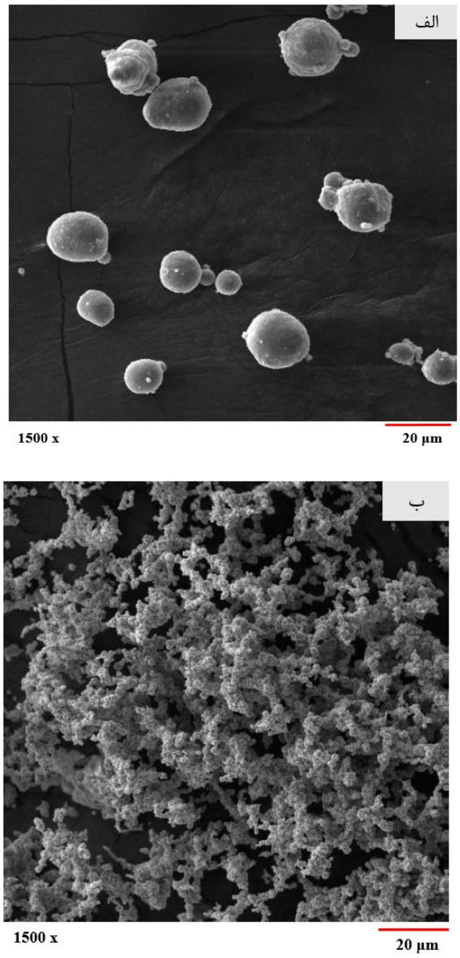
هادجی (Hadji) و همکاران [11] تأثیر مدت زمان آسیاب بر ریز ساختار و خواص حرارتی را مورد مطالعه قرار دادند. بعد از ۱۰ ساعت راندمان آسیاب بیشتر شده و نیکل نیز ساختار ریز به خود می‌گیرد به‌طوری‌که لایه‌های نیکل و آلومینیوم در کنار هم قرار می‌گیرند. بعد از ۲۰ ساعت، ساختار تغییرات زیادی کرده است و به تکه‌های غنی از نیکل تبدیل شده‌اند. در آزمون سوزش، با افزایش زمان آسیاب تا ۱۰ ساعت مدت زمان سوزش کاهش پیدا می‌کند به‌طوری‌که برای زمان‌های ۵، ۷ و ۱۰ ساعت زمان سوزش ۲۰، ۱۷ و ٤/۲۵ ثانیه ثبت شد؛ اما در برای زمان ۲۰ ساعت آسیاب فقط قسمتی از نمونه دچار سوزش شد. بررسی آنالیز حرارتی برای زمان‌های مختلف نشان داد تعداد پیک‌های آزمون DTA بعد از ۱۰ ساعت آسیاب بیشتر از زمان‌های دیگر است.

مواردی که استفاده از کامپوزیت‌های واکنشی را به‌طور گسترده محدود می‌کند خواص مکانیکی و حرارتی ضعیف این نوع مواد است. به عنوان مثال استفاده از پلیمرها (مانند PTFE) خواص مکانیکی را به شدت کاهش می‌دهد و یا استفاده Zr و W به علت چگالی بالا، وزن زیاد در یک حجم مشخص را منجر می‌شود. بهبود عملکرد این خواص در دهه اخیر بسیار مورد بحث و مطالعه قرار گرفته است اما هنوز پیشرفت چشم‌گیری رخ نداده است. بر این اساس، نوآوری تحقیق حاضر نسبت به تحقیقات پیشین، بررسی ریزساختار، خواص حرارتی و مکانیکی نمونه‌های واکنشی برای درصدهای مختلف از Al و Ni و همچنین بهبود رفتار حرارتی و مکانیکی این نوع مواد است.

بخش تجربی

مواد

در تحقیق حاضر، پودرهای Al (کروی، ۲۰ میکرون، خلوص ۹۹/۹%) و Ni (سوزنی، ۱۰ میکرون، خلوص ۹۹/۹%) با نسبت‌های مولی Al به Ni ۲:۱، ۱:۱، ۱:۳ مورد استفاده قرار گرفتند. شکل (۱) تصاویر FESEM از ذرات Al و Ni را نشان می‌دهد.



شکل ۱ تصاویر FESEM حاصل از ذرات الف) Al و ب) Ni

ساخت کامپوزیت‌ها

پودرهای Al و Ni با نسبت‌های مولی Al به Ni ۲:۱، ۱:۱، ۱:۳ در مدت زمان ٦ ساعت با سرعت ٤۳۰ دور بر دقیقه با نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ تحت اتمسفر آرگون آسیاب سایشی شدند. همچنین برای جلوگیری از جوش سرد اضافی در حین عملیات آسیاب، ۲ درصد وزنی استئاریک اسید به‌عنوان عامل کنترل‌کننده فرایند (Process Control Agent (PCA)) مورد استفاده قرار گرفت. پس از فرایند آسیاب، برای آزمون مکانیکی ابتدا پودرها در یک قالب با قطر یک سانتی‌متر تحت فشار ۱٤۰۰ MPa به مدت ۱۰ دقیقه فشرده شدند. سپس قرص‌های حاصل از پرس سرد، در کوره با نرخ گرمایش ۱۰ K/min در دمای ٤۰۰ °C به مدت ۱ ساعت تحت اتمسفر گاز آرگون خلوص بالا زینتر شدند. از طرفی برای آزمون احتراق، نمونه‌های قرصی شکل با قطر ۳ cm و ضخامت ۱ mm تنها تحت فشار ۵۰۰ MPa به مدت ۵ دقیقه پرس سرد شدند. در تحقیق حاضر متغیرهای موجود مانند مدت زمان، سرعت و نسبت گلوله به پودر آسیاب و شرایط پرس و زینتر با استفاده از مقالات موجود و تجارب گذشته انتخاب شدند.

جدول ۱ شماره نمونه و نسبت مولی ذرات تشکیل دهنده

شماره نمونه	نسبت مولی	
	Al	Ni
۱	۲	۱
۲	۱	۱
۳	۱	۳

آزمون حرارتی

به منظور بررسی رفتار حرارتی نمونه‌های واکنشی، از آنالیز حرارتی هم‌زمان (DTA) (Simultaneous Thermal Analyzer) مدل STA 504 برای بررسی واکنش‌های گرماده و گرمازا در کامپوزیت‌ها استفاده شد. این آزمون از دمای محیط (۲۵ °C) تا ۸۰۰ °C با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ K/min تحت اتمسفر گاز آرگون خلوص بالا درون بوته آلومینایی انجام شد. همچنین آزمون احتراق نیز روی نمونه‌ها انجام شد. در این آزمون اشتعال نمونه‌ها توسط شعله گاز پروپان انجام گرفت و جهت ثبت سرعت سوزش از دوربین سرعت‌بالا ۱۰۰۰ فریم بر ثانیه (CASIO) و دمای نمونه حین مشتعل‌شدن از پیرومتر دمابالا استفاده شد.

آزمون مکانیکی

به‌منظور بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های زینتر شده، آزمون فشار شبه استاتیکی به وسیله دستگاه سنتام (SANTAM) و با سرعت ۰/٦ mm/min بر اساس استاندارد ASTM E9 انجام گرفت. همچنین برای آزمون فشار کرنش بالا از دستگاه میله اسپلیت هاپکینسون فشاری (SHPB) (Split Hopkinson Pressure Bar) استفاده شد.

بررسی ریزساختار

ریزساختار کامپوزیت‌ها به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (Field Emission Scanning Electron Microscopy) مدل TESCAN MIRA3 مجهز به طیف‌سنج EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) و پراش اشعه ایکس (XRD، PHILIPS PW1730) با تابش Cu Kα (λ= 1.54060 A°) بررسی شد.

نتایج و بحث

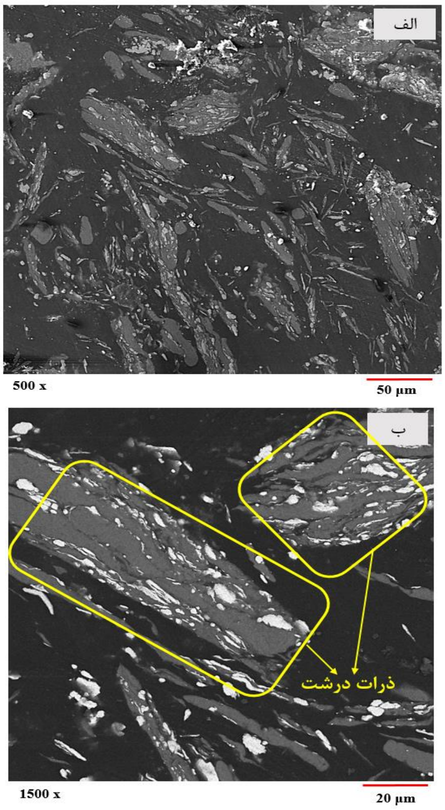
بررسی ریزساختار نمونه‌ها

شکل‌های (۲) تا (٤) به ترتیب تصاویر FESEM مورفولوژی پودرهای Al-Ni با نسبت‌های ۲ به ۱ (نمونه ۱)، ۱ به ۱ (نمونه ۲) و ۱ به ۳ (نمونه ۳) بعد از آسیاب را در دو بزرگنمایی مختلف نشان می‌دهند. پودرهای Al-Ni به این دلیل که سختی ویکرز نیکل برابر ٦۳۸ Mpa و سختی ویکرز آلومینیوم برابر ۱٦۷ MPa است، یک سیستم نرم-ترد (Ductile-Brittle system) محسوب می‌شوند. به‌طورکلی در فرایند آلیاژسازی مکانیکی سه مکانیزم اصلی تغییر شکل پلاستیک، جوش سرد و شکست بر تغییرات مورفولوژی ذرات حاکم است. تغییر شکل پلاستیک ذرات Al و تشکیل ذرات صفحه‌ای شکل، جوش سرد ذرات ورقه‌ای شکل و در نهایت شکسته شدن ذرات نیز در این تصاویر دیده می‌شود. به عبارت بهتر ذرات داکتیل و دارای مورفولوژی کروی پودر Al اولیه در اثر برخوردهای شدید گلوله‌ها بین آنها محبوس شده و تغییر شکل می‌دهند و به‌صورت لایه‌ای یا ورقه‌ای درمی‌آیند [12,13].

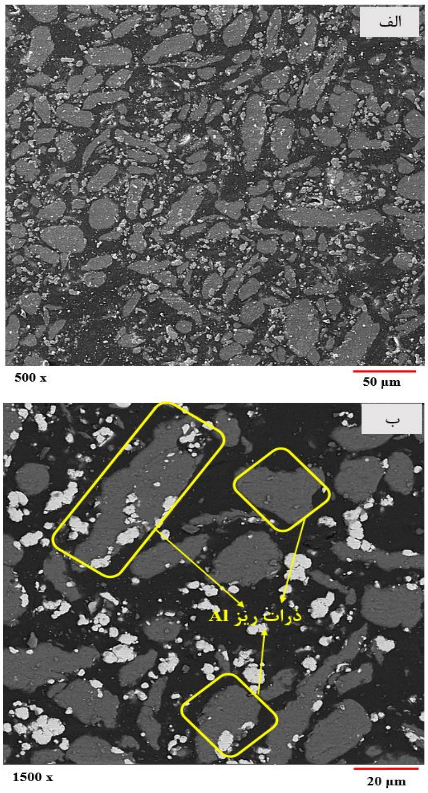
ذرات Ni که ترد هستند در اثر ضربات وارده، خرد شده و به ذرات ریزتری تبدیل می‌شوند. همچنین این ذرات به کمک گلوله‌ها آمده و باعث تغییر شکل پلاستیک Al می‌شوند؛ بنابراین

هرچه نسبت مولی Ni بیشتر می‌شود در مدت زمان یکسان آسیاب ذرات Al ریزتر شده و نفوذ Ni بهتر صورت می‌گیرد. به عبارت بهتر، حضور بیشتر ذرات سخت Ni باعث افزایش تغییر فرم موضعی Al در اطراف ذرات Ni شده و درنتیجه نرخ کارسختی آلومینیوم را افزایش می‌دهد. این مسئله سبب می‌شود تا جوش خوردن ذرات تغییر شکل یافته در زمان‌های کوتاه‌تری آغاز شود؛ زیرا برای فعال شدن مکانیزم جوش خوردن، میزان تغییر شکل ذرات و چگالی نابجایی‌ها باید به یک مقدار بحرانی برسد. به عبارتی، ذرات سخت خود مشابه گلوله‌های آسیاب می‌توانند منجر به انتقال انرژی به فاز نرم گردند. همچنین افزودن بیشتر ذرات سخت منجر به کاهش چقرمگی شکست پودرهای کامپوزیتی می‌شود [14]. به همین دلیل مکانیزم شکست در فرایند آلیاژسازی مکانیکی پودر کامپوزیتی زودتر فعال می‌شود. همان‌طورکه در شکل‌های (۲) تا (٤) نشان داده شده است، افزایش نسبت مولی Ni در مقایسه با Al سرعت کاهش اندازه ذرات را افزایش داده و سرعت نفوذ را بهبود می‌بخشد.

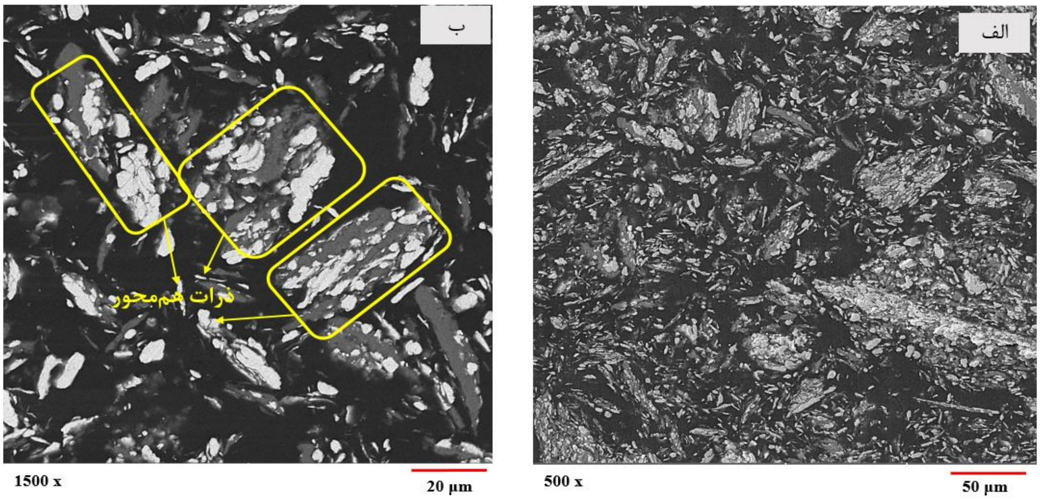
شکل‌های (٥) تا (۷) تصاویر FESEM همراه با آنالیز EDS از نمونه‌های زینتر شده ۱ تا ۳ را نشان می‌دهد که در این تصاویر نواحی روشن نمایانگر فاز Ni و نواحی تیره نمایانگر فاز Al است. در نمونه ۳ (Al-3Ni) با توجه به نتایج آنالیز EDS و نسبت مولی بیشتر Ni برای این نمونه، اکثر نواحی در ریزساختار فاز روشن است. آنالیز EDS از دو ناحیه C و D در شکل (۷-الف) گرفته شده است. درصد اتمی عناصر تشکیل‌دهنده موجود در ناحیه C، نشان‌دهنده فازی متناظر با $AlNi_3$ [15] و همچنین درصد اتمی عناصر تشکیل‌دهنده موجود در ناحیه D، نشان‌دهنده فازی متناظر با AlNi [11] است. این موضوع بیان‌کننده این است که در حین عملیات زینترینگ به‌صورت جزئی ترکیب‌های بین فلزی در نمونه Al-3Ni تشکیل شده است. درصورتی‌که این‌گونه از ترکیب‌های بین فلزی در زینتر نمونه‌های ۱ و ۲ مشاهده نشد و فقط نواحی Al و Ni وجود دارد (شکل‌های ٥ و ٦). علاوه بر این الگوی XRD گرفته شده از نمونه ۳ (شکل ۷-ی) حضور ترکیب‌های بین‌فلزی در این نمونه را تأیید می‌کند.



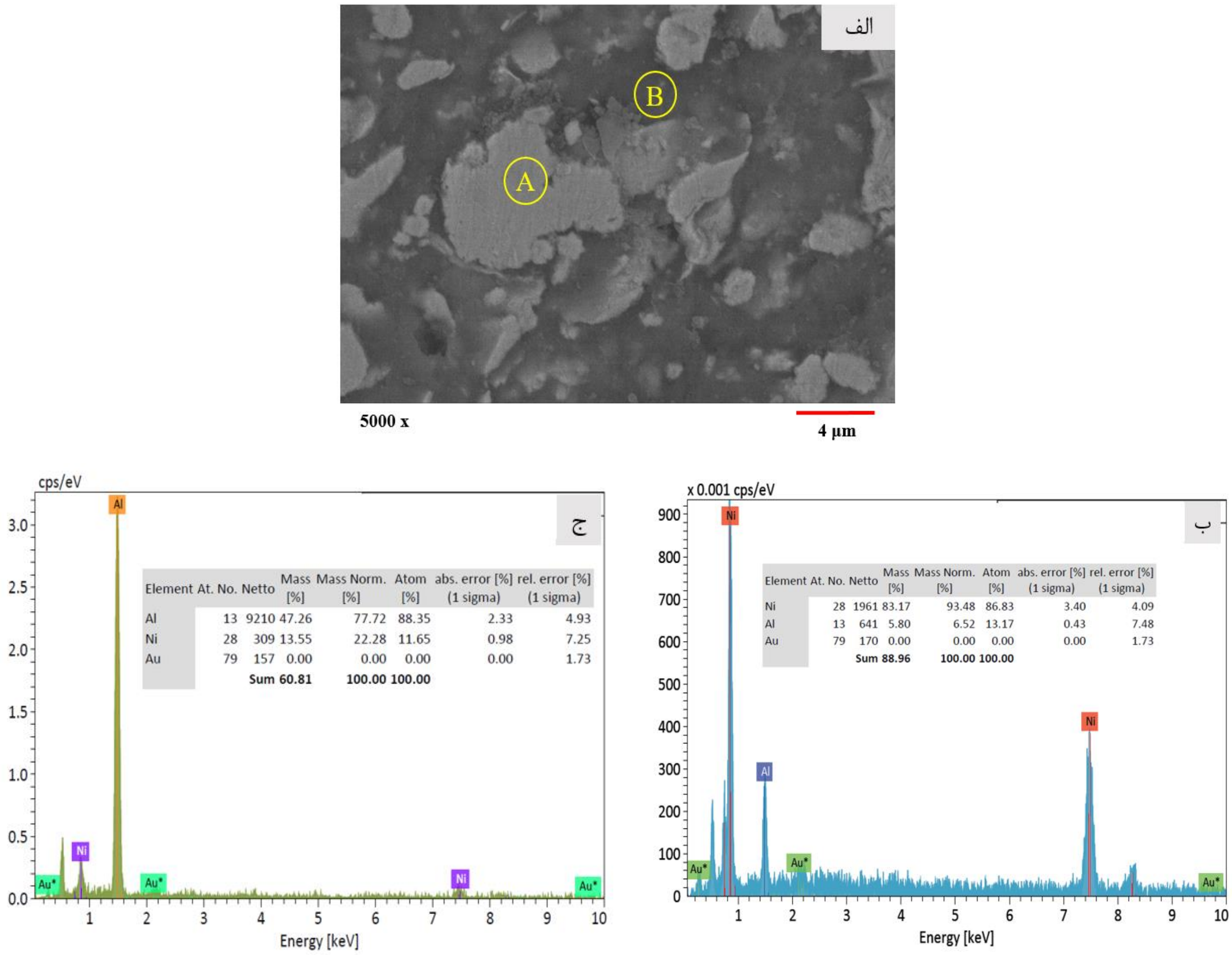
شکل ۲ تصاویر FESEM مورفولوژی نمونه ۱ حاصل از ٦ ساعت آسیاب در بزرگنمایی: (الف) x ٥٠٠ و (ب) ١٥٠٠x



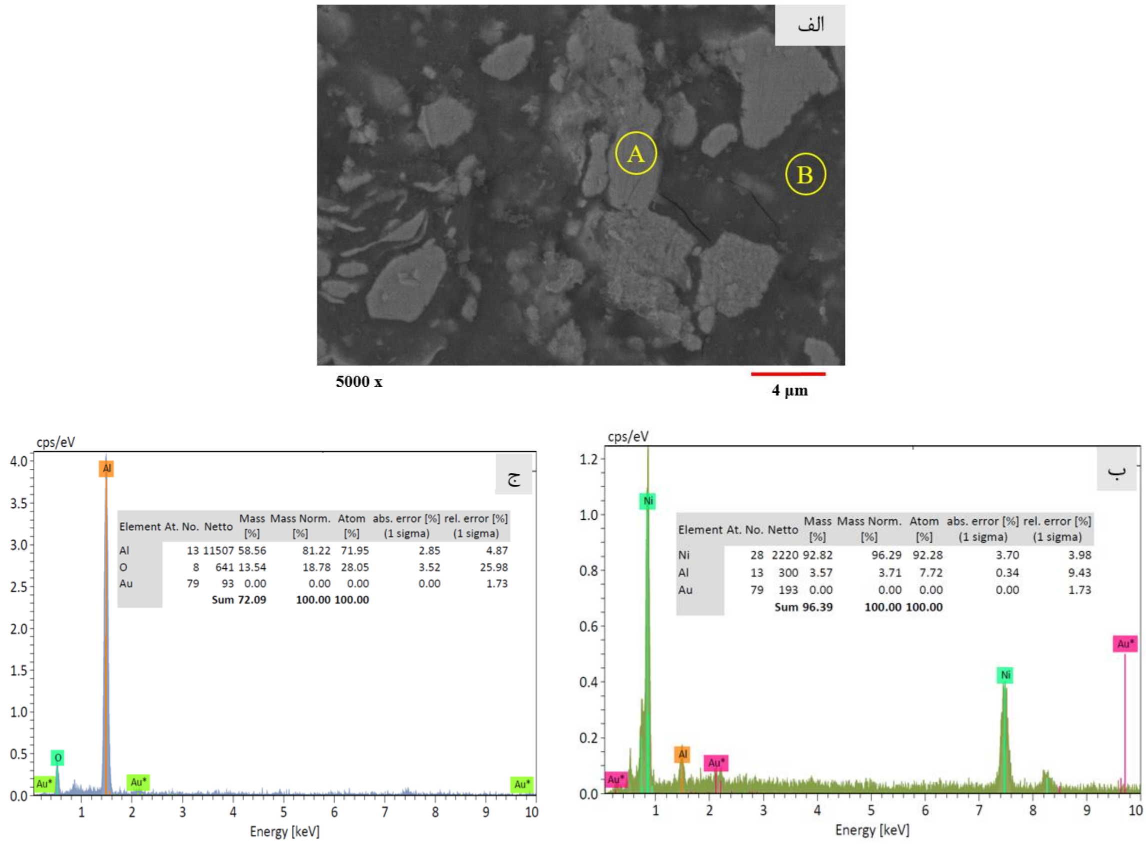
شکل ۳ تصاویر FESEM مورفولوژی نمونه ۲ حاصل از ٦ ساعت آسیاب در بزرگنمایی: (الف) x ٥٠٠ و (ب) ١٥٠٠x



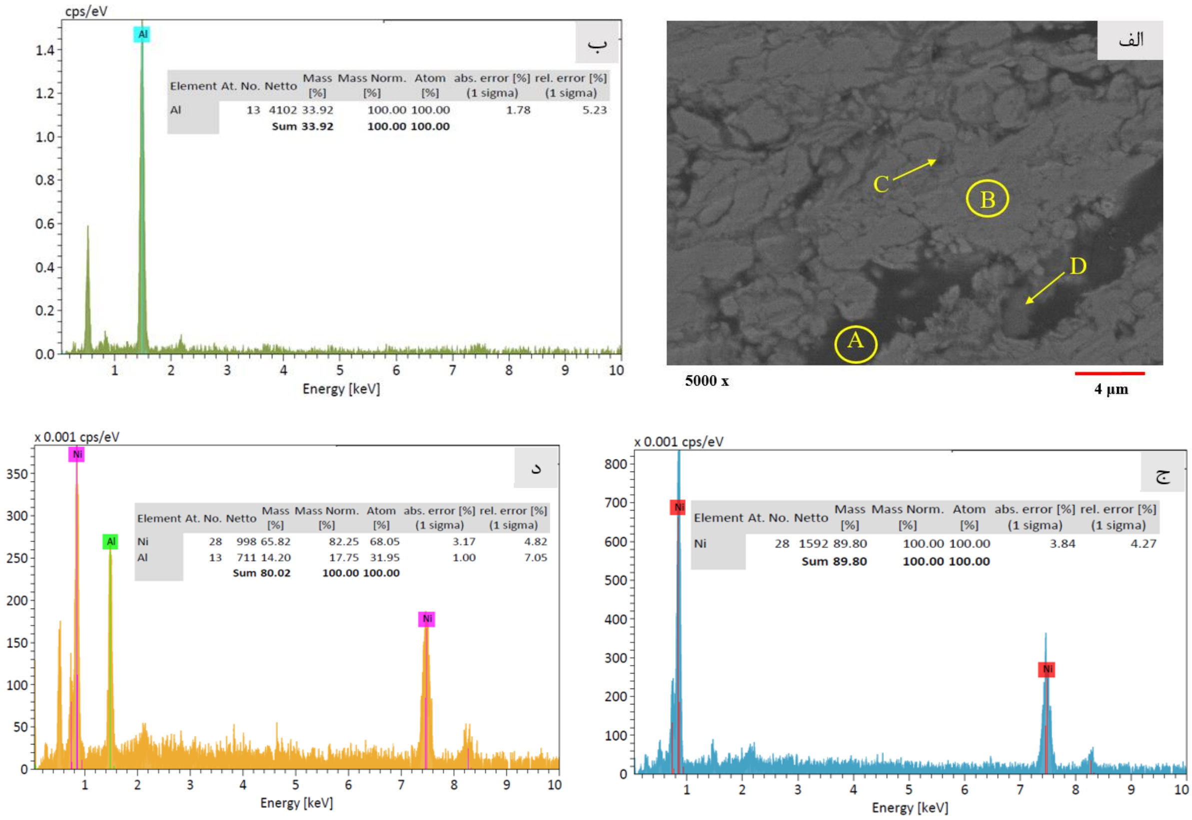
شکل ٤ تصاویر FESEM مورفولوژی نمونه ۳ حاصل از ٦ ساعت آسیاب در بزرگنمایی:
(الف) x ۵۰۰ و (ب) ۱۵۰۰x

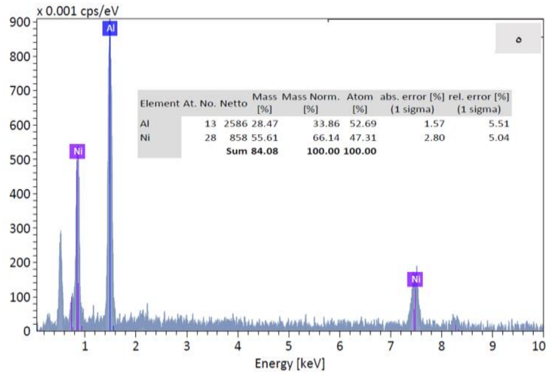


شکل ۵ (الف) تصویر FESEM از نمونه ۱، (ب) آنالیز EDS از ناحیه A و (ج) آنالیز EDS از ناحیه B

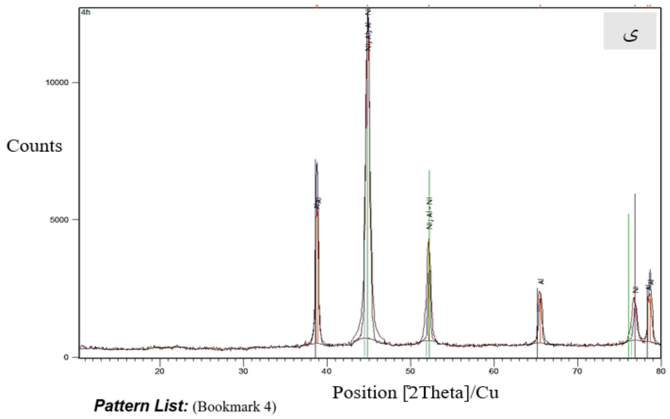


شکل ٦ (الف) تصویر FESEM از نمونه ۲، (ب) آنالیز EDS از ناحیه A و (ج) آنالیز EDS از ناحیه B





Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Al	13	2586	28.47	33.86	52.69	1.57	5.51
Ni	28	858	55.61	66.14	47.31	2.80	5.04
		Sum	**84.08**	**100.00**	**100.00**		



Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-003-1051	62	Nickel	0.000	0.738	Ni
*	00-001-1180	43	Aluminum	0.000	0.528	Al
*	00-006-0689	46	Aluminum Nickel	0.000	0.609	Al - Ni

شکل ۷ (الف) تصویر FESEM از نمونه ۳، (ب) آنالیز EDS از ناحیه A، (ج) آنالیز EDS از ناحیه B، (د) آنالیز EDS از ناحیه C، (ه) آنالیز EDS از ناحیه D و (ی) الگوی XRD از نمونه ۳

بررسی خواص حرارتی نمونه‌ها

نتایج آزمون DTA برای نمونه‌های ۱ تا ۳ در شکل (۸) نشان داده شده است.

در نمونه ۱، دو پیک گرمازا در دمای حدود ۵۸۵ °C و ۶۳۰ °C وجود دارد. با توجه به دیاگرام فازی Al-Ni، پیک اولی به تشکیل Al_3Ni و پیک دومی به تشکیل Al_3Ni_2 مربوط می شود؛ زیرا با افزایش دما و نفوذ فازی پس تشکیل فاز Al_3Ni، شرایط ترمودینامیکی برای تشکیل یک فاز غنی‌تر از Ni فراهم می شود [16].

به‌طورکلی Al نرخ نفوذ بالاتری نسبت به Ni دارد که به اتم‌های Al اجازه می‌دهد تا به آسانی در سطح مشترک بین ذرات Al و Ni، جایی که واکنش تشکیل بین فلزی رخ می‌دهد، جمع شوند؛ بنابراین، بین فلزی اولیه تشکیل‌شده توسط واکنش Al-Ni باید Al_3Ni [15] باشد و محصول واکنش ثانویه باید Al_3Ni_2 باشد. واکنش‌ها در نمونه 2Al:Ni باید به ترتیب طبق واکنش (۱) و سپس (۲) انجام شود [16].

$$Al + Ni \rightarrow Al_3Ni \quad (۱)$$

$$Al_3Ni + Ni \rightarrow Al_3Ni_2 \quad (۲)$$

در نمونه ۲، یک پیک گرمازا در حدود ٦١٥ °C وجود دارد که طبق واکنش (۳) تشکیل فاز AlNi را نشان می‌دهد.

در نمونه ۳، دو پیک همپوشـــان گرمازا در حدود ٦١٥ °C و ٦٤٠ °C وجود دارد (شکل ۸-ج). با توجه به دیاگرام فازی Al-Ni، پیک اولی به تشکیل AlNi و پیک دومی به تشکیل $AlNi_3$ مربوط می شود؛ زیرا با افزایش دما و نفوذ فازی پس از تشکیل فاز AlNi با وجود مقداری Ni باقیمانده در ســـاختار شـــرایط ترمودینامیکی برای تشکیل یک فاز غنی‌تر از Ni فراهم می شود [11].

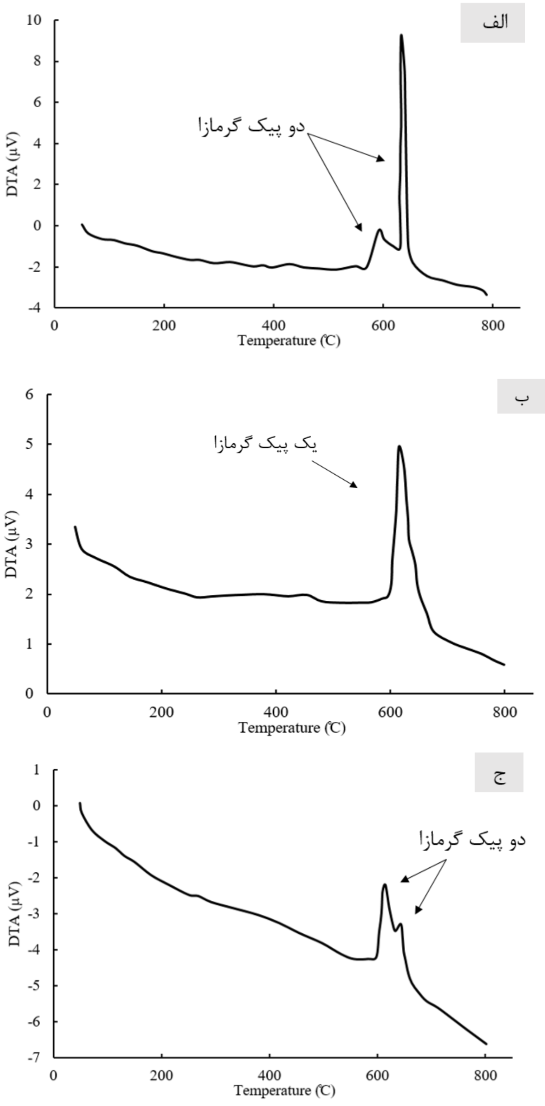
$$Al + Ni \rightarrow AlNi \quad (۳)$$

$$Al + Ni \rightarrow AlNi_3 \quad (٤)$$

Al می‌تواند در دماهای بالا با Ni واکنش دهد و در نهایت ترکیب‌های بین فلزی خاصی را تشکیل دهد [17]. دمای شروع واکنش سیستم Al-Ni تقریباً ٦٤٠°C است [18,19]. این دماهای شروع واکنش‌ها بالاتر از دمای زینترینگ (٤٠٠ °C) هستند؛ بنابراین، واکنش‌های بین سیستم Al-Ni در کامپوزیت‌های زینتر شده، صورت نگرفتند.

در حقیقت، پودرها به سرعت در فصل مشترک واکنش داده و ذوب می‌شوند تا AlNi را تشکیل دهند [20]. به‌طوری‌که پس از آن با نفوذ بیشتر نیکل به لایه‌های آلومینیوم منجر به تشکیل $AlNi_3$ و محلول‌های جامد دیگر می‌شوند. این موضوع همچنین توسط محصولات واکنش که به‌صورت ساختار صفحه‌ای در فصل مشترک ذرات و فواصل نفوذ زیاد آلومینیوم در ذرات نیکل حضور پیدا می‌کنند، قابل اثبات است [21]؛ بنابراین تشکیل AlNi با آنتالپی تشکیل بالای آن تسهیل می‌شود که بر نیروی محرکه

بالا، سهولت جوانه‌زنی به دلیل ساختار بلوری نسبتاً ساده و ترکیب‌های فصل مشترک که ذاتاً در غیاب سایر ترکیب‌های بین فلزی به AlNi نزدیک هستند، دلالت دارد [22]. آسیاب بیشتر بعد از زمان آسیاب بحرانی تنها باعث ایجاد ترکیب‌های اضافی می‌شود؛ که این موضوع منجر به عدم تشکیل ترکیب‌های بین فلزی در ساختار نمونه‌ها بر اثر اعمال انرژی می‌شود و هدف از تولید ساختار واکنشی را برآورده نمی‌کند [11,15]. واکنش تشکیل بین فلزی بین Al و Ni در واقع فرایند تشکیل پیوندهای فلزی و پیوندهای کووالانسی بین Al و Ni است؛ یعنی، فعالیت یا نیروی محرکه واکنش تشکیل بین فلزی، با کاهش تعداد الکترون‌های آزاد در فلز، کاهش می‌یابد [16].



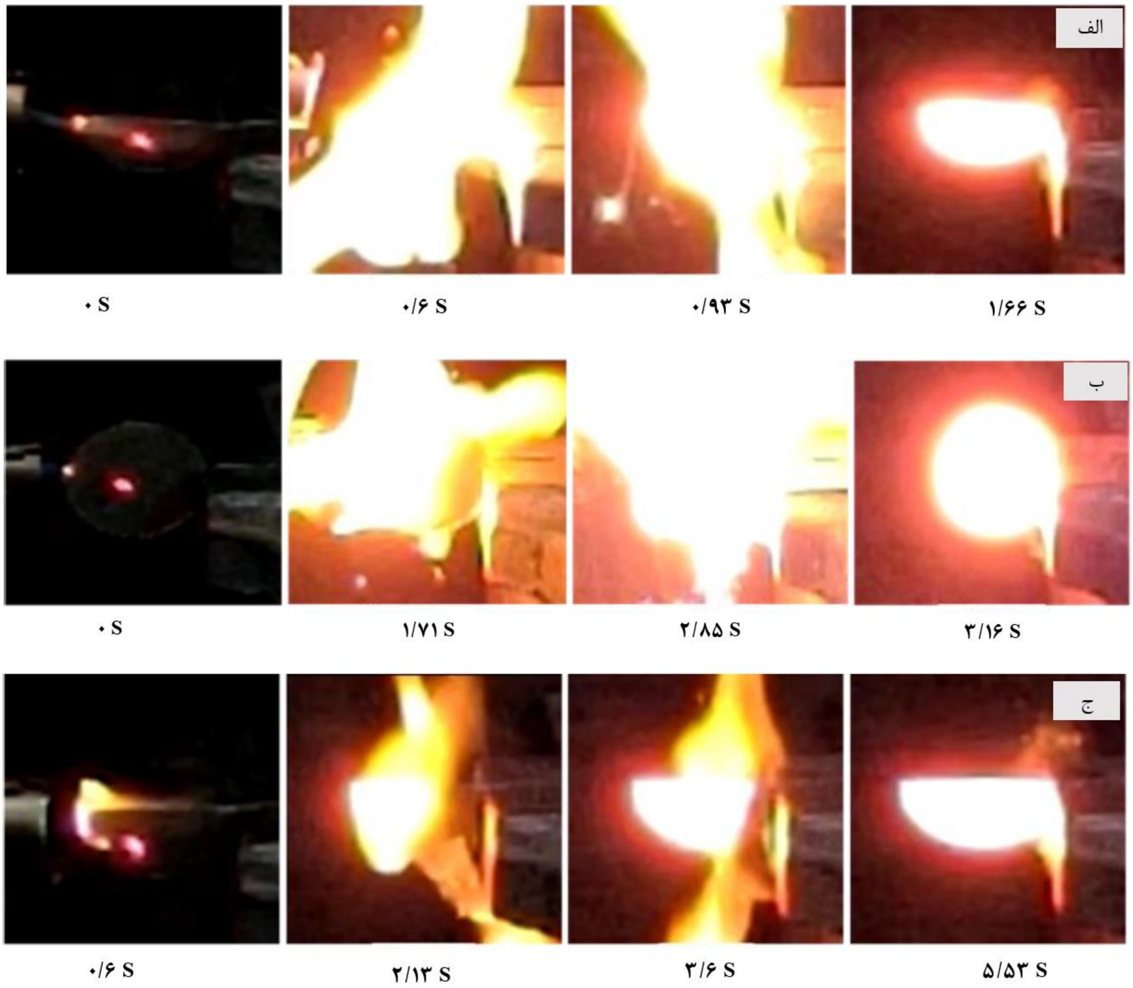
شکل ۸ نمودار DTA (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲ و (ج) نمونه ۳

بررسی احتراق نمونه‌ها

نتایج حاصل از آزمون احتراق در جدول (۱) نشان داده شده است. دمای شروع واکنش (Ignition temperature)، دمایی است که در آن واکنش گرمازا خود انتشار (SPER) (Self-Propagating Exothermic Reaction) شروع می‌شود. دمای بیشینه (Maximum temperature)، بیشترین دمایی است که نمونه در حین فرایند احتراق تجربه می‌کند. طول مدت احتراق (Ignition duration) ، زمان لازم برای شروع واکنش‌های SPER از زمان اعمال منبع حرارت‌دهی (شعله گاز پروپان) است. به عبارتی، مدت زمانی است که طول می‌کشد تا نمونه محترق شود. زمان احتراق (Ignition time) ، مدت زمانی است که واکنش SPER در حال انجام شدن است؛ به‌عبارت‌دیگر، به مدت‌زمانی که طول می‌کشد تا جبهه حرارتی کل طول نمونه را طی کند، زمان احتراق می‌گویند. سرعت سوزش هم سرعتی است که جبهه حرارتی در طول نمونه حرکت می‌کند. بیشینه دمای حاصل از واکنش نشان می‌دهد دو نمونه Al-Ni با نسبت‌های مولی ۲ به ۱ و ۱ به ۱ در مقایسه با نمونه دیگر انرژی زیادی آزاد می‌کند که علت آن وجود Al بیشتر در این دو نمونه است؛ اما در مقایسه دو نمونه ۱ و ۲، در واکنشی که محصول آن AlNi است گرمای بیشتری آزاد می‌شود [23]. بنابراین دمای بیشینه نمونه ۲ نسبت به نمونه ۱ بیشتر است. نمونه ۱ پس از گذشت ۱۴ ثانیه محترق شد و پیشرفت واکنش بعد از ۱/۶۶ ثانیه به پایان رسید، درصورتی‌که واکنش برای نمونه ۲، پس از گذشت ۸ ثانیه شروع و پیشرفت آن بعد از ۳/۱۶ ثانیه خاتمه یافت. دلیل حساسیت کم نمونه با نسبت مولی کمتر Ni، به دلیل ذرات آلومینیوم باقی‌مانده در ساختار است که به‌عنوان چاه حرارتی عمل می‌کنند. چاه حرارتی ناشی از عدم تماس گرمایی مطلوب بین ذرات است که این عدم تماس گرمایی بر اثر حفره‌های پایدار درون ساختار و عدم اتصال متالورژیکی در طول پرس سرد پودرها به وجود می-آید.

جدول ۱ نتایج حاصل از آزمون احتراق

شماره نمونه	۱	۲	۳
دمای شروع واکنش (°C)	۲۲۳	۲۱۰	۱۹۰
دمای بیشینه (°C)	۷۷۸	۸۷۰	۷۳۰
طول مدت احتراق (s)	۱۴	۸	۵
زمان احتراق (s)	۱/۶۶	۳/۱۶	۵/۵۳
سرعت سوزش (mm/s)	۱۸/۰۷	۱۴/۴۲	۵/۴۲



شکل ۹ تصاویر ثبت شده از دوربین سرعت‌بالا در چهار زمان مختلف حین احتراق برای: (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲ و (ج) نمونه ۳

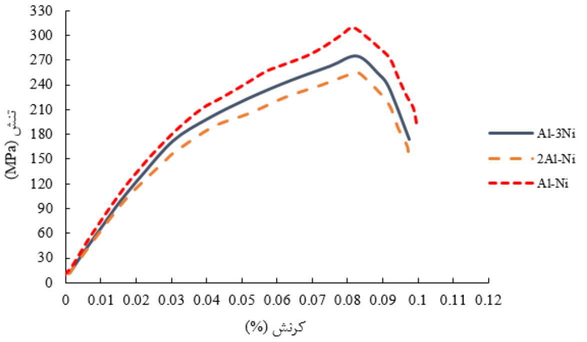
شکل (۹) تصاویر به‌دست‌آمده از دوربین سرعت‌بالا در بازه‌های زمانی مختلف برای نمونه‌های ۱ تا ۳ را نشان می‌دهد. پیشرفت جبهه حرارتی (سرعت سوزش) نمونه‌های ۲ و ۱ بسیار سریع بود، به‌طوری‌که قبل از اینکه جبهه حرارتی از میان قرص عبور کند، امکان خروج منبع شعله وجود نداشت.

علاوه بر این، نمونه ۳ یک پیشرفت واکنش ملایم با حفظ شکل اصلی را نشان داد، اما نمونه 2Al:Ni تکثیر واکنش بسیار سریعی را با پاشش ترکش در تمام جهات نشان داد (شکل ۹-الف و ۹-ب). این تفاوت‌ها در پدیده‌های انتشار ناشی از تفاوت‌های ریزساختاری باشد.

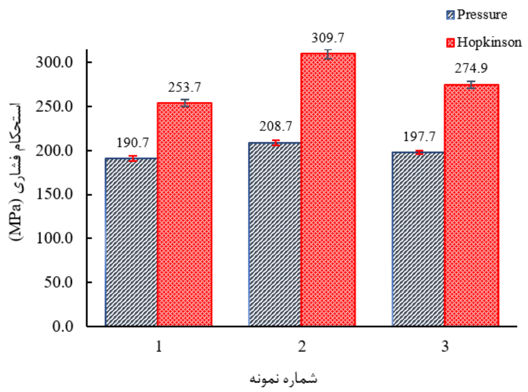
بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها

شکل‌های (۱۰) و (۱۱) به ترتیب منحنی تنش- کرنش حاصل از آزمون هاپکینسون و استحکام فشاری حاصل از آزمون فشار و هاپکینسون کامپوزیت‌های تهیه شده با درصدهای مختلف Ni را نشان می‌دهند. در هر دو آزمون فشار و هاپکینسون کمترین میزان استحکام مربوط به نمونه ۱ (2Al:Ni) و بیشترین میزان استحکام مربوط به نمونه ۲ (Al:Ni) است. عدم نفوذ Ni در ساختار Al در نمونه ۱ (شکل ۲) باعث تجمع Ni در مرزدانه‌ها شده و باعث می‌شود در تنش‌های کمتر در اثر تمرکز تنش نمونه دچار تخریب شود. وجود ذرات هم‌محور در نمونه ۳ باعث شده است تا ساختار استحکام مناسبی در مقایسه با نمونه ۱ ارائه دهد؛ اما وجود نیکل بیشتر رفتار ترد در ماده را افزایش داده و از تحمل بیشتر تنش ممانعت می‌کند. همچنین نمونه ۲ به علت ایجاد مورفولوژی با توزیع یکسان ذرات استحکام بهتری در مقایسه با سایر نمونه‌ها نشان داد. همچنین با مقایسه نتایج آزمون فشار با نرخ کرنش s^{-1} ۰/۰۱ و نتایج آزمون هاپکینسون با نرخ کرنش s^{-1} ۱۰۰۰ می‌توان به این نتیجه پی برد که با افزایش نرخ کرنش،

استحکام فشاری افزایش می‌یابد.



شکل ۱۰ منحنی تنش- کرنش حاصل از آزمون هاپکینسون نمونه‌ها با نسبت مولی مختلف Al-Ni



شکل ۱۱ استحکام فشاری حاصل از آزمون فشار و هاپکینسون برای نمونه‌های با نسبت مولی مختلف Al-Ni

نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضـــر، تأثیر تغییر درصـــد ذرات تشـــکیل دهنده بر ریز ساختار، خواص حرارتی و مکانیکی کامپوزیت Al-Ni که به روش آسیاب مکانیکی ساخته شده بود مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از این تحقیق به شرح زیر است:

۱. تصـــاویر FESEM ایجاد ســـاختار یکنواخت‌تر و ریزدانه‌تر با افزایش ذرات Ni کامپوزیت حاصـــل در آســـیاب مکانیکی را نشان داد.

۲. EDS حاصـــل از نمونه‌های تهیه شـــده وجود ترکیب‌های بین فلزی در نمونه Al-3Ni را تأیید می‌کنند. در حالی‌که در دو نمونه 2Al-Ni و Al-Ni ترکیب‌های بین‌فلزی بعد از آســـیاب مکانیکی دیده نشد.

۳. نتایج آزمون DTA برای نمونه 2Al:Ni، دو پیک نسبتاً همپوشان گرمازا را در حدود ˚C ۵۸۵ و ˚C ٦۳۰ نشان می‌دهد که با توجه به دیاگرام فازی Al:Ni، پیک اولی به تشکیل Al_3Ni و پیک دومی به تشکیل Al_3Ni_2 مربوط می‌شود. برای نمونه Al:3Ni، دو پیک همپوشان گرمازا را در حدود ˚C ٦۱۵ و ˚C ٦٤۰ نشان می‌دهد که با توجه به دیاگرام فازی Al-Ni، پیک اولی به تشکیل AlNi و پیک دومی به تشکیل $AlNi_3$ مربوط می‌شود. نمونه Al-Ni نیز یک پیک گرمازا در حدود ˚C ٦۱۵ نشان داد که حاصل فراورده AlNi است.

٤. آزمون فشار و هاپکینسون به ترتیب برای نمونه Al-Ni استحکام فشاری MPa ۲۰۸/۷ و ۳۰۹/۷ را ارائه دادند که نسبت به نمونه‌های دیگر بیشتر بود.

۵. با مقایسه نتایج آزمون فشار با نرخ کرنش s^{-1} ۰/۰۱ با نتایج آزمون هاپکینسون با نرخ کرنش s^{-1} ۱۰۰۰ می‌توان به این نتیجه پی برد که با افزایش نرخ کرنش، استحکام فشاری افزایش می‌یابد.

مراجع

1. Totten, G. E., MacKenzie, D. S., "Handbook of Aluminum: Vol. 1: Physical Metallurgy and Processes", CRC press, (2003).

2. Arpatappeh, F. A., Azghan, M. A. and Eslami-Farsani, R., "The Effect of Stacking Sequence of Basalt and Kevlar Fibers on the Charpy Impact Behavior of Hybrid Composites and Fiber Metal Laminates", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, Vol. 234, No. 16, pp. 3270-3279, (2020).

3. Xiong, W., Zhang, X., Tan, M., Liu, C. and Wu, X., "The energy release characteristics of shock-induced chemical reaction of Al/Ni composites", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, pp. 24551-24559, (2016).

4. T. Sun, T., Y. Zheng, Y., Yuan, Y. and H. Wang, H., "Impact-Initiation Sensitivity of High-Temperature PTFE-Al-W Reactive Materials", *Crystals,* Vol. 12, pp. 30-40, (2022).
5. Evans, A., San Marchi, C., and Mortensen, A., "Metal matrix composites in Metal Matrix Composites in Industry", Springer, pp. 9-38, (2003).
6. Wu, J. X., Fang, X., Gao, Z. R., Wang, H. X., Huang, J. Y., Wu, S. Z. and Li, Y.C., "Investigation on Mechanical Properties and Reaction Characteristics of Al-PTFE Composites with Different Al Particle Size", *Advances in Materials Science and Engineering,* Vol. 2018, pp. 10-18, (2018).
7. Jung, S.H., Lee, K., "Effect of Microstructure Control on Reaction Characteristics in Al/Ni Reactive Powder", The 4th Research and Development Institute-2nd Directorate, Daejeon, 34060, Korea, (2017).
8. Ren, H., Liu, X., and Ning, J., "Microstructure and mechanical properties of W-Zr reactive materials", *Materials Science and Engineering: A,* Vol. 660, pp. 205-212, (2016).
9. Huang, J., Fang, X., Li, Y., Wu, J., Song, J., "Mechanical and reaction properties of PTFE/Al/MnO_2 reactive materials at different strain rates", *Adv. Mater,* Vol. 7, pp. 50-58, (2018).
10. Wu, J. X., Fang, X., Gao, Z. R., Wang, H. X., Huang, J. Y., Wu, S. Z. and Li, Y.C., "Investigation on Mechanical Properties and Reaction Characteristics of Al-PTFE Composites with Different Al Particle Size", *Advances in Materials Science and Engineering,* Vol. 2018, pp. 10-18, (2018).
11. Hadjiafxenti, A., Gunduz, I. E., Tsotsos, C., Kyratsi, T., Doumanidis, C. C. and Rebholz, C., "Synthesis of Reactive Al/Ni Structures by Ball Milling", *Intermetallics,* Vol. 18, No. 11, pp. 2219-2223, (2010).
12. Benjamin, J. S, "Mechanical alloying—A perspective", *Metal powder report,* Vol. 45, Pp. 122-127, (1990).
13. Yadav, T. P., Yadav, R. M. and Singh, D. P., "Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites", *Nanoscience and Nanotechnology,* Vol. 2, pp. 22-48, (2012).
14. Florez-Zamora, M., "Comparative study of Al-Ni-Mo alloys obtained by mechanical alloying in different ball mills", *Rev. Adv. Mater. Sci,* Vol. 18, Pp. 301-304, (2008).
15. Hadjiafxenti, A., Gunduz, I., Kyratsi, T., Doumanidis, C. and Rebholz, C., "Exothermic Reaction Characteristics of Continuously Ball-Milled Al/Ni Powder Compacts", *Vacuum,* Vol. 96, pp. 73-78, (2013).
16. Huang, C., Chen, J., Bai ,S., Li, S., Tang, Y., Liu, X. and Ye, Y., "Enhancement of Energy Release Performance of Al–Ni Composites by Adding CuO", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 835, pp. 155-271, (2020).
17. Naiborodenko, Y. S., Itin, V., Belozerov B. and Ushakov, V., "Phases and reactive-diffusion kinetics for mixed Al-Ni powders", *Soviet Physics Journal,* Vol. 16, pp. 1507-1511, (1973).
18. White, J. D., Reeves, R. V., Son, S. F. and Mukasyan, A. S., "Thermal explosion in Al− Ni system: influence of mechanical activation", *The Journal of Physical Chemistry A,* Vol. 113, pp. 13541-13547, (2009).
19. Gasparyan, A. and Shteinberg, A., "Macrokinetics of reaction and thermal explosion in Ni and Al powder mixtures", *Combustion, Explosion and Shock Waves,* Vol. 24, pp. 324-330, (1988).
20. Herbold, E. B., Jordan, J. L. and Thadhani, N., "Effects of processing and powder size on microstructure and reactivity in arrested reactive milled Al+ Ni", *Acta materialia,* Vol. 59, pp. 6717-6728, (2011).
21. Gunduz, I. E., Fadenberger, K., Kokonou, M., Rebholz, C. and Doumanidis, C. C., "Investigations on the self

propagating reactions of nickel and aluminum multilayered foils", *Applied Physics Letters*, Vol. 93, pp. 134101, (2008).

22. Gunduz, I. E., Fadenberger, K., Kokonou, M., Rebholz, C., Doumanidis C. C. and Ando, T., "Modeling of the self-propagating reactions of nickel and aluminum multilayered foils", *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, pp. 074903, (2009).
23. Peng, J., Chen, Y., Yuan, B. and Jin, C., "A study of impact energy release mechanism and reactive characteristic of Ni-Al-W reactive material fragments", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1507, pp. 26-32, (2020).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 33, 3, 2022. (53-66)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir/?lang=en

Gelatin-Calcium Phosphate Composite Scaffold: From Fabrication to Mechanical and Biological Properties Investigation*

Research Article

Faezeh Darvishian Haghighi[1], Sahar Moaveni[2], Sahar Mollazadeh Beidokhti[3], Samaneh Sahebian Saghi[4]
Zahra Tayarani Najaran[5]

DOI: 10.22067/jmme.2022.71323.1019

1.Introduction

The demand for fabricating bone-healing materials is increasing. However, the creation of the most similar structure to the bone with appropriate mechanical, physical, and biological characteristics is challenging. Bone is a natural nanocomposite containing collagen and hydroxyapatite as the matrix and the reinforcement parts of the bone composite, respectively. The presence of the interconnected porous structure in the range of 200-600 nm is necessary for cell activities. The present research aims to fabricate and characterize the gelatin-calcium phosphate composite scaffolds which have promising roles in bone tissue engineering applications. In this regard, the reinforcing bioglass particles (SCP) in the SiO_2–CaO–P_2O_5 system were synthesized by the sol-gel method. The reinforcing synthesized particles were subjected to heat treatment at 1100 °C to create the crystalline calcium phosphate phases in the chemical composition of the reinforcing particles. Composite scaffolds were fabricated by conventional solvent casting and freeze-drying method using gelatin as the organic matrix and heat-treated bioglasses (glass-ceramics) as the reinforcing phase. Finally, a non-polymeric silica coverage was applied on the surface of the produced scaffolds to improve the mechanical and biological properties of the scaffolds. Besides, the bioactivity behavior of the mentioned composite scaffolds has been investigated in the simulated body fluid (SBF). The cytocompatibility of the covered gelatin/ calcium phosphate composite scaffolds was investigated when they are incubated with dental pulp stem cells.

2.Materials and Methods

Tetraethyl orthosilicate (TEOS), calcium nitrate tetrahydrate, and triethyl phosphate (TEP) were used as precursors of SiO_2, CaO, and P_2O_5, respectively. Nitric acid (65%, HNO_3) and ammonia (NH_4OH) were used as the catalyst during the sol-gel synthesis process in $64SiO_2$–28CaO–$8P_2O_5$ ternary system. Food grade gelatin was used for the fabrication of the composite scaffolds. The prepared particles then were heat-treated at 1100℃. Then, the scaffolds were fabricated via solvent casting and freeze-drying methods. The DTA/TG, FTIR, and AFM analyzes of the as-synthesized particles (SCP) were performed to study the physical behavior of the particles. FESEM analysis, three-point flexural test, Resazurin Red Assay, and immersing the scaffolds in SBF media were also carried out to study the physical, biological, and mechanical behavior of the scaffolds.

3.Results and Discussion

Fig.1 shows the thermogravimetric and differential thermal (DTA/TG) results of the as-synthesized SCP particles. The first endothermic peak at the range of 50–200 ◦C could be attributed to the volatilization of residual water and ethanol. The exothermic peak around 250–300 ◦C could be related to the condensation process. The TGA results also showed a drop in weight of the SCP samples at 250–300 ◦C corresponding to the removal of H_2O. An exothermic peak right after the condensation process, starting at 300 ◦C, corresponds to the removal of nitrate groups. There is also an exothermic peak around 800 ◦C which could be attributed to the phase crystallization.

The XRD graph of the SCP particles heat-treated at 1100 ℃ is depicted in Fig.2. The formation of calcium phosphate and calcium silicate phases was consistent in the SCP particles. According to the mentioned graph, the crystallization of $Ca_3(PO_4)_2$ and Ca_2SiO_4 phases occurred based on ICCD 00-009-0348 and ICCD01-077-0420, respectively.

* Manuscript received: 6 July 2021, Revised, 7 June 2022, Accepted, 9 October 2022.
1- PhD student, Department of Material Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
2- Pharmacological Research Center of Medicinal Plants, University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.
3- Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Material Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. **Email**: Mollazadeh.b@um.ac.ir.
4- Assistant Professor, Department of Material Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
5- Professor, Pharmacological Research Center of Medicinal Plants, University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

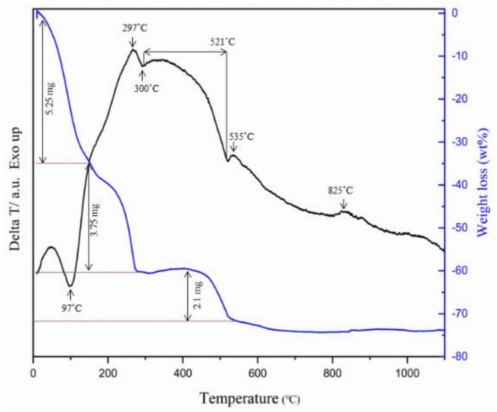


Figure 1. The DTA-TG graph of the SCP particles.

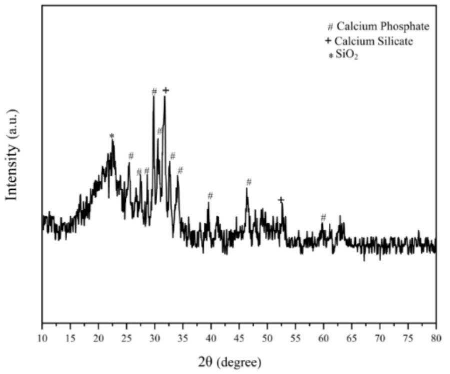


Figure 2. The XRD graph of the SCP particles.

The AFM images of the surface of the SCP particles were depicted in Fig.3. The roughness of the particles was 17.32nm which could be efficient in the mechanical interlockings between the SCP particles and the gelatin matrix in the composite.

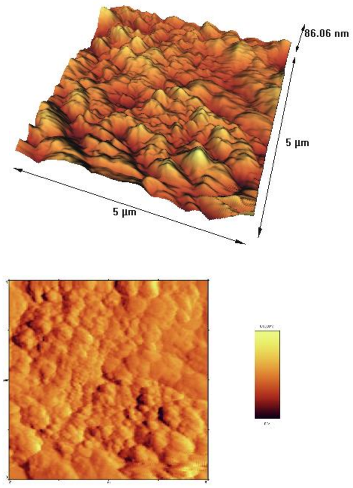


Figure 3. AFM microscopy of the SCP particles.

According to the flexural test of the composite scaffolds, the final strength of the scaffolds was 15 MPa which was closed to the natural bone. The presence of silica coverage was a beneficial parameter for improving the mechanical properties of the scaffolds. Fig.4 illustrates the FESEM images of the composite scaffolds before and after cell culture with interconnected pores. In addition, Resazurin Red Assay confirmed the viability of 78% of stem cells on the scaffolds after 5 days of seeding. Immersion of the scaffolds in the simulated body fluid (SBF) caused the controlled release of the Ca^{2+}, Si^{4+}, and PO_4^{3-} ions (Fig.5).

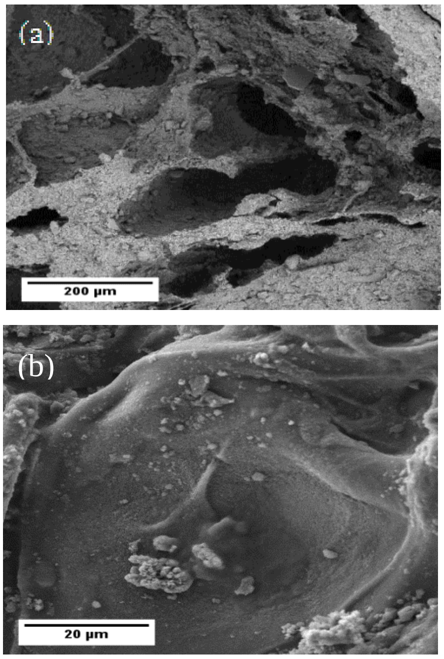


Figure 4. FESEM images of the composite scaffolds (a)before and (b)after cell culture.

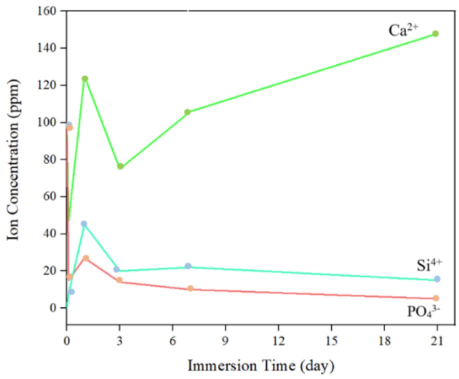


Figure 5. Ion release profiles as a function of time immersion in SBF media for composite scaffolds.

4. Conclusion

In the present research, gelatin-calcium phosphate composite scaffolds were fabricated via freeze-drying methods. The SCP particles were synthesized via a sol-gel route in $64SiO_2–28CaO–8P_2O_5$ (mol%) system. Applying the silica coverage on the composite scaffolds improved the final mechanical strength to 15 MPa which was comparable with the flexural strength of the natural bone. Resazurin Red Assay confirmed the viability of 78% of stem cells on the scaffolds after 5 days of seeding. In addition, degradation studies of the composite scaffolds in SBF media revealed that ion release occurred after 7 and 21 days of immersing the scaffolds in SBF. According to the obtained results, the gelatin-calcium phosphate composite scaffolds can play an important role in bone tissue engineering applications.

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

داربست‌های کامپوزیتی ژلاتین-فسفات کلسیم: از فرایند ساخت تا بررسی رفتار مکانیکی و زیستی*

مقاله پژوهشی

فائزه درویشیان حقیقی[۱] سحر معاونی[۲] سحر ملازاده بیدختی[۳] سمانه صاحبیان سقی[۴] زهرا طیرانی نجاران[۵]

DOI: 10.22067/jmme.2022.71323.1019

چکیده *هدف پژوهش حاضر، ساخت داربست‌های کامپوزیتی از طریق فرایند انحلالی و خشکایش سرمایشی می‌باشد. اولین مرحله، فراوری ذرات کلسیم‌فسفات به روش سل‌ژل و سپس، عملیات حرارتی ذرات در دمای ۱۱۰۰°C است. طبق نتایج آنالیز تعیین اندازه ذرات و پیکنومتری، اندازه ذرات و دانسیته آنها به ترتیب برابر با ۳۷±۵ nm و ۴/۰۶ g/cm^3 می‌باشد. همچنین طبق نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و آنالیز حرارتی افتراقی (DTA-TG)، تبلور فاز فسفات کلسیم با عبور از دمای ۸۰۰ °C آغاز گردید. پیوندهای ایجادشده در ساختار نیز توسط طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) شناسایی شد. طبق تصویربرداری توسط میکروسکوپ AFM زبری سطح ذرات فراوری‌شده ۱۷/۳۲ nm است. به‌منظور درک رفتار مکانیکی و ریزساختاری داربست‌ها آزمون خمش سه‌نقطه و تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) انجام شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که استحکام خمشی نهایی داربست برابر با ۱۵±۱/۳MPa بوده و دارای ریزساختاری کاملاً متخلخل می‌باشد. مطالعه رفتار زیستی داربست توسط آنالیز Resazurin Red Assay نیز عدم سمیت، رشد و تکثیر مطلوب سلول‌های بنیادی مغز دندان عقل را در مجاورت با داربست اثبات کرد. همچنین قراردادن داربست‌ها در محلول شبیه‌سازی‌شده بدن با رهایش مطلوب یون‌های Ca^{2+}، Si^{4+} و PO_4^{3-} همراه بود. بنابراین، می‌توان ادعا کرد داربست‌های ژلاتین- فسفات‌کلسیم می‌توانند برای ترمیم بافت‌های آسیب‌دیده استخوانی مفید واقع شوند.*

واژه‌های کلیدی داربست کامپوزیتی، ژلاتین، کلسیم‌فسفات، کشت سلول‌های بنیادی، خواص مکانیکی و زیستی.

Gelatin-Calcium Phosphate Composite Scaffold: From Fabrication to Mechanical and Biological Properties Investigation

Faezeh Darvishian Haghighi Sahar Moaveni Sahar Mollazadeh Beidokhti Samaneh Sahebian Saghi Zahra Tayarani Najaran

Abstract *The fabrication of the most similar structure to the bone with appropriate mechanical, physical, and biological characteristics is challenging. The main aim of the present research is to design, fabricate, and characterize the gelatin-calcium phosphate composite scaffolds. First, calcium phosphate particles (SCP) were synthesized through the sol-gel process. Accordingly, the prepared particles were synthesized via the sol-gel route and heat-treated at 1100 ℃ Then, the gelatin-calcium phosphate composite scaffolds were fabricated through solvent casting and freeze-drying methods. According to the pycnometer and particle size (PSA) analyses, the density and the particle size of the SCP particles were 4.06 g/cm^3 and 37±5 nm, respectively. Based on the XRD and DTA-TG results of the particles, crystallization of the calcium phosphate phases has been started at 800 ℃ The functional groups of the particles have been also studied through FTIR analysis. The roughness of the particles was 17.32nm based on the AFM microscopy results. According to the three-point flexural test, the final strength of the scaffolds was 15 MPa. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) showed that the scaffolds have had completely porous structure with interconnected pores. Resazurin Red Assay confirmed the viability of 78% of stem cells on the scaffolds after 5 days of seeding. Immersion of the scaffolds in the simulated body fluid (SBF) caused the controlled release of the Ca^{2+}, Si^{4+}, and PO_4^{3-} ions. Altogether, the gelatin-calcium phosphate composite scaffolds have a promising role in tissue engineering applications.*

Key Words*:* Bone Scaffold, Gelatin, Calcium phosphate, Stem Cell Culture, Mechanical and Biological Properties.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۴/۱۵ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۸/۱۰ می‌باشد.

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

(۲) دکترای حرفه‌ای داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، ایران.

(۳) نویسندهٔ مسئول، استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

(۴) استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

(۵) استاد گروه فارماکولوژی و سم‌شناسی، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، ایران.

Email: mollazadeh.b@um.ac.ir

مقدمه

درعصر اخیر، نیاز به جایگزینی بافت استخوان به دلیل افزایش جمعیت سالخورده و مبتلا به سرطان استخوان، آسیب‌های ورزشی و تصادفات افزایش یافته‌است [1]. به منظور نیل به این هدف، تلاشهای بسیاری برای طراحی و آماده‌سازی مواد جدید در زمینه‌ی مهندسی بافت استخوان انجام شده‌است. استخوان نانوکامپوزیتی طبیعی شامل کلاژن و هیدروکسی‌آپاتیت است که درآن ذرات فسفات کلسیم و یا آپاتیت به عنوان فاز تقویت‌کننده و پلیمر کلاژن به عنوان فاز زمینه می‌باشد [2]. وجود ساختاری متخلخل با شبکه‌ای به‌هم‌پیوسته از حفرات در محدوده ابعادی ۲۰۰μm-۶۰۰ ساده‌ترین مشخصه بافت استخوان می‌باشد. همچنین استحکام خمشی و مدول فشاری استخوان اسفنجی انسان به‌ترتیب برابر با ۲۰MPa -۱۰ و۰/۶ GPa-۰/۰۵ می‌باشد [3,4]. شناخت کافی و تقلید از ساختار یادشده، در طراحی مواد کارامد، جهت ترمیم استخوان‌های شکسته مطلوب می‌باشد [5]. مطالعه تاریخچه مواد ترمیم‌کننده استخوان، استفاده از فلزّاتی چون فولاد زنگ‌نزن و آلیاژهای تیتانیوم را به عنوان اولین موادی که برای بازسازی ساختار آسیب‌دیده به‌کاررفته نشان می‌دهد. از جمله معایب فلزات یادشده، استحکام نهایی زیاد، عمرکاری محدود، نیاز به عمل جراحی مجدد به‌منظور خارج نمودن قطعات از بدن و عدم زیست‌فعّالی می‌باشد [6].

در سال‌های اخیر، به‌منظور غلبه بر محدودیت‌های یادشده، ایده ساخت و استفاده از داربست‌های کامپوزیتی پلیمر-سرامیک مطرح شده‌است. درواقع داربست ساختاری سه‌بعدی است که از تکثیر، رشد و پراکنده‌شدن سلول‌ها حمایت کرده و به گسترش و ترمیم بافت کمک می‌کند [7]. ساخت و به‌کارگیری ساختار یادشده در مهندسی بافت بسیارحائز اهمیت می‌باشد [8]. به‌منظور پرهیز از ایجاد تنش، خواص مکانیکی داربست‌ها نیز بایستی مشابه با محدوده بافت مجاور باشد [5]. امروزه، تنوعی در کامپوزیت‌های بایوپلیمر/بایوسرامیک مانند هیدروکسی‌آپاتیت-کلاژن، هیدروکسی‌آپاتیت-چیتوسان و هیدروکسی‌آپاتیت-ژلاتین/ اسیدپلی‌لاکتیک مشاهده می‌شود [9]. کامپوزیت‌های پایه ژلاتین نیز در شکل‌های متنوعی شامل داربست‌های متخلخل، نانوالیاف و هیدروژل، تولید و برای بازسازی استخوان قابل استفاده‌اند [2]. لیلا بختیاری و همکارانش داربست‌های سه‌بعدی ژلاتین- فسفات کلسیم را با حفراتی در محدوده اندازه ۲۰۰μm-۱۰۰ با استفاده از پودر نفتالن و نیز فریزدرای تولید کردند [10].

قابل ذکر است که استفاده از نفتالن به‌منظور تولید حفرات در ساختار، رفتار زیستی را با مشکل مواجه می‌کند و بنابراین توصیه نمی‌شود. مهدی کاظم‌زاده و همکارانش نیز داربست‌های ژلاتین-هیدروکسی‌آپاتیت را با استحکام فشاری نهایی ۳۲MPa به کمک استفاده از دستگاه فریزدرایر تولید کردند [11]. هانگلین لو و همکارانش داربست‌های نانوکامپوزیتی شیشه زیست‌سازگار-ژلاتین را ساختند. طبق نتایج، با اعمال پوشش ژلاتینی، استحکام فشاری داربست از ۴۵kPaبه ۱۳۸kPa به بیشترین مقدار خود رسیده است [12]. قربانی و همکاران نیز بیشترین مقدار استحکام فشاری داربست‌های هیدروکسی‌آپاتیت-ژلاتین حاوی دگزامتازون را برابر با ۲/۴۵MPa گزارش کردند [13]. متعاله و همکارانش ابتدا با استفاده از شیشه‌های زیست‌سازگار 45S5، داربست‌هایی سه‌بعدی به کمک روش چاپ سه‌بعدی ساختند. سپس تأثیر نوع پوشش پلیمری را بر رفتار مکانیکی و زیستی داربست مطالعه کردند. بیشترین استحکام فشاری نهایی داربست-های پوشش داده‌شده با چیتوسان و ژلاتین به‌ترتیب ۱۴MPa و ۸MPa گزارش شده‌است [14].

همچنین اخیراً ساخت داربست‌های کامپوزیتی زیست سازگار با استفاده از روش‌های پیشرفته مانند استفاده از پرینترهای سه-بعدی توجه زیادی را به سمت خود جلب کرده‌است. اگرچه ساخت داربست‌های استخوانی به کمک پرینتر سه‌بعدی، ایجاد ساختاری یکنواخت با حفراتی در ابعاد مورد نظر را تأمین می‌کند، اما تجاری‌سازی محصول حاصل از آن، از لحاظ اقتصادی مقرون-به‌صرفه نیست. درحالی که در روش‌های سنتی مانند خشکایش سرمایشی و تصفیه ذرات نمک می‌توان به سهولت فراوری، نیاز به حداقل تجهیزات و هزینه بسیار اندک تولید اشاره کرد. بنابراین، بهینه‌سازی روش‌های قدیمی موجود توسط روش‌های مهندسی ساده- اصلاح و بهبود روش‌های سنتی- و نیز تلفیق علوم پزشکی و مهندسی می‌تواند بر ضعف‌های ناشی از آنها غلبه کند.

هدف از پژوهش حاضر، ساخت داربست‌های ژلاتین-فسفات کلسیم به کمک روش سنتی فرایند انحلالی و نیز استفاده از خشک‌کن سرمایشی می‌باشد. اصلاح و بهبود روش سنتی مذکور و نیز اعمال پوشش سیلیسی برروی داربست به‌منظور بهبود رفتار مکانیکی و زیستی از جمله نوآوری‌های پژوهش حاضر است. بدین‌منظور مشخصه‌یابی‌های مکانیکی، فیزیکی و زیستی کامل داربست‌های یادشده و نیز مشخصه‌یابی‌های حرارتی

و فیزیکی ذرات تقویت‌کننده کلسیم‌فسفات نیز گزارش شده‌است.

مواد و روش تحقیق

مواد اولیه

همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش، بدون نیاز به استفاده از فرایند تخلیص بودند. به منظور سنتز ذرات کلسیم-فسفات SCP در سیستم‌های سه‌تایی $64SiO_2$- $28CaO$- $8P_2O_5$ از پیش‌ماده‌هایی حاوی اکسیدهای سیلیسیم، کلسیم و فسفر استفاده- گردید. پس از آماده‌سازی نهایی ذرات، ساخت کامپوزیت‌های ژلاتین–کلسیم‌فسفات با استفاده از ژلاتین خوراکی انجام‌گرفت. مواد اولیه به‌کاررفته در فراوری ذرات بایوگلس در جدول (۱) آمده‌است.

جدول ۱ مواد اولیه مورد نیاز به‌منظور تهیه ذرات شیشه در سیستم سه‌تایی SiO_2- CaO- P_2O_5

نام ماده	فرمول شیمیایی	نام شرکت	علت استفاده
ترا اتیل اورتوسیلیکات	$C_8H_{20}O_4Si$	Merck	پیش‌ماده SiO_2
کلسیم‌نیترات چهارآبه	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	Merck	پیش‌ماده CaO
تری‌اتیل‌فسفات	$C_6H_{15}O_4P$	Merck	پیش‌ماده P_2O_5
اسیدنیتریک	HNO_3	Merck	کاهش pH
اتانول (۹۶٪)	C_2H_5OH	پارس‌الکل	حلال
آمونیاک	NH_4OH	اوربیتال	افزایش pH

فراوری ذرات فسفات کلسیم SCP

ابتدا ذرات کلسیم‌فسفات به‌روش سل‌ژل در سیستم سه‌تایی $64\%SiO_2$-$28\%CaO$-$8\%P_2O_5$ (درصد مولی) با استفاده از پیش‌ماده‌های یادشده فراوری شد [15]. سل‌های مورد نیاز از پیش‌ماده‌های مذکور، آماده و به‌منظور انجام واکنش هیدرولیز، سه روز در دمای محیط نگهداری شد. برای انجام واکنش هیدرولیز از اتانول، آب دیونیزه و نیز اسیدنیتریک به عنوان کاتالیزور باهدف سرعت بخشیدن به واکنش استفاده شد. پس از مخلوط سل‌های TEOS و TEP، منبع اکسیدکلسیم به سل‌های اولیه، اضافه شد. به‌منظور وقوع فرایند تراکم و ژل‌شدن سل، pH به ۱۱ رسانده شد. سپس ژل حاصل به مدت ۱۴ روز در دمای محیط نگهداری شد تا پیرسازی ساختار رخ‌داده و نیز حداکثر میزان واکنش‌های هیدرولیز و تراکم انجام‌شود. درمرحله بعد، ژل یادشده به مدت یک روز در خشک‌کن با دمای ۸۰°C خشک شد. پس از آن خردایش اوّلیه ذرات توسط هاون پرسلانی انجام و نمونه‌ها درون بوته سرامیکی ریخته‌شد. سپس بوته، درون کوره قرار گرفته و با سرعت ۱۱°C/min در دمای ۱۱۰۰°C عملیات حرارتی و سپس در کوره خاموش سرد گردید. در مرحله بعد، نمونه عملیات حرارتی‌شده با هاون پرسلانی خرد و با الک دارای مش‌بندی ۴۰۰، الک گردید. در نهایت نیز ذرات کلسیم‌فسفات به‌مدت ۱روز در بشر شیشه‌ای قرارگرفت تا نیروهای الکترواستاتیک موجود در آن حذف شوند و از توده‌ای شدن ذرّات در حین کامپوزیت‌سازی جلوگیری شود.

ساخت داربست‌های ژلاتین- کلسیم‌فسفات

داربست‌های ژلاتین–کلسیم‌فسفات حاوی ۶۰ درصد وزنی فاز تقویت‌کننده شیشه‌سرامیکی است. به منظور ساخت کامپوزیت‌ها از فرایند انحلالی استفاده شد. بدین‌ترتیب از ژلاتین خوراکی، آب دی‌یونیزه و ذرات کلسیم‌فسفاتی فراوری‌شده در مرحله قبل، استفاده گردید. ابتدا محلول ژلاتین ۷٪ وزنی به کمک روش اعمال حرارت غیر مستقیم – در محدوده ۴۰ تا ۵۰°C – تهیه گردید. پس از گذشت ۲۰ دقیقه، محلول حاصل سه مرتبه باکمک آلتراسون پروبی با شرایط زمانی ۳۵۰ثانیه، تعداد سیکل ۱۰عدد و توان ۲۰ وات آلتراسون شد.

سپس با رعایت نسبت ۶۰ درصد وزنی، پودر شیشه-سرامیکSCP به محلول ژلاتین اضافه و در دمای محیط هم‌زده شد. مخلوط حاصل به قالب‌های پلی‌اتیلنی منتقل شده و بلافاصله درون یخچال قرارگرفت. پس از گذشت ۴۸ساعت، نمونه‌ها از درون قالب خارج و پوشش‌دهی بر روی آنها انجام شد. بدین-ترتیب که نسبت برابر تئوس و آب بایکدیگر مخلوط و به مدت حداقل نیم‌ساعت در دمای محیط هم‌زده‌شد. با افزودن آمونیاک، ژل‌شدن سل اتفاق افتاد. سپس نمونه‌های کامپوزیتی به کمک اسپاتول، درون سل حاصل، غوطه‌ور گردیده و پوشش‌دهی شد. درنهایت نمونه‌ها به یخچال منتقل شد. پس از گذشت حداقل ۳ ساعت، نمونه‌ها به فریزر با دمای ۱۸°C– منتقل و ۲۴ ساعت در آن نگهداری گردید. درنهایت تمامی نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در فریزدرایر مدلFD-10V در دمای ۵۰°C– قرار گرفت.

مشخصه‌یابی ذرات کلسیم‌فسفات (SCP)

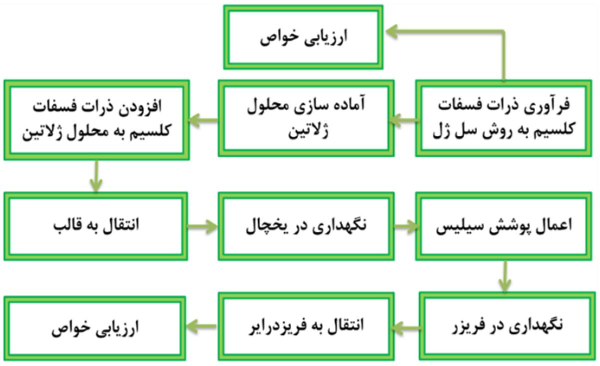
بررسی رفتار حرارتی ذرات فسفات کلسیم آنالیز حرارتی افتراقی DTA و نیز وزن‌سنجی حرارتی TG توسط دستگاه (TG/DTA)Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer مدلPyris Diamon انجام‌شد. آنالیز مذکور برروی ذرات SCP فراوری‌شده با نرخ ۱۰°C/min و تا دمای ۱۱۰۰°C انجام گردید. به‌منظور تعیین گروه‌های ساختاری ذرات از آنالیز Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) توسط دستگاه Thermo Nicolet مدل AVATAR 370 FT-IR استفاده شد. بدین‌صورت که مقدار جزئی از نمونه پودری به همراه ماده مرجع برید پتاسیم قرصی ساخته شده و تحت تابش نور مادون قرمز قرار گرفت. آنالیز فازی پراش پرتو ایکس XRD (X-ray diffraction) نیز به منظور تعیین فازهای متبلورشده در ذرات SCP توسط دستگاه PHILIPS PW1730 با مشخّصات $\lambda=1/540598°$ و $2\theta=$ 10-80□ انجام‌شد. به منظور تعیین زبری سطح ذرات نیز از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) با دستگاه Atomic Force Microscope مدل Full plus استفاده شد. تعیین اندازه ذرات با آنالیز تعیین اندازه ذرّات (PSA) توسط دستگاه Particle Size Analyzer-CORDOUAN مدل Vasco3 انجام‌شد. برای این کار، مقدار جزیی از نمونه در ۱۰ml (۰,۰۱گرم در لیتر) آب دی‌یونیزه توسط آلتراسون پروبی توزیع و آنالیز انجام‌شد. همچنین دانسیته و پتانسیل زتای ذرات یادشده نیز به‌ترتیب توسط دستگاه پیکنومتر گازی و دستگاه تعیین پتاسیل زتا (ZP) بررسی گردید. به منظور تعیین دانسیته ذرات SCP، ابتدا ذرات داخل هاون پرسلانی خرد شدند. سپس به منظور تعیین حجم، ذرات در داخل محفظه پیکنومتر و در معرض گاز بی‌اثر هلیوم قرار داده‌شد. در مرحله نهایی، با استفاده از رابطه بین حجم و فشار، دانسیته ذرات اندازه‌گیری شد. از دستگاه پتانسیل زتا نیز به منظور اندازه‌گیری بار سطحی ذرات استفاده گردید. بدین‌منظور ذرات جامد درون آب توزیع شده و با اعمال ولتاژ توسط دستگاه، بار موجود برسطح ذراتSCP اندازه‌گیری گردید.

مشخصه‌یابی داربست‌های ژلاتین- کلسیم‌فسفات

آزمون استحکام خمشی سه‌نقطه توسط دستگاه SANTAM، فاصله دو تکیه‌گاه برابر با ۱۵ میلی‌متر و با سرعت ۰/۲mm/min برای داربست‌ها با ابعاد ۴×۴×۲۷mm^3 با ۸ بارتکرار انجام‌شد.

بررسی‌های ریزساختاری میکروسکوپی از سطح شکست داربست‌های ژلاتین- فسفات کلسیم پس از آزمون خمش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی LEO - Germany مدلVP 1450 نمونه‌ها انجام‌شد. همچنین به منظور بررسی رفتار زیستی داربست، از آنالیز Resazurin Red Assay و مجاورت داربست با سلول‌های بنیادی مغز دندان عقل استفاده‌شد. بدین‌صورت که ابتدا کشت و رشد کافی سلول‌های یادشده در محیط کشت DMEM در انکوباتور با دمای ۳۷°C و حاوی ٪۵ گاز CO_2 انجام و از سلول‌ها در پاساژ پنجم استفاده شد. سپس داربست‌ها به کمک اتانول ٪۷۰ و نیز محلول شست‌وشوی PBS استریل‌شدند. پس از آن داربست‌های استریل‌شده درون میکروتیوب‌های ۲ml گذاشته‌شد. سپس ۵۰۰µl سوسپانسیون سلولی با غلظت 2×10^4 سلول برروی داربست‌ها ریخته شد و به مدت ۵ ساعت درون انکوباتور نگهداری گردید. پس از آن، محتویات داخل هر میکروتیوب به یک خانه از ظروف ۲۴خانه منتقل و داربست‌ها به مدت زمان ۵ روز درون انکوباتور نگهداری شدند. در مرحله نهایی با هدف تعیین درصد سلول‌های زنده برروی داربست‌ها از آنالیز Resazurin Red Assay استفاده شد. بدین منظور پس از گذشت مدت زمان معین از ریختن رنگ آلاماربلو برروی داربست‌ها، از دستگاه Microplate – Reader برای خوانش عدد جذب استفاده شد. پس از کشت سلول نیز مجدداً ریزساختار داربست توسط میکروسکوپ FESEM مورد بررسی قرارگرفت. همچنین به منظور بررسی رفتار زیست‌سازگاری داربست‌ها از مجاورت آنها با محلول شبیه‌سازی‌شده بدن (SBF) در مدت زمان‌های ۳ ساعت، ۱، ۳، ۷ و ۲۱ روز استفاده شد. محلول استاندارد یادشده از انحلال پیش‌ماده‌های NaCl، $NaHCO_3$، KCl، K_2HPO_4، $MgCl_2.6H_2O$، $CaCl_2$ و Na_2SO_4 در آب دیونیزه آماده شد. غلظت‌های یونی محلول SBF مشابه با پلاسمای خون انسان است. پس از آماده‌سازی محلول، نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت، ۱، ۳، ۷ و ۲۱ روز درون محلول یادشده و داخل انکوباتور چرخشی با دمای ۳۷°C قرار گرفتند. پس از گذشت زمان‌های مذکور، آنالیز پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP) و نیز آنالیز XRD به‌ترتیب برروی محلول SBF مجاورشده با داربست و نیز داربست انجام شد. بررسی میزان رهایش یون‌های سیلیسیم، کلسیم و فسفر درون محلول و نیز میزان تبلور فازی برروی داربست، اهداف اصلی انجام دو آنالیز یادشده است.

نمودار شماتیک مراحل ساخت و مشخصه‌یابی داربست‌های مذکور در شکل (۱) آمده است.



شکل ۱ نمایش مراحل ساخت و مشخصه‌یابی داربست‌های ژلاتین-کلسیم‌فسفات

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی ذرات کلسیم‌فسفات SCP

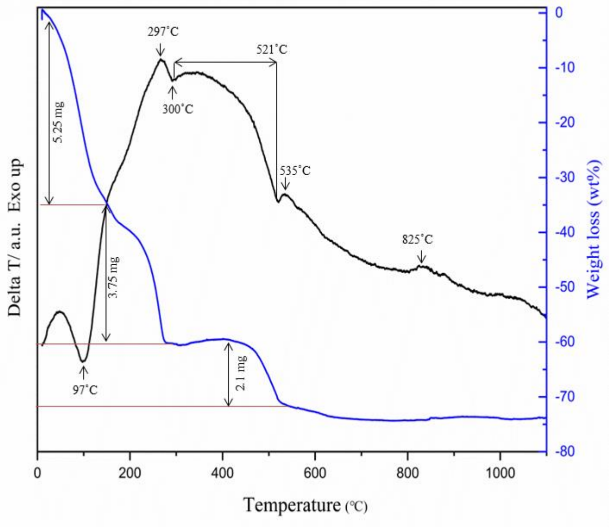
آنالیز حرارتی DTA-TG بر روی ذرات SCP انجام شده و نتایج آنالیز مذکور بر روی ذرات SCP در شکل (۲) آمده‌است. طبق نتایج، در ابتدا وقوع یک پدیده گرماگیر قابل مشاهده است. این مرحله که با کاهش جرمی در محدوده ۵۰ تا ۲۰۰°C همراه است، مربوط به خروج آب جذب‌شده به صورت فیزیکی و نیز خروج آب و الکلی است که طی مراحل خشک نمودن، قادر به خروج نبوده و در ساختار باقی مانده‌اند. جدایش مولکول‌های آب یادشده در دمای کم‌تر از ۱۰۰°C به‌وقوع می‌پیوندد. آب تبلوریافته موجود در ساختار نیز که به طور شیمیایی با پل‌های Si—O—Si دارای پیوند است، در دماهای بالاتری از ساختار حذف می‌گردد. این رخداد با حدود ۵/۲۵mg کاهش جرم در نمونه همراه است [15].

در مرحله هیدرولیز طبق واکنش (۱)، سیلانول‌ها (گروه‌های SiOH) تشکیل می‌شوند.

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH \qquad (۱)$$

پس از هیدرولیز با افزایش pH و نیز طی یک پدیده گرمازا، متراکم شدن ساختار رخ می‌دهد. بدین صورت که سیلانول‌های تشکیل شده در مرحله قبل، به سیلیس و آب تجزیه می شوند. کاهش وزن موجود در این مرحله می‌تواند به دلیل رهایش ناشی از وقوع تراکم گروه‌های سیلانول و نیز گروه‌های P-OH باشد [16].

همچنین واضح است که در اثر استفاده از کلسیم‌نیترات چهارآبه به عنوان پیش‌ماده اکسید کلسیم، مقدار قابل توجهی نیترات نیز به ساختار وارد شده است. همان‌گونه که پیشتر ذکرشد، خروج نیترات‌ها و نیز سایر مواد باقیمانده اضافی در ساختار پیش‌ماده اکسید فسفر (تری‌اتیل‌فسفات) پس از وقوع تراکم و طی یک واکنش گرمازای قوی تا قبل از رسیدن به دمای ۵۵۰°C بوده است. زیرا با رسیدن به دمای مذکور، طبق نمودار TG کاهش جرم در ساختار متوقف شده و پایداری قابل توجهی در نمودار نمونه قابل مشاهده است. طبق گزارش تمام مراجع مطالعه‌شده، پس از وقوع پدیده‌ها و واکنش‌های مذکور، اصلی‌ترین اتفاق‌هایی که در ساختار می‌افتد، شیشه‌ای‌شدن و نیز شروع تبلور است. در بالاتر از دمای ۸۰۰°C، طی پدیده‌ای گرمازا برای هر دو نمونه بلورینگی آغاز شده‌است.

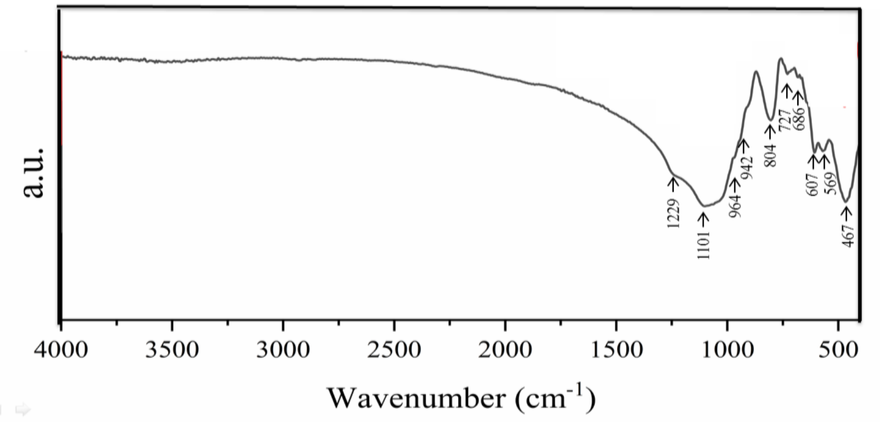


شکل ۲ نمودار آنالیز حرارتی DTA-TG ذرات SCP

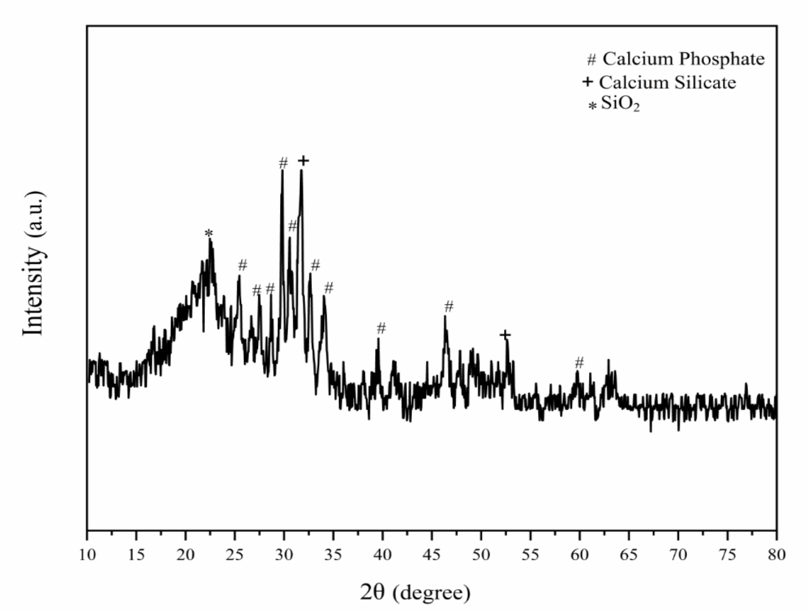
نتایج آنالیز FTIR ذرات SCP در شکل (۳) آمده است. برای یک شیشه زیستی 45S5، قله‌های جذب در ۴۵۰-۵۲۰ cm^{-1} متناظر با حالت‌های خمشی Si-O-Si و O-Si-O و به اشتراک‌گذاری ممکن گروه‌های O-P-O می‌باشد. قله‌های مشاهده‌شده در ۷۲۰-۸۲۰cm^{-1} می‌تواند متناظر با کشش متقارن Si-O-Si در اکسیژنهای پل‌زن (BO) باشد. همچنین قله‌های موجود در محدوده ۹۲۰-۹۸۰ cm^{-1} متناظر با کشش Si-O با

اکسیژن‌های غیرپل‌زن (NBO) و به اشتراک‌گذاری ممکن ارتعاش‌های P-O-P می‌باشد. قله‌های مشاهده‌شده در ۱۰۶۰–۱۱۲۰ cm^{-1} نیز متناظر با کشش نامتقارن اکسیژن‌های پل‌زن (BO) در داخل فضای تتراهدرال و نیز به اشتراک‌گذاری ممکن گروه‌های یونی $P\text{-}O^{-}$ است. قله موجود در ۱۴۶۰ cm^{-1} متناظر با ارتعاش‌های گروه‌های کربناتی است و قله ۱۶۴۰cm^{-1} مربوط به ارتعاشات مولکولی OH در آب است. باندهای پهن در محدوده عدد موج ۲۸۴۰–۳۴۵۰cm^{-1} می‌تواند متناظر با گروه‌های هیدروکسیل یا آب و یا ارتعاشات SiOH و POH باشد. همچنین فرض می‌شود که باندهای گروه‌های فسفات که مقدارشان نیز محدود است، با باندهای ارتعاشی در محدوده عدد موج ۴۵۰–۱۲۰۰ cm^{-1} متناظر باشند [17]. نمودار FTIR ذرات SCP فراوری‌شده در شکل (۳) نیز نشان می‌دهد که در عدد موج ۴۶۷ cm^{-1} ارتعاش خمشی در پیوند Si–O رخ می‌دهد [18]. کشش متقارن P-O نیز در عدد موج ۵۶۹ cm^{-1} اتفاق می‌افتد. همچنین وقوع خمش P-O در گروه‌های PO_4^{3-} مربوط به عدد موج ۶۰۶ cm^{-1} می‌باشد [19]. در اعداد موج ۷۲۶cm^{-1} و ۸۰۴cm^{-1} کشش متقارن پیوند Si-O-Si در اکسیژن‌های پل‌زن (BO) دیده می‌شود [17]. کشش Si-O با اکسیژن‌های غیرپل‌زن (NBO) و به اشتراک‌گذاری ممکن ارتعاش‌های P-O-P نیز مربوط به عدد موج ۹۴۱ cm^{-1} می‌باشد. در عدد موج ۹۶۳cm^{-1} نیز ارتعاش کششی P-O-Si رخ می‌دهد [17]. عدد موج ۱۱۰۱cm^{-1} مربوط به کشش Si-O-Si در ساختارهای خطی است [20].

همچنین آنالیز فازی XRD برروی ذرات SCP، به‌منظور تعیین فازهای ایجادشده در ساختار پس از عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰ °C انجام شده‌است. نمودار آنالیز XRD ذرات کلسیم‌فسفات در شکل (۴) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که تبلور فازهای کلسیم‌فسفات و کلسیم‌سیلیکات در نمونه آغاز شده‌است. در ۳۰°=2θ فازهای کلسیم‌سیلیکات با فرمول شیمیایی Ca_3SiO_5 و کلسیم‌فسفات با فرمول $Ca_3(PO_4)_2$، به ترتیب به استناد کارت‌های ICSD 00-016-0406 و ICSD 00-009-0348 تبلور یافته‌اند. فاز کلسیم‌فسفات متبلورشده در ۳۱°=2θ به کمک شناسایی با کارت‌های ICSD 01-086-1585 و ICSD 00-009-0348 به ترتیب می‌تواند کلسیم‌فسفات‌هایی از خانواده $Ca_3(PO_4)_2$ و $Ca(PO_3)_2$ باشد. در ۳۲°=2θ فاز کلسیم‌سیلیکات Ca_2SiO_4، توسط کارت ICSD 01-077-0420 تبلور یافته‌است. فازهای کلسیم‌فسفاتی مطابق با شماره کارت‌های ذکرشده قبلی، در ۳۴°=2θ و ۳۵°=2θ نیز متبلور شده‌است. همچنین قله‌های ضعیفی که نشان‌دهنده تبلور فازهای مشابه می‌باشد، در زوایای ۲۵°= 2θ، ۲۷° =2θ و ۴۶°=2θ قابل مشاهده است. تطابق زاویه قله‌های ضعیف یادشده با کارت‌های ICSD 00-009-0348 و ICSD 01-086-1585 نشانی بر این مدعاست.

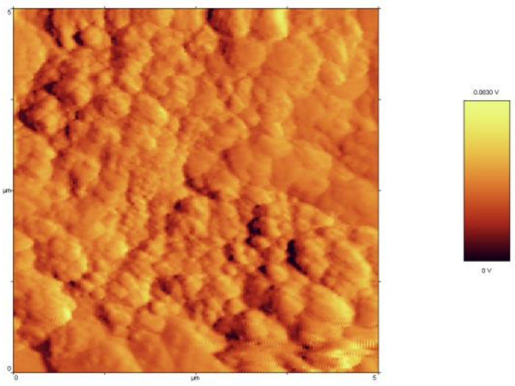


شکل ۳ نمودار آنالیز FTIR ذرات کلسیم‌فسفات SCP

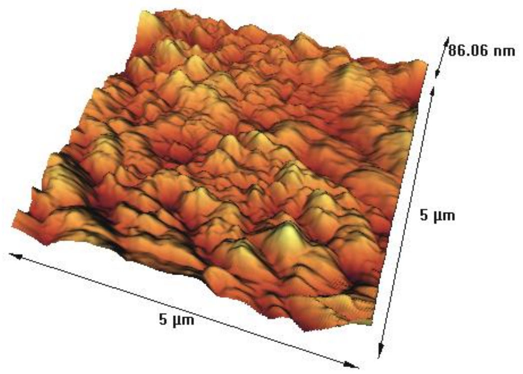


شکل ٤ آنالیز فازی ذرات کلسیم‌فسفات SCP

نتایج بررسی زبری سطحی ذرات کلسیم‌فسفات SCP که توسط میکروسکوپ نیروی اتمی AFM تهیه شده، در شکل (٥) آمده است. طبق بررسی‌ها، زبری سطح ذرات یادشده برابر با nm ١٧/٣٢ است. در واقع هر چه سطح زبرتر باشد، شرایط بهتری برای برقراری قفل‌های مکانیکی با زمینه پلیمری ژلاتین فراهم می‌شود. طبق بررسی‌های میکروسکوپی توسط میکروسکوپ AFM، سطح ذرات SCP از زبری مناسبی برخوردار می‌باشد. بنابراین انتظار می‌رود که استحکام نهایی داربست حاوی ذرات SCP مطلوب باشد. طبق مطالعات، ساختار کامپوزیتی ساختاری است که دو یا چند فاز کاملاً نامتجانس کنار هم قرار می‌گیرند. حضور دو فاز نامتجانس و کاملاً متفاوت در کنار هم نیاز به یک اتصال قوی در فصل مشترک دارد. راه‌های بسیاری برای افزایش ارتباط میان فاز زمینه و تقویت‌کننده وجود دارد. یکی از آنها وجود سطحی زبر در فاز تقویت‌کننده است. حضور پستی‌ها و بلندی‌های سطحی سبب فراهم‌نمودن شرایطی در افزایش قفل‌های مکانیکی بین فازهای زمینه و تقویت‌کننده است. زبری سطح ذرات SCP که توسط میکروسکوپ AFM شناسایی و اندازه‌گیری شده می‌تواند عاملی مؤثر در اتصال ذرات به فاز زمینه ژلاتینی، بهبود استحکام فصل مشترک و افزایش استحکام نهایی داربست کامپوزیتی باشد [21].



(الف)



(ب)

شکل تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM):
(الف) سطح ذرات و (ب) توپوگرافی سطحی ذرات SCP

هدف از تعیین دانسیته، اندازه ذرات و پتانسیل زتای ذرات فسفات کلسیم، شناخت خواص فیزیکی ذرات SCP و نیز تأثیر آن بر خواص نهایی داربست‌های تقویت‌شده توسط آنها می‌باشد. همچنین علت تعیین پتانسیل زتای ذرات، تعیین میزان تمایل ذرات به توده‌ای شدن می‌باشد. هرچه پتانسیل زتای ذرات منفی‌تر باشد، تمایل ذرات به توده‌ای‌شدن و تجمع آنها کمتر خواهد بود. از طرفی با کاهش ابعاد ذرات، به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم، چسبندگی سلولی نیز افزایش خواهد یافت. نتایج دانسیته، اندازه و پتانسیل زتای ذرات در جدول (۲) آمده‌است. همچنین انجام عملیات حرارتی در دمای $۱۱۰۰^{\circ}C$ سبب وقوع بلورینگی و افزایش میزان نظم‌های بلندبرد در پیوندهای ایجادشده در ساختار ذرات نسبت به حالت آمورف می‌شود. کاهش تعداد پیوندهای شکسته و ناکامل و افزایش پیوندهای Si-O-Si سبب کاهش فاصله بین اتمی و افزایش نظم و تراکم اتمی می‌گردد. به عبارت دیگر، افزایش تراکم ساختار سبب افزایش دانسیته ذرات می‌شود [21].

جدول ۲ دانسیته، اندازه و پتانسیل زتای ذرات فسفات کلسیم SCP

دانسیته (g/cm^3)	اندازه ذرات (nm)	پتانسیل زتا (mv)
٤/٠٦	۳۷±۵	-٦/٧

مشخصه‌یابی داربست‌های ژلاتین- کلسیم‌فسفات

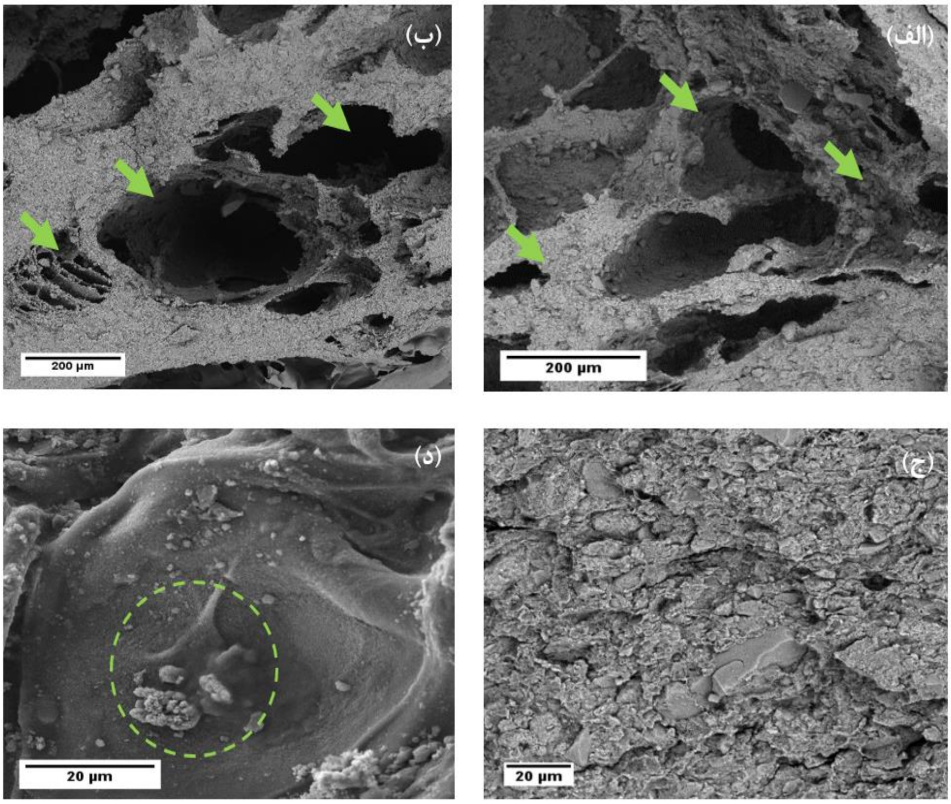
نتایج بررسی رفتار مکانیکی داربست در جدول (۳) آمده است. بررسی رفتار مکانیکی داربست یادشده طی آزمون خمش سه‌نقطه نشان داد اعمال پوشش سیلیسی سبب افزایش قابل توجه استحکام مکانیکی و مدول خمشی داربست در مقایسه با پژوهش قبل شده است. همچنین استحکام خمشی استخوان طبیعی در محدوده ۱۰-۲۰MPa گزارش شده است و استحکام نهایی داربست‌های ساخته‌شده در پژوهش حاضر در این محدوده قرار می‌گیرد که یکی از دستاوردهای مهم پژوهش حاضر محسوب می‌شود [22]. همچنین همان‌گونه که بررسی زبری سطحی توسط میکروسکوپ AFM نشان داد، زبری سطح ذرات SCP سبب افزایش سطح ارتباط با ژلاتین، افزایش قفل‌های مکانیکی و درنتیجه بهبود استحکام نهایی داربست می‌شود.

نتایج تصویربرداری توسط میکروسکوپ FESEM از سطح شکست داربست پس از آزمون خمش سه‌نقطه نشان می‌دهد ساختاری کاملاً متخلخل در داربست ژلاتین-کلسیم‌فسفات ایجاد شده است. حضور حفرات به‌هم‌پیوسته در این ساختار می‌تواند مکان‌های مناسبی برای فعالیت‌های سلولی از جمله چسبندگی، تکثیر و پراکندگی سلولی فراهم‌کند. شکل (٦- الف- ج) تصویر ساختار متخلخل داربست را قبل از بررسی رفتار زیستی نشان می‌دهد. حضور حفرات به‌هم‌پیوسته در ابعاد گوناگون با علامت پیکان در شکل مشخص شده است. همچنین پس از ۵ روز کشت سلول‌های بنیادی بر روی داربست نیز حضور سلول‌های یادشده برروی دیواره‌های داربست قابل مشاهده است. شکل (٦-د) تصویر داربست یادشده را پس از کشت سلول نشان می‌دهد که حضور سلول بنیادی بر دیواره داربست در شکل مشخص گردیده است. همچنین نتایج آنالیز Resazurin Red Assay حضور ٪۷۸ سلول زنده را برروی داربست و نیز داخل حفرات موجود در آن تأیید کرد.

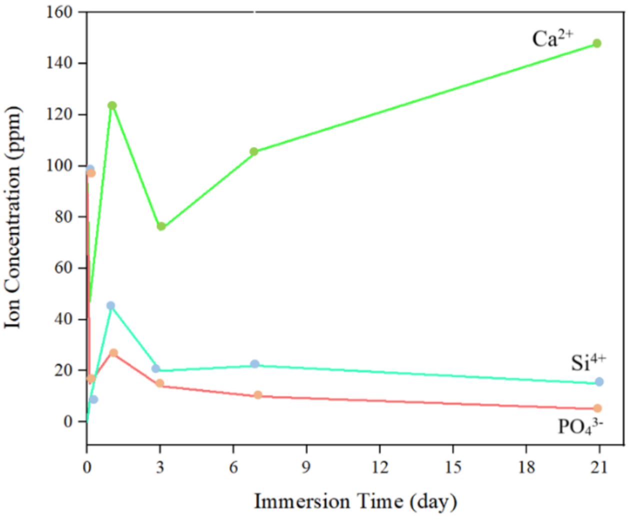
همان‌گونه که در بخش مشخصه‌یابی زیستی ذرات نیز ذکر شد، داربست‌های ژلاتین-فسفات‌کلسیم در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) قرارداده شدند تا رهایش یونی مورد بررسی قرار بگیرد. شکل (۷) نمودار رهایش یون‌های Ca^{2+}، Si^{4+}وPO_4^{3-} را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. مقایسه کلی نمودار نشان می‌دهد که افزایش زمان ماندگاری داربست تا ۲۱ روز سبب افزایش غلظت یون کلسیم و کاهش غلظت یون‌های سیلیسیم و فسفر شده است. همان‌گونه که واضح است، مقدار ۱۰۰ppm از یون‌های Ca^{2+} وPO_4^{3-} در ابتدا در محلول SBF وجود دارد. به دلیل تشکیل فازهای فسفاتی طی قرارگیری داربست‌های یادشده در محلول SBF، یون PO_4^{3-} مصرف شده و مقدار آن با گذشت زمان کاهش یافته است. یون‌های Si^{4+} نیز رفتاری مشابه با گروه فسفاتی از خود نشان می‌دهند. بنابراین تشکیل فازهای حاوی سیلیکات نیز بعد از گذشت ۲۱ روز محتمل می‌باشد. رهایش یون‌های مذکور، اثباتی بر وجود ویژگی زیست‌فعالی و کمک به بازسازی بافت آسیب‌دیده استخوانی توسط داربست‌های ژلاتین-فسفات‌کلسیم پژوهش حاضر است [21].

جدول۳ نتایج آزمون خمش سه‌نقطه برروی داربست‌های ژلاتین-کلسیم‌فسفات

	استحکام خمشی نهایی (MPa)	مدول خمشی (MPa)	کرنش بیشینه
داربست ژلاتین- کلسیم‌فسفات	۱۵	۲۳۲±۷	۰/۰۵
استخوان طبیعی	۲۰-۱۰	-	-



شکل٦ تصاویر میکروسکوب FESEM مربوط به داربست ژلاتین-فسفات کلسیم: (الف-ج) قبل از کشت سلول و د) بعد از کشت سلول



شکل ۷ تغییرات غلظت یون‌های Ca^{2+}، Si^{4+} و PO_4^{3} با زمان

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، ساخت و مشخصه‌یابی داربست‌های ژلاتین-کلسیم‌فسفات به کمک فرایند انحلالی و فریزدرای انجام شده-است. بدین منظور ابتدا ذرات کلسیم‌فسفات در سیستم سه‌تایی $64SiO_2$- $28CaO$- $8P_2O_5$ به روش سل‌ژل فراوری شده و مورد ارزیابی‌های متنوعی قرارگرفتند. تبلور فازهای فسفات کلسیم و سیلیسیم در ساختار ذرات توسط آنالیزهای XRD و DTA-TGA مشاهده شد. همچنین زبری سطح ذرات توسط میکروسکوپ AFM برابر با ۱۷/۳۲ nm گزارش شد که سبب افزایش قفل‌های مکانیکی با فاز زمینه پلیمری و در نتیجه بهبود استحکام نهایی داربست طی آزمون خمش سه‌نقطه شده‌است. بیشترین تنشی که داربست طی آزمون مکانیکی تحمل کرد ۱۵MPa است که مشابه با استحکام خمشی استخوان طبیعی می‌باشد. اندازه نانومتری ذرات تقویت‌کننده کلسیم‌فسفات سبب افزایش سطح ویژه و در نتیجه رفتار زیستی مطلوب‌تر داربست می‌شود. همچنین نتایج بررسی رفتار سلول‌های بنیادی برروی داربست‌ها نشان داد که امکان فعالیت‌های سلولی از جمله رشد، چسبندگی و تکثیر سلولی بر روی دیواره و نیز داخل حفرات داربست‌های ژلاتین-کلسیم فسفات وجود دارد. قراردادن داربست در محلول شبیه-سازی بدن (SBF) نیز با رهایش مطلوب یون‌های Ca^{2+}، Si^{4+} و PO_4^{3-} از داربست همراه بود که نشان‌دهنده زیست‌فعالی داربست می‌باشد.

مراجع

1. Kanhed, S., Awasthi, S., Goel, S., Pandey, A., Sharma, R., Upadhyaya, R., Balani, K., "Porosity distribution affecting mechanical and biological behaviour of hydroxyapatite bioceramic composites", *Ceraimcs International*. Vol. 43, pp. 10442–10449, (2017).
2. Kuttappan, S., Mathew, D., Nair, M. B., "Biomimetic composite scaffolds containing bioceramics and collagen/gelatin for bone tissue engineering - A mini review", *International Journal of Biological Macromole.* Vol. 93, pp. 1390–1401, (2016).
3. M. Rizwan, M. Hamdi, W.J. Basirun, K. Kondoh, J. Umeda, Low pressure spark plasma sintered hydroxyapatite and Bioglass® composite scaffolds for bone tissue repair, *Ceramics International*, Vol. 44, pp. 23052–23062, (2018).
4. Kaur, G., Kumar, V., Baino, F., Mauro, J. C., Pickrell, G., Evans, I., Bretcanu, O., "(Mechanical properties of bioactive glasses, ceramics, glass-ceramics and composites: State-of-the-art review and future challenges", *Material Science and engineering C*, pp. 109895, (2019).
5. Fayyazbakhsh, F., Solati-Hashjin, M., Keshtkar, A., Shokrgozar, M. A., Dehghan, M. M., Larijani, B., "Novel layered double hydroxides-hydroxyapatite/gelatin bone tissue engineering scaffolds: Fabrication, characterization, and in vivo study", *Material Science and engineering C*. Vol. 76, pp. 701–714, (2017).
6. Palmero, P., "Ceramic-Polymer Nanocomposites for Bone-Tissue Regeneration", *Journal of Nanocomposites for Musculoskeletal Tissue Regeneration*, Elsevier Ltd, pp. 331-367 (2016).
7. Fayyazbakhsh, F., Solati-Hashjin, M., Shokrgozar, M. A., Bonakdar, S., Ganji, Y., Mirjordavi, N., Ghavimi, S. A., Khashayar, P., "Biological Evaluation of a Novel Tissue Engineering Scaffold of Layered Double Hydroxides (LDHs)", *Key Engineering Materials*, pp. 493–494, 902, (2011).
8. Huh, J. T., Lee, J. U., Kim, W. J., Yeo, M., Kim, G. H., "Preparation and characterization of gelatin/α-TCP/SF biocomposite scaffold for bone tissue regeneration", *International Journal of Biological Macromolcules.* Vol. 110, pp. 488–496, (2018).

9. Feng, S., He, F., Ye, J., "Hierarchically porous structure, mechanical strength and cell biological behaviors of calcium phosphate composite scaffolds prepared by combination of extrusion and porogen burnout technique and enhanced by gelatin", *Material Science and Engineering C,*. Vol. 82, pp. 217–224, (2018).
10. Bakhtiari, L., Reza, H., Mohamad, S., Ali, M., "Investigation of biphasic calcium phosphate / gelatin nanocomposite scaffolds as a bone tissue engineering", *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 2421–2426, (2010).
11. Narbat, M. K., Orang, F., Hashtjin, M. S., Goudarzi, A., "Fabrication of Porous Hydroxyapatite-Gelatin Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering", *Iranian Biomedical Journal*, Vol. 10, No.4, Pp. 215–223, (2006).
12. Luo, Yi and Wang, Zhendong and Jin, Shaoqing and Zhang, Bin and Sun, Hongmin and Yuan, Xiaohong and Yang, Weimin, "Synthesis and crystal growth mechanism of ZSM-22 zeolite nanosheets", *Journal of CrystEngComm,* Vol. 18, Issue. 30, pp. 5611-5615 (2016).
13. Ghorbani, F., Nojehdehian, H., Zamanian, A., "Physicochemical and mechanical properties of freeze cast hydroxyapatite-gelatin scaffolds with dexamethasone loaded PLGA microspheres for hard tissue engineering applications", *Material Science and Engineering C.* Vol. 69, pp. 208–220, (2016).
14. Azadeh Motealleh, Siamak Eqtesadi, Fidel Hugo Perera, Antonia Pajares, Fernando Guiberteau, Pedro Miranda, Understanding the role of dip-coating process parameters in the mechanical performance of polymer-coated bioglass robocast scaffolds, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials,* Vol. 64, pp. 253-261, (2016).
15. M., Catauro, A. Dell'Era, S., Vecchio Ciprioti, "Synthesis, structural, spectroscopic and thermoanalytical study of sol-gel derived SiO_2-CaO-P_2O_5 gel and ceramic materials", *Thermochimica Acta.* Vol. 625, Pp. 20–27, (2016).
16. Taherkhani, S., Moztarzadeh, F., Mozafari, M., Lot, N., "Sol – gel synthesis and characterization of unexpected rod-like crystal fi bers based on", Vol. 358, pp. 342–348, (2012).
17. Abdelghany, A.M., ElBatal, H.A., Okasha, A. et al. Compatibility and Bone Bonding Efficiency of Gamma Irradiated Hench's Bioglass. *Journal of Silicon,* Vol. 10, pp. 1533–1541, (2018).
18. Nabian, N., Jahanshahi, M., Mahmood, S., "Synthesis of nano-bioactive glass – ceramic powders and its in vitro bioactivity study in bovine serum albumin protein", *Journal of Molecular Structure,* Vol. 998, pp. 37–41, (2011).
19. Faure, J., Drevet, R., Lemelle, A., Ben Jaber, N., Tara, A., El Btaouri, H., Benhayoune, H., "A new sol – gel synthesis of 45S5 bioactive glass using an organic acid as catalyst Preparation of Powder Gel", *Material science and engineering C,* Vol. 47, pp. 407–412, (2015).
20. Rubio, F., Rubio, J., Oteo, J. L., A FT-IR Study of the Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS), *Journal of Spectroscopy Letters, Vol. 31,* pp. 199-219, (1998).
21. Darvishian Haghighi, F., Mollazadeh Beidokhti, S., Tayarani Najaran, Z., Sahebian Saghi, S., "Highly improved biological and mechanical features of bioglass-ceramic/ gelatin composite scaffolds using a novel silica coverage", *Ceramics International,* Vol. 47, Issue 10, Part A, pp.14048-14061, (2021).
22. Darvishian Haghighi, F., Mollazadeh Beidokhti, S., Sahebian Saghi, S., Tayarani Najaran, Z., "Effect of manufacturing route on microstructure and mechanical properties of calcium phosphate/gelatin-starch composite scaffold", *Journal of Metallurgical engineering*, Vol. 22, Issue. 2, pp. 84-95, (2019), (In Persion).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 33, 3, 2022. (67-82)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

Page Journal: https://jmme.um.ac.ir

JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

Anodic Dissolution of Used Nickel-Base Superalloy U-500 in Sulfate Media for Recycling of Ni, Co and Cr*

Research Article

Seyyed Reza Bagherzadeh Ghazi[1], Mehdi Ojaghi-Ilkhchi[2], Ahad Samadi[3]

DOI: 10.22067/jmme.2022.77146.1056

1- Introduction

Superalloys contain the significant amounts of valuable elements such as Ni, Co and Cr. Thus, the scrap superalloy parts can be considered as a source for recovery of these metals. Hydrometallurgical processes are considered as the effective methods to recovery some of such valuable elements from superalloys. These processes involve leaching in sulfate and chloride media as well as anodic dissolution. Naghashian and Halali showed that the dissolution amount increases with increasing the electrolyte concentration in anodic dissolution of Inconel 617 superalloy in diluted aqua regia solution as well as H_2SO_4 and HCl solution. They also revealed that the dissolution of Ni increases by increasing the voltage and electrolyte stirring. Palant et al. investigated the effect of the type of electric current on the anodic dissolution of Ni-based superalloy ZhS-32 in H_2SO_4 or HNO_3 solutions.

Ni-based superalloy U-500 contains noteworthy amounts of some precious elements such as Ni, Co and Cr. In this article, the effect of sulfuric acid concentration, voltage, temperature, electrolyte stirring and the anode-cathode distance (ACD) on the anodic dissolution behavior of Ni, Co and Cr in the scrap U-500 was investigated.

2- Experimental

Samples of a scrap turbine blade of U-500 superalloy and 316 stainless steel sheets were placed respectively, as anode and cathode in the sulfuric acid solution (as the electrolyte) with different concentrations. After adjusting the stirring speed of the electrolyte, some different voltages were applied between the anode and cathode for 25 minutes. At the end of each experiment, the anode weight loss was measured and the anodic slime was separated from the electrolyte by settling. Then the dissolution percentages of Ni, Co, and Cr in the solution were calculated using the corresponding concentrations obtained from the results of atomic absorption analysis. The weight of the anodic slime was measured after washing and drying the favoured sample. Also, the mass of the dissolved superalloy was determined from the weight difference between the anodic slime and loss of the anode. In each experiment, anodic current efficiency (η), average anodic current density (j) in A/cm^2, anode dissolution rate (r) in g/Ahcm^2 and energy consumption for dissolution of one gram of alloy (Q) in Wh/g was calculated. After determining the optimal conditions of anodic dissolution, the precise chemical composition of the anodic slime and the solution was determined by the inductively coupled plasma (ICP) technique, then the distribution of elements between the ectrolyte and anodic slime was calculated based on mass balance. Finally, the phase of the anodic slime was determined by X-ray diffraction (XRD).

3- Results and Discussion

The effect of electrolyte concentration on anodic dissolution

To investigate the effect of electrolyte concentration, anodic dissolution experiments were performed using different concentrations of sulfuric acid as the electrolyte for 25 minutes at initial temperature of 40°C and 4 V constant DC voltage, the stirring speed of 300 rpm and constant ACD of 3 cm. According to Fig.1-a, it can be seen that the efficiency of the anodic current increases by increasing the concentration of sulfuric acid. This behavior can be attributed to the increase in H^+ concentration thus higher conductivity of the electrolyte. On the other hand, the highest dissolution rate is also obtained at a sulfuric acid concentration of 125 g/L. Therefore, it seems that for electroleaching of U-500 superalloy, the acid concentration of 125 g/L is the optimal value. Fig. 1-b illustrates that the dissolution percentage of Cr is lower than that of Ni and Co in electrolyte concentrations of 125 and 150 g/L. This behavior can be related to the different distribution of these elements in various microstructural phases of U-500 superalloy. Since the selective dissolution was impossible in the studied concentrations, electrolysis at a concentration of 125 g/L has been led to the maximum dissolution of 75.1, 84.3 and 66.7 percentages for Ni, Co and Cr, respectively.

The effect of applied voltage on anodic dissolution

To investigate the effect of applied DC voltage on the electroleaching process, the anodic dissolution

* Manuscript received: 12 June 2022, Revised, 11 July 2022, Accepted, 22 October 2022.

[1] M.sc. student Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran.

[2] Corresponding Author: Associate Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran. **Email**: m_ojaghi@sut.ac.ir

[3] Associate Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran.

experiments were performed for 25 minutes under three different voltages of 3, 4, and 5 V in sulfuric acid concentration of 125 g/L, stirring speed of 300 rpm, and ACD of 3 cm. According to Fig. 2 the anodic current efficiency has decreased from 90.8% to 75.9% by increasing voltage from 4 to 5 V, and the energy consumption per dissolution of one gram superalloy has reached to its lowest value at 4 V. So, it can be concluded that the anodic dissolution of U-500 superalloy by applying a voltage of 4 V leads to a better result in terms of current efficiency, dissolution rate and energy consumption.

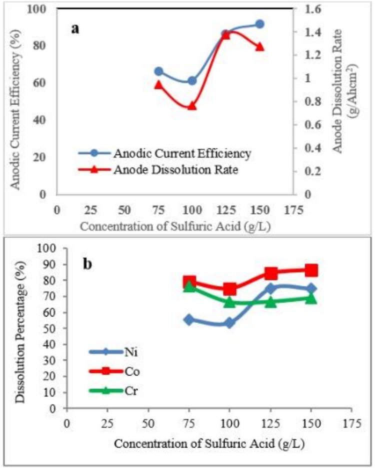


Fig. 1. Variations of anodic current efficiency and anode dissolution rate (a), and dissolution percentage of Ni, Co and Cr in U-500 superalloy (b) vs. concentration of sulfuric acid.

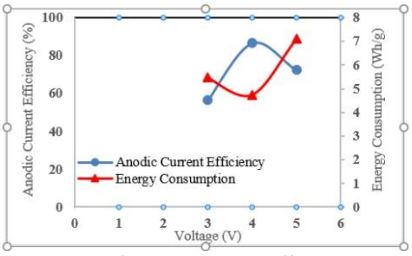


Fig. 2. Variations of anodic current efficiency and energy consumption vs. applied voltage.

The effect of stirring on anodic dissolution

To investigate the effect of stirring on the anodic dissolution of U-500 superalloy, the dissolution experiments were carried out for 25 minutes in sulfuric acid concentration of 125 g/L, voltage 4 V and ACD of 3 cm at three different stirring speeds of 0, 300, 600 rpm. Fig. 3 shows that the efficiency of the anodic current has increased by increasing the stirring speed of the electrolyte from zero to 300 rpm, then has decreased by increasing the stirring speed to 600 rpm. Also, the energy consumption per dissolution of one gram superalloy has reached to its lowest value at the electrolyte stirring speed of 300 rpm. Therefore, the electrolyte stirring speed of 300 rpm causes the highest anodic dissolution rate for U-500 superalloy.

The effect of anode-cathode distance on anodic dissolution

In order to investigate ACD on the anodic dissolution of the superalloy U-500, dissolution experiments were carried out for 25 minutes in sulfuric acid concentration of 125 g/L, voltage 4 V, stirring speed of 300 rpm and three different ACDs (2, 3 and 4 cm). According to Fig. 4, almost the same result has been obtained at ACD of 3 and 4 cm in terms of anodic current efficiency and dissolution rate. For optimal use of the space of the electrolysis cell, ACD of 3 cm may be considered as the optimal distance for the anodic dissolution of U-500 superalloy.

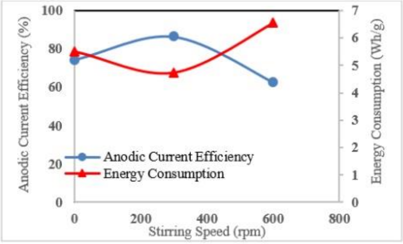


Fig. 3. Variations of the anodic current efficiency and energy consumption vs. stirring speed of electrolyte.

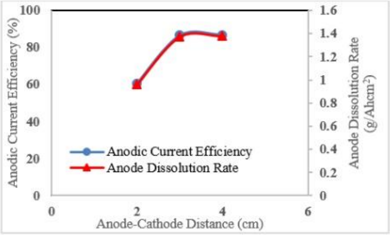


Fig. 4. Variations of anodic current efficiency and anode dissolution rate vs. anode-cathode distance

The distribution of elements between solution and anodic slime

After dissolution experiment in optimal conditions, the distribution of elements between the obtained solution and anodic slime was determined based on the mass balance as shown in Table 1. It can be seen that Ni, Co, Cr, Mo and Fe mainly enter into the solution and Al and Ti mainly appear in the anodic slime. This could be due to the different distribution of elements in the various microstructural phases thus their different dissolution behavior and corrosion resistance in the anodic dissolution of U-500 superalloy.

Table 1. Distribution of elements (wt %) in U-500 superalloy between the resulting solution and anodic slime

Element	Ni	Co	Cr	Al	Mo	Fe	Ti
Solution	60.3	87.4	86.3	43.1	81.3	92.7	17.95
Anodic Slime	31.37	9.71	3.05	60.94	8.8	4.03	64.09

Characterization of anodic slime

The analysis of X-ray diffraction pattern of the obtained anodic slime revealed γ′ (Ni_3(Al, Ti)) particles as the major constituent phase inaddition a little amonunts of $Cr_{23}C_6$ and TiC carbides.

4- Conclusion

The anodic dissolution of the scrap U-500 superalloy in sulfuric acid electrolyte was investigated under different conditions. The main results are as follows: 1- The highest dissolution rate and anodic current density were obtained at a sulfuric acid concentration of 125 g/L. 2- The effect of applied DC voltage is much more significant in compared to other affecting factors, so that the dissolution rate increased significantly by increasing the voltage from 3 to 4 V. 3- The optimal conditions for the electroleaching of U-500 superalloy in sulfuric acid electrolyte were determined as 125 g/L, 4 V, 300 rpm and 3 cm for the acid concentration, applied voltage, stirring speed, and anode-cathode distance, respectively.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۳، ۳، ۱۴۰۱. (۸۲-۶۷)

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه نیکل مستعمل U-500 در محیط سولفاتی برای بازیابی نیکل، کبالت و کروم*

سید رضا باقرزاده قاضی[۱]   مهدی اجاقی ایلخچی[۲]   احد صمدی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2022.77146.1056

چکیده *سوپرآلیاژ U-500 یک سوپرآلیاژ پایه نیکل است که علاوه بر نیکل مقادیر قابل‌توجهی کبالت و کروم دارد. با توجه به ارزش اقتصادی و استراتژیک این فلزات، بازیابی آنها از سوپرآلیاژهای مستعمل از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. روش هیدرومتالورژی یک روش اقتصادی و مؤثر برای بازیابی فلزات با ارزش (نظیر نیکل، کبالت و کروم) از قراضه‌های سوپرآلیاژها محسوب می‌شود. بر این اساس، رفتار انحلال عناصر نیکل، کبالت و کروم موجود در قراضه سوپرآلیاژ U-500 به روش الکترولیچینگ، و تأثیر پارامترهای مختلف عملیات شامل غلظت اسید سولفوریک، ولتاژ، دما، هم زدن و فاصله الکترودها بر انحلال عناصر مذکور بررسی شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت اسید سولفوریک در الکترولیت، ولتاژ اعمالی و دما، انحلال بهتری صورت می‌گیرد. همچنین کم شدن فاصله آند و کاتد سبب بهبود واکنش حل شدن می‌گردد ولی هم زدن الکترولیت تأثیر قابل‌توجهی در افزایش انحلال آندی سوپرآلیاژ ندارد. با مقایسه نتایج، شرایط بهینه الکترولیچینگ سوپرآلیاژ U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک، غلظت اسید ۱۲۵ گرم بر لیتر، ولتاژ اعمالی ۴ ولت، سرعت هم زدن ۳۰۰ دور بر دقیقه و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر بدون کنترل دما تعیین شد. به‌طوری‌که در این شرایط حدود ۷۵٪ نیکل، ۸۴٪ کبالت و ۶۷٪ کروم موجود در سوپرآلیاژ در مدت ۲۵ دقیقه به طور آندی حل شدند.*

واژه‌های کلیدی بازیافت، سوپرآلیاژ U-500، هیدرومتالورژی، انحلال آندی، نیکل، کبالت، کروم.

Anodic Dissolution of Used Nickel-Base Superalloy U-500 in Sulfate Media for Recycling of Ni, Co and Cr

S. R. Bagherzadeh Ghazi   M. Ojaghi-Ilkhchi   A. Samadi

Abstract *U-500 is a nickel-based superalloy which has significant amounts of some precious elements such as cobalt and chromium. Due to the economic and strategic value of these metals, their recovery from the used superalloys is of great importance. Hydrometallurgy is an economical and effective method for recovering these valuable metals from the superalloy scraps. So in this investigation, the dissolution behavior of nickel, cobalt and chromium elements from the used U-500 superalloy in the electro leaching process as well as the effect of different process parameters (such as: sulfuric acid concentration, applied voltage, process temperature, stirring and cathode-anode distance) on the dissolution of these elements are studied in details. The results show clearly that by increasing the concentration of sulfuric acid in the electrolyte, the applied voltage, and temperature, as well as decreasing the cathode-anode distance, the anodic dissolution of the superalloy U-500 is improved. Electrolyte stirring has no significant effect on increasing the anodic dissolution of the superalloy. The optimum conditions for the anodic dissolution of superalloy U-500 in sulfuric acid electrolyte was determined as acid concentration of 125 g/L, applied voltage of 4 V, stirring speed of 300 rpm, and cathode-anode distance of 3 cm without temperature control (starting with ambient temperature as the initial temperature). Under these conditions, about 75% nickel, 84% cobalt and 67% chromium were anodically dissolved during 25 minutes.*

Key Words: Recycling, U-500 superalloy, Hydrometallurgy, Anodic dissolution, Nickel, Cobalt, Chromium.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۳/۲۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۷/۳۰ می‌باشد.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

(۲) نویسندهٔ مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

Email: m_ojaghi@sut.ac.ir

مقدمه

سوپرآلیاژها، آلیاژهای پیشرفته‌ای هستند که در شرایط دمای بالا نظیر اجزای توربین‌های گازی، موتورهای هواپیماها، راکت‌ها، تجهیزات عملیات حرارتی و مبدل‌های حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. با توجه به اینکه این آلیاژها حاوی مقادیر زیادی عناصر با ارزش از قبیل نیکل، کبالت و کروم هستند، می‌توانند منبع بازیابی بسیاری از این نوع فلزات باشند. چندین روش برای بازیافت قراضه‌های سوپرآلیاژها وجود دارد که به‌طور کلی به سه دسته پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی، ترکیب هیدروپیرومتالورژی تقسیم می‌شوند [1]. روش هیدرومتالورژی به عنوان یک روش مؤثر در بازیابی فلزات با ارزش از سوپرآلیاژها محسوب می‌شود که شامل لیچینگ در محیط سولفاتی و کلریدی و نیز الکترولیچینگ (حل‌سازی آندی) می‌شود. استفاده از لیچینگ به تراشه‌ها یا سوپرآلیاژهای خرد شده با روش‌های پیرومتالورژی محدود می‌شود. هال (Hall) [2] فرایندی را برای حل‌کردن قراضه‌ها درون محلول حاوی اسید سولفوریک ارائه کرد. بروکس (Brooks) و همکارانش [3] فرایندی را پیشنهاد دادند که در آن سوپرآلیاژها درون محلول اسید هیدروکلریک حل می‌شوند. تحقیقی در مقیاس آزمایشگاهی برای بازیابی متالورژیکی فلزات از ضایعات تراشکاری سوپرآلیاژها با استفاده از لیچینگ دو مرحله‌ای با $HCl\text{-}Cl_2$ توسط ردن (Redden) و همکارانش [4] گزارش شده است. پژوهشگران دریافتند که بیش از ۹۸ درصد نیکل، آهن، منگنز و کبالت همراه با ۷۹/۸ درصد کروم وارد محلول لیچینگ می‌شود، درحالی‌که ۹۹/۷ درصد تنگستن به صورت رسوبات اسید تنگستیک بازیابی می‌شود. در تحقیقی که توسط شن (Shen) و همکارانش [5] برای بازیابی قراضه آلیاژی با ترکیب شیمیایی Cr ٪۱۸- Fe ٪۲۹- Ni ٪۱۳- Co ٪۴۰ (درصد وزنی) انجام شده، ضمن لیچینگ ۲۰۰ گرم قراضه آلیاژ در ۲ لیتر اسید هیدروکلریک ٦ مولار به مدت ۳ ساعت در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد ٦۲ ٪ کبالت، ۹٦ ٪ نیکل، ۹۹ ٪ آهن، ۷۸ ٪ کروم و ۹۸٪ مس از قراضه استخراج و وارد فاز آبی شده است.

نقاشیان و حلالی [6,7] با انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه نیکل Inconel 617 در محلول تیزاب سلطانی رقیق شده و نیز محلول اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک نشان دادند که با افزایش غلظت الکترولیت روند حل‌سازی بهبود می‌یابد و ترکیب محلول اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک دارای قدرت انحلال بیشتری نسبت به تک‌تک این اسیدها است. آنها علاوه بر این نشان دادند که با افزایش ولتاژ به شکل قابل توجهی حل‌سازی افزایش می‌یابد و می‌توان با استفاده از غلظت‌های پایین‌تر محلول در ولتاژ بالاتر به نتایج مطلوب دست یافت. به سبب گرمازا بودن واکنش، افزایش دمای اولیه بر حل‌سازی اثر معکوس دارد. همچنین اعمال تلاطم به دلیل کاهش غلظت یون‌ها در نزدیک الکترودها، سبب بالا رفتن نرخ حل‌سازی می‌شود. قندچی [8] با انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه کبالت FSX-414در اسید هیدروکلریک ۰/۱M در دمای حدود ۴۰ ^{o}C نشان داد که پس از ۱ ساعت انحلال آندی با بازده جریان ٪۸۲، محلولی با غلظت Co = ۵۰۰۰ mg/L ،Ni =۱۱۷۵ mg/L و Cr =۲۲۲۵ mg/L به دست می‌آید. مقایسه نسبت عناصر Ni/Cr، Co/Niو Co/Cr در سوپرآلیاژ و محلول حاصل از انحلال آندی نشان می‌دهد که نیکل تمایل به انحلال بیشتری نسبت به کبالت و کروم؛ و کبالت نیز تمایل به انحلال بیشتری نسبت به کروم از خود نشان می‌دهد.

پالانت (Palant) و همکارانش [9,10] ضمن مطالعه انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه نیکل ZhS-32 توربین‌های مستعمل در محلول‌های آبی H_2SO_4 (٤٤-۲۰۰ گرم بر لیتر) یا HNO_3 (۴۷-۲۵۷ گرم بر لیتر) در شرایط بدون عمل هم زدن و دمای ۳۵-۳۰ درجه سانتی‌گراد تأثیر نوع جریان الکتریکی را در انحلال آلیاژ بررسی کردند و نشان دادند که نرخ انحلال آندی آلیاژ در جریان متناوب با فرکانس سینوسی نیم‌دوره‌ای صنعتی نامتقارن حداکثر بوده و در صورت استفاده از جریان متناوب متقارن به شدت کاهش می‌یابد.

بر این اساس در مقاله حاضر ضمن بررسی رفتار انحلال عناصر نیکل، کبالت و کروم موجود در سوپرآلیاژ مستعمل پایه نیکل U-500 در فرایند الکترولیچینگ در الکترولیت اسید سولفوریک، تأثیر پارامترهای عملیات شامل غلظت اسید، ولتاژ، دما، تلاطم و فاصله آند و کاتد بر انحلال این عناصر و مصرف انرژی مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

به منظور بررسی رفتار انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500، ابتدا منحنی پلاریزاسیون در محلول اسید سولفوریک رسم شد. سپس با استفاده از منحنی پلاریزاسیون و پژوهش‌های پیشین تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان انحلال عناصر نیکل، کبالت و کروم موجود در این سوپرآلیاژ در فرایند انحلال آندی مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ U-500 طبق نتایج اسپکترومتری نشری بر حسب درصد وزنی

Ni	Si	Mn	Cr	Mo	Cu	Fe	Co	Ti	Al	Nb
پایه	۰/۰۲	۰/۰۱	۱۸/۶۲	۳/۵۷	۰/۰۱	۰/۳۰	۱۷/۱۸	۲/۸۳	۲/۵۰	۰/۲٤
W	C	P	S	Sn	Zr	V				
<۰/۰۱	۰/۰۹	۰/۰۰۵	<۰/۰۰۳	<۰/۰۰۵	۰/۰۲	۰/۰۲				

آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌هایی از یک پره توربین مستعمل از جنس سوپرآلیاژ U-500 با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول (۱) در ابعاد 2×1 cm^2 به عنوان الکترود آند و از ورق فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ به ضخامت ۱ mm در ابعاد 3×2 cm^2 به عنوان الکترود کاتدی برش داده شد و بعد از سنباده‌زنی و ایجاد سطوح صاف با قرار دادن سیم مفتولی مسی در پشت نمونه‌ها، سطح آند و کاتد توسط پوشش پلاستیکی پوشانده شد تا فقط از آندها سطحی با ابعاد cm^2 ۰/۸×۱ (۱×۱ cm^2 در مورد آند آزمون پلاریزاسیون) و کاتدها سطحی با ابعاد ۱/۸×۲/٦ cm^2 در معرض الکترولیت قرار بگیرد.

آزمون پلاریزاسیون سوپرآلیاژ U-500

برای انجام آزمون پلاریزاسیون ۱۰۰ mL محلول اسید سولفوریک با غلظت ۱۵۰ g/L درون یک بشر ۲۵۰ mL ریخته شد و سوپرآلیاژ U-500 به عنوان الکترود کاری، الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود شاهد و الکترود پلاتینی به عنوان الکترود مخالف مورد استفاده قرار گرفت. نمونه مورد آزمایش قبل از آزمون پلاریزاسیون، به مدت ۲۵ دقیقه در محلول الکترولیت غوطه‌ور شد تا به پتانسیل تعادلی خود برسد. پتانسیل مدار باز (Open Circuit Potential (OCP)) توسط دستگاه پتانسیواستات اندازه‌گیری شد. بعد از اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز، آزمون پلاریزاسیون نمونه در محدوده mV ۲۵۰- تا ۲۰۰۰+ mV نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت روبش ۱ mV/s انجام شد و تغییرات جریان توسط یک رایانه متصل به دستگاه پتانسیواستات ثبت و منحنی پلاریزاسیون با استفاده از داده‌های ذخیره شده توسط نرم‌افزار Microsoft Excel رسم شد.

نحوه انجام آزمایش‌های انحلال آندی

در آزمایش‌های مربوط به انحلال آندی، سوپرآلیاژ U-500 به عنوان الکترود آند و فولاد زنگ‌نزن به عنوان الکترود کاتد مورد استفاده قرار گرفت. مقدار ٦۰mL محلول اسید سولفوریک با غلظت مشخص درون یک بشر ۱۰۰mL ریخته شد و روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد. پس از تثبیت موقعیت آند و کاتد و غوطه‌ور شدن آنها در الکترولیت و برقراری اتصالات الکترودها و تنظیم سرعت هم‌زن در مقدار معین، با اعمال ولتاژ مشخص بین آند و کاتد، جریان الکتریکی برقرار شد و سوپرآلیاژ به مدت ۲۵ دقیقه تحت فرایند انحلال آندی قرار گرفت. انحلال آندی در دمای محیط شروع شد و هر ۵ دقیقه یک بار دمای الکترولیت و نیز جریان عبوری اندازه‌گیری و ثبت شد. مقادیر پارامترهای متغیر در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول ۲ پارامترهای مورد بررسی در آزمایش‌های انحلال آندی

پارامتر	مقدار
غلظت اسید سولفوریک (g/L)	۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰
ولتاژ (V)	۳، ٤ و ۵
سرعت هم زدن (rpm)	۰، ۳۰۰ و ٦۰۰
فاصله آند و کاتد (cm)	۲، ۳ و ٤

در پایان هر آزمایش پس از قطع جریان، آند و کاتد از الکترولیت خارج شده و بعد از آب‌کشی و خشک کردن، الکترودها توزین شدند و مقدار کاهش وزن آند در اثر انحلال آندی محاسبه شد. الکترولیت نیز به مدت ۲٤ ساعت ساکن نگه داشته شد تا ذرات ریز حل نشده (لجن آندی) ته‌نشین شوند. سپس نمونه‌ای از محلول، برای تعیین غلظت نیکل، کبالت و کروم تحت آنالیز جذب اتمی قرار گرفت و بر اساس نتایج جذب اتمی درصد انحلال هر یک از عناصر (میزان عنصر حل شده نسبت به کل عنصر جدا شده از آند شامل ماده حل شده و ماده ته‌نشین شده) طبق رابطه (۱) [11] محاسبه شد:

$$\text{درصد انحلال} = \frac{\text{حجم محلول}(L) \times \text{غلظت عنصر در محلول}\left(\frac{g}{L}\right)}{\text{کاهش وزن آند}(g) \times \text{درصد وزنی عنصر در سوپرآلیاژ}} \times 100 \quad (1)$$

ذرات لجن آندی پس از ته‌نشینی، چند بار آب‌کشی شد و نهایتاً در شیشه ساعت در دمای ٦۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و وزن ذرات خشک اندازه‌گیری شد. از اختلاف وزن ذرات لجن آندی و کاهش وزن آند، جرم ماده حل شده محاسبه شد.

در هر آزمایش جرم تئوری ماده حل‌شده (m_{th}) بر حسب گرم با استفاده از قانون فارادی طبق رابطه (۲) [12] محاسبه شد:

$$m_{th} = \sum \left(\frac{M_i\ X_i}{Z_i}\right)\frac{It}{F} \quad (۲)$$

که در آن، I جریان الکتریکی عبوری متوسط بر حسب آمپر (محاسبه شده بر اساس جریان الکتریکی ثبت شده در طول آزمایش)، t زمان عبور جریان بر حسب ساعت، i عناصر نیکل، کبالت، کروم، مولیبدن و آهن، X کسر مولی عناصر، M جرم مولی عناصر بر حسب گرم بر مول، F عدد فارادی (٢٦/٨ آمپر ساعت) و Z ظرفیت الکتریکی عناصر است.

سپس بازده جریان آندی (□) با استفاده از رابطه (۳) [12] محاسبه شد:

$$\eta = \frac{m_p}{m_{th}} \quad (۳)$$

که در آن، m_p جرم واقعی ماده حل شده بر حسب گرم است.

چگالی جریان آندی متوسط (j) بر حسب آمپر بر سانتی‌متر مربع نیز طبق رابطه (٤) [12] محاسبه شد:

$$j = \frac{I}{A} \quad (٤)$$

که در آن، A مساحت سطح آند بر حسب سانتی‌متر مربع است.

نرخ انحلال آند (r) نیز بر حسب گرم بر آمپر ساعت سانتی‌متر مربع با استفاده از رابطه (۵) [10] محاسبه شد.

$$r = \frac{m_p}{I.t.\ A} \quad (۵)$$

برای محاسبه مصرف انرژی به ازای انحلال یک گرم از آلیاژ (Q) از رابطه (٦) [12] استفاده شد:

$$Q = \frac{VF}{\left(\Sigma(\frac{M_i\ X_i}{Z_i})\right).\ \square} \quad (٦)$$

که در آن، Q مصرف انرژی بر حسب وات ساعت و V ولتاژ اعمالی بر حسب ولت است.

در شرایط بهینه انحلال آندی پس از جداسازی ذرات لجن آندی از محلول، این ذرات وزن شده و به منظور تعیین ترکیب شیمیایی لجن آندی، در دمای محیط در محلول اسید سولفوریک با غلظت ١٥٠g/L به طور کامل حل شد. محلول حاصل از انحلال آندی و نیز محلول حاصل از انحلال ذرات لجن آندی توسط روش پلاسمای جفت شده القایی (ICP) تحت آنالیز شیمیایی قرار گرفت. با استفاده از نتایج آنالیز ICP نحوه توزیع عناصر بین الکترولیت حاصل و ذرات جامد حل نشده بر اساس موازنه جرم محاسبه شد. ذرات لجن آندی حاصل از همه آزمایش‌ها، تحت آنالیز اندازه ذرات لیزری و نیز پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) به منظور تعیین نوع فاز ذرات، قرار گرفت. آنالیز XRD تحت تابش Cu kα با طول موج ١/٥٤۰ آنگستروم، در محدوده ١۰ تا ١٢۰ درجه، با گام زاویه‌ای ۰/۰۲ درجه و گام زمانی ١ ثانیه انجام شد. از نرم‌افزار ایکس پرت (X΄Pert High Score) نیز برای تحلیل طیف‌های حاصل از XRD استفاده شد.

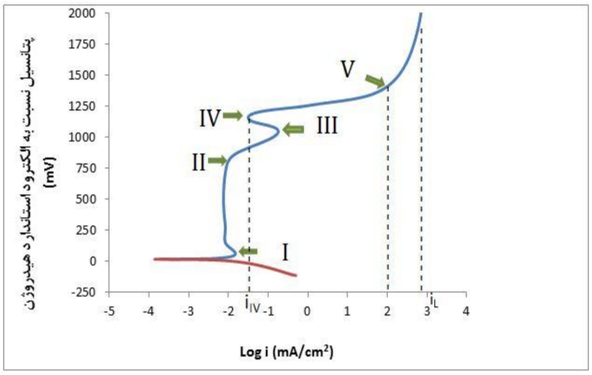
همچنین به منظور بررسی امکان انحلال شیمیایی سوپرآلیاژ، یک نمونه با سطح و ابعاد برابر با نمونه‌های آندی تهیه و توزین شد و درون محلول اسید سولفوریک با غلظت ١٢٥ g/L در دمای محیط و بدون تلاطم و بدون اتصال به منبع تغذیه غوطه-ور شد. پس از ٤ ساعت، نمونه سوپرآلیاژ از محلول خارج شد و پس از آب‌کشی و خشک کردن، توزین شد. هیچ تغییری در وزن نمونه و رنگ محلول مشاهده نشد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که این سوپرآلیاژ در محلول اسید سولفوریک به صورت شیمیایی حل نمی‌شود.

نتایج و بحث

منحنی پلاریزاسیون سوپرآلیاژ U-500

منحنی پلاریزاسیون نمونه سوپرآلیاژ پایه نیکل U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک با غلظت ١٥۰ گرم بر لیتر در شکل (١) نشان داده شده است. طبق این منحنی این سوپرآلیاژ در الکترولیت مذکور در ولتاژ ٦۰/۳۳٥ میلی‌ولت (نقطه I) نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن رویین می‌شود که احتمالاً به دلیل تشکیل اکسید آلومینیوم می‌باشد. با افزایش ولتاژ به ۷٥۰ میلی‌ولت (نقطه II) فراروبین شدن با شکسته شدن لایه رویین اتفاق می‌افتد و آلیاژ مجدداً حل می‌شود اما با رسیدن ولتاژ به ١۰٥۰ میلی‌ولت (نقطه III)، کاهش چگالی جریان با افزایش

پتانسیل مشاهده می‌شود که نشان دهنده تشکیل لایه رویین (احتمالاً لایه اکسید کروم) می‌باشد. این کاهش چگالی جریان تا پتانسیل حدود ۱۱۵۸ میلی‌ولت (نقطه VI) ادامه پیدا می‌کند و بعد از آن چگالی جریان با افزایش پتانسیل، به آرامی از ۰/۰۳ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع (i_{IV}) تا حدود ۱۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در پتانسیل ۱۴۰۰ میلی‌ولت (نقطه V) افزایش می‌یابد. در پتانسیل‌های مثبت‌تر از ۱۴۰۰ میلی‌ولت، شیب افزایش چگالی جریان تندتر می‌شود و به نظر می‌رسد چگالی جریان به مقدار حدی ۱۰۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع (i_L) میل می‌کند. لذا پیش‌بینی می‌شود برای انحلال سوپرآلیاژ با نرخ قابل توجه لازم است پتانسیل مثبت‌تر از ۱۴۰۰ میلی‌ولت باشد.



شکل ۱ منحنی پلاریزاسیون نمونه سوپرآلیاژ U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک ۱۵۰ گرم بر لیتر

تأثیر غلظت الکترولیت بر انحلال آندی

یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر حل‌سازی آندی، غلظت الکترولیت است. برای بررسی اثر غلظت الکترولیت آزمایش-های انحلال آندی با استفاده از اسید سولفوریک در غلظت‌های مختلف و در ولتاژ ٤V، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه، فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه ٤۰°C (محیط) انجام شدند. با برقراری جریان، نمونه‌ها به سرعت وارد واکنش شده و حل شدن به شکل کاملاً مشهودی با جدا شدن اجزای آند آغاز گردید. رنگ شفاف الکترولیت با گذشت زمان به سبز روشن و نهایتاً سبز تیره مایل به سیاه تغییر یافت. رنگ سبز بیانگر حضور یون نیکل در محلول است و تیرگی رنگ محلول الکترولیت مربوط به ذرات جامد معلق سیاه رنگ حل نشده (فاز γ'، کاربیدهای اولیه و کاربیدهای ثانویه) در الکترولیت است. تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر مقدار ماده حل شده از آند، بازده جریان آندی، نرخ انحلال، چگالی جریان آندی، مصرف انرژی و درصد انحلال عناصر نیکل، کبالت و کروم در نمودارهای شکل (۲) ارائه شده است.

با توجه به نمودارهای (۲- الف) و (۲-ب) ملاحظه می‌شود که با بالا رفتن غلظت اسید سولفوریک، مقدار ماده حل شده از آند و نیز بازده جریان آندی افزایش یافته است به‌طوری‌که در غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر بازده جریان آندی به ۹۶/۲ درصد رسیده است. این رفتار می‌تواند به افزایش غلظت H^+ و در نتیجه افزایش رسانایی الکترولیت با افزایش غلظت اسید سولفوریک نسبت داده شود. همچنین با افزایش غلظت H^+ شرایط انجام نیم‌واکنش کاتدی (تصاعد هیدروژن) بهبود پیدا می‌کند و به تبع آن نیم واکنش‌های آندی (انحلال عناصر) نیز تسریع می‌شوند. در واقع با افزایش غلظت اسید، غلظت یون H^+ در محلول بالاتر می‌رود و در نتیجه قدرت اسید برای اکسید کردن نیکل فلزی و عناصر دیگر مانند کروم و کبالت به یون آنها بیشتر می‌شود. به این ترتیب واکنش‌های اکسایش بیشتری در زمان مشخص انجام می‌گیرند. لذا به نظر می‌رسد در غلظت-های بالاتر اسید، زمان کوتاه‌تری برای حل شدن کامل آند نیاز باشد. با وجود این، استفاده از محلول‌های غلیظ چندان مناسب به نظر نمی‌رسد، زیرا با بالا رفتن غلظت علاوه بر افزایش هزینه اسید، میزان خورنده بودن محلول بیشتر شده و خطرات جانبی کار نیز افزایش می‌یابد. از طرفی طبق نمودارهای (۲- ج) و (۲-د) بیشترین نرخ انحلال و چگالی جریان آندی که شاخص-های نرخ انجام واکنش‌های انحلال هستند، در غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ گرم بر لیتر به دست می‌آید. چگالی جریان آندی در این غلظت ۱/۹۵ آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌باشد که به دلیل وجود تلاطم در این آزمایش‌ها نسبت به چگالی جریان آندی حدی (۱ آمپر بر سانتی‌متر مربع) مشاهده شده در منحنی پلاریزاسیون شکل (۱) بیشتر است، زیرا تلاطم با کاهش ضخامت لایه نفوذی باعث افزایش چگالی جریان آندی حدی می‌شود. از نظر مصرف انرژی الکتریکی به ازای انحلال یک گرم سوپر آلیاژ (شکل ۲- ه) نیز کمترین مقدار مصرف انرژی به بالاترین غلظت مورد مطالعه (۱۵۰ گرم بر لیتر) مربوط می‌شود. بنابراین با در نظر گرفتن همه نکات مورد اشاره به نظر می‌رسد که غلظت اسید ۱۲۵ گرم بر لیتر برای عملیات الکترولیچینگ سوپرآلیاژ U-500 مورد مطالعه مقدار بهینه‌ای باشد، زیرا بیشترین سرعت انحلال آندی این سوپرآلیاژ در این غلظت اتفاق می‌افتد و در عین حال از نظر بازده جریان و

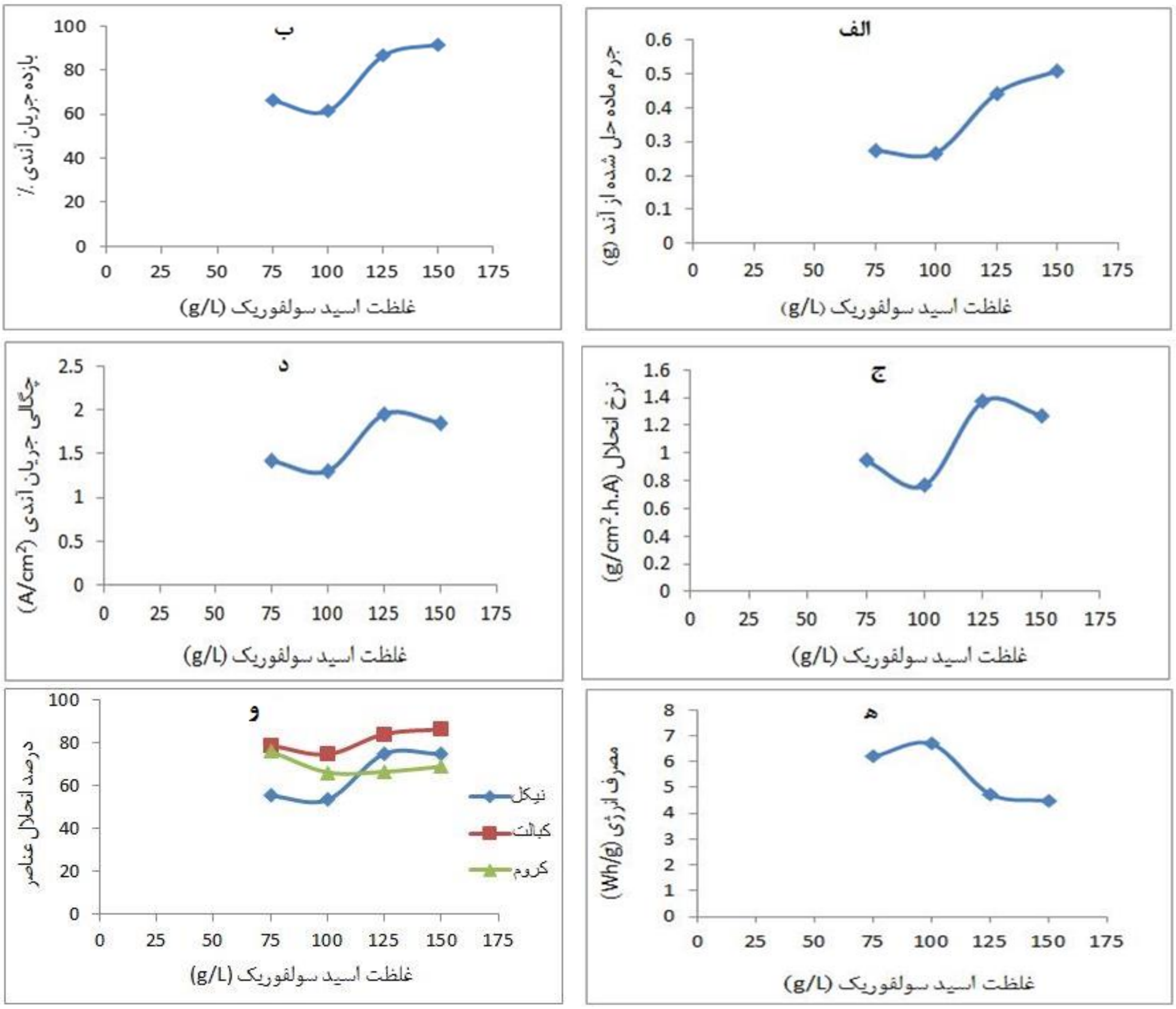
مصرف انرژی اختلاف معنی‌داری با غلظت اسید ۱۵۰ گرم بر لیتر ندارد. ضمن اینکه هزینه اسید مصرفی هم در آن نسبت به غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر کمتر است.

شکل (۳) تغییرات دما با زمان را در طول انحلال آندی با استفاده از الکترولیت اسید سولفوریک با غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که در همه غلظت‌های مورد مطالعه به دلیل مقاومت الکترولیت در برابر عبور جریان الکتریکی و نیز انجام واکنش‌های انحلال (۷ تا ۹)، دمای الکترولیت شروع به افزایش کرده و بیشترین دمای نهایی برای غلظت الکترولیت ۱۲۵ گرم بر لیتر ثبت شده است. لازم به توضیح است که به واسطه افزایش دما، رسانایی الکترولیت و ضریب نفوذ و سرعت حرکت یون‌ها نیز افزایش یافته و منجر به بهبود سینتیک حل‌سازی می‌شود. از آنجایی که طبق قانون ژول گرمای حاصل از مقاومت الکترولیت با مقدار مقاومت الکترولیت و توان دوم شدت جریان الکتریکی متناسب است، لذا تأثیر جریان بر افزایش دما بیشتر از مقاومت الکترولیت خواهد بود و با توجه به مقدار بیشینه جریان در غلظت ۱۲۵ گرم بر لیتر (شکل ۲– د) افزایش دمای بیشتر هم در این غلظت الکترولیت اتفاق افتاده است.

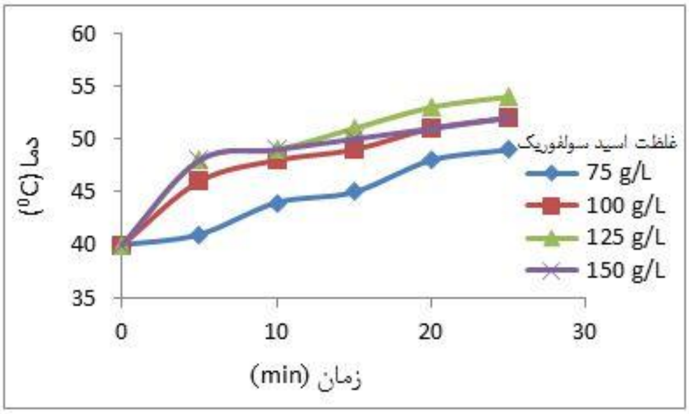
$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^{-} \quad \Delta H^{0}_{298} = -54\ kJ$ (۷)

$Cr \rightarrow Cr^{+3} + 3e^{-} \quad \Delta H^{0}_{298} = -251\ kJ$ (۸)

$Co \rightarrow Co^{+2} + 2e^{-} \quad \Delta H^{0}_{298} = +58.2\ kJ$ (۹)



شکل ۲ (الف) تغییرات جرم ماده حل شده از آند، (ب) بازده جریان آندی، (ج) نرخ انحلال آندی، (د) چگالی جریان آندی، (ه) مصرف انرژی و (و) درصد انحلال Ni، Co و Cr موجود در سوپرآلیاژ U-500 بر حسب غلظت اسید سولفوریک در الکترولیت در ولتاژ ٤V، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه، فاصله آند تا کاتد ۳ سانتیمتر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه ٤۰°C



شکل ۳ تغییرات دمای الکترولیت با زمان عملیات انحلال آندی U-500 در غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک

بررسی تغییرات درصد انحلال عناصر در نمودار (۲- و) نیز نشان می‌دهد که در غلظت‌های الکترولیت ۱۲۵ و ۱۵۰ گرم بر لیتر، درصد انحلال کروم کمتر از نیکل و کبالت است. این رفتار را می‌توان به توزیع متفاوت این عناصر در فازهای مختلف ریزساختاری سوپرآلیاژ U-500 مرتبط دانست. در واقع کبالت به صورت محلول جامد در نیکل زمینه (فاز γ) حضور دارد و همراه آن حل می‌شود ولی کروم در سوپرآلیاژ کاربید نامحلول تشکیل می‌دهد [13]. کم بودن درصد انحلال نیکل نسبت به کروم در غلظت‌های ۷۵ و ۱۰۰ گرم بر لیتر می‌تواند به اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی این عناصر (جدول ۳) و نجیب بودن نیکل در مقایسه با کروم مربوط شود. پایین بودن درصد انحلال نیکل نسبت به کبالت در همه غلظت‌های مورد بررسی نیز می‌تواند به دلیل حضور بخشی از نیکل در فاز γ' نامحلول [13] نسبت داده شود. با توجه به افزایش جزئی درصد انحلال کبالت و کروم و کاهش جزئی درصد انحلال نیکل با افزایش غلظت الکترولیت از ۱۲۵ به ۱۵۰ گرم بر لیتر و عدم امکان انحلال انتخابی قابل قبول در غلظت‌های مطالعه شده، الکترولیز در غلظت ۱۲۵ گرم بر لیتر منجر به بهترین نتیجه از نظر انحلال همزمان سه عنصر نیکل، کبالت و کروم به ترتیب به میزان ۱/۷۵٪، ۳/۸۴٪ و ۶۶/۷٪ شده است.

جدول ۳ پتانسیل‌های الکتروشیمیایی استاندارد Ni، Co و Cr [8]

پتانسیل الکتروشیمیایی استاندارد (V)	واکنش احیایی
-۰/۲۸	$Co^{+2} + 2e^{-} = Co$
-۰/۲۵	$Ni^{+2} + 2e^{-} = Ni$
-۰/۷۴	$Cr^{+3} + 3e^{-} = Cr$

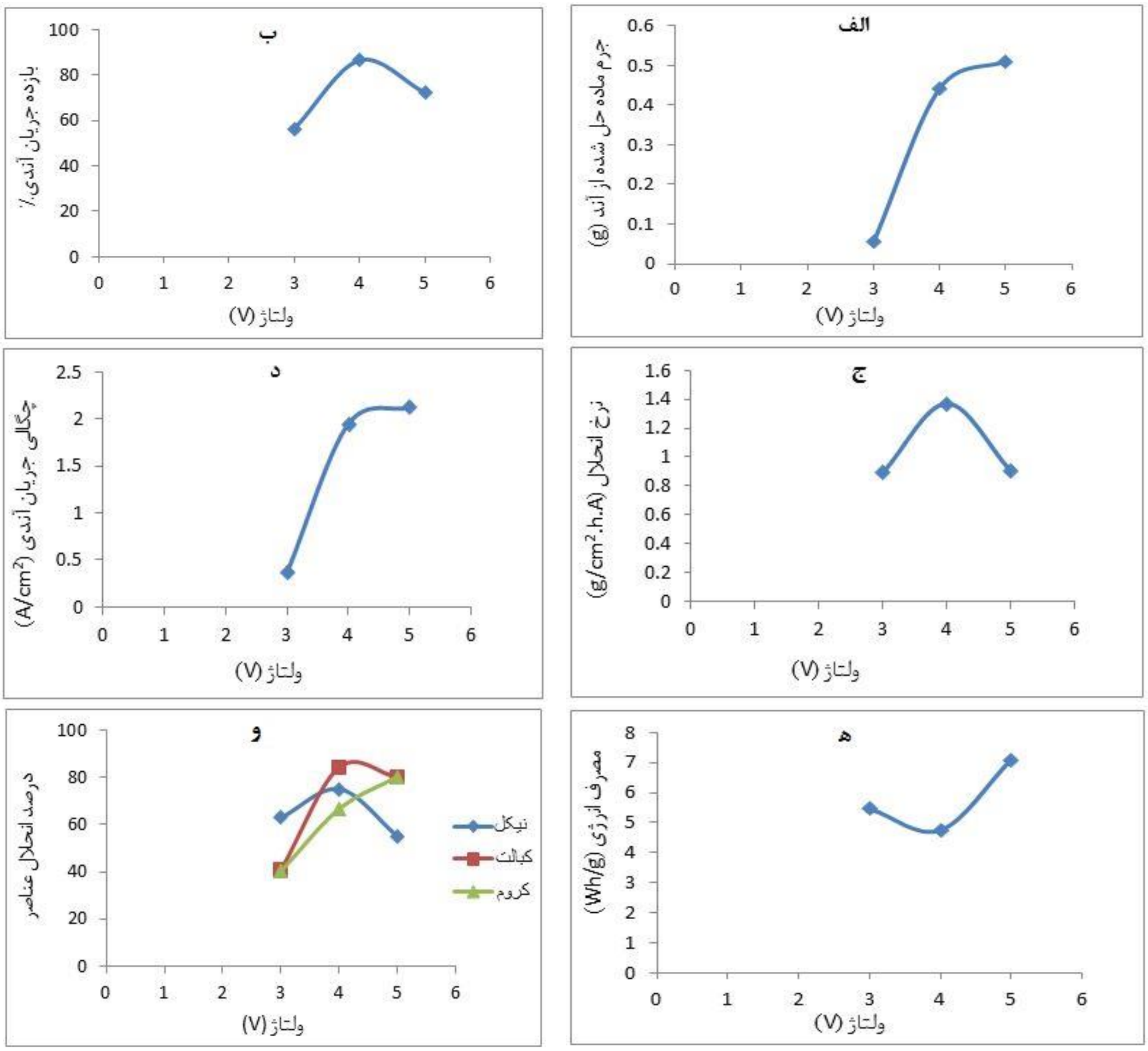
تأثیر مقدار ولتاژ اعمالی بر انحلال آندی

برای بررسی اثر ولتاژ فرایند الکترولیچینگ، آزمایش انحلال آندی تحت سه ولتاژ (۳، ٤ و ٥ ولت) در الکترولیت با غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه محیط (٤۰°C) انجام شد و نتایج در شکل (٤) ارائه شده است.

در نمودار (٤- الف) مشاهده می‌شود که با افزایش ولتاژ از ۳ به ٤ ولت، جرم ماده حل شده از آند هم به شکل چشم‌گیری افزایش یافته هرچند شیب این روند در افزایش ولتاژ از ٤ به ٥ ولت کمتر شده است. طبق قانون فارادی (رابطه ۲)، میزان جرم ماده‌ای که به یون تبدیل می‌شود مستقیماً به جریان الکتریسیته‌ای که از محلول می‌گذرد، بستگی دارد. از این رو با افزایش ولتاژ و در نتیجه افزایش جریان، مقدار ماده‌ای که وارد محلول می‌گردد، بیشتر می‌شود. حین واکنش حل شدن، فلز موجود در آند به صورت یون وارد محلول الکترولیت می‌شود. نیروی محرکه ترمودینامیکی انجام این واکنش وابسته به اختلاف پتانسیلی است که بین آند و کاتد اعمال می‌شود و با افزایش ولتاژ، تمایل به انجام واکنش بیشتر می‌شود. از سوی دیگر، طبق نمودار (٤- ب) با افزایش ولتاژ از ٤ به ٥ ولت، بازده جریان آندی از ۹۰/۸٪ به ۷۵/۹٪ کاهش یافته است یعنی با اینکه افزایش ولتاژ و در نتیجه افزایش جریان الکتریکی عبوری طبق قانون فارادی منجر به انحلال بیشتر آند شده است، اما بخشی از این افزایش جریان الکترون‌ها صرف واکنش‌های الکتروشیمیایی انحلال آند نشده و در واکنش‌های جانبی مصرف شده است.

نمودارهای (٤- ج) و (٤-د)) نشان می‌دهند که بیشترین نرخ انحلال آند در ولتاژ ٤ ولت و بیشترین چگالی جریان در

ولتاژ ۵ ولت حاصل می‌شود. کاهش نرخ انحلال در ولتاژ ۵ ولت با وجود افزایش مقدار ماده حل شده، ناشی از افزایش جریان با بالا رفتن ولتاژ است که در نمودار (۴– د) هم مشهود است. به عبارت دیگر افزایش مقدار کاهش وزن در ولتاژ ۵ ولت متناسب با میزان افزایش جریان نبوده است و این خود مؤید آن است که بخشی از جریان برای مواردی غیر از واکنش‌های انحلال مصرف شده و در نتیجه منجر به کاهش بازده جریان شده است. طبق نمودار (۴– ه) مصرف انرژی به ازای انحلال یک گرم سوپرآلیاژ در ولتاژ ۴ ولت به کمترین مقدار خود رسیده و با افزایش ولتاژ به ۵ ولت افزایش یافته که نشانگر تلف شدن انرژی الکتریکی به صورت گرما یا واکنش-های جانبی است. در کل می‌توان گفت که انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500 با اعمال ولتاژ ۴ ولت از نظر بازده جریان، سرعت انحلال و مصرف انرژی نتیجه بهتری را به دنبال دارد. نتیجه محاسبات درصد انحلال عناصر (نمودار ۴– و) نیز نشان می‌دهد که بیشترین درصد انحلال نیکل و کبالت در ولتاژ ۴ ولت و برای کروم در ولتاژ ۵ ولت به دست می‌آید.

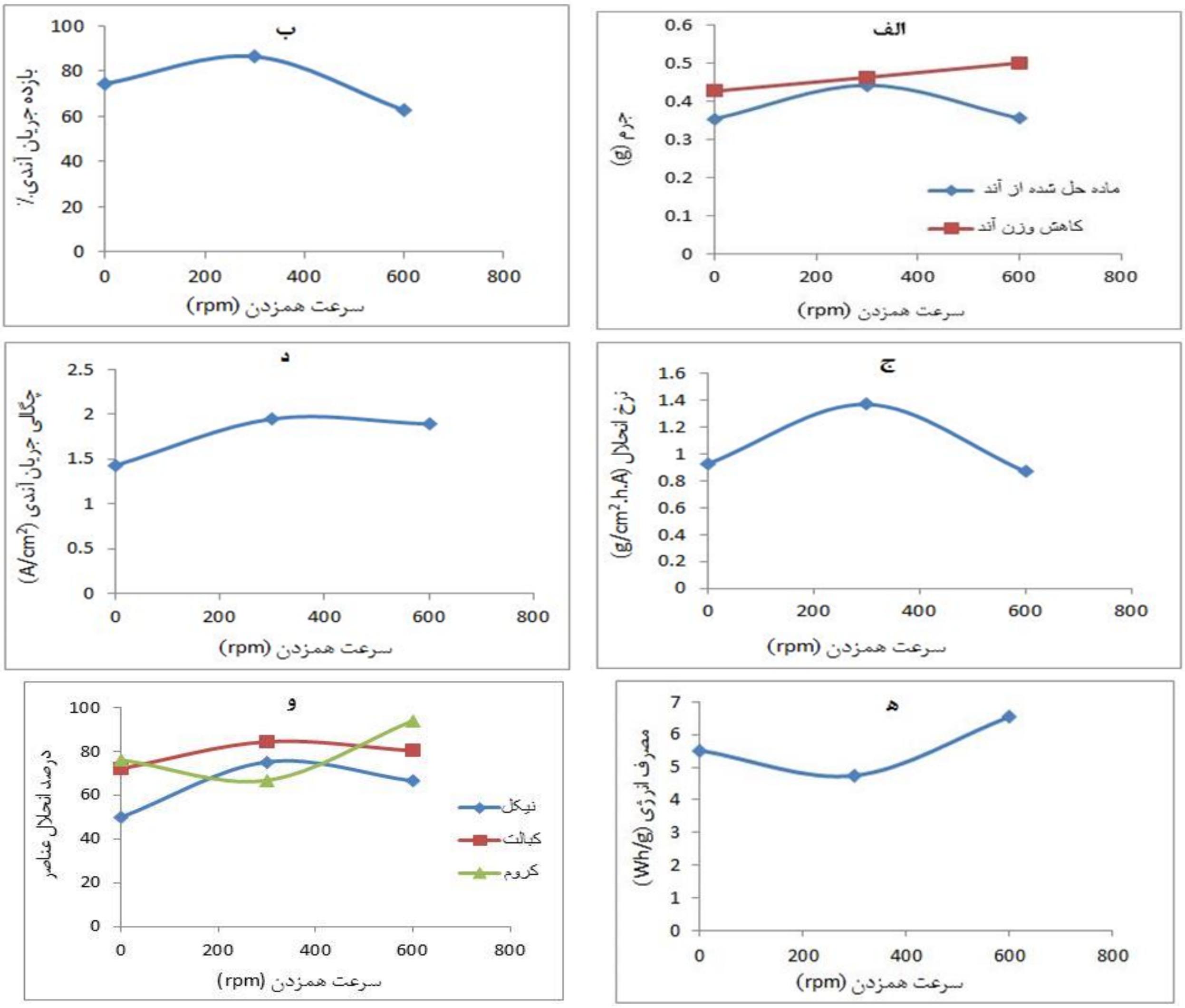


شکل ۴ (الف) تغییرات جرم ماده حل شده از آند، (ب) بازده جریان آندی، (ج) نرخ انحلال آند، (د) چگالی جریان آندی، (ه) مصرف انرژی و (و) درصد انحلال Ni، Co و Cr موجود در سوپرآلیاژ U-500، با ولتاژ اعمالی در عملیات الکتروليچینگ در الکترولیت با غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتیمتر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه ۴۰°C

تأثیر تلاطم بر انحلال آندی

برای بررسی اثر تلاطم بر حل‌سازی آندی سوپرآلیاژ U-500، آزمایش‌ها در غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، ولتاژ ۴V و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه محیط و در سه سرعت همزدن (۰، ۳۰۰، ۶۰۰ دور بر دقیقه) انجام شد. نتایج حاصل در نمودارهای شکل (۵) آورده شده‌اند.

طبق نمودار (۵– الف) با افزایش سرعت همزدن مقدار کاهش وزن آند بیشتر شده اما جرم ماده حل شده از آند در محلول الکترولیت با اعمال تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه نسبت به حالت عدم ایجاد تلاطم افزایش یافته ولی در ادامه با افزایش سرعت همزدن به ۶۰۰ دور بر دقیقه مجدداً کاهش یافته است. در واقع با اعمال تلاطم ۶۰۰ دور بر دقیقه در الکترولیت، ذرات لجن آندی بیشتری از آند جدا شده و منجر به کاهش وزن بیشتر آند شده است بدون اینکه انحلال افزایش یابد. دلیل این امر می‌تواند کنده شدن ذرات سست از سطح آند و در نتیجه قطع اتصال الکتریکی آنها در اثر تلاطم شدید الکترولیت باشد. افزایش جرم ذرات لجن آندی از ۰/۰۲۰۷ گرم در سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه به ۰/۱۴۵۳گرم در ۶۰۰ دور بر دقیقه مؤید این مطلب است. زمانی که تلاطم وجود ندارد، کاتیون‌ها به صورت ناهمگن و در نواحی نزدیک آند تجمع می‌کنند و به این ترتیب اکتیویته یونها در محلول به طور موضعی افزایش یافته و مانعی بر تداوم واکنش محسوب می‌شوند. به تدریج با پیشرفت روند واکنش این پدیده به صورت یک عامل ممانعت کننده بر ادامه واکنش رفتار می‌کند.



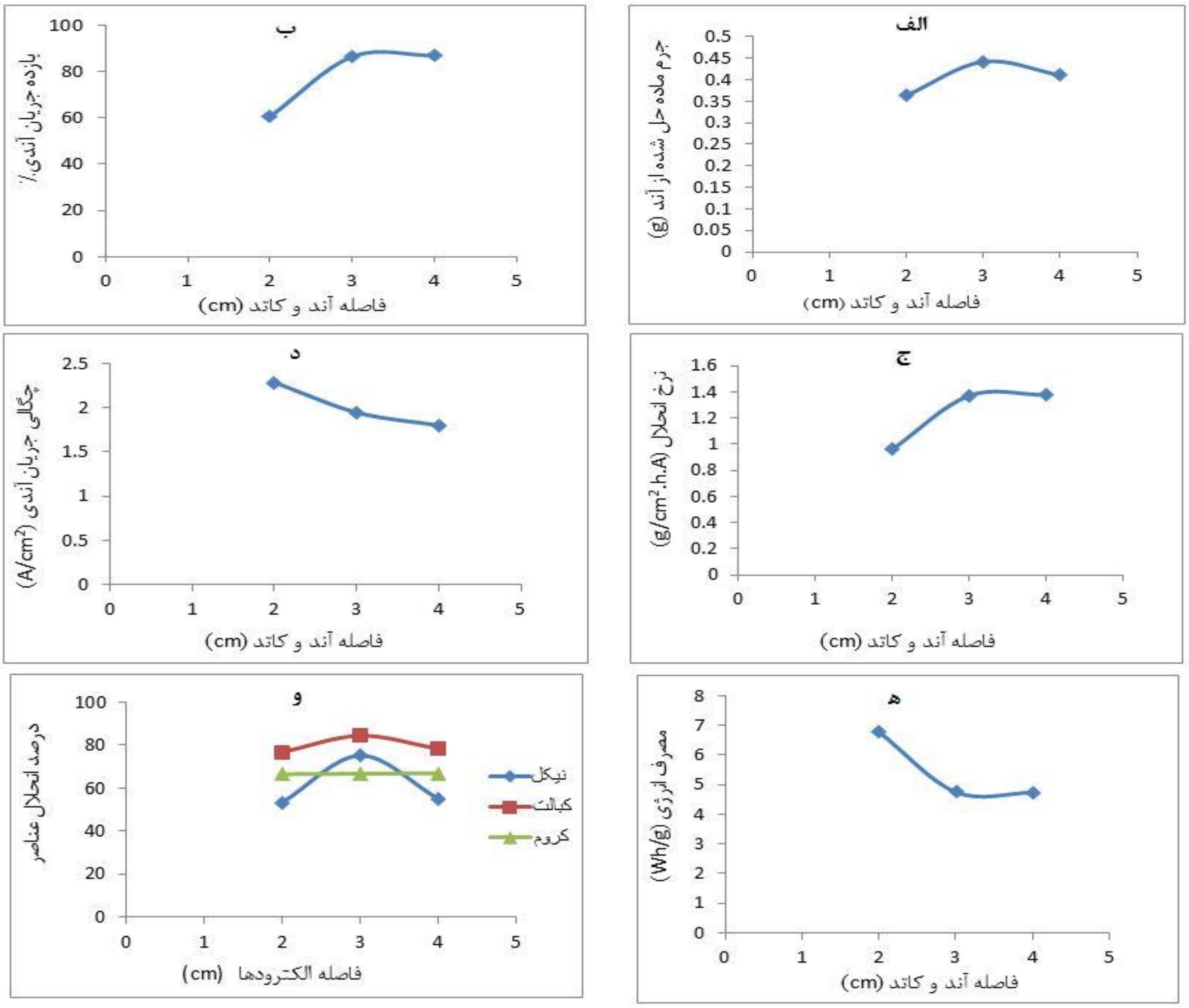
شکل ۵ (الف) تغییرات جرم ماده حل شده از آند و کاهش وزن آند، (ب) بازده جریان آندی، (ج) نرخ انحلال آند، (د) چگالی جریان آندی، (ه) مصرف انرژی و (و) درصد انحلال Ni، Co و Cr موجود در سوپرآلیاژ U-500، در سرعت‌های مختلف همزدن الکترولیت در غلظت اسید سولفوریک g/L ۱۲۵، ولتاژ ۴V و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتیمتر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه محیط

نمودار (۵- ب) نشان می‌دهد که با افزایش سرعت همزدن الکترولیت از صفر تا ۳۰۰ دور در دقیقه بازده جریان آندی افزایش و سپس با افزایش سرعت همزدن تا ٦۰۰ دور در دقیقه کاهش یافته است. روند مشابهی برای نرخ انحلال و چگالی جریان آندی در نمودارهای (۵- ج) و (۵-د) مشاهده می‌شود که ناشی از کاهش جرم ماده حل شده از آند در سرعت همزدن ٦۰۰ دور بر دقیقه می‌باشد. چنانکه از روند تغییرات جرم ماده حل شده و بازده جریان انتظار می‌رود، در نمودار (۵- ه) ملاحظه می‌شود که مصرف انرژی به ازای انحلال یک گرم سوپرآلیاژ در سرعت تلاطم الکترولیت ۳۰۰ دور بر دقیقه به کمترین مقدار خود رسیده و با افزایش سرعت تلاطم تا ٦۰۰ دور بر دقیقه افزایش یافته است. لذا سرعت همزدن الکترولیت ۳۰۰ دور بر دقیقه منجر به بیشترین نرخ انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500 می‌شود.

درصد انحلال عناصر در نمودار (۵- و) نشان می‌دهد که بیشترین درصد انحلال نیکل و کبالت در سرعت همزدن الکترولیت ۳۰۰ دور در دقیقه است و با افزایش سرعت همزدن تا ٦۰۰ دور در دقیقه درصد انحلال آنها با کاهش مواجه است که ناشی از کاهش ماده حل شده از آند در این سرعت تلاطم است.

تأثیر فاصله الکترودها بر انحلال آندی

برای بررسی فاصله الکترودها بر حل‌سازی آندی سوپرآلیاژ U-500، آزمایش‌هایی در غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، ولتاژ ٤V، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه و سه فاصله مختلف آند تا کاتد (۲، ۳ و ٤ سانتی‌متر) به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه محیط انجام شد. نتایج حاصل در شکل (٦) آورده شده‌اند.



شکل ٦ (الف) تغییرات جرم ماده حل شده از آند، (ب) بازده جریان آندی، (ج) نرخ انحلال آند، (د) چگالی جریان آندی، (ه) مصرف انرژی و (و) درصد انحلال Ni، Co و Cr موجود در سوپرآلیاژ U-500، بر حسب فاصله الکترودها از یکدیگر در غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، ولتاژ ٤V، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه محیط

در نمودار (٦- الف) مقدار ماده حل شده از آند در فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر نسبت به دو حالت دیگر بیشتر است. از نظر بازده جریان آندی و نرخ انحلال، در فاصله آند تا کاتد ۳ و ٤ سانتی‌متری تقریباً نتیجه یکسانی به دست آمده و نرخ انحلال و بازده جریان آندی برای آنها بیشتر از فاصله ۲ سانتی‌متری آند-کاتد است (نمودارهای ٦- ب و ج). طبق نمودار (٦- د) بیشترین چگالی جریان آندی مربوط به فاصله آند تا کاتد ۲ سانتی‌متر است. با توجه به ثابت بودن تقریبی مساحت سطح در معرض الکترولیت آندها در آزمایش‌های مختلف، افزایش چگالی جریان آندی در فاصله آند تا کاتد ۲ سانتی‌متری ناشی از افزایش جریان عبوری است. این افزایش جریان به دلیل کاهش مقاومت الکترولیت ناشی از کاهش فاصله الکترودها می‌باشد. زیرا طبق قانون اهم در ولتاژ ثابت، با کاهش مقاومت الکتریکی جریان افزایش می‌یابد. اما کم بودن مقدار ماده حل شده از آند و نرخ انحلال در فاصله ۲ سانتی‌متر با وجود عبور جریان بیشتر، می‌تواند به پایین بودن بازده جریان مربوط باشد. بازده جریان کم در فاصله اندک الکترودها می‌تواند به واکنش‌های جانبی و یا تجمع یون‌های فلزی در الکترولیت مجاور آند نسبت داده شود. چنانچه از تغییرات بازده جریان با فاصله الکترودها انتظار می‌رفت، مصرف انرژی به ازای انحلال یک گرم سوپرآلیاژ در فاصله آند تا کاتد ۳ و ٤ سانتی‌متر تقریباً یکسان و کمتر از مصرف انرژی در فاصله آند-کاتد ۲ سانتی‌متری است (نمودار ٦- ه). به لحاظ استفاده بهینه از فضای یک سلول الکترولیز، می‌توان نتیجه گرفت که فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متری برای انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500 می‌تواند فاصله بهینه‌ای در نظر گرفته شود. طبق نمودار (٦- و) نیز ملاحظه می‌شود که بیشترین درصد انحلال نیکل و کبالت در فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متری و به ترتیب به میزان ۷۵/۱٪ و ۸٤/۳٪ به دست می‌آید و تغییرات آنها تقریباً مشابه تغییرات جرم ماده حل شده با فاصله الکترودهاست؛ اما درصد انحلال کروم مستقل از فاصله آند-کاتد بوده و و دارای مقدار ثابت حدود ٦٦٪ می‌باشد.

تعیین شرایط بهینه انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌های انجام یافته و مباحث مطرح شده قبلی، شرایط مطلوب برای الکترولیچینگ سوپرآلیاژ پایه نیکل U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک، غلظت اسید ۱۲۵ g/L، ولتاژ ٤V، سرعت هم زدن ۳۰۰ دور بر دقیقه و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر می‌باشد. نتایج حاصل از انحلال آندی در شرایط مذکور در جدول (٤) ارائه شده است.

همچنین محلول حاصل از انحلال آندی در شرایط بهینه به روش ICP آنالیز شد که نتایج در جدول (۵) آورده شده است.

جدول ٤ نتایج بهینه بدست آمده از انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500

بازده جریان آندی (٪)	نرخ انحلال ($g/cm^2.h.A$)	چگالی جریان آندی (A/cm^2)	مصرف انرژی (Wh/g)
۹۰/۷٦	۱/۳۷	۱/۹٤	٤/۱۹

جدول ۵ غلظت عناصر موجود در محلول الکترولیت حاصل از انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500 در شرایط بهینه (بر حسب g/L)

Cr	Bi	Al	Si	Ni	Mg	Co
۱/۳۲۸	۰/۰۰٤	۰/۰۸۹	۰/۰۰٦	۲/۷۲۰	۰/۰۱	۱/۲٤۲
Ti	Sb	Fe	B	Mo	Cu	Ca
۰/۰٤۲	۰/۰۰٦	۰/۰۲۳	۰/۰۰۱	۰/۲٤	۰/۰۰۱	۰/۰۰۳

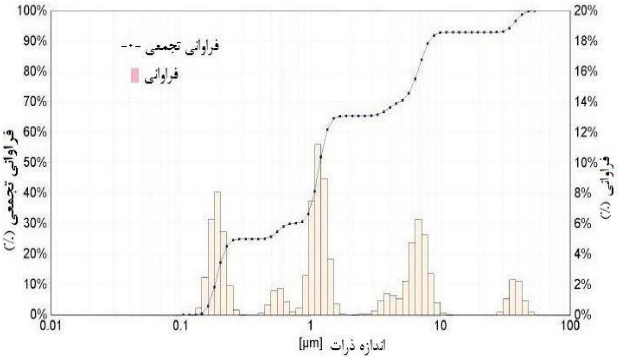
جدول ٦ توزیع عناصر موجود در سوپر آلیاژ U-500 بین الکترولیت حاصل و لجن آندی براساس موازنه جرم بر حسب درصد

عنصر	Ni	Co	Cr	Al	Mo	Fe	Ti
الکترولیت	٦٠/٣	٨٧/٤	٨٦/٣	٤٣/١	٨١/٣	٩٢/٧	١٧/٩٥
لجن آندی	٣١/٣٧	٩/٧١	٣/٠٥	٦٠/٩٤	٨/٨٠	٤/٠٣	٦٤/٠٩

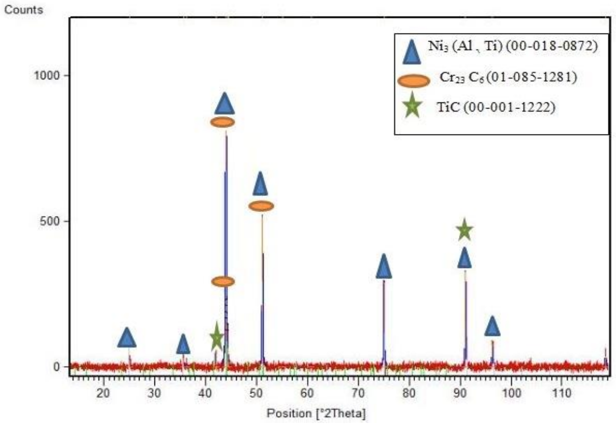
نحوه توزیع عناصر بین الکترولیت حاصل (پس از انجام عملیات انحلال آندی) و ذرات لجن آندی بر اساس موازنه جرم در جدول (٦) ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که نیکل، کبالت، کروم، مولیبدن و آهن عمدتاً وارد الکترولیت شده و آلومینیم و تیتانیم غالباً در لجن آندی ظاهر شده‌اند که ناشی از توزیع متفاوت عناصر در فازهای مختلف سوپرآلیاژ و رفتار انحلال و مقاومت به خوردگی متفاوت این فازها در عملیات انحلال آندی سوپر آلیاژ U-500 می‌باشد.

مشخصه‌یابی ذرات لجن آندی

اندازه ذرات جامد حل نشده تجمیعی از آزمایش‌های اصلی انحلال آندی با دستگاه آنالیز ذرات لیزری تعیین شد و نتیجه آن در شکل (٧) گزارش شده است. ملاحظه می‌شود حدود ٩٠ درصد ذرات زیر ١٠ میکرومتر و حدود ٥٠ درصد ذرات زیر ١ میکرومتر هستند و به همین دلیل امکان جداسازی ذرات با استفاده از کاغذ صافی وجود نداشت و از روش ته‌نشینی به این منظور بهره گرفته شد. ترکیب شیمیایی ذرات جامد حل نشده نیز بر اساس نتایج آنالیز محلول حاصل از انحلال ذرات لجن آندی در محلول اسید سولفوریک به روش ICP و جرم ذرات لجن آندی محاسبه شد که در جدول (٧) گزارش شده است. این ترکیب شیمیایی با ترکیب رسوبات γ' و کاربیدهای اولیه و ثانویه موجود در ریزساختار سوپرآلیاژ U-500 که در مرجع [13] ذکر شده است، تطابق خوبی دارد و تأیید می‌کند که ذرات حل نشده شامل رسوبات γ' و کاربیدها هستند. تحلیل الگوی پراش اشعه ایکس این ذرات (شکل ٨) نیز بیانگر حضور فاز غالب رسوبات γ' ($Ni_3(Al,Ti)$) و به صورت جزئی ترکیبات کاربیدی مثل کاربید کروم ($Cr_{23}C_6$) و کاربید تیتانیم (TiC) می‌باشد.



شکل ٧ نمودار توزیع اندازه ذرات لجن آندی حاصل از انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500



شکل ٨ الگوی پراش اشعه ایکس به‌دست آمده از ذرات لجن آندی سوپرآلیاژ U-500

جدول ٧ ترکیب شیمیایی ذرات موجود در لجن آندی حاصل بر حسب درصد وزنی

Co	Mg	Ni	Cr	Al	Ca	Mo	Sn	Fe	Na	Ti
٥/١٥	٠/٠٧٤	٥٢/٩٣	١/٧٥	٤/٧١	٠/١١	٠/٩٧	٠/٠٤	٠/٠٤	٠/٠٤	٥/٦٠

نتیجه‌گیری

با بررسی رفتار انحـلال آنـدی سـوپرآلیاژ مسـتعمل U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک و تأثیر پارامترهای مختلف عملیات روی بازیابی عناصر نیکـل، کبالـت و کـروم از ایـن سـوپرآلیاژ، مهمترین نتایج به دست آمده عبارتند از:

۱. منحنی پلاریزاسیون سوپرآلیاژ نشان می‌دهـد کـه بـا افـزایش ولتاژ به بالاتر از ۱۴۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکترود اسـتاندارد هیدروژن می‌تـوان از دو منطقـه روییـنگـی ناشـی از تشـکیل اکسید آلومینیوم و اکسید کروم عبور کرد و حل‌سازی آنـدی را انجام داد.

۲. با بالا رفتن غلظت اسـید سـولفوریک در الکترولیـت، مقـدار ماده حل شده از آند و نیز بازده جریان آندی افزایش یافتـه و در غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر به ۹۶/۲ درصد می‌رسد. بیشترین نـرخ انحـلال و چگـالی جریـان آنـدی در غلظـت اسـید سولفوریک ۱۲۵ گرم بر لیتر به دست می‌آیـد. بـا توجـه بـه افزایش جزئی درصد انحلال کبالت و کروم و کاهش جزئـی درصد انحلال نیکل با افزایش غلظت از ۱۲۵ به ۱۵۰ گرم بر لیتر و عدم امکان انحلال انتخابی قابل قبول در غلظـت‌هـای مطالعه شده، الکترولیچینگ در غلظت ۱۲۵ گرم بر لیتر اسـید سولفوریک بهترین نتیجه از نظر انحلال همزمان سـه عنصـر (نیکـل ۷۵/۱٪، کبالـت ۸۴/۳٪ و کـروم ۶۶/۷٪) را نشـان می‌دهد.

۳. اثر ولتاژ فرایند در مقایسه با سـایر عوامـل مـؤثر بـر انحـلال آندی بسیار قابل توجه‌تر است، به طوری که نرخ انحـلال بـا افزایش ولتاژ از ۳ به ۴ ولت به طور قابل ملاحظه‌ای افـزایش می‌یابد. در حالی که تغییـرات میـزان انحـلال سـوپرآلیاژ بـا عوامل مطالعه شده دیگر کمتر است.

۴. اعمال تلاطم در الکترولیت به میزان ۳۰۰ دور بر دقیقه نسـبت به حالت بدون تلاطـم منجـر بـه انحـلال بیشـتر سـوپرآلیاژ می‌شود ولی افزایش سرعت هم زدن بـه ۶۰۰ دور بـر دقیقـه تأثیر مثبتی بر انحلال آند ندارد.

۵. مقدار ماده حل شده از آند در فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متـر نسـبت بـه دو حالـت دیگـر (فاصـله ۲ و ۴ سـانتی‌متـری الکترودها) بیشتر است.

۶. با توجـه بـه نتـایج بـه دسـت آمـده شـرایط مطلـوب بـرای الکترولیچینگ سـوپرآلیاژ پایـه نیکـل U-500 در الکترولیـت اسید سولفوریک، غلظت اسید g/L ۱۲۵، ولتاژ ۴V، سـرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه، فاصله آنـد تـا کاتـد ۳ سـانتی‌متـر تعیین می‌شود.

۷. آنالیز شیمیایی محلول حاصل از الکترولیچینگ و ذرات لجن آندی نشان می‌دهد که نیکل، کبالت، کروم، مولیبـدن و آهـن عمدتاً وارد الکترولیت شده و آلومینیم و تیتانیم غالباً در لجن آندی ظاهر می‌شود. الگوی پراش اشعه ایکس این ذرات نیـز حضور فاز غالب رسوبات γ' ($Ni_3(Al,Ti)$) و بـه صـورت جزئی ترکیبات کاربیدی مثل کاربید کروم ($Cr_{23}C_6$) و کاربید تیتانیم (TiC) را در ذرات جامد حل نشده تأیید می‌کند.

تشکر و قدردانی

این مقاله از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مصوب و دفاع شده در دانشگاه صنعتی سهند استخراج شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه در انجام این تحقیق تشکر و قدردانی کنند.

مراجع

1. Asgari, S., "A comprehensive study on the superalloys production in the country", Iranian Mines & Mining Industries Development & Renovation Organization (IMIDRO), Research Report No. 7004, Tehran, Iran, (2015). In Persian
2. Hall, J. D., "Method of preparation of metal salts", U.S. Patent No. 2716588, (1955).
3. Brooks, P. T., Potter, G. M. and Martin, D. A., "Processing of superalloy scrap", *JOM*, Vol. 22, No. 11, pp. 25-29, (1970).
4. Redden, L. D., Groves, R. D. and Seidel, C. C., "Hydrometallurgical recovery of critical metals from hard face

alloy grinding wastes: A laboratory study", US Bureau of Mines, Report of Investigations 9210, Salt Lake City, Utah, (1988).

5. Shen, Y. F., Xue, W. Y. and Niu, W. Y., "Recovery of Co (II) and Ni (II) from hydrochloric acid solution of alloy scrap", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 18, No. 5, pp. 1262-1268, (2008).
6. Naghashian, S. and Halali, M., "Investigation on effecting parameters on the electrochemical dissolution of Inconel 617 superallloy for Ni recovery", *Proceedings of the 8th Students Congress of Materials Engineering & Metallurgy of Iran*, Amir Kabir University of Technology, Tehran, Iran, (2008). (In Persian)
7. Naghashian, S. and Halali, M., "Nickel recovery from Inconel alloy 617 scrap via anodic dissolution", *Proceedings of the 2nd joint conference of Iranian Metallurgical Engineers Society and Iranian Foundrymen's Society*, Karaj, Iran, (2008). (In Persian)
8. Ghandchi, A., "Study on the effect of various factors on the recovery of cobalt from FSX-414 superalloys with reverse pulse method", M.Sc. Thesis, Amir Kabir University of Technology, Tehran, Iran, (2007). (In Persian)
9. Palant, A. A., Levchuk, O. M., Bryukvin, V. A., Levin, A. M. and Paretskii, V. M., "Complex electrochemical processing of the metallic wastes from a rhenium - containing nickel superalloy in sulfuric acid electrolytes", *Russian Metallurgy,* Vol. 2011, No. 4, pp. 589-593, (2011).
10. Palant, A. A., Levin, A. M., Levchuk, O. M. and Bryukvin, V. A., "Electrochemical processing of the metallic wastes of Zh-32 nickel superalloys", *Russian Metallurgy,* Vol. 2013, No. 7, pp. 497-500, (2013).
11. Jackson, E., "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation", Ellis Horwood Limited, Chichester, (1986).
12. Sharan, R. and Narain, S., "An Introduction to Electrometallurgy", Standard Publishers Distributors, NewDelhi, (1991).
13. Sims, C. T., Stoloff, N. S. and Hagel, W. C., "Superalloy II", John Wiley & Sons, USA, pp. 97-134, (1987).

CONTENTS

Investigation of the Effect of ion Bombardment on the Corrosion Resistance of Steel with Argon	Amir Hoshang Ramezani	1
Investigation on the presence of titanium oxide particles effect in preventing the growth of NiTi granules in the sintering process	Hadi Nasiri - Morteza Golmohammadi	11
Effect of Inter-critical Annealing Temperature on the Tensile Behavior of JIS-SAPH440 Steel	Mehran Salehifar Mohammad Hassan Farshidi Mohammad Mazinani	25
Experimental Investigation Thermal and Mechanical Behavior of Ni/Al Reactive Composites Synthesized by Mechanical Alloying	Ali Alizadeh Mehdi Abdollahi Azghan	37
Gelatin-Calcium Phosphate Composite Scaffold: From Fabrication to Mechanical and Biological Properties Investigation	Faezeh Darvishian Haghighi - Sahar Moaveni Sahar Mollazadeh Beidokhti Samaneh Sahebian Saghi Zahra Tayarani Najaran	53
Anodic Dissolution of Used Nickel-Base Superalloy U-500 in Sulfate Media for Recycling of Ni, Co and Cr	S. Reza Bagherzadeh Ghazi Mehdi Ojaghi-Ilkhchi - Ahad Samadi	67

JOURNAL OF METALLORGICAL AND MATERIALS ENGINEERING FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

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

Editorial Board:

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

Text Editor: A. Dehghan - S. Mollazadeh Beidokhti **Administrative Director:** T. Hooshmand
Typist: A. Noie – T. Hooshmand

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

نشریه مهندسی متالورژی و مواد
شماره پیاپی: ۲۷
سال ۳۳، شماره ۳، ۱۴۰۱

ISSN 2008 -7462

Ferdowsi University of Mashhad

JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

Investigation of the Effect of ion Bombardment on the Corrosion Resistance of Steel with Argon 1
Amir Hoshang Ramezani

Investigation on the Presence of Titanium Oxide Particles Effect in preventing the growth of NiTi granules in the sintering process 11
Hadi Nasiri - Morteza Golmohammadi

Effect of Inter-critical Annealing Temperature on the Tensile Behavior of JIS-SAPH440 Steel 25
Mehran Salehifar - Mohammad Hassan Farshidi
Mohammad Mazinani

Experimental Investigation Thermal and Mechanical Behavior of Ni/Al Reactive Composites Synthesized by Mechanical Alloying 37
Ali Alizadeh - Mehdi Abdollahi Azghan

Gelatin-Calcium Phosphate Composite Scaffold: From Fabrication to Mechanical and Biological Properties Investigation 53
Faezeh Darvishian Haghighi - Sahar Moaveni
Sahar Mollazadeh Beidokhti - Samaneh Sahebian Saghi
Zahra Tayarani Najaran

Anodic Dissolution of Used Nickel-Base Superalloy U-500 in Sulfate Media for Recycling of Ni, Co and Cr 67
S. Reza Bagherzadeh Ghazi - Mehdi Ojaghi-Ilkhchi - Ahad Samadi

Serial No. 27

Vol. 33, No. 3
Autumn 2022