

نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

فصلنامه علمی

- ۱ بررسی ریزساختار و خواص سایشی نانو کامپوزیت آلومینیوم
Al-8Zn-3Mg-2.5Cu تقویت شده با نانوذرات
SiC بعد از عملیات حرارتی پیرسختی
محمد علی پور
- ۱۷ تحلیل حرارتی و فازی فرآیند خود احتراقی آلومینوترمیک در
سیستم $Al-Fe_3O_3-Cr_2O_3-NiO$
سعید سلطانی - مهدی کلاتر - محمد رضا پهلوان شمسی
- ۳۱ بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت لوله‌ای شکل
زمینه آلومینیوم تقویت شده با الیاف کربن و شیشه
علی عزیزاده - شهاب پلویی
محمد رضا زحمتکش مهدی عبدالمهدی آذغان
- ۴۷ اثر سیلیسیم بر تشکیل ترکیبات بین فلزی آلومیناید تیتانیوم
از TiO_2 و Al
راضیه خوشحال - سید وحید علوی نژاد خلیل آباد
- ۵۹ رفتار اکسیداسیون سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-۱۱۱ در دمای ...
فائزه اختری - صادق پورعلی - رضا توانگر - سید سینا حجازی
- ۶۹ سنتز نانوذرات اکسید دوظرفیتی مس به روش احتراق در
محلول و بررسی خواص ضدباکتریایی آن در برابر
گونه‌های باکتریایی گرم مثبت و منفی
وصال هلالی - مصطفی میرجلیلی - سید عبدالکریم سجادی
مریم مقدم متین - محمدحسن ملائی



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:

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

ویراستار متن: دکتر سحر ملازاده بیدختی - الهام دهقان

مسئول دفتر نشریه: تکتم هوشمند

ویرایش و صفحه آرایی: 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

- ۱ محمد علی پور بررسی ریزساختار و خواص سایشی نانوکامپوزیت آلومینیوم Al-8Zn-3Mg-2.5Cu تقویت شده با نانوذرات SiC بعد از عملیات حرارتی پیرسختی
- ۱۷ سعید سلطانی- مهدی کلانتر- محمد رضا پهلوان شمسی تحلیل حرارتی و فازی فرآیند خود احتراقی آلومینوترمیک در سیستم Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO
- ۳۱ علی علیزاده - شهاب بلویی محمدرضا زحمتکش مهدی عبدالهی آذغان بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت لوله‌ای شکل زمینه آلومینیوم تقویت شده با الیاف کربن و شیشه
- ۴۷ راضیه خوشحال - سید وحید علوی نژاد خلیل آباد اثر سیلسیم بر تشکیل ترکیبات بین فلزی آلومیناید تیتانیوم از Al و TiO₂
- ۵۹ فائزه اختری - صادق پورعلی - رضا توانگر سید سینا حجازی رفتار اکسیداسیون سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111 در دمای ۱۰۰۰ °C
- ۶۹ وصال هلالی - مصطفی میرجلیلی سید عبدالکریم سجادی - مریم مقدم متین محمدحسن ملائی سنتز نانوذرات اکسید دو ظرفیتی مس به روش احتراق در محلول و بررسی خواص ضدباکتریایی آن در برابر گونه‌های باکتریایی گرم مثبت و منفی



Investigation of the Microstructure and Mechanical Properties of Cast Al-8Zn-3Mg-2.5Cu Nanocomposite Reinforced with SiC Nanoparticles after Age Hardening Heat-Treatment

Research Article

Mohammad Alipour¹

DOI: [10.22067/jmme.2022.79507.1084](https://doi.org/10.22067/jmme.2022.79507.1084)

1- Introduction

The demand for cost reduction in the area of transportation like automotive or aerospace applications calls for decrease in fuel consumption which in turn can be achieved by weight reduction. In this regards aluminium and its alloys have been the primary candidate for the structural parts owing to their low density, high strength and ductility. In particular the newly designed and developed AA 7000 alloy series are mainly used for high strength applications due to their important properties like age treatable, high formability, good welding properties and energy absorption. Examples of this series include bumper beams, chassis parts, crash boxes for light weight cars, and fuselage and upper wing structure for commercial aircrafts. The properties of these alloys can be further improved by adopting new processing techniques, usage of grain refiners, proper heat treatment and inclusion of micron or nano-sized reinforcements. Super high strength aluminum alloys have been extensively studied after mechanical deformation for several decades, but little attention has been made on the alloy in as-cast condition and semi-solid state. As-cast structures of the mentioned alloys have a significant influence on their mechanical properties and the quality of finished products. The structure of such materials can be controlled by some important factors such as: changing the composition, adding grain refining agents, minimizing inclusions and applying thermomechanical treatments. In this paper we report the development of GNPs reinforced Al-8Zn-3Mg-2.5Cu matrix nanocomposites. Here the Al-8Zn-3Mg-2.5Cu alloy is chosen as a matrix material because of its high hardness and ultimate tensile strength. In addition, it is a heat treatable alloy and light weight material compared to that of brass, copper and steel. The Al-8Zn-3Mg-2.5Cu-SiCnp nanocomposites were synthesized by a combination of powder metallurgy and stir casting with ultrasonic waves. The Al-8Zn-3Mg-2.5Cu with and without SiC nano-particles were subjected to mechanical and wear testing to evaluate the hardness and wear resistance.

2- Experimental

The chemical composition of the Al-8Zn-3Mg-2.5Cu aluminum alloy used as matrix material in this. The Al-8Zn-3Mg-2.5Cu aluminium alloy ingots cut into various small pieces and then placed into a graphite crucible. The graphite crucible was placed in an electrical resistance. Melting of aluminum alloy was done by heating it to a temperature of $\sim 750^{\circ}\text{C}$. Then, stirring of Al-8Zn-3Mg-2.5Cu alloy melt was accomplished for 10-15 min with the help of a mechanical stirrer (500 rpm) and applying ultrasonic waves (2000w) for 60 s to homogenize the uniform temperature throughout the melt followed by addition of pre-heated aluminum powder and SiC np with different wt.% in the metal melt. Nanocomposite specimens have been prepared with the addition of 1, 2, 3 and 5 wt.% SiC np. After successful addition of SiC np and uniform mixing, the composite melt was poured into a permanent mold designed and fabricated according to ASTM B557M-10 standard. For microstructural studies, optical microscope and SEM equipped with an energy dispersive X-ray analysis (EDX) have been used. The cut nanocomposite sections were polished using SiC based abrasive papers and then etched by Keller's reagent. Hardness test was carried out according to ASTM E10 standard to check resistance of nanocomposite towards the plastic deformation. Dry sliding wear tests were conducted in accordance with ASTM G99 standard using a pin-on-disc set up at room temperature.

3- Results and Discussion

The initial preform of Al-SiC np nanocomposite was prepared by mechanical alloying and powder metallurgy technique. After 2 h of milling, the particle size of aluminum powder decreased by milling process, which will have better dissolution and lower agglomeration during stir casting. Fig. 1 shows the SEM micrographs of morphology and size of flake shaped Al-SiC nanocomposite powders after 2 h of milling. From Fig. 2, it is noticeable that addition of SiC np and ultrasonication processes assisted stir casting increases the

*Manuscript received: Tuesday, November 8, 2022, Revised, November 26, 2022, Accepted, December 28, 2022.

¹ Assistance Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz, Iran.

Email: alipourmo@tabrizu.ac.ir

number of grain boundaries and therefore promotes a more homogeneous distribution of intermetallic precipitates. The optimum content of SiC np that can be used to reinforce Al-8Zn-3Mg-2.5Cu matrix is 3 wt.%.

The wear results for Al-8Zn-3Mg-2.5Cu alloy and nanocomposite with and without T6 heat treatment is shown in Fig. 3 and 4. The amounts of weight loss against sliding distance for all the samples are plotted. This plot was obtained at constant normal loads (20 N) with a constant rotation speed of the counter disk of 250 rpm. Adding of SiC np, T6 heat treatment make decreases in weight loss compared to that of unreinforced aluminum alloy. It observed that the amount of weight loss has increased by increase in sliding distance showing a linear trend. Comparison between unreinforced and nanocomposite samples before and after T6 heat treatment shows that the addition of SiC np to Al-8Zn-3Mg-2.5Cu matrix has reduced the weight loss in comparison with unreinforced Al-8Zn-3Mg-2.5Cu alloy. The decrease in weight loss is mainly attributed to uniform distribution and strong interfacial bonding of SiCnp with Al-8Zn-3Mg-2.5Cu matrix.

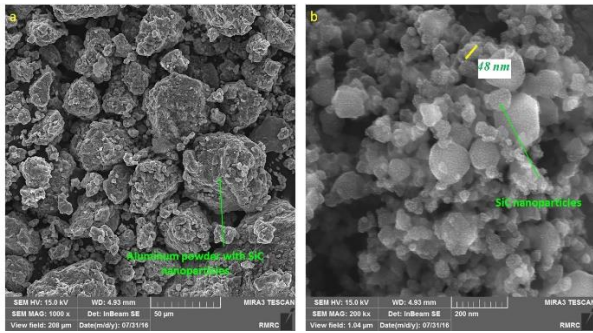


Fig. 1. Image of Al-30SiCnp composite powder after 2 hours of high energy milling.

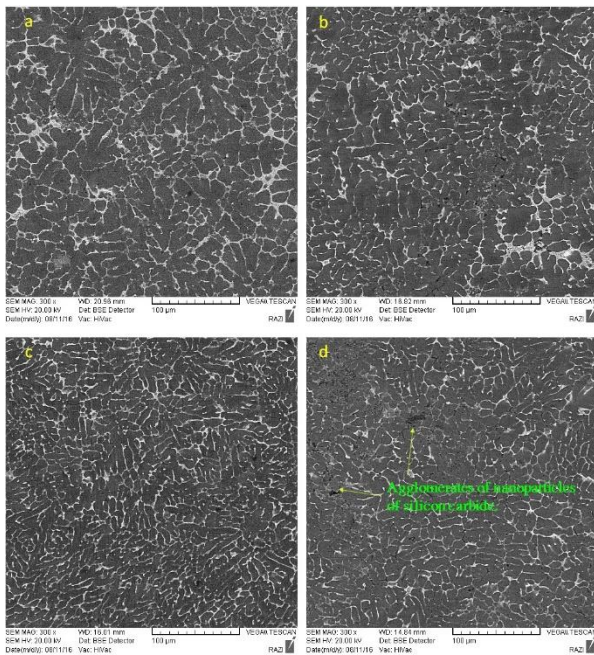


Fig. 2. SEM back-scattered images, showing the microstructures of the AlAl-8Zn-3Mg-2.5Cu alloy with: (a) As cast, (b) 1 wt.%, (c) 3 wt.% and (d) 5 wt.% SiC nanoparticles.

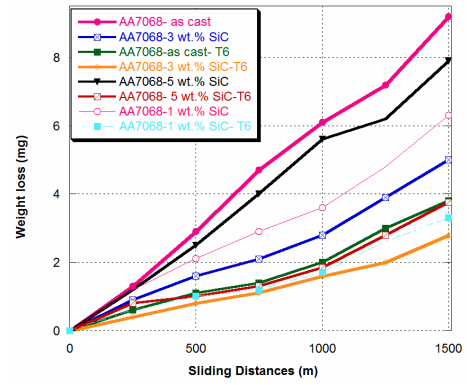


Fig. 3- The amount of weight loss of nanocomposite samples containing different percentages of SiC nanoparticles before and after applying T6 under 20 N.

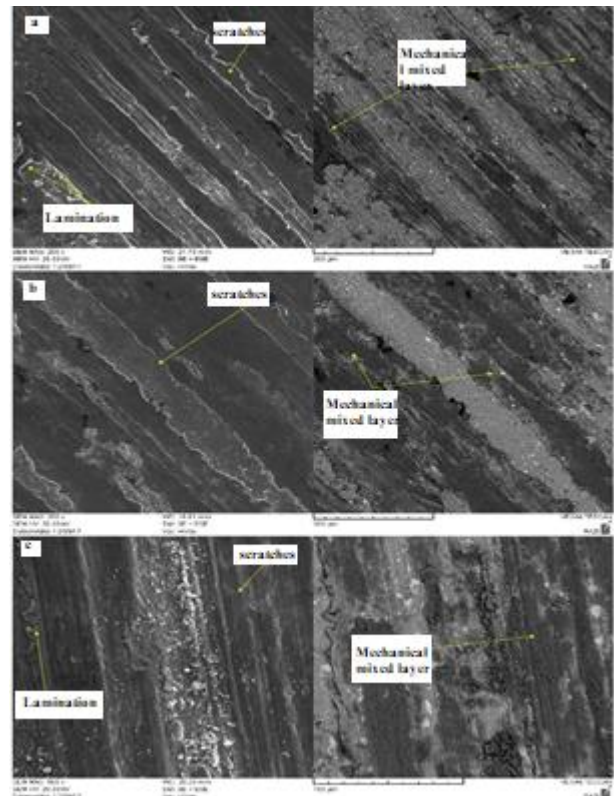


Fig. 4- SEM images of wear surfaces of nanocomposite reinforced with 3% by weight of SiC nanoparticles under a force of 20 N, a) before T6 heat treatment, b and c) after T6 heat treatment.

4- Conclusions

- 1- Stir casting method with ultrasonic waves is very effective for improvement of the mechanical properties of Al-8Zn-3Mg-2.5Cu aluminum alloy matrix SiC np reinforced composites and achieves uniform distribution of SiC np in the aluminum matrix.
- 2- The optimum amount of nanoparticles is 3 wt.% SiC.
- 3- When the wt.% of SiC np reaches more than 3 wt.%; agglomeration of SiC np at the grain boundaries causes embrittlement, porosities, less interfacial bonding and so decrease in mechanical properties.
- 4- The SEM investigation of the worn surfaces had shown that abrasive wear was the main wear mechanism in these composites.



بررسی ریزساختار و خواص سایشی نانوکامپوزیت آلومینیوم Al-8Zn-3Mg-2.5Cu تقویت شده با نانوذرات SiC بعد از

عملیات حرارتی پیرسختی*

مقاله پژوهشی

محمد علی پور^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2022.79507.1084

چکیده در این تحقیق، خواص سایشی و ریزساختار نانوکامپوزیت آلومینیوم Al-8Zn-3Mg-2.5Cu تقویت شده با ۱، ۲، ۳ و ۵ درصد نانوذرات کاربید سیلیسیم (SiC) تولید شده به روش ریخته گری گردابی با کمک حباب زائی مافوق صوت بررسی شد. جهت اختلاط مناسب آلیاژ و نانوذرات از دستگاه مافوق صوت مجهز به سیستم خنک کننده با توان ۲۰۰۰ وات استفاده شد. همچنین برای مطالعات ریزساختاری، میکروسکوپ الکترونی روبشی بکار گرفته شد. مطالعات ریزساختاری نانوکامپوزیت نشان داد که حضور نانوذرات پراکنده SiC باعث کاهش اندازه دانه شده، اما در درصدهای بالای این نانوذرات (۵٪ وزنی)، کاهش محسوسی در اندازه دانه ایجاد نمی‌شود. همچنین حضور نانوذرات و کاهش اندازه دانه، افزایش چشمگیر سختی و مقاومت به سایش نانوکامپوزیت را به همراه دارند. البته در درصدهای بالای نانوذرات SiC (۵٪ وزنی)، این ذرات در مرز دانه ها کلونچه ای شده و باعث کاهش سختی و مقاومت به سایش کامپوزیت شدند. نانوکامپوزیت تقویت شده با ۳٪ وزنی نانو ذرات کاربید سیلیسیم قبل و بعد از عملیات حرارتی بهترین مقاومت به سایش را نشان داد که بهینه ترین درصد نانو ذرات کاربید سیلیسیم می باشد.

واژه های کلیدی نانوکامپوزیت ریخته گری، نانوذرات کاربید سیلیسیم، ریخته گری گردابی، فرآوری مافوق صوت.

Investigation of the Microstructure and Mechanical Properties of Cast Al-8Zn-3Mg-2.5Cu Nanocomposite Reinforced with SiC Nanoparticles after age Hardening Heat Treatment

Mohammad Alipour

Abstract In this study, microstructure and wear properties of Al-8Zn-3Mg-2.5Cu nanocomposite reinforced with 1, 2, 3 and 5 wt.% SiC nanoparticles (SiCnp) produced by stir casting and ultrasonic treatment have been investigated. Ultrasound device equipped with a cooling system with 2000 W powers was used for mixing alloy and nanoparticles. Also scanning electron microscopy was used for microstructure studies. The microstructure of nanocomposite was investigated by scanning electron microscope. The microstructural studies of the nanocomposite revealed that SiCnp addition reduces the grain size, but adding higher SiCnp content (5 wt.%) does not change the grain size considerably. Further investigations on hardness revealed that the addition of SiCnp increases hardness and wear resistance. At higher SiCnp contents (5 wt.%), the presence of SiCnp agglomerate on grain boundaries was found that causes decrease the hardness and wear resistance. The optimum amount of nanoparticles before and after heat treatment is 3 wt.% SiCnp that nanocomposite exhibits best wear resistance.

Keywords Casting nanocomposite, SiC nanoparticles, Stir casting, Ultrasonic treatment.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۸/۱۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱۰/۷ می باشد.

مقدمه

کامپوزیت‌های زمینه فلزی از جمله مهمترین انواع مواد پیشرفته می باشند که قدمتی بیش از ۵۰ سال دارند. این نوع کامپوزیت ها در صنایع زیادی همانند صنایع نظامی، حمل و نقل، هواپیماسازی و خطوط انتقال قدرت مورد استفاده می باشند [3-1]. از جمله کامپوزیت‌های زمینه فلزی، کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی هستند، که به دلیل مزایایی از قبیل دانسیته پایین، استحکام ویژه بالا، مقاومت به سایش عالی، مقاومت به خستگی و خوردگی مناسب، امروزه در صنایع گوناگون از جمله صنایع هوافضا و خودرو دارای کاربرد گسترده ای هستند [6-3].

کامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت شده با ذرات ناپیوسته از راه های گوناگونی نظیر متالورژی پودر، تزریق مذاب در پیش ساخته، رسوب همزمان، آلیاژسازی مکانیکی و روش های گوناگون ریخته گری نظیر ریخته گری کوبشی، ریخته گری نیمه جامد، ریخته گری گردابی و دیگر روش ها تولید می شوند [7,3]. روش ریخته گری گردابی شامل هم زدن شدید فلز مذاب، تشکیل گرداب و وارد شدن ذرات تقویت کننده به داخل گرداب می باشد. پس از افزودن ذرات تقویت کننده به مذاب، دوغاب حاصله به مدت زمان معینی هم زده می شود، سپس با روش های متداول، ریخته گری انجام می گیرد [7].

لازم بذکر است که حضور ذرات تقویت کننده سخت در زمینه آلومینیم نرم همواره منجر به بهبود خواص نمی شود. حضور فیلم های اکسیدی و تخلخل در کامپوزیت‌های تهیه شده از روش ریخته گری گردابی به دلایل مختلف از جمله کشیده شدن هوا به داخل مذاب در حین هم زدن دوغاب کامپوزیتی و ممانعت از خروج گازها از دوغاب پس از ریخته گری به دلیل گرانروی بیشتر در مقایسه با آلیاژ زمینه، می تواند بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ریخته گری شده اثر معکوس داشته باشند. در مورد کامپوزیت‌های زمینه فلزی ذره-ای، عموماً توزیع یکنواخت و مناسب بین زمینه و ذره، وجود تطابق شیمیایی و فیزیکی و نیز عدم وجود یا ناچیز بودن تخلخل و فیلم های اکسیدی سبب حصول خواص مکانیکی و فیزیکی مطلوب در محصول نهایی می شود [7].

در روش حباب سازی مافوق صوت، مخلوط مذاب-نانوذرات تحت تأثیر امواج مافوق صوت شدید قرار می گیرند. این عمل به دو صورت مستقیم و غیرمستقیم انجام می شود. از

جمله مهمترین اثرات این امواج که به اثرات غیرخطی معروفند، حباب زائی گذرا و جریان صوتی است [8,9]. جریان صوتی که برای هم زدن بسیار با ارزش است، حرکت مذاب در اثر شیب فشار صوتی است. حباب زائی در بر گیرنده تشکیل، بزرگ شدن و فروپاشی یا منفجر شدن حباب است. در ساخت نانوکامپوزیت ها به کمک امواج مافوق صوت در مرحله نخست خوشه های نانوذرات موجود در مذاب توسط اثر حباب زائی امواج از بین می روند و در مرحله بعد نانوذرات مجزا توسط پدیده جریان صوتی به طور یکنواخت در داخل مذاب پراکنده می شوند (شکل ۱) [10].

از آنجائی که هوا در حفرات موجود در خوشه های نانوذرات حبس شده است، بنابراین هوای حبس شده به عنوان جوانه ای برای تشکیل حباب ایفای نقش می کند. در مراحل اولیه افزودن نانوذرات به مذاب تعداد خوشه ها بسیار زیاد است، بنابراین تعداد حباب های تشکیل شده نیز زیاد خواهد بود. حباب های بوجود آمده در حین سیکل فشاری منفی رشد می کنند و پس از بزرگ شدن تا اندازه مشخص در حین سیکل فشاری مثبت به طور ناگهانی از هم پاشیده می شوند. حباب های ریزی که در مدت زمانی کمتر از ۱۰-۶ ثانیه منفجر می شوند، نقاط گرم میکرونی گذرا را ایجاد می کنند. دما و فشار این نقاط به ترتیب 5000°C و بالای 1000 اتمسفر است. هم چنین سرعت گرم شدن و سرد شدن این نقاط در حدود 10^{10} K/S است [9].

حباب های گذرا ضربات انفجار گونه به خوشه ها و کلوخه های نانوذرات وارد می کنند و از این طریق خوشه های نانوذرات را می شکنند. ضربه شدید به همراه درجه حرارت های بسیار بالای گذرا سبب افزایش ترشوندگی ذرات توسط مذاب می شود. بررسی خواص مکانیکی این نانوکامپوزیت ها نشان داده است که سختی، استحکام تسلیم و استحکام نهائی نانوکامپوزیت ها نسبت به آلیاژ پایه به میزان چشمگیری بیشتر است [8]. بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت های فوق نشان داده است که اندازه دانه و بازوهای دندردیتی فاز زمینه نانوکامپوزیت نسبت به آلیاژ مربوطه کوچک تر است. یکی از اثرات مهم حضور نانوذرات، حذف ترکیبات بین فلزی مضر گزارش شده است [9].

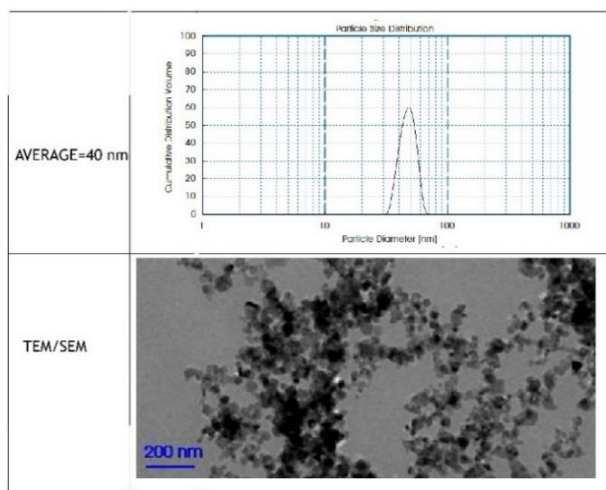
رفتار سایشی آلیاژ Al-8Zn-3Mg-2.5Cu

روش تحقیق

در این تحقیق از آلیاژ آلومینیوم Al-8Zn-3Mg-2.5Cu با ترکیب مشخص شده در جدول (۱) و نانوذرات SiC و پودرهای میکرونی آلومینیوم با ابعاد ۴۰ میکرومتر برای ساخت نانوکامپوزیت AlAl-8Zn-3Mg-2.5Cu-SiC استفاده شد. از جمله ویژگی های نانوذرات می توان به متوسط اندازه بین ۳۵ تا ۵۰ نانومتر و خلوص بالای ۹۹ درصد وزنی اشاره کرد. در شکل (۲)، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با مدل EM 208 ساخت شرکت Philips و آنالیز اندازه برای نانوذرات SiC نشان داده شده است. در این تحقیق نانوذرات SiC در درصدهای وزنی ۱ تا ۵ درصد به مذاب آلومینیوم Al-8Zn-3Mg-2.5Cu اضافه شدند تا حالت بهینه بدست آید.

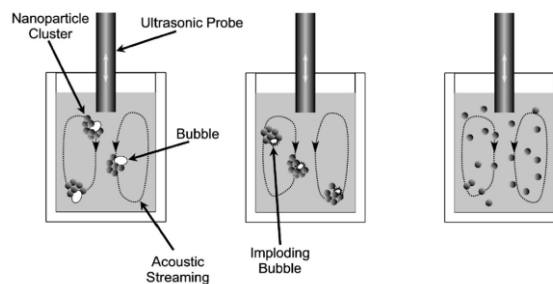
جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیوم Al-8Zn-3Mg-2.5Cu (درصد وزنی).

Mn	Si	Fe	Zr	Ti	Cu	Mg	Zn	Al	element
۰,۱	۰,۱۲	۰,۱	۰,۱۵	۰,۱۰	۲,۴	۳	۸,۲	تعداد	%



شکل ۲ آنالیز اندازه و تصویر TEM از نانوذرات SiC.

برای افزودن نانوذرات به مذاب از روش ساخت پودر کامپوزیتی با استفاده از آسیاب کاری پرانرژی مدل NARYA-MPM 2*250 H استفاده شد. در این روش ابتدا مخلوطی از نانوذرات SiC و پودر آلومینیومی با ابعاد ۴۰ میکرومتر در داخل آسیاب پرانرژی به مدت ۲ ساعت تحت



شکل ۱ شماتیک تاثیر کاویتاسیون و جریان گردابی ناشی از امواج مافوق صوت برای پخش یکنواخت نانوذرات در داخل مذاب [10].

مطالب یاد شده از مهمترین عوامل برای برابر یا بهتر بودن انعطاف پذیری نانوکامپوزیت نسبت به آلیاژ پایه محسوب می شوند. توزیع و پراکندگی نانوذرات در زمینه نانوکامپوزیت نسبتاً مطلوب است و همواره تعدادی خوشه و کلوخه نانوذرات در نواحی مجاور مرزدانه ها و یا در امتداد مرزدانه ها مشاهده شده است. علاوه بر این، گزارش شده است که نانوذرات مجزا بیشتر در درون دانه ها یا بازوهای دندردیتی فاز زمینه پراکنده شده اند [8].

در پژوهش حاضر روش جدیدی برای توزیع بهتر نانوذرات و همچنین اصلاح بیشتر ریزساختار بر مبنای فرآیند ذوبی به کمک فراوری مافوق صوت در نظر گرفته شده است. بر این مبنای نانوذرات کاربید سیلسیم (SiC_{np}) بعد از آسیاب کاری پرانرژی و کامپوزیت شدن با پودر میکرونی آلومینیوم به مذاب اضافه شده و تحت فراوری ریخته گری گردابی و مافوق صوت قرار می گیرند. سپس ریزساختار زمینه و خواص نانوکامپوزیت بررسی می شود. به دلیل اهمیت آلیاژهای سری Vxxx در صنایع پیشرفته، آلیاژ Al-8Zn-3Mg-2.5Cu به عنوان آلیاژ زمینه در ساخت نانوکامپوزیت انتخاب شده است. در رابطه با نوآوری پژوهش حاضری می توان به این نکات اشاره کرد:

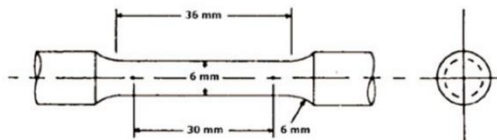
- ۱- ساخت نمونه نانوکامپوزیت در دو مرحله که مرحله اول که شامل استفاده از متالورژی پودر می باشد باعث پخش بهتر و یکنواخت تر نانوذرات داخل مذاب آلومینیوم خواهد شد که در مقالات به ندرت از این روش استفاده شده است و نبود کار تحقیقاتی در رابطه با آلیاژهای سری V۰۰۰
- ۲- تاثیر درصدهای مختلف نانوذرات کاربید سیلسیم بر روی

بازوهای دندردیتی، فاز یونکتیک، نحوه توزیع نانوذرات در زمینه نانوکامپوزیت، ریزساختار نمونه های مختلف و دیگر فازهای موجود در ریزساختار آلیاژ مورد نظر بود. برای ارزیابی رفتار سایشی طبق استاندارد ASTM-G99 از آزمون سایش پین بر روی دیسک استفاده شد. آزمون سایش در دمای محیط و تحت نیروی ۲۰ نیوتن انجام شد. برای بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت تولیدی و تاثیر عملیات حرارتی بر روی خواص سایشی نانوکامپوزیت، عملیات حرارتی T6 بر روی نمونه ها انجام شد. شرایط عملیات حرارتی به قرار زیر می باشد: همگن کردن ساختار در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت، کوئچ به دمای محیط، نگهداری در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت. برای انجام سختی از روش سختی سنجی برینل استفاده شد.

الف



ب

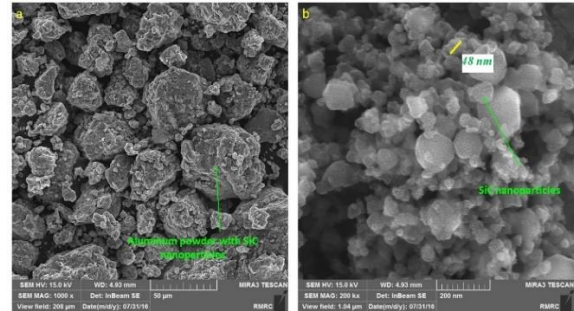


شکل ۴ تصویر الف) قالب ریخته گری، ب) ابعاد نمونه تست کشش.

نتایج و بحث

مطالعات ریزساختاری آلیاژ پایه و پودر نانوکامپوزیتی. نکته مهمی که باید بدان اشاره شود اندازه و شکل پودرهای میکرونی آلومینیوم می باشد. اندازه اولیه این پودرها ۴۵ میکرون بود، اما بعد از ۲ ساعت آسیاب کاری پراثری، اندازه و شکل پودرها تغییر کرد. عملیات انجام شده سبب شد که شکل پودرهای میکرونی از کروی به صفحه ای و اندازه آنها نیز کاهش یابد. همانطور که در شکل (۳) نشان داده شد، بعد از اضافه کردن نانو پودرهای SiC به پودرهای میکرونی و بعد از عملیات آسیاب کاری پراثری، نانو پودرهای SiC به صورت یکنواخت در داخل پودرهای آلومینیومی پخش شده اند.

عملیات آسیاب قرار گرفتند تا پودر کامپوزیتی آلومینیوم با نانوذرات SiC حاوی ۳۰ درصد نانوذرات و ۷۰ درصد پودر آلومینیوم بدست آید. سپس کامپوزیت پودری حاصل به مذاب افزوده شد. در شکل (۳)، تصویر پودر کامپوزیتی Al-30SiC_{np} نشان داده شده است.



شکل ۳ تصویر پودر کامپوزیتی Al-30SiC_{np} بعد از ۲ ساعت آسیاب کاری پراثری.

برای ساخت نمونه های مختلف ابتدا مقدار مناسب از آلیاژ آلومینیوم Al-8Zn-3Mg-2.5Cu در داخل بوته گرافیتی قرار داده شد. مجموعه مذکور در داخل یک کوره مقاومتی با دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. پس از ذوب کامل آلیاژ و پس از فرو بردن هم زن در مذاب، عمل هم زدن و افزودن نانو پودر کامپوزیتی به مذاب صورت گرفت. سرعت هم زن ۵۰۰ دور بر دقیقه تنظیم گردید و مدت زمان اعمال هم زن مکانیکی ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد. پس از پایان پذیرفتن عمل هم زدن، بوته از کوره خارج شده و بعد از کنار زدن لایه سرباره، مذاب به مدت ۳۰ ثانیه تحت عملیات مافوق صوت با توان ۲۰۰۰ وات قرار گرفت. سپس مذاب حاصل در داخل قالب فلزی (شکل ۴) ریخته شد. از قسمت وسط نمونه های حاصل از این قالب نمونه های استوانه ای به ارتفاع ۱ سانتی متر با قطر ۱ سانتی متر تهیه گردید. سطح این نمونه ها ابتدا با کاغذ سمباده های ضدآب ۲۰۰ تا ۵۰۰۰ تحت عمل سمباده زنی قرار گرفت. سپس سطح نمونه ها پولیش شد و در محلول یک درصد حجمی اسید هیدروفلوئوریک در آب برای مدت ۳۰ ثانیه اچ گردید.

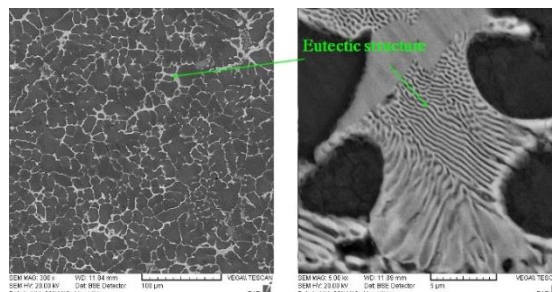
ریزساختار نمونه های مذکور ابتدا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با مدل VEGA\TESCAN-LMU در بزرگنمایی های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. هدف اصلی از این بررسی، پی بردن به نقش نانوذرات بر اندازه و شکل

شده توسط هم‌زن مکانیکی بر نیروی جاذبه بین نانوذرات را افزایش داده و در نتیجه مانع از تشکیل خوشه های نانوذرات در هنگام افزودن پودر آمیزان به مذاب و پس از ذوب شدن ذرات آمیزان می شود.

کاملاً مشخص است که هرچه اندازه ذرات در داخل مذاب کوچکتر باشد به نسبت ذرات کلوخه ای شده بزرگتر، این ذرات راحت تر در داخل مذاب حل می شوند. در مجموع پخش شدن نانوذرات در داخل مذاب توسط دو پدیده مهم اتفاق می افتد. در هنگام تزریق پودرهای کامپوزیتی آلومینیوم-SiC به داخل مذاب، انحلال و ذوب شدن پودرهای میکرونی آلومینیوم اتفاق می افتد، در این هنگام چون نانوذرات SiC با عملیات آسیاب کاری پراثری در داخل پودرهای آلومینیوم قرار گرفته اند و پودرهای آلومینیوم حامل نانوذرات SiC هستند، این پودرها از نانوذرات SiC در مقابل مذاب محافظت کرده و از تماس مستقیم نانوذرات با مذاب جلوگیری خواهند کرد. هنگامی که پودرهای میکرونی آلومینیوم در داخل مذاب حل و ذوب شدند، نانوذرات SiC در داخل زمینه آلومینیوم مذاب رها سازی می شوند. این رها سازی نانو پودرهای SiC در مدت هم زدن مکانیکی مذاب اتفاق می افتد. در ادامه با اعمال امواج مافوق صوت به نانوکامپوزیت تا مرحله ریختن در قالب، کلوخه های نانوذرات SiC کاملاً از هم باز شده و نانوذرات در داخل زمینه پخش شدگی یکنواختی بدست می آورند.

ریزساختار آلیاژ آلومینیوم Al-8Zn-3Mg-2.5Cu بعد از اضافه کردن ۱، ۲، ۳ و ۵ درصد وزنی نانوذرات SiC، در شکل (۶) نشان داده شده است. مطابق با شکل (۶)، با افزودن نانوذرات SiC، تغییرات ساختاری در داخل زمینه اتفاق افتاده و شاخه های دندریتی شکسته شده و شکل نهایی ریزساختار به جای ساختار دندریتی با شاخه های کشیده به ساختاری با دانه هایی به شکل گل رز در آمده اند. در ضمن با افزودن نانوذرات SiC، ترکیبات بین فلزی تشکیل شده در مرز دانه ها که درشت و ضخیم بودند، به صورت یکنواخت در داخل زمینه پخش شده اند. در مجموع ریزساختار حاصل از اضافه کردن نانوذرات SiC تا ۳ درصد، باعث ریزتر شدن دانه ها شده و طبق رابطه هال پیچ (رابطه ۱)، با ریزتر شدن دانه ها خواص استحکامی بهتر خواهد شد. با افزایش خواص استحکامی در نتیجه سختی نمونه ها نیز افزایش خواهد یافت که باعث بهبود مقاومت به سایش نمونه های نانوکامپوزیت خواهد شد.

آلیاژ آلومینیوم Al-8Zn-3Mg-2.5Cu دارای عناصر آلیاژی اصلی روی، منیزیم و مس می باشد. تصویر SEM ارائه شده در شکل (۵) نشان می دهد که این آلیاژ دارای ساختار یوتکتیکی در مرز دانه ها می باشد.



شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ریزساختار و یوتکتیک مرز دانه ای آلیاژ پایه آلومینیوم Al-8Zn-3Mg-2.5Cu.

توزیع نانوذرات در نانوکامپوزیت ریختگی. توزیع نانوذرات در زمینه، تحت تأثیر اتفاقاتی است که در مذاب در حین پراکنده ساختن نانوذرات و قبل از ریخته گری روی می دهد. همچنین متاثر از پدیده هایی است که در حین انجماد ایجاد می شود. در خصوص مورد اول می توان به ته نشین شدن، شناور شدن و حتی کلوخه ای شدن اشاره کرد. در خصوص مورد دوم مهمترین مسأله میان کنش بین جبهه انجماد و نانوذرات است که به فاکتورهای بسیاری وابسته است که از جمله آنها می توان به شکل جبهه انجماد، سرعت انجماد، کسر حجمی نانوذرات، گرادیان دمایی و گرادیان غلظت عناصر آلیاژی در جلوی جبهه انجماد اشاره داشت [11]. بدیهی است که اگر نانوذرات در مذاب از پراکندگی مناسبی برخوردار نباشند، نمی توان انتظار داشت که توزیع نانوذرات در نمونه حاصل شده از انجماد این مذاب مطلوب باشد.

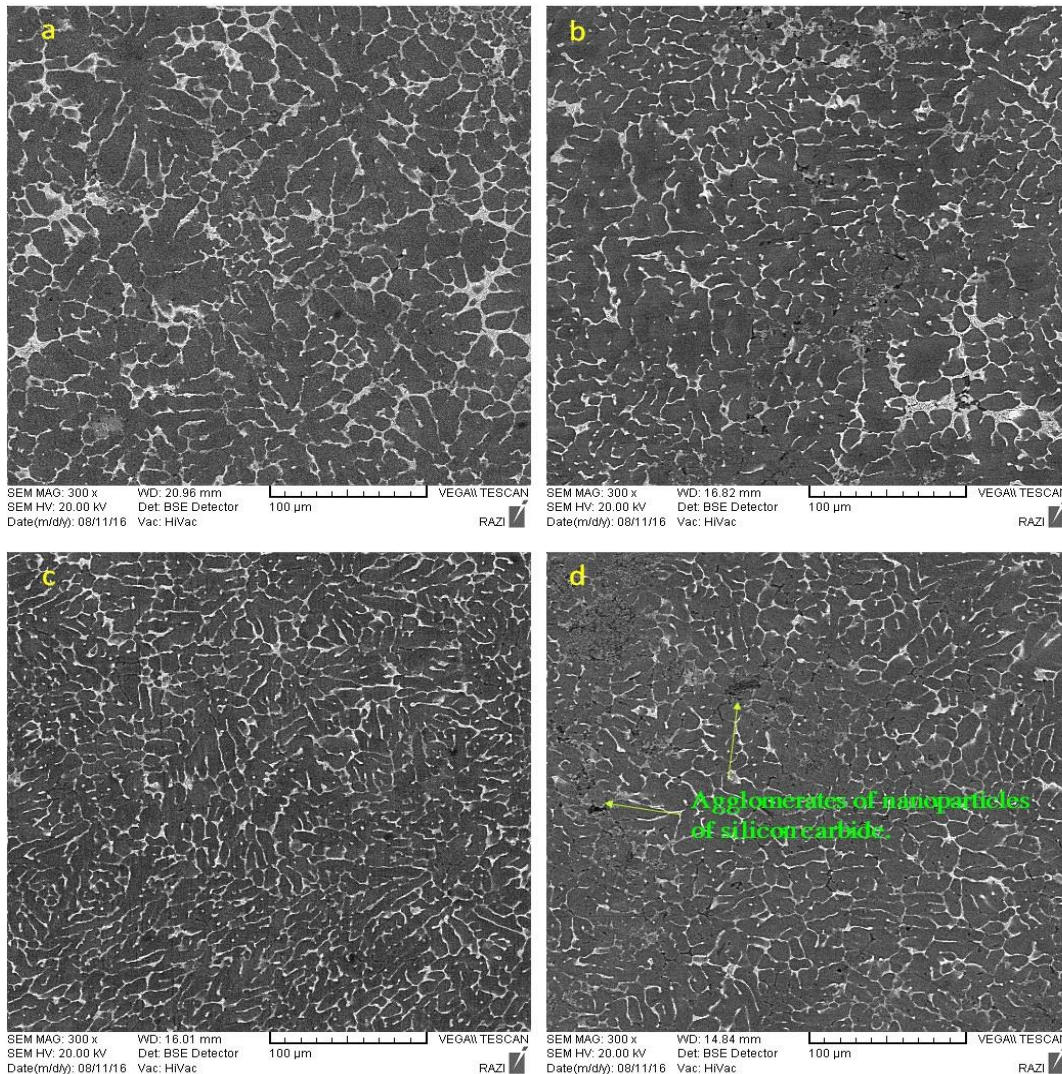
علت این که با افزودن نانوذرات به صورت پودر آمیزان می توان به ساخت نانوکامپوزیت دست یافت را اینگونه می توان بیان کرد که در تهیه پودر آمیزان از روش آسیابکاری پراثری استفاده شده است، بنابراین در اثر نیروهای ضربه ای و برشی شدید ناشی از گلوله های آسیاب، خوشه های نانوذرات از بین رفته و نانوذرات به صورت مجزا در زمینه پودر آمیزان توزیع خواهند شد (شکل ۳). توزیع یکنواخت نانوذرات در زمینه پودر آمیزان سبب افزایش فاصله بین نانوذرات و در نتیجه کاهش نیروی جاذبه بین آنها خواهد شد. این موضوع احتمال غلبه نیروی فراهم

ها در داخل زمینه هنگام اشاعه ترک باعث افزایش استحکام و چقرمگی نانو کامپوزیت شده اند. پس در مجموع دو مکانیزم و پدیده مهم در داخل نانوکامپوزیت اتفاق می افتد. اول این که با اضافه کردن نانوذرات، اندازه دانه های آلیاژ زمینه کاهش می یابد که طبق رابطه هال پیچ باعث بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت می شود. دوم این که با افزودن نانوذرات و پخش یکنواخت این ذرات در داخل زمینه با استفاده از مکانیزم قفل کردن ترک در داخل زمینه باعث افزایش استحکام و چقرمگی نانوکامپوزیت می شود. اما در درصد های بالاتر نانوذرات SiC (۵ درصد)، چون مقدار آن زیاد می باشد، نانوذرات به خوبی در زمینه توزیع نشده و کلوخه می شوند و بیشتر در مرز دانه ها تجمع می کنند که این کلوخه ای شدن نانوذرات باعث کاهش خواص مکانیکی نانو کامپوزیت می شود.

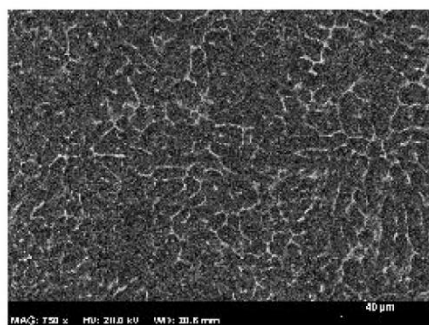
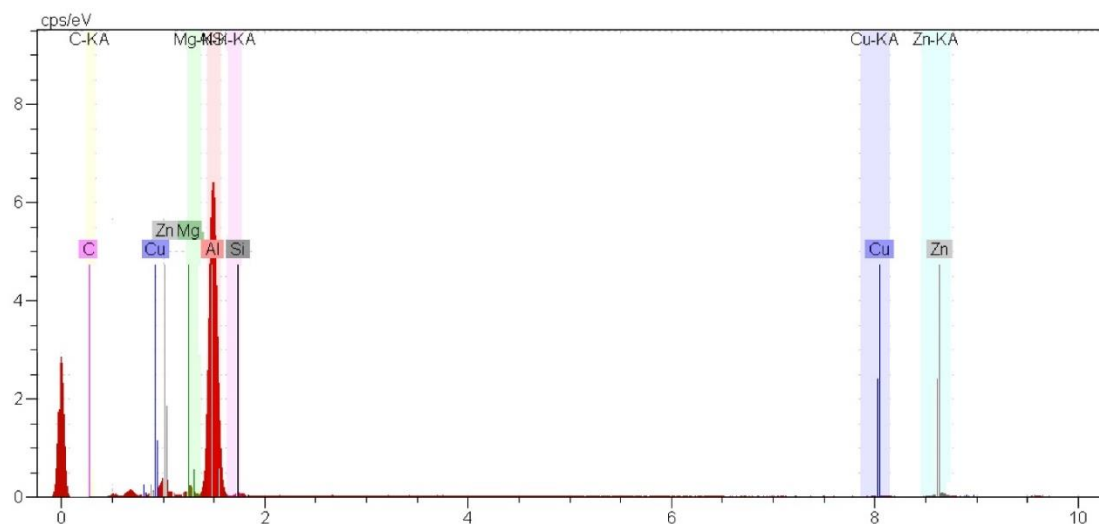
$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1)$$

در رابطه (۱)، σ_y تنش تسلیم، σ_0 تنش اصطکاکی، k پارامتر قفل شدن و d قطر متوسط دانه هاست. اثر هال پیچ بر اساس پدیده انباشتگی نابجایی ها در مرز دانه ها توضیح داده می شود. این انباشتگی ها موجب ایجاد نواحی تمرکز تنش در مرز دانه ها می شوند که در فعال سازی چشمه های نابجایی در دانه های مجاور و انتقال آنها بین دانه ها نقش اساسی دارند. براین اساس، کوچک تر شدن اندازه دانه موجب محدود شدن این انباشتگی ها و در نتیجه محدودیت پخش نابجایی ها در حجم اجسام می شود. اما در درصد های بیشتر، نانوذرات کلوخه ای شده و باعث کاهش خواص استحکامی شده اند.

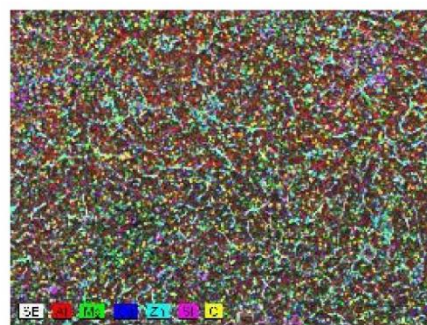
در ارتباط با توزیع یکنواخت نانوذرات در داخل زمینه نیز می توان گفت که این ذرات با استفاده از مکانیزم قفل کردن ترک



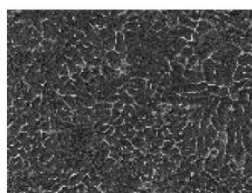
شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ریزساختار، الف) آلیاژ پایه آلومینیوم (Al-8Zn-3Mg-2.5Cu، ب) ۱٪، ج) ۳٪، د) ۵٪ نانوذرات SiC



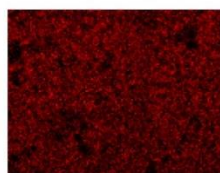
SEM image



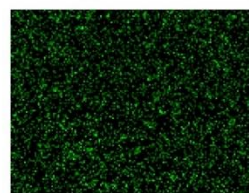
Map data



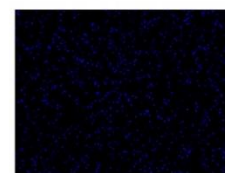
SE



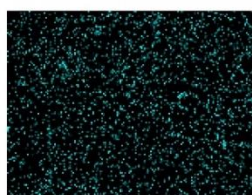
Al-K



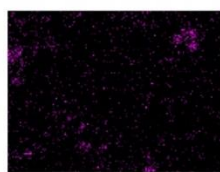
Mg-K



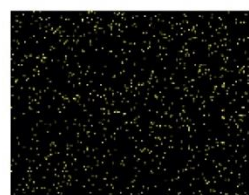
Cu-KA



Zn-KA



Si-KA

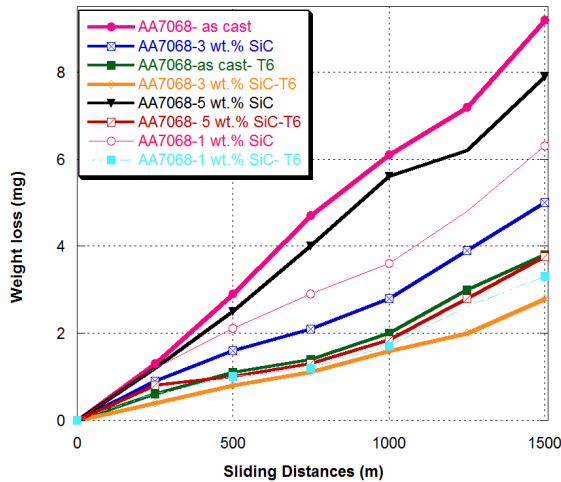


C-KA

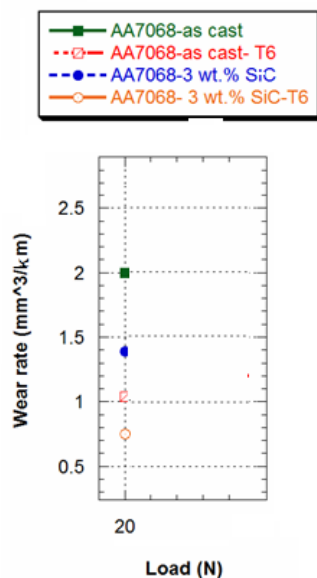
شکل ۷ آنالیز EDX و نحوه توزیع عناصر سطح نمونه نانوکامپوزیت با ۵ درصد نانوذرات تقویت کننده SiC.

در شکل (۷)، عناصر اصلی روی، مس و منیزیم در داخل دانه و همچنین مرز دانه ها توزیع شده اند. به علت تشکیل فاز یوتکتیک $MgZn_2$ در آلیاژ آلومینیوم $Al-8Zn-3Mg-2.5Cu$ و حضور فاز یوتکتیک

آلومینیوم $Al-8Zn-3Mg-2.5Cu$ با ۵ درصد نانوذرات SiC و نحوه توزیع عناصر مختلف نشان داده شده است. مطابق با شکل



شکل ۸ میزان کاهش وزن نمونه‌های نانوکامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف نانوذرات کاربیدسیلیسیم قبل و بعد از اعمال عملیات T6 تحت نیروی ۲۰ نیوتن.



شکل ۹ نرخ سایش آلیاژ پایه و نمونه‌های نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد وزنی کاربیدسیلیسیم قبل و بعد از عملیات T6.

مقاومت به سایش با افزایش درصد نانوذرات کاربیدسیلیسیم و نانو صفحات گرافن افزایش یافته است. بررسی سطوح سایش اطلاعات ارزشمندی را در رابطه با مکانیزم‌های سایش ارائه می‌دهد. تصاویر SEM از سطوح سایش یافته برای نانوکامپوزیت تقویت شده با نانوذرات کاربیدسیلیسیم در شکل (۱۰) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با

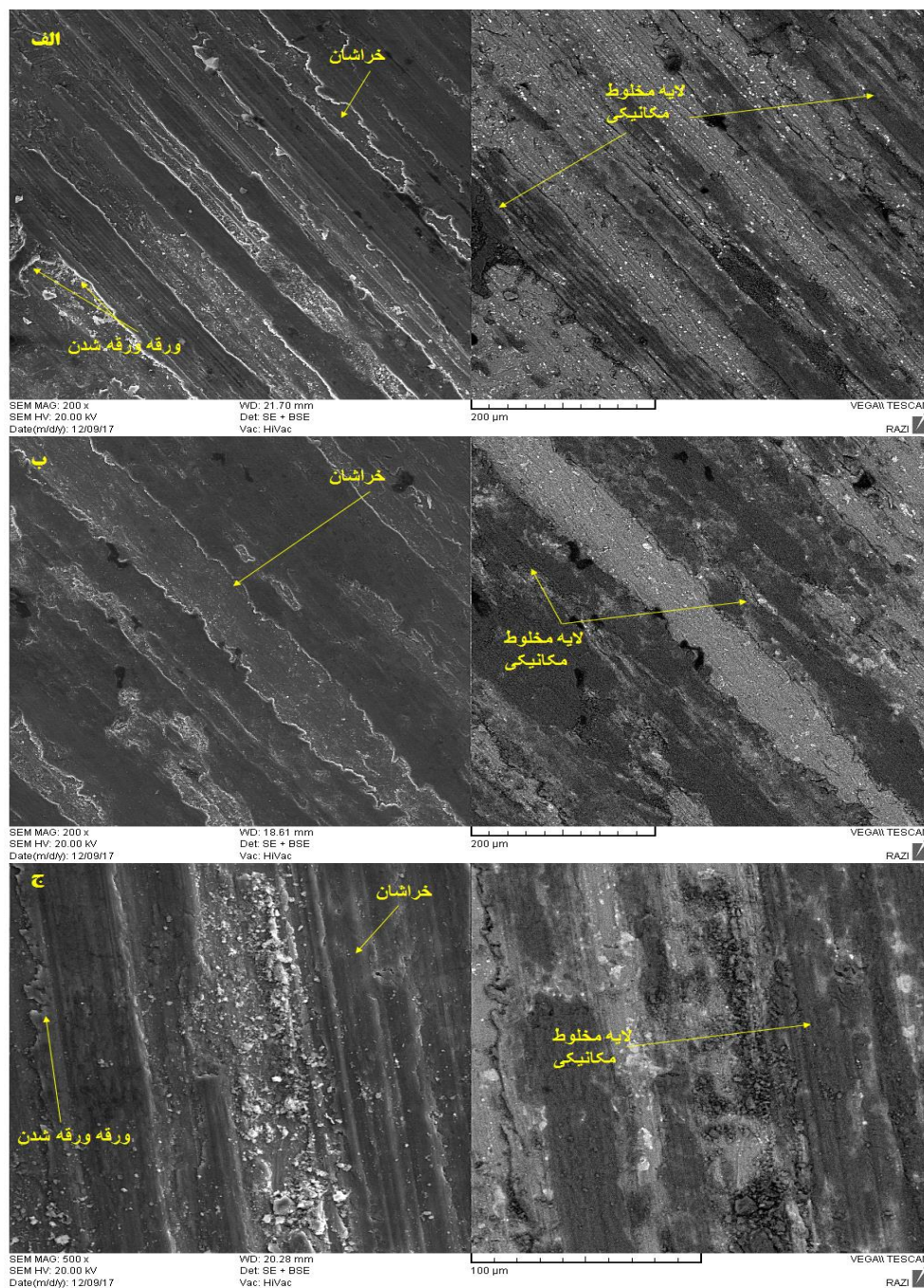
در مرزدانه‌ها، حضور عناصر منیزیم و روی بیشتر در مرزدانه‌ها و همچنین در داخل دانه‌ها نیز مشهود است. نانوذرات SiC با توجه به شکل (۷) دارای توزیع و پراکندگی مناسبی هستند، اما در بعضی از مناطق نمونه، این ذرات کلوخه‌ای شده و تجمع کرده‌اند که باعث کاهش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت می‌شود. در درصد‌های پایین نانوذرات SiC، به علت درصد پایین فاز تقویت کننده، توزیع بهتری بدست می‌آید، اما در درصد‌های بالاتر به علت کلوخه‌ای شدن، نانوذرات در حین انجماد از جبهه انجماد پس زده شده و در مرزدانه‌ها تجمع می‌کنند که باعث کاهش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت می‌شود.

بررسی رفتار سایش. نرخ سایش بیانگر حجم از دست رفته ماده به وسیله سایش (به میلی‌متر مکعب) به ازای واحد مسافت لغزشی (به متر) است. اندازه‌گیری سایش به وسیله این کمیت برای مقایسه نرخ سایش در دسته‌های مختلف مواد بسیار مفید است. برای محاسبه نرخ سایش در نمونه‌های مختلف، میزان کاهش وزن در نمونه‌های نانوکامپوزیت از اهمیت بسزایی برخوردار است. در شکل (۸)، کاهش وزن نمونه‌های نانوکامپوزیت با درصد‌های مختلف فاز تقویت کننده، قبل و بعد از عملیات حرارتی به ازای اعمال نیروی ۲۰ نیوتن نشان داده شده است.

در شکل (۹)، نرخ سایش نمونه‌های نانوکامپوزیت با فاز تقویت کننده کاربیدسیلیسیم برحسب نیروی ۲۰ نیوتن نشان داده شده است. نرخ سایش برای نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با ۳ درصد وزنی نانوذرات کاربیدسیلیسیم بعد از عملیات حرارتی T6 در ۲۰ نیوتن نسبت به آلیاژ پایه به ترتیب ۲/۶۷ برابر کاهش نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل از اضافه کردن نانوذرات و تاثیر آنها بر روی اندازه دانه، کاهش اندازه دانه باعث کاهش نرخ سایش نسبت به نمونه آلیاژ پایه شده است. علت افزایش مقاومت به سایش با کاهش اندازه دانه، افزایش سختی نمونه‌ها می‌باشد. بررسی تاثیر ریز شدن دانه‌های زمینه بر سختی آنها نشان داد که با کاهش اندازه دانه‌ها، سختی نانوکامپوزیت افزایش یافته و این افزایش سختی از رابطه تجربی هال-پیچ تبعیت می‌کند. افزایش سختی، مقاومت ماده در برابر تغییر شکل پلاستیک را به همراه دارد و براساس رابطه آرچارد موجب کاهش نرخ سایش می‌شود.

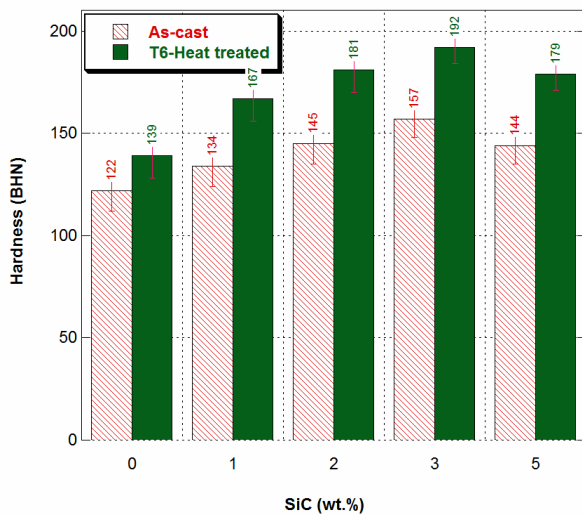
و ورقه ای غالب می شود اما با افزایش بیشتر درصد نانوذرات کاربیدسیلیسیم، این ذرات در داخل زمینه کلوخه شده و به صورت یکنواخت در داخل زمینه پخش نمی شوند و لذا باعث کاهش استحکام و سختی و افزایش نرخ سایش می شوند. در این حالت، در سطوح سایش کندگی های زیادی دیده می شود که دلیل آن کلوخه های نانوذرات کاربیدسیلیسیم می باشد.

افزودن نانوذرات کاربیدسیلیسیم به علت افزایش استحکام و سختی، نرخ سایش کم می شود. هم چنین مکانیزم سایش چسبان و خراشان در نانوکامپوزیت های حاوی درصد های پایین (۱ درصد وزنی) نانوذرات کاربیدسیلیسیم حاکم است. اما با افزایش درصد نانوذرات کاربیدسیلیسیم تا ۳ درصد وزنی، استحکام و سختی بیشتر شده و نرخ سایش کاهش می یابد و مکانیزم سایش خراشان



شکل ۱۰ تصاویر SEM از سطوح سایش نانوکامپوزیت تقویت شده با ۳ درصد وزنی نانوذرات کاربیدسیلیسیم تحت نیروی ۲۰ نیوتن، (الف) قبل از عملیات حرارتی T6، ب و پ) بعد از عملیات حرارتی T6.

بیشتر از میکروکامپوزیت Al/10 vol.%SiC است. الربیع و همکارانش [15] نشان دادند که با افزودن ۱۰ درصد حجمی ذرات SiC با اندازه ۴۳ میکرومتر به زمینه آلومینیم مقدار سختی از ۲۹/۶ به ۳۷/۲ ویکرز افزایش می‌یابد. همین محققین گزارش کردند که با کاهش اندازه ذرات تقویت‌کننده نیز مقدار سختی افزایش می‌یابد. برای کامپوزیت زمینه آلومینیم تقویت شده با ۲ درصد وزنی نانوذرات Al₂O₃ افزایش سختی به میزان ۹۲٪ توسط ملا و همکارانش [16] گزارش شده است. به طور کلی تحقیقات انجام شده نشان می‌دهند که با افزودن ذرات تقویت‌کننده در مقیاس کوچکتر از میکرومتر (نانومتری) به زمینه‌های فلزی نسبت به ذرات میکرومتری سطوح بالاتری از سختی قابل دستیابی است.



شکل ۱۱ نتایج آزمون سختی سنجی برای نانوکامپوزیت تقویت شده با نانوذرات کاربیدسیلیسیم.

نتیجه گیری

در این تحقیق، نانوکامپوزیت‌های AlAl-8Zn-3Mg-2.5Cu/SiC به روش ریخته‌گری گردابی با کمک امواج مافوق صوت ساخته شدند و خواص مکانیکی و ریز ساختار آنها بررسی شد. نتایج نهایی حاصل از این مطالعه به شرح زیر هستند:

- ۱- در اثر اعمال فرآوری مافوق صوت بر مذاب، در ناحیه‌هایی از مذاب بر اثر افزایش فشار موضعی، جوانه‌های جامدی تشکیل می‌شوند. این جوانه‌ها باعث ایجاد ساختاری بسیار ریزتر در زمینه پس از انجماد می‌شوند که طبق رابطه هال پیچ، افزایش خواص استحکامی زمینه را به همراه دارد.
- ۲- فرآوری مافوق صوت باعث شکسته شدن و پراکندگی

هم‌چنین در نمونه‌هایی که تحت عملیات حرارتی T6 قرار گرفته‌اند، نرخ سایش خیلی پایین‌تر از نمونه‌های بدون عملیات حرارتی می‌باشد. در مجموع عملیات حرارتی پیرسازی باعث تغییراتی در داخل ساختار آلیاژ می‌شود. بعد از عملیات حرارتی به علت تشکیل رسوبات ریزتر و یکنواخت‌تر در زمینه و از بین رفتن رسوبات بزرگ در حین فرآیند عملیات حرارتی، سختی و استحکام افزایش می‌یابد. در آلیاژهای سری 7xxx آلومینیم حاوی نانوذرات، زمان پیرسازی کمتر است و دلیل این امر حضور نانوذرات (که محل‌های مناسبی برای جوانه‌زنی رسوبات در حین پیرسازی هستند)، می‌باشد. تشکیل این رسوبات باعث افزایش استحکام و سختی نانوکامپوزیت پیرسازی شده خواهد شد و در ادامه، باعث کاهش نرخ سایش و کاهش ضریب اصطکاک می‌شود.

سختی سنجی. در شکل (۱۱) نتایج سختی سنجی

نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با درصد‌های مختلف نانوذرات کاربیدسیلیسیم نشان داده شده است. در مجموع با افزودن نانوذرات، سختی تمامی نمونه‌های نانوکامپوزیت افزایش یافته است. سختی نمونه نانوکامپوزیت تقویت شده با ۳ درصد وزنی نانوذرات کاربیدسیلیسیم بعد از عملیات حرارتی نسبت به نمونه پایه ۶۷ درصد افزایش سختی مشاهده می‌شود. مظاهری و همکارانش [12] گزارش کردند که افزودن نانوذرات Al₂O₃ به آلیاژ آلومینیم ۳۵۶A تا میزان ۳ درصد حجمی به روش ریخته‌گری گردابی با افزایش سختی همراه است و افزودن مقادیر بیشتر از ذرات تقویت‌کننده به دلیل تشکیل کلوخه موجب کاهش سختی می‌شود. علت افزایش سختی با افزایش مقدار ذرات تقویت‌کننده، حضور ذرات سرامیکی و سخت در فاز زمینه و ایجاد قیدهای بیشتر برای تغییر شکل پلاستیک موضعی در مقابل فرورونده در آزمون سختی است. شن و همکارانش [13] دریافتند که سختی کامپوزیت‌های زمینه فلزی از زمینه بیشتر است. علت این امر افزایش موضعی مقدار ذرات تقویت‌کننده در زیر فرورونده به دلیل سیلان پلاستیک زمینه در حین آزمون سختی ذکر شده است. هم‌چنین با کاهش اندازه ذرات تقویت‌کننده قید ایجاد شده برای حرکت نابجایی‌ها بیشتر می‌شود و در نتیجه سختی افزایش می‌یابد. به طور مشابهی هم‌زائوی و همکارانش [14] نشان دادند که سختی نانوکامپوزیت Al/2 vol.%Al₂O₃

سایش افزایش پیدا میکند. اما با افزایش نانو نانوذرات SiC تا ۵ درصد وزنی به علت کلوخه ای شدن نانوذرات SiC، ایجاد تمرکز تنش و تضعیف فصل مشترک نانوذرات SiC و زمینه، نرخ سایش بیشتر شده و مقاومت به سایش کاهش مییابد.

۶- نتایج سختی نشان داد که نمونه نانوکامپوزیت تقویت شده با ۳ درصد وزنی نانوذرات کاربیدسیلیسیم بعد از عملیات حرارتی نسبت به نمونه پایه ۶۷ درصد افزایش سختی نشان می دهد.

تقدیر و تشکر

دندریت ها و رسوبات در داخل فاز زمینه می شوند که از این طریق نیز افزایش خواص مکانیکی را بدنبال دارد.

۳- فرآوری آسیاب کاری پراثرژی و تولید تقویت کننده به صورت کامپوزیتی باعث توزیع و پخش یکنواخت تر نانوذرات در زمینه آلیاژ در حین ذوب و انجماد می شود.

۴- درصد بهینه برای فاز تقویت کننده نانوذرات SiC در این تحقیق با توجه به مطالعات ریزساختاری و سختی نمونه ها، ۳ درصد وزنی انتخاب شد.

۵- نتایج آزمون سایش نشان داد که با کاهش اندازه دانه، نرخ سایش کاهش یافته است. همچنین با افزایش درصد نانوذرات SiC نرخ سایش در نمونه های نانوکامپوزیت کاهش مییابد. با افزایش نانوذرات SiC تا ۳ درصد وزنی، به علت افزایش خواص مکانیکی در حین سایش، مقاومت به

مراجع

- [1] P. SenthilKumar, Padmalaya G, N. Elavarasan, B.S.Sreeja, "GO/ZnO nanocomposite - as transducer platform for electrochemical sensing towards environmental applications", *Chemosphere*, Vol. 313, pp 137345, 2023
- [2] Balakrishnan Somasekaran, Alwarsamy Thirunarayanaswamy, Ilamathi Palanivel " Synthesis of Graphene and fabrication of Aluminium-Grp nanocomposites: A review ", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 50, pp 2436-2442, 2022.
- [3] Mamta Dahiya, Virat Khann, Suneev Anil Bansal " Aluminium-graphene metal matrix nanocomposites: Modelling, analysis, and simulation approach to estimate mechanical properties" *Materials Today: Proceedings*, 2022.
- [4] Reza Abedinzadeh, Ehsan Norouzi, Davood Toghraie " Study on machining characteristics of SiC–Al₂O₃ reinforced aluminum hybrid nanocomposite in conventional and laser-assisted turning ", *Ceramics International*, Vol. 48, pp 29205-29216, 2022.
- [5] Shijina S.Sainudeen, Antony Joseph, Mathew Joseph, V.Sajith, " Heat transfer phenomena of copper-graphene nanocomposite coated aluminium heat spreaders", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 212, pp 118545, 2022.
- [6] Miracle, D., "Metal matrix composites—from science to technological significance", *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 2526-2540, 2005.
- [7] Wenzhen, L., Shiyang, L., Qiongyuan, Z., Xue, Z., "Ultrasonic-Assisted Fabrication of SiC Nanoparticles Reinforced Aluminum Matrix Composites", *Materials Science Forum*, Vol. 654-656, pp. 990-993, 2010.
- [8] Hihn, JY., Doche, ML., Mandroyan, A., Hallez, L. and Pollet, BG., "Respective Contribution of Cavitation and Convective Flow to Local Stirring in Sonoreactors", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 18, pp. 881-887, 2011.
- [9] Amir Khanlou, S., Ji, S., Zhang, Y., Watson, D., Fan, Z., "High modulus Alsingle bondSisingle bondMgsingle bondCu/Mg₂Sisingle bondTiB₂ hybrid nanocomposite: Microstructural characteristics and micromechanics-based

- analysis" *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 694, pp. 313–324, 2017.
- [10] Yan, J., Xu, Z., Shi, L., Ma, X., Yang, S., "Ultrasonic assisted fabrication of particle reinforced bonds joining aluminum metal matrix composites" *Mater & Design*, Vol. 32, pp. 343-347, 2011.
- [11] Shabana, S., Sonawane, SH., Ranganathan, V., Pujjalwar, PH., Pinjari, DV., Bhanvase, BA., Gogate, PR., Ashokkumare, M., "Improved synthesis of aluminium nanoparticles using ultrasound assisted approach and subsequent dispersion studies in di-octyl adipate", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 36, pp. 59–69, 2017.
- [12] Mazahery, H. Abdizadeh, H.R. Baharvandi, "Development of high-performance A356/nano-Al₂O₃ composites", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 518, pp. 61-64, 2009.
- [13] Y.L Shen, J.J Williams, G Piotrowski, N Chawla, Y.L Guo, "Correlation between tensile and indentation behavior of particle-reinforced metal matrix composites: an experimental and numerical study", *Acta Materialia*, Vol. 49, pp. 3219-3229, 2001.
- [14] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, "Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe–10% Ni and Fe–20% Ni alloys", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 381, pp. 363-371, 2004.
- [15] K.S. Al-Rubaie, H.N. Yoshimura, J.D. Biasoli de Mello, "Two-body abrasive wear of Al–SiC composites", *Wear*, Vol. 233, pp. 444-454, 1999.
- [16] S. Mula, P. Padhi, S.C. Panigrahi, S.K. Pabi, S. Ghosh, "On structure and mechanical properties of ultrasonically cast Al–2% Al₂O₃ nanocomposite", *Materials Research Bulletin*, Vol. 44, pp. 1154-1160, 2009.



Ferdowsi
University of
Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

Thermal and Phase Analysis of Aluminothermic Self-Propagation Process in Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO System

Research Article

Saed Soltani¹, Mahdi Kalantar², Mohmmad Reza Pahlavan Shamsi³

DOI: 10.22067/jmme.2023.78953.1081

1- Introduction

Using the high temperature of self-progressive combustion synthesis method, especially for aluminothermic systems, is a new approach for making all kinds of intermetallic compounds, ceramics and composites with high melting point and hardness. In this process, due to the self-progressive and exothermic reactions between the components in the initial mixture in liquid state, the matrix metal and reinforcing phases are in situ formed. So that, the phase oxides are placed in the surface layer and a large amount of impurities evaporate resulting a two layer composite with high purity. By combining the mechanical activation and combustion synthesis processes, the chemical reaction takes place at a lower temperature and at a higher speed reaching a composite with nanostructure. In this work, to investigate the possibility of formation of intermetallic compounds such as aluminide, silicide and chromide, the Al-Cr₂O₃-Si, Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO, Al-Fe₂O₃ and Al-Cr₂O₃, Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃ systems, two cases of stoichiometry and excess aluminum content were considered and the synthesis process was studied by thermal analysis and phase composition (X-ray diffraction) investigations.

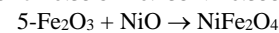
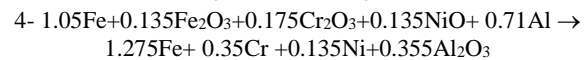
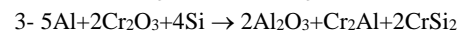
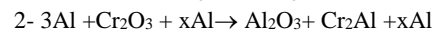
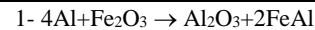
2- Experimental method

The percentage composition of the powder mixtures used in different stages of the research, calculated based on the stoichiometric coefficients of their respective reactions, which is given in Table 1. In order to homogenize and activate mechanically the powder mixture samples, they subjected to the grinding process in a planetary grinding machine (Nanoshot PBM 210 model, teflon chamber with a volume of 300 cm³, weight ratio of alumina balls to powder equal to 5, argon gas atmosphere, planet rotation speed of 80 rpm, and chamber rotation speed of 380 rpm) for 150 minutes. All the samples subjected to differential thermal analysis using the DTA-TG device, STA 504, BAHR, Germany, under argon atmosphere with a heating

rate of 10 °C/min. Phase composition of samples were analyzed using X-ray diffractometer, X'Pert PRO MPD, Cu-Kα with a wavelength of 1.5406 angstroms, accelerating voltage of 40 kV and current intensity of 30 mA, scanning step time of 2 seconds and scanning step size of 0.02 degrees. By using X'Pert High Score software, the types of phases in the diffraction pattern have been identified.

Table 1 Chemical composition (weight percent) of the powder mixture samples studied in the thermal analysis process

sample	Al	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	Si	Fe	Re.
S1	40	60	-	-	-	-	1
S2	34.7 +	-	65	-	-	-	2
S3	25	-	55	-	20	-	3
S4	16.5 +	15.4	19	7.2	-	41.9	4
S5	-	68	-	32	-	-	5



3. Results and discussion

According to Fig. 1, for the aluminum-iron oxide system, two endothermic peaks are observed at 100°C and 665°C, which are related to moisture evaporation and aluminum melting processes, respectively. By melting aluminum, the aluminothermic self-ignition reaction is intensified, besides iron reduction and aluminum oxide formation increasing the slope of the DTA curve. According to the X-ray diffraction

*Manuscript received: August 26, 2022, Revised, October 25, 2022, Accepted, January 7, 2023.

¹M.Sc. Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.

²Corresponding Author: Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.

Email: mkalantar@yazd.ac.ir

³Assistant Professor, Meybod Technical University.

results in Fig. 2, the presence of an exothermic peak at 897°C can be related to the aluminothermic reaction and formation of alumina and FeAl intermetallic compound.

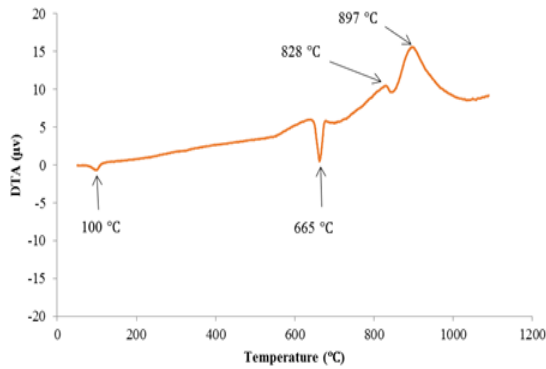


Fig. 1- Thermal analysis curve for sample S1

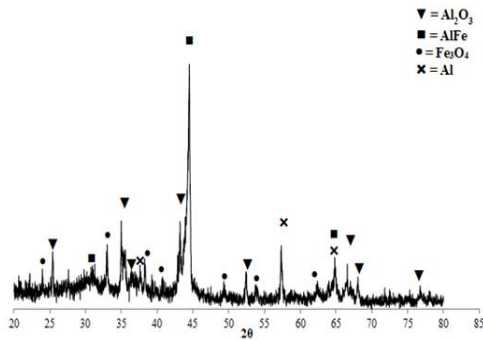
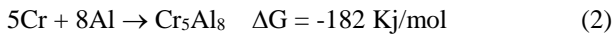
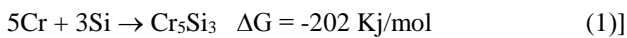


Fig. 2- X-ray diffraction pattern for sample S1 after thermal analysis.

According to the results of thermal analysis and X-ray diffraction, for the aluminum-chromium oxide system, the temperature of combustion peak is 942 °C and the main phases of aluminum oxide and chromium and some dechrome aluminide are formed as secondary phases. For the combustion system of aluminum, silicon and chromium oxide, the results of X-ray diffraction showed the formation of chromium silicides, but chromium aluminides are not observed, which indicates the higher stability of chromium silicide than chromium aluminide.



According to the thermal analysis results for this system, the combustion peak of aluminothermic occurs at the temperature of 1200 °C. Chromium silicides, Cr₅Si₃ and CrSi, are formed at temperatures of 1326 and 1404°C respectively. The formation of chromium silicate phase in this system can be the result of silico-thermic reaction and the reduction of chromium oxide by silicon.

The results of thermal analysis for the system of aluminum, iron oxide-chromium oxide and nickel oxide (Fig. 3) showed three exothermic peaks at temperatures of 315, 864 and 1000°C, which according to the results of X-ray diffraction (Fig. 4), are related to the formation of Al₁₃Fe₄ intermetallic composition, Al₂O₃ formation through aluminothermic reaction and solid solution phase formation with Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11} chemical composition

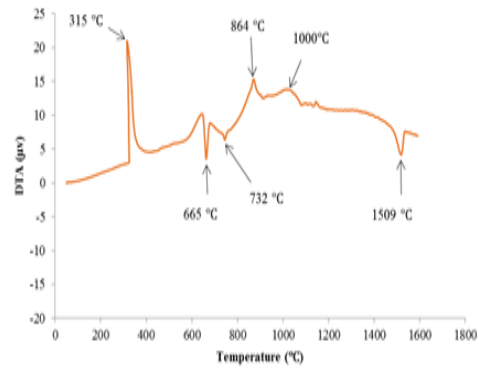


Fig. 3- Thermal analysis curve for sample S4.

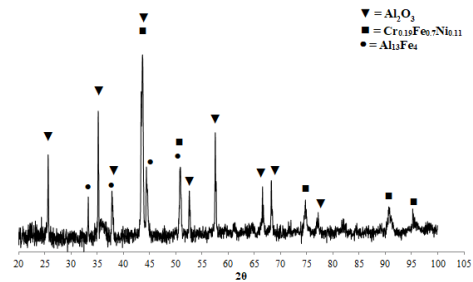


Fig. 4- X-ray diffraction pattern for sample S4 after thermal analysis

The formation of iron aluminide compound can be due to the presence of excess iron and aluminum in the primary system, which strengthens the formation of this compound. The endothermic peak at 1509 °C corresponds to the melting of the metal phase of the solid solution (close to stainless steel).

4. Conclusions

Adding aluminum in the primary aluminothermic mixture in addition to the stoichiometric amount causes the formation of intermetallic compounds of iron aluminide and chromium aluminide as secondary phases in the sample after thermal analysis. 2. With the presence of silicon in the primary aluminothermic mixture, chromium silicide compounds are formed instead of chromium aluminide. 3- In the Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO system, the metal phase of stainless steel is formed with the combination of Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11} and Al₂O₃ ceramic phase.



تحلیل حرارتی و فازی فرآیند خود احتراقی آلومینوترمیک در سیستم $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ *

مقاله پژوهشی

محمد رضا پهلوان شمس^(۳)

مهدی کلانتر^(۲)

سعید سلطانی^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2023.78953.1081

چکیده روش سنتز احتراقی خود پیشرونده‌ی دما بالا به خصوص برای سیستم‌های آلومینوترمیک یک روش نوین برای ساخت انواع ترکیبات بین فلزی، سرامیک‌ها و کامپوزیت‌ها با نقطه‌ی ذوب و سختی بالا در مقیاس تحقیقاتی و نیمه صنعتی است. در این مطالعه نمونه مخلوط‌های پودری همگن سازی شده به نسبت مورد نظر در سیستم‌های آلومینوترمیک $Al-Fe_2O_3$ ، $Al-Cr_2O_3-Si$ ، $Al-Cr_2O_3-NiO$ و Fe_2O_3-NiO مورد آزمون آنالیز حرارتی قرار گرفته و سپس تجزیه و تحلیل ترکیب فازی (تفرق اشعه ایکس) نمونه و مقایسه آنها با یکدیگر انجام گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که وارد کردن آلومینیم در مخلوط اولیه آلومینوترمیک اضافه بر مقدار استوکیومتری باعث تشکیل ترکیبات بین فلزی آلومیناید آهن و آلومیناید کروم به عنوان فازهای ثانویه در پوشش کامپوزیتی می‌شود. علاوه بر این با حضور سیلیسیم در مخلوط اولیه آلومینوترمیک ترکیبات سیلیساید کروم به جای آلومیناید کروم تشکیل می‌شود. در سیستم $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ فاز فلزی فولاد ضدزنگ با ترکیب $Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11}$ و فاز سرامیکی Al_2O_3 شکل می‌گیرند. در صورتی که فقط اکسید نیکل و اکسید آهن در مخلوط پودری اولیه وجود داشته باشند فریت نیکل شکل می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی فرآیند سنتز خوداحتراقی، سیستم آلومینوترمیک $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ ، آنالیز حرارتی، آنالیز فازی

Thermal and Phase Analysis of Aluminothermic Self-Propagation Process in $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ System

Saed Soltani

Mahdi Kalantar

Mohammad Reza Pahlavan Shamsi

Abstract The high temperature self-progressive combustion synthesis method, especially for aluminothermic systems, is a new method for making all kinds of intermetallic compounds, ceramics and composites with high melting point and hardness. In this study, first the homogenized powder mixtures in the desired ratio in aluminothermic systems of $Al-Fe_2O_3$, $Al-Cr_2O_3$, $Al-Cr_2O_3-Si$, $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ and Fe_2O_3-NiO is subjected in differential thermal analysis process and then, the phase composition (X-ray diffraction) of the thermal analyzed samples has been investigated. The obtained results indicate the formation of intermetallic compounds of iron and chromium aluminide as secondary phases with the presence of excess aluminum over the stoichiometric values in the thermally analyzed samples. In addition, with the presence of silicon in the aluminothermic mixtures, chromium silicide compounds are formed instead of chromium aluminide. For the $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ system, the metallic phase of stainless steel with a ratio of $Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11}$ and the ceramic phase of Al_2O_3 are formed. For the Fe_2O_3-NiO system, only nickel ferrite is formed.

Key words: Self-combustion synthesis process, Aluminothermic system of $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$, Thermal analysis, Phase analysis

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۷/۴ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱۰/۱۷ می‌باشد.

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

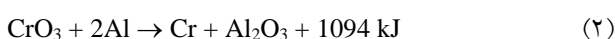
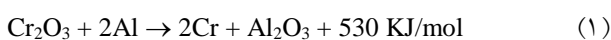
(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

(۳) استادیار دانشگاه فنی و حرفه ای، واحد میبد.

مقدمه

روش سنتز احتراقی خود پیشرونده دما بالا که تحت عنوان SHS (Self-propagating high-temperature synthesis) شناخته می‌شود یک روش نوین برای ساخت انواع ترکیبات بین فلزی، سرامیک‌ها و کامپوزیت‌ها با نقطه ذوب و سختی بالا، در مقیاس تحقیقاتی و نیمه صنعتی است. در این فرآیند به واسطه واکنش‌های خود پیشرونده و گرمازا که در حین واکنش بین اجزا در مخلوط اولیه رخ می‌دهد فازهای زمینه و استحکام دهنده به شکل در جا (In situ) شکل می‌گیرند. در این حالت دما می‌تواند به حدی افزایش یابد که فازهای فلزی و حتی سرامیکی شکل گرفته ذوب شوند به طوری که اکسیدهای ناخالصی به شکل سرباره در لایه‌ی سطحی قرار می‌گیرند در ضمن مقدار زیادی از ناخالصی‌ها در این دماها تبخیر و خارج می‌شوند که نتیجه آن محصولی با خلوص بالا می‌باشد [5-1]. علاوه بر این، فرآیند دارای مزایای صرفه جویی در انرژی، سادگی فرآیند، سرعت بالای سنتز و استفاده از مواد اولیه ارزان‌تر است. از مهمترین عیوب روش‌های سنتز احتراقی در مواردی انجام نشدن کامل واکنش‌های گرمازا به دلیل عدم اختلاط کامل مواد اولیه، فعال نبودن آن‌ها از لحاظ ترمودینامیکی، واکنش‌ها و شکل‌گیری ترکیبات ناخواسته، تاول زدن مذاب به واسطه حضور هوای حبس شده در نتیجه تبخیر ناخالصی‌ها و ایجاد محصولی با تخلخل و اعوجاج بالا است [6-10]. برای کاهش عیوب گفته شده لازم است دما و شدت احتراق در این نوع فرآیندها مورد کنترل قرار بگیرد و از افزایش و شدت احتراق خیلی زیاد جلوگیری شود. به عنوان مثال با استفاده از آلومینا در مخلوط مواد اولیه در سیستم Al-TiO₂-B₂O₃-ZrO₂ می‌توان شدت واکنش آلومینوترمیک و دمای حاصله را کاهش داد. چرا که آلومینا در واکنش خود احتراقی، $Al + TiO_2 + B_2O_3 + ZrO_2 \rightarrow Al_2O_3 + TiB_2 + ZrB_2$ واکنش دهنده نبوده و به عنوان رقیق کننده عمل می‌کند [11]. از بین واکنش‌های سنتز احتراقی، سیستم‌های آلومینوترمیک علاوه بر مزایا و کاربردهای گفته شده برای فرآیندهای سنتز خوداحتراقی می‌تواند نقش یک احیاء کننده متالوترمیک در فرآیندهای استخراج فلزات، جوشکاری ترمیت (ریل‌های راه آهن)، ساخت کامپوزیت‌های زمینه آلومینیم و آلیاژهای آن یا ساخت کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی با حضور ترکیبات

بین‌فلزی (به خصوص انواع آلومینایدها) داشته باشد [12-21]. در فرآیندهای سنتز خوداحتراقی می‌توان با تلفیق فرآیند آسیاکاری (فعال‌سازی مکانیکی) و فرآیندهای سنتز احتراقی به ترکیبات نانو ساختار و یا به عبارتی به یک نانوکامپوزیت رسید [22-24]. فعال‌سازی مکانیکی پودر قبل از انجام واکنش آلومینوترمیک به دو علت مورد توجه است. اول اینکه انرژی ذخیره شده در ماده در حین فرآیند آسیاکاری افزایش یافته به طوری که واکنش شیمیایی در مرحله سنتز احتراقی در دمای کمتر و با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد. بدین ترتیب فرآیند فعال‌سازی مکانیکی (آسیاکاری) + سنتز احتراقی (عملیات حرارتی) توانایی ایجاد همزمان اجزاء زمینه و استحکام‌دهنده در کامپوزیت را داشته و علاوه بر صرفه‌جویی در زمان و انرژی، محصول نهایی همگنی و ریزدانه‌گی به طور قابل توجهی بالاتر نسبت به روش متالوری پودر را دارا بوده و نانوکامپوزیتی با فازهای مورد نظر و با تراکم و خواص مکانیکی بالا را می‌دهد [25-27]. بر اساس نتایج تعدادی از کارهای تحقیقاتی که در آنها عناصر یا ترکیبات Cr₂O₃, Ni, Ti, B₄C و ... به سیستم پایه Al-Fe₂O₃ اضافه شده است، در کامپوزیت‌های حاصله کریستال‌های آهن با ساختار ستونی ریز، ترکیبات بین فلزی، TiB₂ و AlFe، AlCrFe، NiFe، و فازهای سرامیکی، کاربید تیتانیم و آلومینا شکل گرفته است [28-33]. در بعضی از مطالعات انجام شده از اکسید کروم سه‌ظرفیتی (CrO₃) به عنوان جایگزین اکسید کروم شش‌ظرفیتی (Cr₂O₃) در واکنش‌های آلومینوترمیک استفاده نموده‌اند [34]. دلیل آنها برای این جایگزینی گرمایی و دمای احتراق بالاتر (۱۰۹۴ در برابر ۵۰۳ کیلوژول مطابق واکنش ۱ و ۲) است، به عنوان مثال با جایگزینی CrO₃ به جای Cr₂O₃ در سیستم Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO-Fe، مذاب شکل گرفته در ضمن فرآیند سنتز احتراقی سیالیت بالاتری داشته و در موردی که از آن برای پوشش‌دهی سطوح داخلی یک لوله استفاده شود، ترشوندگی و پخش‌شدگی آن بر روی سطح لوله فولادی بهتر بوده و پوشش یکنواخت‌تری داده است [34].



ضرایب استوکیومتری واکنش‌های مربوط به آنها در جدول (۲) آمده است. البته در مواردی از آلومینیم اضافه استفاده شده که مقادیر آنها در کنار مقادیر استوکیومتری آمده است.

به منظور همگن‌سازی و فعال‌سازی مکانیکی، تمام نمونه‌های مخلوط پودری مورد فرآیند آسیاکاری در یک دستگاه آسیای سیاره‌ای (مدل نانوشتات PBM 210، محفظه تفلونی با حجم 300 cm^3 ، نسبت وزنی گلوله‌های آلومینایی به پودر برابر با ۵، اتمسفر گاز آرگون، سرعت دوران سیاره 80 rpm ، سرعت دوران محفظه 380 rpm) به مدت ۱۵۰ دقیقه قرار گرفتند.

برای بررسی امکان ایجاد فازهای ترکیب بین‌فلزی از نوع آلومیناید، سیلیساید و کروماید در سیستم‌های $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-Si}$ ، $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ ، $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ، در دو حالت استوکیومتری و آلومینیم اضافی نمونه مخلوط پودری همگن‌سازی شده برای هر سیستم مورد مطالعه آنالیز حرارتی قرار گرفته و نوع ترکیبات و فازهای شکل‌گرفته تجزیه و تحلیل شده است. تمامی نمونه‌های آسیاکاری شده به منظور پیش‌بینی دمای تحولات و واکنش‌های انجام شده در آنها، تحت آزمون آنالیز حرارتی افتراقی (Differential Thermal Analysis) و (DTA/Thermal Gravity Analysis) (TGA) با استفاده از دستگاه STA 504، Bahr, Germany، با استفاده از دستگاه STA 504، تحت اتمسفر آرگون و با نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ قرار گرفتند.

هدف از این تحقیق مطالعه و بررسی آنالیز حرارتی و ترکیب فازی حالت‌های مختلف سیستم آلومینوترمیک ($\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-Si}$ ، $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$) و آنالیز تفرد (Differential Thermal Analysis- Gravity Thermal Analysis) و آنالیز تفرد اشعه ایکس است. در حقیقت به دنبال ترکیب بهینه‌ای از مخلوط پودری مواد اولیه در سیستم آلومینوترمیک یاد شده بوده تا بتواند کامپوزیت یا پوشش کامپوزیتی با ماهیت فازی شامل ترکیبات بین‌فلزی، فازهای سرامیکی و فلزی مورد نظر را بدهد.

مواد و روش تحقیق

مواد و آماده سازی. برای بررسی امکان شکل‌گیری ترکیبات بین‌فلزی از نوع آلومیناید، سیلیساید و کروماید، سیستم‌های $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ ، $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-Si}$ ، $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ، در دو حالت استوکیومتری و آلومینیم اضافی مورد مطالعه آنالیز حرارتی قرار گرفت و نوع ترکیبات و فازهای شکل‌گرفته مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. به همین منظور پودرهای آلومینوم، اکسید آهن، اکسید کروم، اکسید نیکل و سیلیسیم به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۱). ترکیب درصد نمونه‌های مخلوط‌های پودری مورد استفاده در مراحل مختلف تحقیق محاسبه شده بر اساس

جدول ۱ مشخصات مواد اولیه

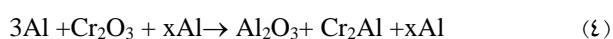
اندازه ذرات (μm)	میزان خلوص (%)	شرکت سازنده	مواد اولیه
۵۰	۹۹/۸	Merck آلمان	آلومینوم (Al)
۲۰	۹۶	Panreac اسپانیا	اکسید آهن (Fe_2O_3)
۲۰	۹۹	Loba هند	اکسید کروم (Cr_2O_3)
۴۵	۹۹/۵	Merck آلمان	اکسید نیکل (NiO)
۴۵	۹۹	Loba هند	سیلیسیم (Si)

جدول ۲ ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) نمونه‌های مخلوط‌های پودری مورد مطالعه در فرآیند آنالیز حرارتی

نمونه	Al	Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	Si	Fe	شماره واکنش
S1	۴۰	۶۰	-	-	-	-	۳
S2	$34\% + 7\%$	-	۶۵	-	-	-	۴ ۲۰٪ آلومینیم اضافه
S3	۲۵	-	۵۵	-	۲۰	-	۵
S4	$29,30\% + 5,3\%$	۱۵/۴	۱۹	۷/۲	-	۴۱/۹	۸ ۲۱٪ آلومینیم اضافه
S5	-	۶۸	۳۲	-	-	-	۹

اکسید آلومینیم [35] $2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$, $\Delta H = -$ (836kJ) شدت گرفته است، زیرا شیب منحنی DTA نسبت به شرایط قبل از ذوب شدن آلومینیم افزایش یافته است. وجود پیک گرمازا در دمای $897^\circ C$ با توجه به نتایج تفرق اشعه ایکس در شکل (۲) می‌تواند مربوط به تشکیل ترکیب بین فلزی $FeAl$ با آنتالپی تشکیل $\Delta H_f = -50/2 \text{ kJ/mol}^{-1}$ باشد [36] برای محدوده دمایی قبل از ذوب آلومینوم شیب منحنی افقی بوده که نشان از عدم فعال‌سازی مکانیکی پودر در حین آسیاکاری است. در محدوده دمایی پس از ذوب آلومینوم با توجه به شیب مثبت منحنی آنالیز حرارتی یک روند گرمایی وجود دارد که به دلیل فعال شدن آلومینیم مذاب بوده و شروع فرآیند آلومینوترمیک و شکل‌گیری فاز Al_2O_3 را به دنبال دارد. وجود فاز آلومینیم آهن نشان از این است که تشکیل آلومیناید آهن محدود بوده و آلومینیم اضافه بر سیستم استوکیومتری به شکل فاز فلزی آزاد ظاهر می‌شود و دیگر اینکه آلومینیم و آهن قابلیت تشکیل محلول جامد با هم را ندارند.

سیستم $Al-Cr_2O_3-xAl$. برای بررسی اینکه آیا آلومیناید کروم قابلیت شکل‌گرفتن در سیستم‌های خود احتراقی در ضمن فرآیند پوشش‌دهی دارد یا خیر سیستم خود احتراقی $Al-Cr_2O_3-xAl$ (نمونه S2) مورد آنالیز حرارتی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۳) آمده است. نسبت مواد اولیه مخلوط طبق واکنش ۴ با فرض تشکیل ترکیب بین‌فلزی Cr_2Al و حضور آلومینیم اضافه انتخاب شد.



مشخصه‌یابی. آنالیز فازی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل X'Pert PRO MPD، پرتو تکفام $Cu-K\alpha$ با طول موج $1/5406$ آنگستروم، ولتاژ شتاب دهنده 40 کیلو ولت و شدت جریان 30 میلی آمپر، زمان هر گام روبشی 2 ثانیه، اندازه هر گام روبشی $0/2$ درجه و محدوده بررسی 1 تا 100 درجه انجام گرفت. با استفاده از نرم‌افزار X'Pert High Score انواع فازهای موجود در الگوی پراش شناسایی شده است.

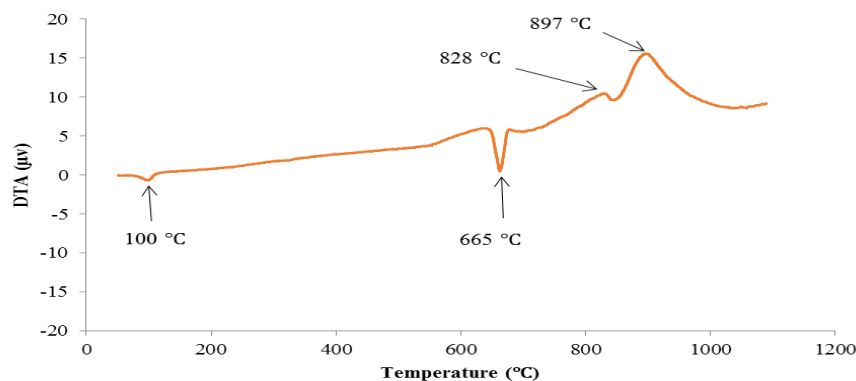
نتایج و بحث

آنالیز حرارتی افتراقی. تا اینجا جهت بررسی دقیق چگونگی وقوع واکنش‌های آلومینوترمیک و مراحل انجام آنها در سیستم‌های مختلف بر پایه آلومینیم-اکسید آهن، تست‌های آنالیز حرارتی افتراقی انجام گرفت که در این قسمت نتایج آنها مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد.

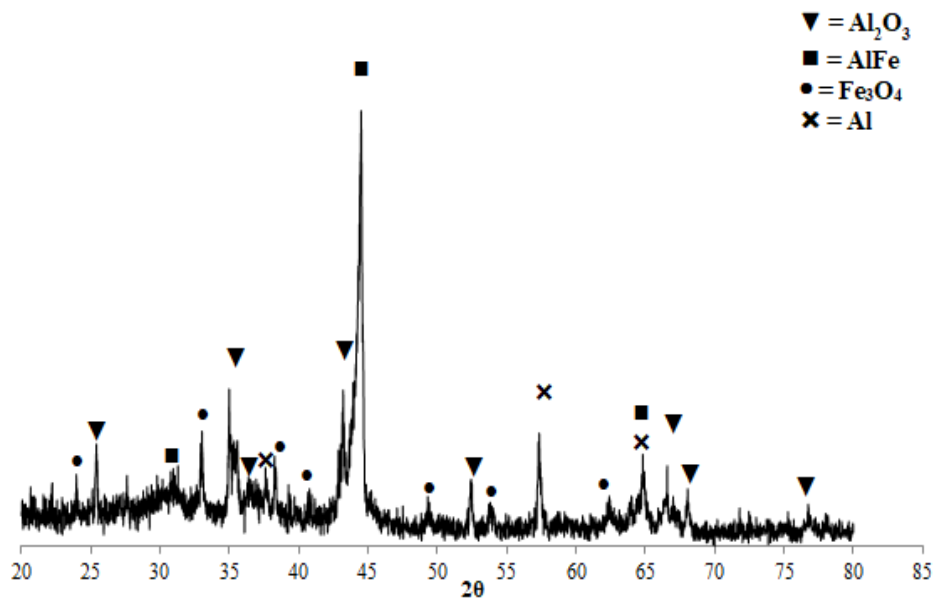
سیستم $Al-Fe_2O_3$ در ابتدا سیستم ساده آلومینیم-اکسید آهن (نمونه S1) در حالت استوکیومتری مورد بررسی تست آنالیز حرارتی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۱) آمده است. در اینجا فرض شده که کل آهن احیاء شده تشکیل آلومیناید آهن بدهد (واکنش ۳).



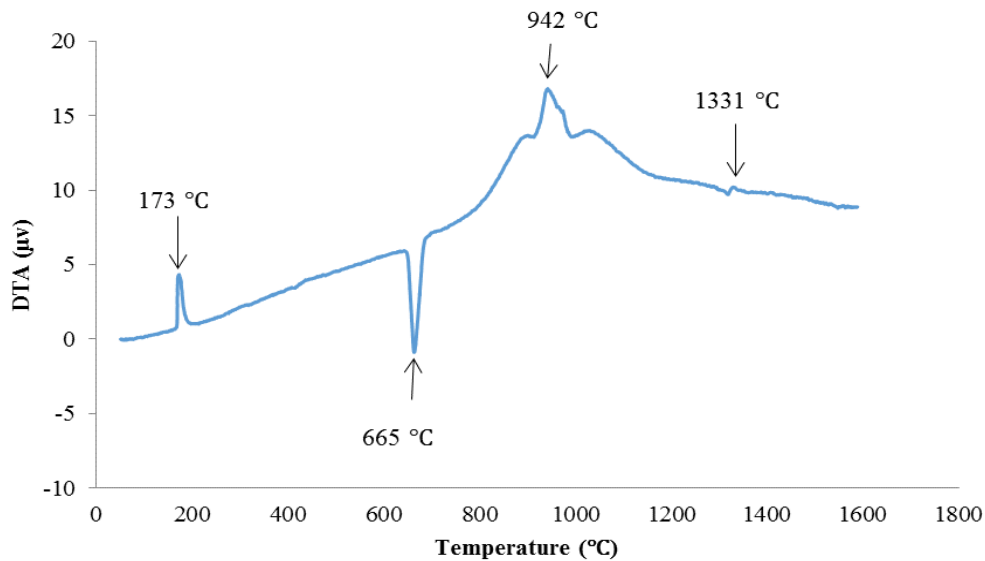
مطابق شکل فوق دو پیک گرماگیر در دماهای $100^\circ C$ و $665^\circ C$ مشاهده شده که به ترتیب مربوط به تبخیر رطوبت و ذوب آلومینیم است. بعد از ذوب شدن آلومینیم واکنش خود احتراقی آلومینوترمیک در راستای احیاء شدن آهن و تشکیل



شکل ۱ منحنی آنالیز حرارتی برای نمونه S1



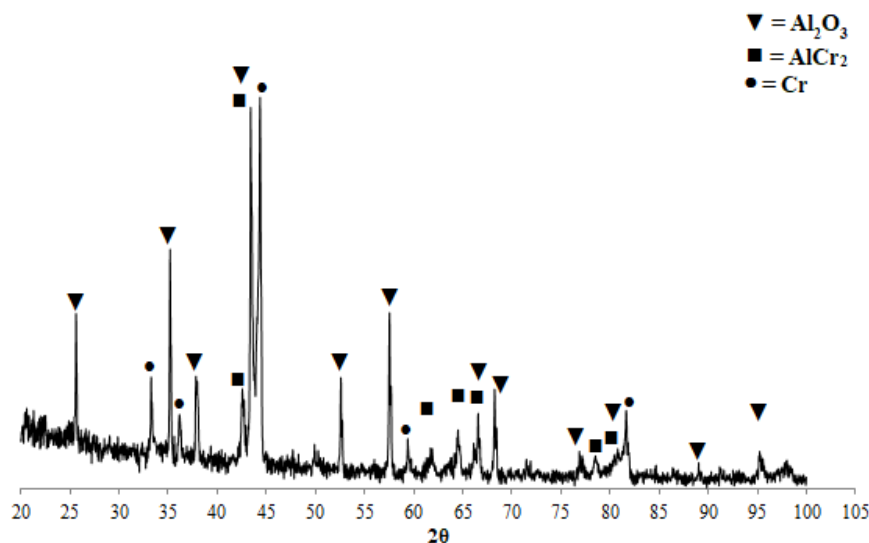
شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه S1 بعد از آنالیز حرارتی.



شکل ۳ منحنی آنالیز حرارتی برای نمونه S2.

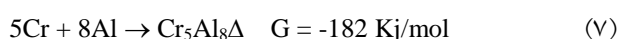
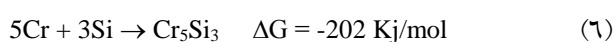
S2 را نشان می‌دهد، تشکیل فاز آلومیناید کروم تأیید می‌شود. وجود فاز فلزی کروم آزاد نشان از این است که تشکیل آلومیناید کروم محدود است. وجود پیک گرمای ۱۷۳ درجه سانتی‌گراد می‌تواند مربوط به سوختن ناخالصی‌های غیرفلزی باشد که در ضمن فرآیند آماده‌سازی یا آسیاکاری وارد نمونه مخلوط پودری شده است.

منحنی DTA برای نمونه S2 دارای ۲ پیک گرمای در دماهای ۹۴۲°C و ۱۳۳۱°C است که به ترتیب مربوط به تشکیل فاز Al_2O_3 و احیاء اکسید کروم به واسطه انجام واکنش الومینوترمیک (واکنش ۱) و در مرحله بعدی تشکیل ترکیب بین فلزی Cr_2Al است [37]. تنها یک پیک گرماگیر در دمای ۶۶۵ °C وجود دارد که مربوط به ذوب شدن آلومینیوم می‌باشد. مطابق شکل (۴) که نتایج آزمون پراش اشعه ایکس برای نمونه



شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه S2 بعد از آنالیز حرارتی.

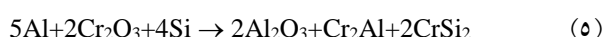
می‌شود آلومیناید کروم در این سیستم احتراقی شکل نگرفته است که نشان از پایدارتر بودن سیلیسیدهای کروم نسبت به آلومیناید‌های کروم می‌باشد. داده‌های ترمودینامیکی داده شده در واکنش‌های ۶ و ۷ این موضوع را تأیید می‌کند [17]. البته باید خاطر نشان کرد که تشکیل سیلیسیدهای کروم نیز محدود بوده و زمانی که سایر ترکیبات مانند اکسید آهن و اکسید نیکل نیز وارد شوند این محدودیت بیشتر شده و می‌توان شکل‌گیری سیلیسیدها را منتفی دانست [37].



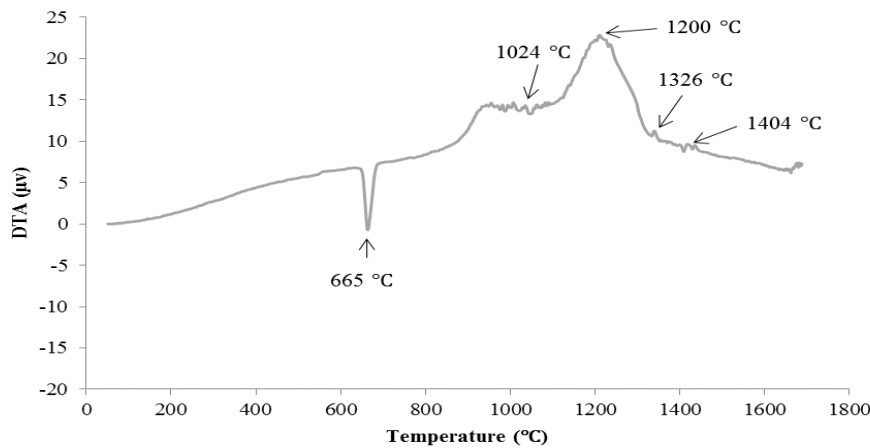
وجود فاز سیلیکات کروم در طیف اشعه ایکس (شکل ۶) می‌تواند در نتیجه واکنش سیلیکوترمیک و احیاء اکسید کروم توسط سیلیسیم باشد (واکنش ۸). که نتیجه آن شکل‌گیری سیلیس است. در مرحله سیلیس با اکسید کروم فاز سیلیکات را شکل می‌دهد.



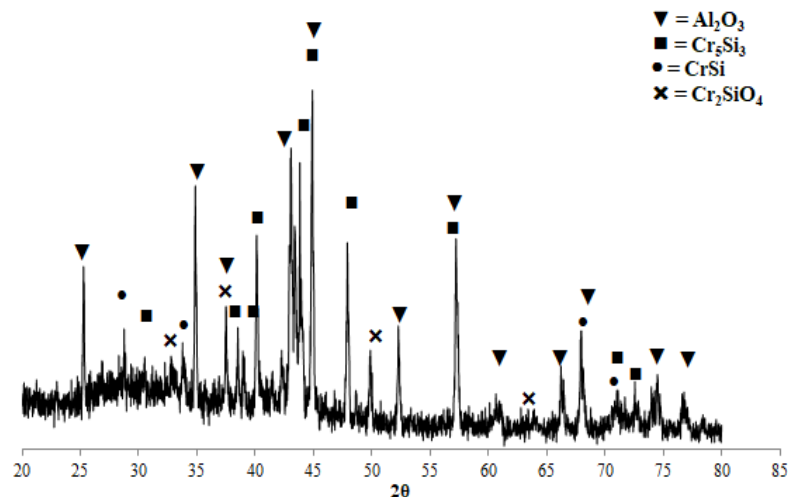
سیستم $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-Si}$. برای بررسی اینکه آیا آلومیناید کروم در حضور سیلیسیم قابلیت شکل‌گرفتن دارد یا خیر و اینکه کدامیک از ترکیبات بین فلزی سیلیساید یا آلومیناید کروم ترجیحاً قابلیت شکل‌گیری دارند، سیستم خوداحتراقی $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-Si}$ (نمونه S3) مورد مطالعه و آنالیز حرارتی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۵) آمده است. نسبت مواد اولیه برای نمونه S3 طبق واکنش (۵) با فرض تشکیل ترکیبات آلومیناید کروم و سیلیساید کروم به ترتیب با فرمول شیمیایی Cr_2Al و CrSi_2 انتخاب گردید.



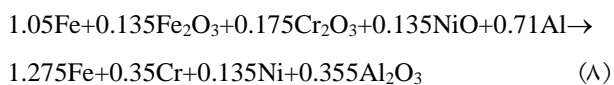
مطابق شکل (۵) یک پیک گرماگیر در دمای 665°C به چشم می‌خورد که در اینجا نیز مربوط به ذوب آلومینیوم است. سه پیک گرمازا در دماهای 1200 ، 1326 و 1404°C در منحنی DTA ظاهر شده که به کمک طیف پراش اشعه ایکس انجام گرفته بر روی نمونه S3 بعد از آنالیز حرارتی (شکل ۶) و داده‌های ترمودینامیکی شناسایی شدند. پیک اصلی که شدت گرمایی نسبتاً بالایی داشته مربوط به تشکیل ترکیب Al_2O_3 و احیاء اکسید کروم (واکنش آلومینوترمیک) است. در مرحله بعدی در دماهای بالاتر ترکیبات CrSi و Cr_5Si_3 به ترتیب در دماهای 1326 و 1404 شکل می‌گیرند [37]. همچنانکه دیده



شکل ۵ منحنی آنالیز حرارتی برای نمونه S3.



شکل ۶ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه S3 بعد از آنالیز حرارتی.



مطابق شکل (۷) سه پیک گرمازا در دماهای 315°C و 864°C و 1000°C مشاهده می‌شود که با توجه به نتایج تفرق اشعه ایکس (شکل ۸) و همینطور نتایج تحقیقات قبلی [38,39] به ترتیب می‌تواند مربوط به تشکیل ترکیب بین فلزی $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ، شکل‌گیری Al_2O_3 به واسطه واکنش آلومینوترمیک و شکل‌گیری فاز محلول جامد با ترکیب شیمیایی $\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.19}\text{Ni}_{0.11}$ باشد. تشکیل ترکیب آلومیناید آهن می‌تواند به دلیل حضور آهن و آلومینیم اضافی در سیستم اولیه باشد که تشکیل این ترکیب را

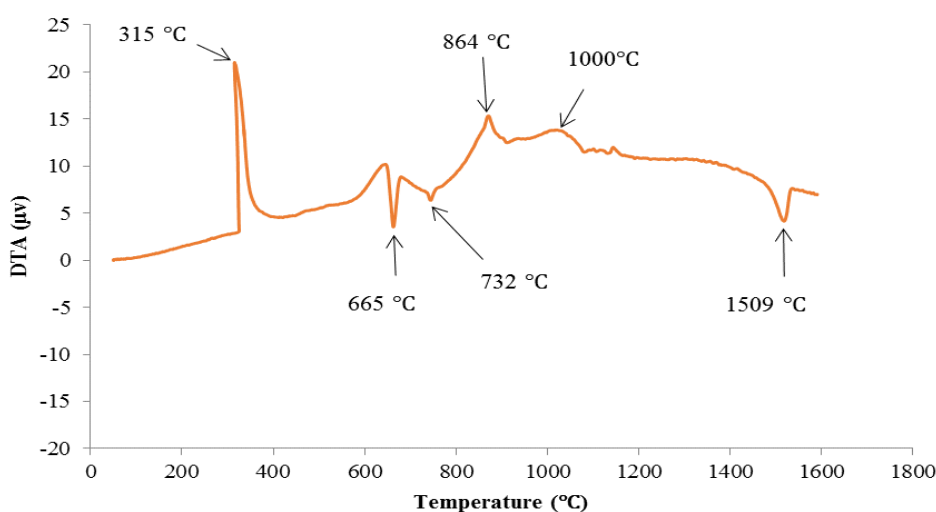
سیستم $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$. برای بررسی قابلیت شکل‌گیری فاز محلول جامد آهن-کروم-نیکل و احتمالاً ترکیبات بین فلزی در سیستم خوداحتراقی $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ نمونه‌ای از این سیستم (نمونه S4) مورد آنالیز حرارتی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۷) آمده است. نسبت مواد اولیه مخلوط طبق واکنش (۸) در نظر گرفته شده است که در آن میزان آلومینیم ۲۱٪ وزنی اضافه بر مقدار استوکیومتری بوده و درصدی از Fe_2O_3 با آهن جایگزینی شده است تا افزایش دمای حاصل از احتراقی بودن سیستم کنترل شده و در ضمن حالت انفجاری سیستم نیز محدودتر شود.



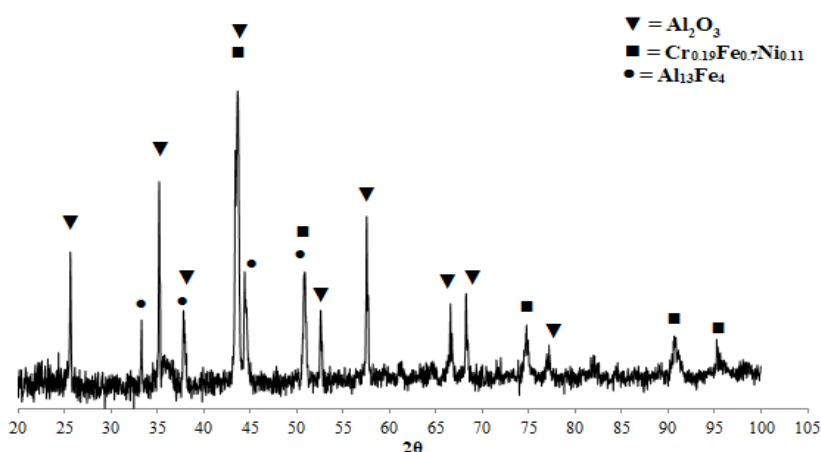
در طیف تفرق اشعه x برای نمونه فوق بعد از آنالیز حرارتی (شکل ۱۰) هیچ‌گونه پیکی از اکسید نیکل و اکسید آهن را نشان نمی‌دهد که نشان‌دهنده شکل‌گیری کامل فریت نیکل بوده و تأیید کننده نتایج مربوط به DTA در شکل است.

تقویت می‌نماید. پیک گرماگیر در دمای 1509°C مربوط به ذوب فاز فلزی محلول جامد (نزدیک به فولاد ضد زنگ) است.

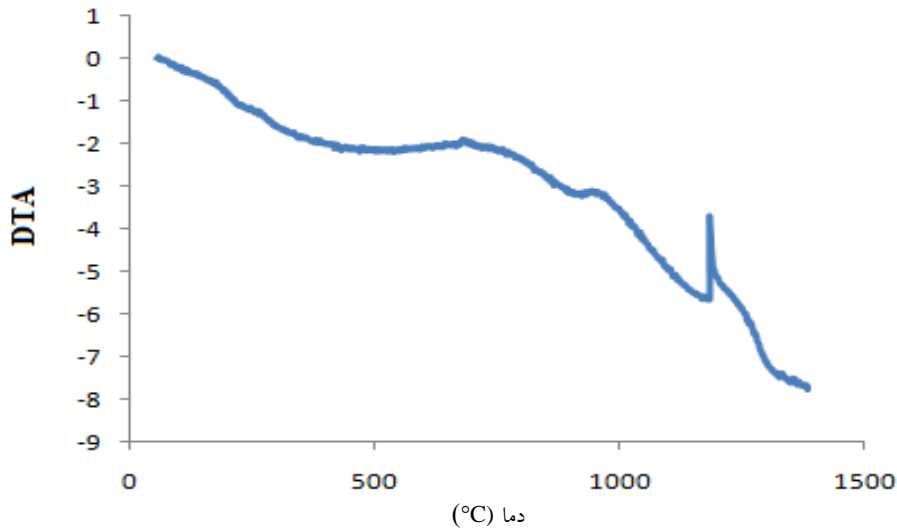
سیستم $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ منحنی DTA (شکل ۹) برای نمونه‌های آسیاکاری شده به مدت یک ساعت یک پیک گرم‌ازا در دمای 1200°C را نشان داده که می‌تواند مربوط به تشکیل فریت نیکل باشد (واکنش ۹). وجود شیب منفی در منحنی تا 1200°C می‌تواند مربوط به بالا بودن انرژی اکتیواسیون لازم برای دیفوزیون و شکل‌گیری مولکول فریت نیکل باشد.



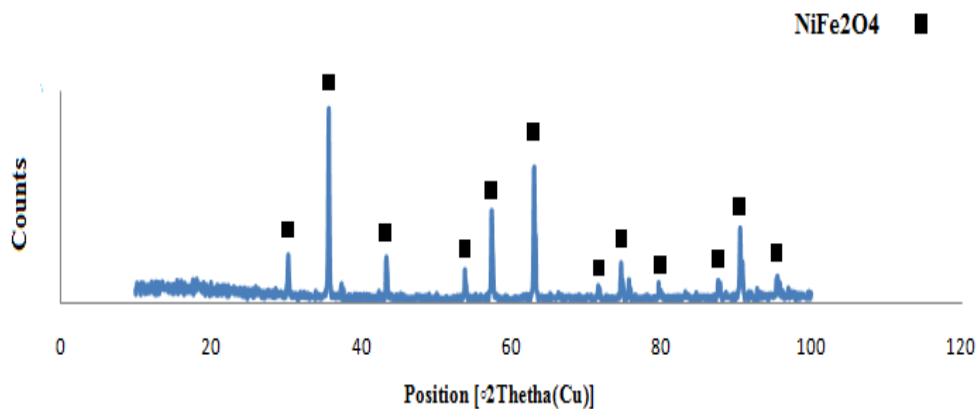
شکل ۷ منحنی آنالیز حرارتی برای نمونه S4.



شکل ۸ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه S4.



شکل ۹ آنالیز حرارتی افتراقی مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل به نسبت استوکیومتری و آسیابکاری شده در یک ساعت



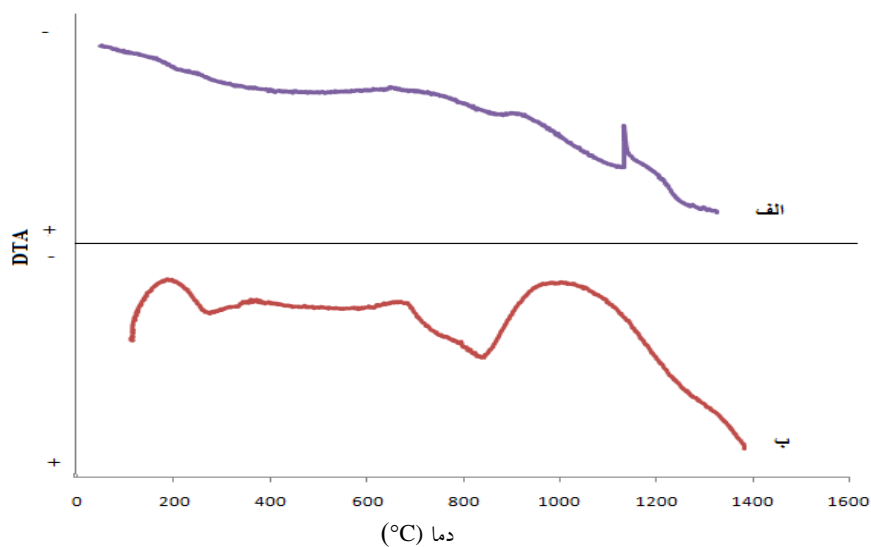
شکل ۱۰ الگوی تفرق اشعه X مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل بعد از آنالیز حرارتی

برای تشکیل NiFe_2O_4 است.

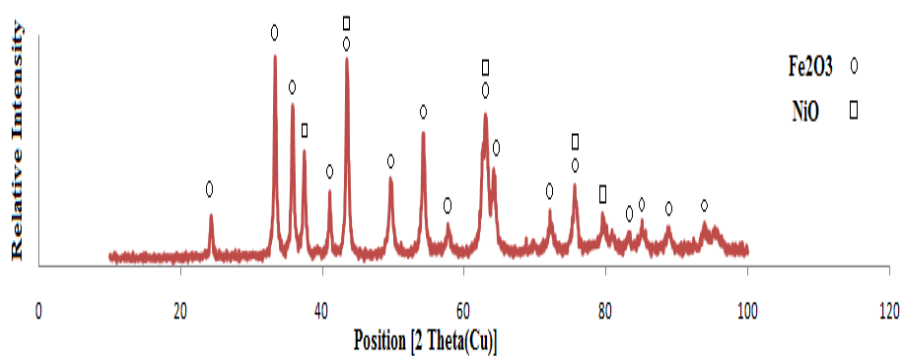
آنالیز TG (شکل ۱۳) برای کلیه نمونه‌ها کاهش وزن را نشان می‌دهد که می‌تواند نشان‌دهنده خروج مواد فرار، رطوبت و احتمالاً مواد قابل احتراق باشد؛ از طرفی می‌توان گفت عوامل محیطی مثل اکسیژن، دخالتی در ایجاد واکنش‌های اضافی نداشته است.

مطابق شکل (۱۱) با افزایش زمان آسیابکاری از یک ساعت به ۵ ساعت دمای تشکیل فریت نیکل از 1200°C به 1000°C می‌رسد که می‌تواند به دلیل فعال شدن ذرات پودر با افزایش زمان آسیابکاری باشد. درحقیقت به واسطه افزایش تنش‌های پسماند ناشی از انرژی کرنشی الاستیکی، ناپایداری پودر افزایش یافته و تمایل به تشکیل فریت نیکل با آزاد شدن انرژی افزایش می‌یابد و در نتیجه انرژی اکتیواسیون لازم برای تشکیل فریت نیکل کاهش می‌یابد.

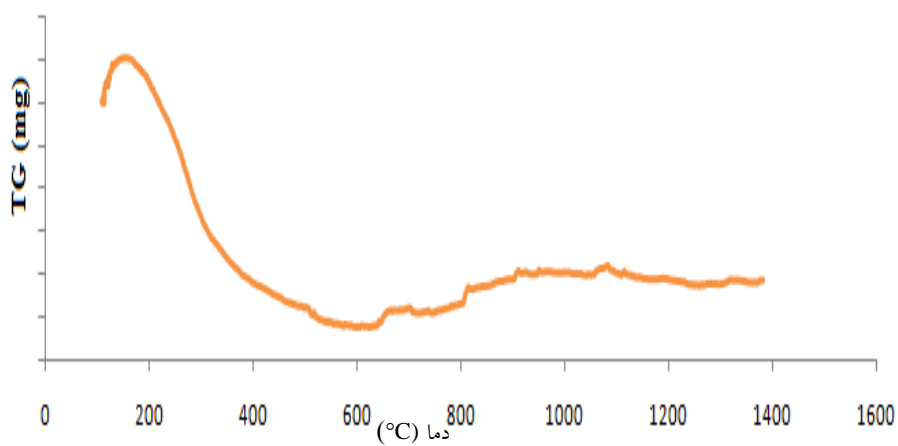
آنالیز XRD برای نمونه مخلوط پودری آسیابکاری شده به مدت ۵ ساعت نشان می‌دهد که هیچ‌گونه فاز جدیدی شکل نمی‌گیرد (شکل ۱۲) که نشان‌دهنده بالا بودن انرژی اکتیواسیون



شکل ۱۱ منحنی‌های DTA برای مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل آسیاکاری شده به نسبت استوکیومتری به مدت الف) یک ساعت ب) ۵ ساعت.



شکل ۱۲ الگوی تفرق اشعه X نمونه خام مخلوط پودری Fe_2O_3 و NiO به نسبت استوکیومتری آسیاکاری شده به مدت ۵ ساعت.



شکل ۱۳ منحنی TG مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل آسیاکاری شده به مدت ۵ ساعت

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر شکل گیری انواع کامپوزیت به روش سنتز خود-احتراقی در سیستم آلومینوترمیک بر پایه آلومینیم $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ مورد بررسی قرار گرفته است. مهمترین نتایج به دست آمده در زیر به طور خلاصه فهرست شده اند:

- ۱- وارد کردن آلومینیم در مخلوط اولیه آلومینوترمیک اضافه بر مقدار استوکیومتری باعث تشکیل ترکیبات بین فلزی آلومیناید آهن و آلومیناید کروم به عنوان فازهای ثانویه در نمونه بعد از آنالیز حرارتی می شود.
- ۲- با حضور سیلیسیم در مخلوط اولیه آلومینوترمیک ترکیبات

سیلیساید کروم به جای آلومیناید کروم تشکیل می شود.
 ۳- در سیستم $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ فاز فلزی فولاد ضد زنگ با ترکیب $Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11}$ و فاز سرامیکی Al_2O_3 شکل می گیرند.
 ۴- در صورتی که فقط اکسید نیکل و اکسید آهن در مخلوط پودری اولیه وجود داشته باشند فریت نیکل شکل به طور کامل شکل می گیرد.

تقدیر و تشکر

مراجع

- [1] R. Tomoshige, A. Mumyama, T. Matsushita, "Production of TiB-TiN composites by combustion synthesis and their properties," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 3, pp. 761-764, 1997.
- [2] J. N. Reddy, "Mechanics of laminated composite plates and shells," *Theory and Analysis*, vol. 2, pp. 856, 1997.
- [3] J. Lapin, S. Štambor, M. Pelachov, O. Bajana, "Fracture behavior of cast in-situ TiAl matrix composite reinforced with carbide particles," *Materials Science and Engineering: A.*, vol. 721, no. 1, pp. 1-7, 2018.
- [4] A. G. Merzhanov, "Combustion processes for Synthesize Materials," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 56, pp. 222-241, 1996.
- [5] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, "Self-propagating high-temperature synthesis of hard materials," *Handbook of Ceramic Hard Materials*. vol. 1, no. 1, pp. 322-373, 2000.
- [6] T. U. Anselmi, F. Maglia, G. Spinolo, Z.A. Munir, "Combustion synthesis an effective tool for the synthesis of advanced materials," *Science and Technology: Chimica & Industria*. vol. 1, no. 1, pp. 1-10, 2000.
- [7] C. Yang, H. Guo, D. Mo, S. Qu, X. Li, W. Zhang, L. Zhang, "Bulk TiB₂-based ceramic composites with improved mechanical property using Fe-Ni-Ti-Al as a sintering aid," *Materials*, vol. 7, no. 10, pp. 7105-7117, 2014.
- [8] A. Mukhopadhyay, T. Venkateswaran, B. Basu, "Spark plasma sintering and mechanical properties a case study with TiB₂," *Scripta Materialia*, vol. 69, no. 2, pp. 159-164, 2013.
- [9] A. Turan, F.C. Sahin, G. Goller, O. Yucel, "Spark plasma sintering of monolithic TiB₂ ceramics," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 15, no. 6, pp. 464-468, 2014.
- [10] M.İ. Terzioğlu, S. Acar, M. Elmadağlı, J. Hennicke, O. Ö. Balç, M. Somer, "Production of TiB₂ by SHS and HCl leaching at different temperatures: Characterization and investigation of sintering behavior by SPS," *Ceramics International*, vol. 43, no. 2, pp. 2039-2045, 2017.
- [11] T. Hungria, T. Galy, A. Castro, "Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuring of piezoelectric materials," *Advanced Engineering Materials*, vol. 11, no. 8, pp. 615-631, 2009.

- [12] D. Ovali, M. Lütfi, "Investigation of mechanochemical synthesized tungsten silicides from WO_3 , SiO_2 and Mg blends," *Solid State Phenomena*, vol. 257, no. 1, pp. 47-51, 2017.
- [13] T. Ebadzadeh, M. E. Ebrahimi, M. Zorah Sayedi, Eds., *Carbidha*, Danesh Pouyan Javan Institute, 1385 (In persian).
- [14] M. S. Marashi, J. Vahdati Khaki, "The effect of aluminothermic reaction on the progress of carbothermic reaction in simultaneous mechanochemical reduction of CuO and ZnO ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 482, no. 1, pp. 525-527, 2009.
- [15] D. pzechki, M. Rajabi, S. M. Rabiei, G. Khayati, "The effect of alumina as a diluent on the combustion synthesis of Al_2O_3 - ZrB_2 composite," *Advanced Materials in Engineering*, vol. 34, no. 4, pp. 1-8, 2016.
- [16] Ö. Balci, "Carbothermal production of ZrB_2 - ZrO_2 ceramic powders from ZrO_2 - B_2O_3/B system by high-energy ball milling and annealing assisted process," *Ceramics International*, vol. 38, no. 3, pp. 2201-2207, 2012.
- [17] B. Prabhu, C. Suryanarayana, L. Ana, R. Vaidyanathan, "Synthesis and characterization of high volume fraction Al - Al_2O_3 nanocomposite powders by high-energy milling," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 425, pp. 192-200, 2006.
- [18] M.O. Lai, L. Lu, W. Laing, "Formation of magnesium nanocomposite via mechanical milling," *Composite Structure*, vol. 66, no. 3, pp. 301-304, 2004.
- [19] J.S. Benjamin, M.J. Bamford, "Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying," *Metal, Trans. A*, vol. 8, no. 3, pp. 1301-1305, 1997.
- [20] E.M. Ruiz-Navas, J.B. Fogagnolo, F. Velasco, L. Froyn, "One step production of aluminium matrix composite powders by mechanical alloying," *Comp. Part A*, vol. 37, pp. 2114-2120, 2006.
- [21] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog.*, vol. 46, pp. 1-184, 2001.
- [22] S. Mishra, S.K. Das, P.P. Rupa, V.A. Shcherbakov, "Effect of alumina diluent on the fabrication of in-situ Al_2O_3 - Ti - ZrB_2 composite by self propagating high temperature synthesis dynamic compaction," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 37, no. 4, pp. 641-647, 2006.
- [23] H. Roghani, S.A. Tayebifard, A. Kazemzadeh, L. Nikzad, "Phase and morphology studies of B_4C - SiC nanocomposite powder synthesized by MASHS method in B_2O_3 , Mg, C and Si system," *Advanced Powder Technology*, vol. 26, no. 4, pp. 1116-1122, 2015.
- [24] B. Nasiri Tabrizi, R. Ebrahimi Kahrizangi, M. Bahrami Karkevandi, "Effect of excess boron oxide on the formation of tungsten boride nanocomposites by mechanically induced self-sustaining reaction," *Ceramics International*, vol. 40, no. 9, pp. 14235-14246, 2014.
- [25] S.M. Zebarjad, S.A. Sajjadi, "Dependency of physical and mechanical properties of mechanical alloyed Al - Al_2O_3 composite on milling time," *Mater. Design*, vol. 28, pp. 2113-2120, 2007.
- [26] H. C. Yi, J. J. Moore, "Review Self-Propagating High temperature combustion synthesis (SHS) of compacted materials," *Journal of Materials Science*, vol. 25, pp. 1159-1168, 1990.
- [27] M. A. Korchagin and N.Z. Lyakhov, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis in Mechano activated Compositions," *Russian Journal of Physical Chemistry B*, vol. 2, no. 1, pp. 77-82, 2008.

- [28] N.A. Kochetov, N.F. Shkodich, and A.S. Rogachev, "Effect of some mechanical activation parameters on the SHS characteristics," *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, vol. 72, no. 8, pp. 1059-1061, 2008.
- [29] J. Feizabadi, J. Vahdati Khaki, "Fabrication of in situ Al₂O₃ reinforced nanostructure 304 stainless steel matrix composite by self-propagating high temperature synthesis process," *Materials and Design*, vol. 84, pp. 325-330, 2015.
- [30] Q.S. Meng, S.P. Chen, F. J. Zhao, H.X. Zhang, Z.A. Munir, "Microstructure and mechanical properties of multilayer-lined composites pipes prepared by SHS centrifugal-thermit process," *Mat. Sci and Eng. A.*, vol. 456, pp. 332-336, 2007.
- [31] M. Sharifitabar, M. J. Vahdati Khaki, M. Haddad Sabzevar, "Effects of Fe additions on self propagating high temperature synthesis characteristics of TiO₂-Al-C-Fe system," *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* vol. 47, pp. 93-101, 2014.
- [32] H. Xinghui, Y. Jingkun, "Phase and structure formation mechanisms of SHS synthesized composite coatings," *Ceramics International*, vol. 44, no. 7, pp. 8012-8017, 2018.
- [33] K. Karczewski, S. Jozwiak, M. Chojnacki, "The influence of different additives on the kinetics of self-propagating high-temperature synthesis during the sintering process of Fe and Al elemental powders," *Intermetallics*, vol. 18, pp. 1402-1404, 2010.
- [34] X. H. Hou, J. K. Yu, M. K. Sheng, "Study on the preparation of the ceramic composite-lined steel pipe with the SHS reaction system of Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃," *Ceram. Int.*, vol. 43, pp. 11078-11082, 2017.
- [35] X. Wenjun, Y. Sheng, L. Hoyi, "Microstructure and mechanical properties of stainless steel produced by centrifugal-SHS process," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 137, pp. 1-4, 2003.
- [36] S. Mohammadkhani, E. Jajarmi, H. Nasiri, J. Vahdati-Khaki, M. Haddad-Sabzevar, "Applying FeAl coating on the low carbon steel substrate through self-propagation high temperature synthesis (SHS) process," *Surface & Coatings Technology*, vol. 286, pp 383-387, 2016.
- [37] C.L. Yeh., J.Z. Lin, "Combustion synthesis of Cr-Al and Cr-Si intermetallics with Al₂O₃ additions from Cr₂O₃-Al and Cr₂O₃-Al-Si reaction systems," *Intermetallics*, vol. 33, pp 126-133, 2013
- [38] W. Xi, S. Yin, S. Guo., H. Lai, "Stainless steel lined composite steel pipe prepared by centrifugal-SHS process," *J. of Mat. Sci.*, vol. 35, pp 45-48, 2000.
- [39] C. Chen, J. Yang., S. Guo., C. Chu, G. Qiao and C. Bao, "Porous nano-Al₂O₃/Fe-Cr-Ni composites fabricated by pressure less reactive sintering," *Mat. Chem. and Phy.*, vol. 128, no. 1-2, pp. 24-27, 2011.



Ferdowsi
University of
Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron & Steel
Society of Iran

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

Research Article

Ali Alizadeh¹, Shahab Poloe², Mohammad Reza Zahmatkesh³, Mehdi Abdollahi Azghan⁴

DOI: 10.22067/jmme.2023.77877.1066

1- Introduction

In metal-matrix composites, a wide range of metals and alloys such as aluminum, titanium, magnesium, copper and nickel are used, and in applications where weight is not a critical parameter, alloys and metals such as iron, nickel, copper, cobalt, silver and zinc are used as metallic matrix. Among these, one of the most common metal-matrix composites is aluminum-based composites and its alloys. Reason for using aluminum alloys could be summarized as low density, relatively low melting point, high strength to weight ratio, good ductility and good corrosion resistance (1).

Common reinforcement phase of aluminum alloys includes carbides, nitrides, oxides, and some pure materials such as graphite. The main parameters in determining the effectiveness of the reinforcement phase are as follows: the shape, size, distribution and connection to the matrix are in the interface. In general, continuous fiber reinforcements have a greater effect on improving the mechanical properties than particle or short fiber reinforcements (2,3).

The pressure used for diffusion metallizing is also one of the parameters that strongly affects the final properties of the composite. Using pressure to diffusion metallizing is one way to overcome the problem of non-wettability in aluminum-carbon composites while if the pressure used for diffusion metallizing is low, the aluminum melt will penetrate only between the main bundles of fibers and the filaments within the bundles will not be impregnated by the melt, which will cause defects and loss of composite properties.

According to the above, the most important challenges in the manufacturing of aluminum-matrix composite pipes with ceramic continuous fiber are wetting of the fibers with the melt and penetration of the melt into the fibers during the squeeze casting process.

2- Experimental

A356 alloy is used as the aluminum composite matrix. T300 carbon and E-glass fibers used as reinforcement. Each bundle of fibers contains approximately 3000 filaments, the thickness of the braided fiber bundle is about 0.5 mm, and each filament has an average diameter of 7-8 μm . Table 1 shows the properties of the fibers used.

Table 1. Properties of the used carbon and glass fibers

Fibers	T300	E-glass
Tensile strength (GPa)	3.5	2
Elastic modulus (GPa)	230	76
Elongation (%)	1.5	4.7
Density (gr/cm^3)	1.76	2.54

In order to prevent harmful reactions and also to resolving the weakness of wettability between carbon fibers and the matrix, nickel-phosphorus coating was applied on carbon fibers by electroless method. The glass fibers were not coated. Preheating the fibers has a significant effect on their wettability and in addition, the use of fibers without preheating causes rapid freezing of the melt on the surface of the fibers and prevents the process of penetration of the melt on the lower layers. The fiber preheating temperature is 500 °C.

Two resistance furnaces were used to melt the alloy and perform composite operations. These furnaces are cylindrical with a maximum temperature capability of 1100 °C. In one of these furnaces, aluminum ingots were melted, and in the other, the mold and preform were preheated. After carbon fiber coating and heat treatment, aluminum mandrel with a diameter of 4 cm was prepared. Then, according to the percentage of final reinforcement in the composite, the fibers were wrapped around the mandrel and placed inside the mold. After preparing the conditions, the casting process began. In order to prevent

*Manuscript received: July 25, 2022, Revised, December 5, 2022, Accepted, January 9, 2023.

¹ Corresponding Author: Professor, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran. **Email:** A_Alizadeh@mut.ac.ir.

² Master's graduate, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

³ Master's graduate, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

⁴ PhD student, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

cold welding of the part to the mold and also to control the temperature of the mold as one of the constant parameters of the process, before casting each sample, pre-heating of the mold, ramrod and fibers (so that the fibers are embedded in the mold) were performed. An electric heater equipped with a thermostat and precision thermocouple was used for preheating. The preheating temperature of the mold in aluminum squeeze casting is about 500 °C and it was kept at this temperature for one hour so that the mold and the preform of the fibers are at the same temperature. Lubricant was used to prevent damage to the mold surface due to contact with the melt and also to facilitate the exit of parts. The A356 ingot was melted at 800 °C. As soon as the preheating process of the mold and fibers was completed, the aluminum melt was poured into the mold and immediately the ramrod was placed in its place and the required pressure was applied on the surface of the melt. After 2 minutes, the pressure was removed from the mold and after cooling the mold, the sample was removed. With this method, one A356 alloy pipe, two composite pipes reinforced with 30 wt.% of carbon fibers with nickel-phosphorus coating and without coating and four composite pipes reinforced with glass fibers in the 30,40,50,60 wt.% were produced.

The microstructure of the composites was determined by X-ray diffraction (XRD, PW 1730, Philips) with Cu K α 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 gravimetric and differential scanning calorimetry (TG/DSC) (STA504, Jupiter, NETZSCH). The samples (approximately 6e10 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 10³ s⁻¹) at least three samples were tested repeatedly. In this study, the microstructure of the cast samples and the failure sections of the samples were examined by scanning electron microscopy made by Te-scan. The density of the samples was measured by Archimedes method according to ASTM B962 standard. In order to investigate the mechanical properties of the cast samples, three-point bending and Brinell hardness tests were used. Three-point bending test was performed under ASTM D790 standard. In the bending test, the bending specimens are 4 mm thick and 6 mm wide. The movement speed of the jaw is 1 mm/min and the distance between the two fixture stands is 23 mm. Bending test was performed with universal the device. The ring test was performed under ASTM D2290 standard. In this test, the samples are in the form of a ring with a width of 13 mm. Jaw movement velocity is 3 mm/min. The ring test was performed with universal device.

3-Results and Discussion

Figure 1 shows the SEM images of uncoated and coated carbon fibers. The surface of the fibers is almost completely covered by the elements nickel and phosphorus, and the structure of the coating is an island,

which is one of the properties of the nickel-phosphorus electroless process.

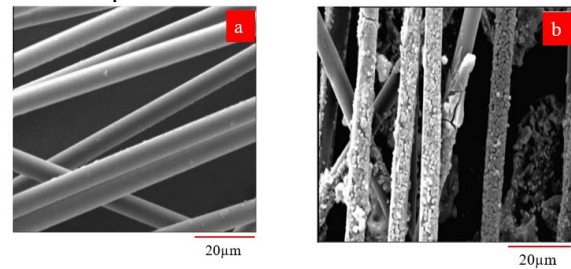


Fig.1 Scanning electron microscopy (SEM) images of the surface of fibers a) without coating and b) with nickel-phosphorus coating.

Fig. 2 shows the microstructure of uncoated and coated carbon fiber reinforced composite pipe. Despite the pressure during the casting process, the aluminum melt did not penetrate into the uncoated carbon fiber due to the lack of carbon fiber coating and therefore the inadequacy of the wetting angle of the aluminum melt with the carbon fiber, and only covers the surface of the carbon fiber (Fig 2-a). Fig. 2-b shows the microstructure of a coated carbon fiber-reinforced composite pipe in the longitudinal and transverse sections. Aluminum melt is completely penetrated between the carbon fibers by applying pressure during the casting process.

The hardness of the cast pipes was calculated in Brinell (Table 2). In pipes with glass fibers, with increasing the weight percentage of fibers to 50%, the hardness of the samples increased from 71 to 135 Brinell and then in pipe with 60% by weight of glass fibers, due to compaction of fibers and increased porosity in the microstructure, the hardness of the casting tube has been reduced to 105 Brinell.

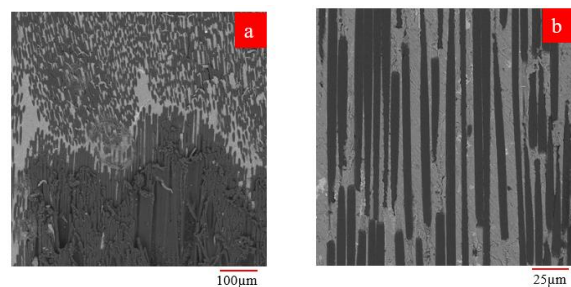


Fig.2 SEM images of composite pipe reinforced with a) uncoated carbon fiber and b) coated carbon fiber

Table 2. Hardness of cast pipes.

Sample code	Hardness (BHN)
Al	68
C30	83
G30	71
G40	116
G50	135
G60	105

Fig. 3 shows the results of the theoretical and experimental bending modulus. As expected, the flexural modulus of a carbon fiber-reinforced composite pipe is higher than other pipes.

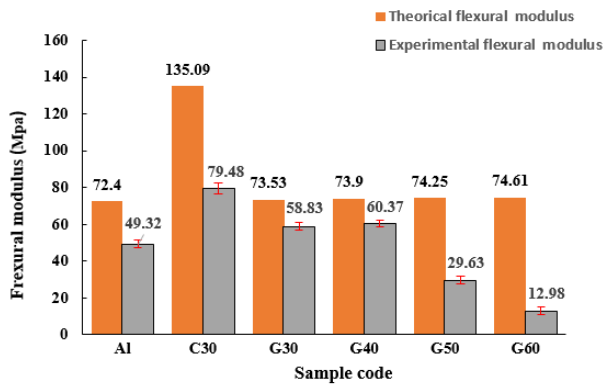


Fig.3 theoretical and experimental flexural modulus composite pipe reinforced with carbon and glass fibers.

The results of flexural strength of cast pipes are given in Table 3. Reinforced composite pipe with 30 wt.% of carbon fiber is 257.82 MPa and for composite pipe reinforced with 30 wt.% of glass fiber is reported 334.47 MPa. This is due to the better wettability of the glass fibers, the stronger adhesion strength, resulting in a strong interface between the glass fiber and the aluminum matrix and a weak interface between the carbon fiber and the aluminum matrix.

Table 3. Flexural strength of cast pipes.

Pipes	bending strength (MPa)
Al	193.36
C30	257.82
G30	334.47
G40	340.82
G50	171.85
G60	79.31

Table 4 shows the tensile strength results under the ring test. Tensile strength of carbon fiber reinforced composite pipe with 314.46 MPa has the highest tensile strength. In glass fiber-reinforced composite pipes, the tensile strength decreases with increasing fiber weight percentage, so that in 60 wt.% glass fiber-reinforced composite pipes, the tensile strength reaches 50.75 MPa.

Table 4. Flexural strength of cast pipes.

Pipes	Tensile strength (MPa)
Al	180.47
C30	314.46
G30	257.22
G40	227.79
G50	121.82
G60	50.75

4- Conclusions

The most important results obtained in this research are as follows:

- By applying nickel-phosphorus coating on carbon fibers, the wettability of carbon fibers is improved by the aluminum melt and causes the aluminum melt to penetrate into the carbon fibers.

- The hardness of composite pipes reinforced with glass fibers, with increasing the weight percentage of fibers to 60%, decreases 28% and the hardness of 105 Brinell is achieved.
- The flexural modulus of composite pipes reinforced with glass fibers, with increasing weight percentage of fibers, has decreased from 60.37 GPa to 12.98 GPa.
- With increasing the weight percentage of glass fibers of composite pipes, the flexural strength has decreased from 340.82 MPa to 79.31 MPa.
- The tensile strength under the nol ring test, with increasing the weight percentage of fibers, has decreased from 314.46 MPa to 50.75 MPa due to the lack of proper penetration of aluminum melt.



بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت لوله‌ای شکل زمینه آلومینیوم تقویت شده با الیاف کربن و شیشه*

مقاله پژوهشی

علی علیزاده^(۱)، شهاب پلویی^(۲)، محمدرضا زحمتکش^(۳)، مهدی عبدالهی آذغان^(۴)

DOI: 10.22067/jmme.2023.77877.1066

چکیده در این پژوهش، از آلیاژ آلومینیومی A356 به عنوان زمینه و الیاف کربن T300 و الیاف شیشه E-glass به عنوان تقویت کننده طی فرآیند ریخته‌گری کوبشی برای تولید کامپوزیت زمینه فلزی استفاده شد. بدین منظور ابتدا الیاف کربن، با استفاده از روش الکترولس، به وسیله لایه‌ای از نیکل-فسفر پوشش‌دهی گردید. سپس لوله‌ی آلیاژی آلومینیوم A356 و لوله‌های کامپوزیتی با ۳۰ درصد وزنی الیاف کربن پوشش‌دهی شده و بدون پوشش و ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درصد وزنی الیاف شیشه در فشار ۷۵ مگاپاسکال و دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد ریخته‌گری شدند و پس از فرآیند ریخته‌گری، ریزساختار نمونه‌های کامپوزیتی و خواص مکانیکی آن مورد بررسی قرار گرفتند. سختی لوله‌های کامپوزیتی با ۵۰ درصد وزنی الیاف شیشه حدوداً ۲ برابر لوله آلیاژی بود و چگالی با افزایش درصد وزنی الیاف تا ۹/۵ درصد کاهش پیدا کرد. بالاترین استحکام خمشی، ۳۴۰/۸۲ Mpa و مربوط به لوله‌ی کامپوزیتی تقویت‌شده با ۴۰ درصد وزنی الیاف شیشه بود. استحکام کششی لوله‌ی کامپوزیتی با ۳۰ درصد وزنی الیاف کربن که به روش آزمون نول اندازه‌گیری شد با افزایش ۷۶ درصدی نسبت به لوله آلیاژی، بیشترین استحکام کششی را داشت. مکانیزم غالب در شکست لوله‌ی کامپوزیتی تقویت‌شده با الیاف کربن، خروج الیاف و در شکست لوله‌های کامپوزیتی تقویت‌شده با الیاف شیشه، برش الیاف بود. **واژه‌های کلیدی** الیاف کربن، الیاف شیشه، پوشش نیکل-فسفر، ریخته‌گری کوبشی، آزمون نول

Investigation on Microstructure and Mechanical Behavior of Carbon and Glass Reinforced Aluminum Composite Pipes

Ali Alizadeh Shahab Poloe Mohammad Reza Zahmatkesh Mehdi Abdollahi Azghan

Abstract In this research, for the fabrication of metal composites, A356 aluminum alloy serves as the matrix, and T300 carbon fiber and E-glass serve as reinforcements, in a squeeze casting process. Carbon fibers were first coated with a layer of nickel-phosphorus using the electroless method. Then, aluminum alloy 356 pipe and composite pipes with 30 weight percent of carbon fibers and 30,40,50 and 60 weight percent of glass fibers were cast at 75 MPa and 500 °C. After casting, the microstructure, and mechanical properties of composite samples were investigated. Nickel-phosphorus coating on carbon fibers has a significant effect on the wettability of carbon fibers with aluminum melt and thus the penetration of aluminum melt into carbon fibers. The hardness of composite pipes reached approximately 2 times that of alloy pipe and the density decreased to 9.5% with increasing weight percent of fibers. The highest bending strength was obtained at 340.82 MPa, which is related to the reinforced composite pipe with 40 weight percent of glass fibers. Tensile strength was measured by the nol ring test, in which a composite tube with 30 weight percent of carbon fiber had the highest tensile strength with a 76% increase over the alloy pipe. The predominant mechanism in the failure of carbon fiber-reinforced composite pipe was fiber pull-out and in the failure of glass-fiber-reinforced composite pipes, the fibers were cut.

Keywords Carbon fibers, Glass fibers, Nickel-phosphorus coating, Squeeze casting, Nol ring test

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۵/۳ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱۰/۱۹ می‌باشد.

Email: A_Alizadeh@mut.ac.ir.

(۱) نویسنده مسئول: دانشیار، مهندسی مواد مرکب، دانشگاه مالک اشتر، تهران

(۲) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، مهندسی مواد مرکب، دانشگاه مالک اشتر، تهران

(۳) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، مهندسی مواد مرکب، دانشگاه مالک اشتر، تهران

(۴) دانشجوی دکتری، مهندسی مواد مرکب، دانشگاه مالک اشتر، تهران

مقدمه

[7,8].

با اینکه کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی با الیاف پیوسته کربن، دارای استحکام و سفتی مخصوص بالا و همچنین پایداری ابعادی خوبی می‌باشند، اما ترشوندگی ضعیف و واکنش شیمیایی بین الیاف کربن و زمینه آلومینیومی، موانع بزرگی برای دست یافتن به خواص و کارایی بالای مورد انتظار از این کامپوزیت‌ها می‌باشند. آلومینیوم تنها در دماهای بالای 1000°C قادر به تر کردن الیاف کربن هست و این در حالی است که در دماهای بالاتر از 550°C ، آلومینیوم به سرعت با کربن واکنش داده و کاربید آلومینیوم با ترکیب Al_4C_3 تشکیل می‌دهد که این مسئله منجر به تجزیه الیاف کربن و افت خواص کامپوزیت می‌گردد؛ بنابراین خواص نهایی کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی با الیاف پیوسته کربن، به شدت تحت تأثیر دما و زمان تماس بین الیاف تقویت‌کننده و مذاب آلومینیوم، در حین تولید کامپوزیت هست [9].

پیش‌گرم الیاف یکی از موارد مؤثر در خواص نهایی نمونه کامپوزیتی هست به طوری که استفاده از الیاف کربنی پیش‌گرم نشده موجب انجماد سریع مذاب زمینه می‌شود که مانع از ادامه فرآیند نفوذ مذاب به صورت پیوسته می‌گردد. فشار مورد استفاده برای فلزخورانی نیز از پارامترهایی است که به شدت بر خواص نهایی کامپوزیت تأثیرگذار هست. استفاده از فشار به منظور فلزخورانی یکی از راه‌های غلبه بر مشکل عدم ترشوندگی در کامپوزیت‌های آلومینیوم-کربن است، در صورتی که فشار مورد استفاده برای فلزخورانی پایین باشد، مذاب آلومینیوم تنها در بین دسته‌های اصلی الیاف نفوذ کرده و رشته‌های درون دسته‌ها به وسیله مذاب آغشته نمی‌گردند که همین مسئله باعث به وجود آمدن نقص و افت خواص کامپوزیت می‌گردد [10,11].

اوربلو و همکارانش [12] لوله کامپوزیتی با زمینه‌ی آلیاژی آلومینیوم $\text{AlSi}_{12}\text{Mg}$ و تقویت‌کننده کربنی را تولید و خواص خمشی و ریزساختاری آن را بررسی کردند. بیش‌ترین مقدار کربن در کف و کم‌ترین مقدار در بالا اندازه‌گیری شد. مشاهده شد افزایش درصد حجمی الیاف کربن افزایش استحکام خمشی لوله‌ی کامپوزیتی را به دنبال دارد.

سشان و همکاران [13] به بررسی کامپوزیت زمینه فلزی با تقویت‌کننده به شکل الیاف پرداختند. سختی آلیاژ پایه با افزودن الیاف از ۱۲۰ به ۱۸۰ ویکرز افزایش یافت و پارامترهای عملیاتی مانند دمای پریفرم و قالب، گرم شدن بیش از حد مذاب و فشار

در کامپوزیت‌های زمینه فلزی، گستره‌ی وسیعی از فلزات و آلیاژها مانند آلیاژهای آلومینیوم، تیتانیم، منیزیم، مس و نیکل مورد استفاده قرار می‌گیرند و در کاربردهایی که وزن، پارامتر بحرانی نباشد آلیاژها و فلزاتی مانند آهن، نیکل، مس، کبالت، نقره و روی به عنوان زمینه فلزی استفاده می‌شوند. در این میان یکی از متداول-ترین کامپوزیت‌های زمینه فلزی، کامپوزیت‌های پایه آلومینیوم و آلیاژهای آن است. علت استفاده از آلیاژهای آلومینیوم چگالی کم، دمای ذوب نسبتاً پایین، استحکام ویژه بالا، شکل‌پذیری خوب و مقاومت به خوردگی مناسب عنوان شده است [1,2].

تقویت‌کننده‌های متداول شامل کاربیدها، نیتريد‌ها، اکسیدها و برخی مواد خالص مانند گرافیت هستند. پارامترهای اصلی در تعیین اثربخشی تقویت‌کننده شکل، اندازه، توزیع و پیوند آن با زمینه در فصل مشترک است [3,4].

الیاف کربن به علت مزایایی همچون استحکام و مدول ویژه بالا، استحکام خستگی زیاد، ضریب انبساط حرارتی بسیار پایین، دانسیته پایین و هدایت حرارتی و الکتریکی بالا از کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف نظامی، هوافضا، ساختمانی، ورزشی و خودروسازی برخوردار هستند. تنها ایراد وارد بر این الیاف صرف‌نظر از مسئله زیست‌محیطی، مقاومت پایین آن‌ها در برابر ضربه و خمش است که این معایب از طریق استفاده‌ی آن‌ها به عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌ها به حداقل می‌رسد. به‌طور کلی تقویت‌کننده‌های الیاف پیوسته نسبت به تقویت‌کننده‌های ذره‌ای یا الیاف کوتاه، تأثیر بیشتری در بهبود خواص مکانیکی دارند [5,6].

برای ساخت کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی روش‌های مختلفی وجود دارد که می‌توان آن‌ها را به سه گروه کلی حالت جامد، مایع و گاز تقسیم‌بندی کرد. روش‌های حالت جامد برای حصول خواص مکانیکی بالا و کاربردهای ویژه مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این حال، کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی برای اکثر کاربردهای تجاری با فرایندهای حالت مایع تولید می‌شوند. روش‌های حالت مایع دارای مزایایی نسبت به روش حالت جامد هستند. به عنوان مثال تهیه فلز مذاب نسبت به تهیه پودر فلزات ارزان‌تر و حمل شمش آن آسان‌تر است. همچنین می‌توان قطعات کامپوزیتی را با شکل‌ها و اندازه‌های گوناگون با استفاده از روش‌های ریخته‌گری توسعه‌یافته برای فلزات غیر کامپوزیتی تولید کرد

کربن با نام تجاری T۳۰۰ و الیاف شیشه E-glass بود که هر دسته الیاف به‌طور تقریبی شامل ۳۰۰۰ رشته، ضخامت دسته الیاف بافته‌شده حدود ۰/۵ میلی‌متر و هر رشته دارای قطر متوسط ۸-۷ میکرون بود. در جدول (۱) خواص الیاف مورد استفاده نشان داده شده است. همچنین کد نمونه‌های ساخته شده نیز در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۱ خواص الیاف‌های مورد استفاده در تحقیق حاضر

الیاف		خواص
کربن T۳۰۰	شیشه E-glass	
۳/۵	۲	استحکام کششی (GPa)
۲۳۰	۷۶	مدول الاستیک (GPa)
۱/۵	۴/۷	افزایش طول (%)
۱/۷۶	۲/۵۴	دانسیته (gr/cm ³)
۳/۵	۲	استحکام کششی (GPa)

جدول ۲ کد نمونه‌های ساخته شده در تحقیق حاضر.

کد نمونه	نمونه
Al	آلومینیوم
C30	آلومینیوم با ۳۰ درصد وزنی کربن
G30	آلومینیوم با ۳۰ درصد وزنی شیشه
G40	آلومینیوم با ۴۰ درصد وزنی شیشه
G50	آلومینیوم با ۵۰ درصد وزنی شیشه
G60	آلومینیوم با ۶۰ درصد وزنی شیشه

ساخت کامپوزیت‌ها. به علت واکنش‌پذیری بالای عنصر کربن موجود در الیاف کربن و آلومینیوم در دمای بالا و تشکیل کاربید آلومینیوم با ترکیب Al₄C₃ که این مسئله منجر به تجزیه الیاف کربن و افت خواص کامپوزیت می‌گردد [18]. به‌منظور جلوگیری از انجام واکنش‌های مضر و همچنین رفع ضعف ترشوندگی بین الیاف کربن و زمینه، پوشش نیکل-فسفر روی الیاف کربن به روش الکترولس اعمال شد. برای ذوب کردن آلیاژ و انجام عملیات کامپوزیت‌سازی از دو کوره مقاومتی استفاده گردید. در یکی از این کوره‌ها شمش آلومینیومی، ذوب و در دیگری عمل پیش‌گرم کردن قالب انجام شد. بعد از مرحله پوشش دهی الیاف کربن و عملیات حرارتی، لوله آلومینیومی به قطر ۴ cm تهیه شد.

وارد شده باید به‌طور مناسب برای یک سیستم انتخاب شوند تا فصل مشترک مناسبی بین زمینه و تقویت‌کننده حاصل شود.

حجاری و همکاران [14] به بررسی الیاف کربن با روکش نیکل و همچنین تاثیر فشار در تولید کامپوزیت زمینه آلومینیومی با تقویت‌کننده الیاف پیوسته به روش نفوذ فشار گاز پرداختند. استفاده از الیاف کربن روکش شده با نیکل، فشار مورد نیاز برای تولید کامپوزیت را از ۵۰ MPa به ۳۰ MPa کاهش داد. این به دلیل بهبود قابلیت ترشوندگی الیاف کربن با آلومینیوم مذاب است.

دائود و همکاران [15] به بررسی خواص کششی کامپوزیت زمینه آلومینیومی تقویت شده با الیاف کربن پرداختند. در مقایسه با آلیاژ آلومینیوم، مدول کششی از ۷۳/۳ GPa به ۲۲۱ GPa و استحکام کششی نهایی از ۲۰۶ MPa به ۲۵۵۵ MPa افزایش یافت، اما میزان کرنش تا شکست قطعه از ۹ درصد به ۱/۲۵ درصد کاهش یافت.

ایوای و همکاران [16] به بررسی رفتار سایش خراشان کامپوزیت‌های آلومینیوم تقویت شده با الیاف آلومینا پرداختند. الیاف آلومینا مانع تغییر شکل پلاستیک و گسترش ترک‌های سایش شدند. میزان سایش با افزایش درصد حجمی آلومینا حدود ۳۰ درصد کاهش یافت.

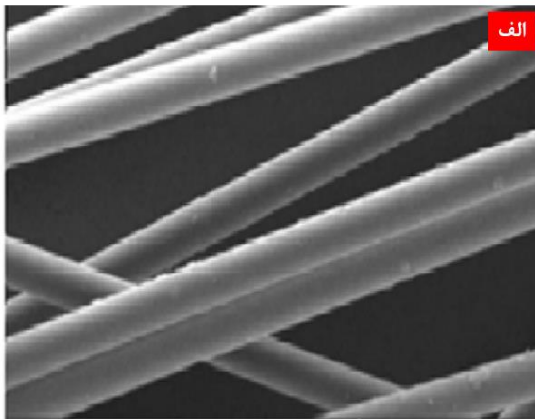
آرسناتولت و همکاران [17] به بررسی تقویت آلیاژ آلومینیوم با الیاف و صفحات کاربید سیلیکون پرداختند. الیاف کامپوزیتی استحکام کششی بالاتری نسبت به صفحات کامپوزیتی داشت. این افزایش مقاومت به دلیل چگالی نابجایی بالاتر و اندازه ریزدانه‌های کوچک در زمینه نسبت به آلیاژ آلومینیوم بود.

با توجه به مطالب تحقیقات صورت گرفته، مهم‌ترین چالش‌های ساخت لوله‌های کامپوزیتی زمینه آلومینیومی تقویت شده با الیاف سرامیکی پیوسته، ترشوندگی الیاف با مذاب و رخنه دهی مذاب به داخل رشته‌های الیاف در حین فرایند ریخته‌گری کوبشی است. در مقاله حاضر، پوشش الیاف و تاثیر درصد وزنی الیاف بر ریز ساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت تولیدی به روش ریخته‌گری کوبشی بررسی شد.

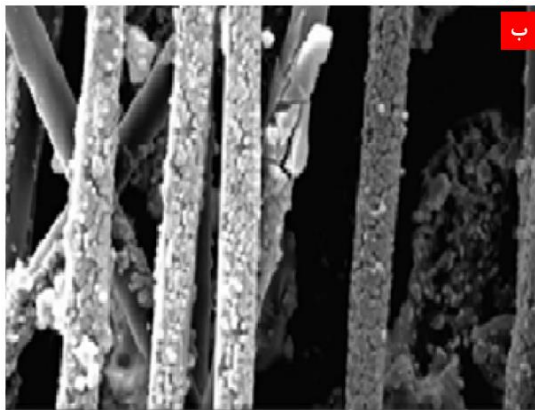
بخش تجربی

مواد. در تحقیق حاضر از آلیاژ A۳۵۶ به‌عنوان زمینه‌ی آلومینیومی کامپوزیت استفاده شد. تقویت‌کننده‌های مورد استفاده، الیاف

شکل (۱-الف) الیاف بدون هیچ‌گونه پوشش را نشان می‌دهد که به دنبال آن تماس مذاب با الیاف ایجاد فاز مخرب در فصل مشترک را به دنبال دارد. طبق شکل (۱-ب) سطح الیاف به‌طور کامل توسط عناصر نیکل و فسفر پوشیده شده و ساختار پوشش به‌صورت جزیره‌ای است که این جز خواص فرآیند الکترولس نیکل-فسفر هست. حضور پوشش نیکل-فسفر بر روی سطح الیاف کربن، مانع از تماس مستقیم مذاب آلومینیوم با سطح الیاف کربن می‌شود و در نتیجه واکنشی بین آلومینیوم و الیاف کربن (Al_4C_3) رخ نخواهد داد. حضور این فاز مخرب در فصل مشترک الیاف کربن و زمینه آلومینیومی موجب ضعیف شدن فصل مشترک شده و افت خواص مکانیکی را همراه خواهد داشت.



10µm



10µm

شکل ۱ تصاویر FESEM از سطح الیاف کربن الف) بدون پوشش و ب) دارای پوشش نیکل - فسفر

شکل (۲) تصویر SEM و آنالیز طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS) از پوشش نیکل - فسفر الیاف کربن را نشان می‌دهد. آنالیز EDS حضور عناصر Ni و P در سطح الیاف را تایید

سپس با توجه به درصد تقویت‌کننده نهایی در کامپوزیت، الیاف به دور لوله پیچیده و درون قالب قرار داده شد. پس از آماده‌سازی شرایط، فرایند ریخته‌گری آغاز شد. به‌منظور جلوگیری از جوش سرد قطعه به قالب و همچنین کنترل دمای قالب به‌عنوان یکی از پارامترهای ثابت فرایند، قبل از ریخته‌گری هر نمونه، عملیات پیش‌گرم قالب، سنبه و الیاف در دمای صورت گرفت. آلومینیوم ذوب شده با فشار ۶۰۰ Mpa توسط سنبه به درون الیاف تزریق شد. با این روش، یک لوله آلیاژی A356، دو لوله کامپوزیتی تقویت شده با ۳۰ درصد وزنی الیاف کربن با پوشش نیکل - فسفر و بدون پوشش و چهار لوله کامپوزیتی تقویت شده با الیاف شیشه در درصد وزنی‌های ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ تولید شدند.

بررسی ریزساختار. ریزساختار کامپوزیت‌ها و مقطع شکست به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Field Emission Scanning Electron) (FESEM) (Microscopy) مدل TESCAN MIRA3 مجهز به طیف‌سنج (Energy Dispersive Spectroscopy) EDS بررسی شد.

آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی. چگالی نمونه‌ها، به روش ارشمیدس و چگالی سنج Bel Engineering مدل AC002 طبق استاندارد ASTM B962 اندازه‌گیری شد.

به‌منظور بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های تهیه شده، آزمون خمش سه‌نقطه‌ای تحت استاندارد ASTM D790 انجام شد. در این آزمون، نمونه‌های خمش دارای ضخامت ۴ میلی‌متر و عرض ۶ میلی‌متر و سرعت حرکت فک ۱ mm/min و طول تکیه‌گاه ۲۳ میلی‌متر بود. آزمون حلقه نول تحت استاندارد ASTM D2290 انجام شد. در این آزمون، نمونه‌ها به صورت حلقه‌ای با عرض ۱۳ میلی‌متر است. سرعت حرکت فک ۳ mm/min بود. برای سنجش سختی نمونه‌ها نیز از سختی‌سنجی برینل استفاده شد.

آزمون‌های مکانیکی برای هر گروه از نمونه‌ها سه بار انجام و میانگین آن گزارش شد.

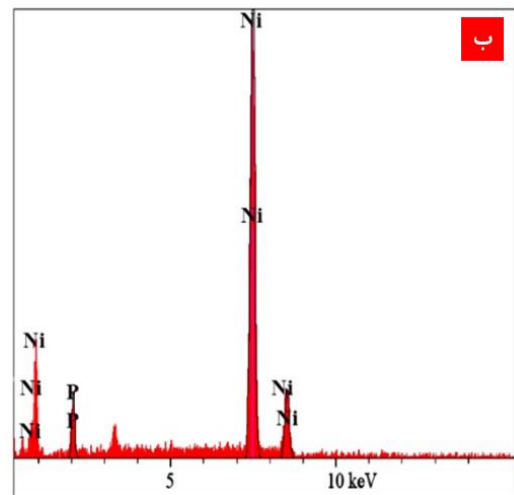
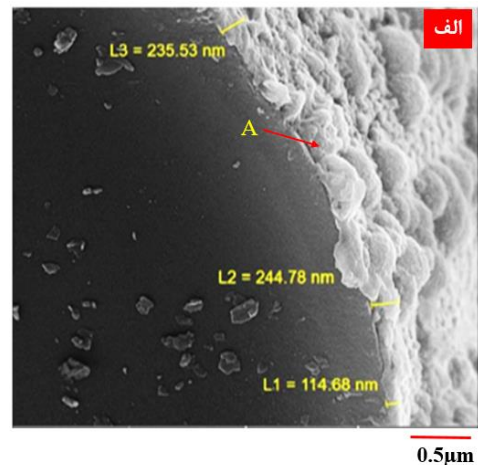
نتایج و بحث

بررسی ریزساختار نمونه‌ها. شکل (۱) تصاویر SEM از الیاف کربن قبل و بعد از پوشش نیکل و فسفری را نشان می‌دهد.

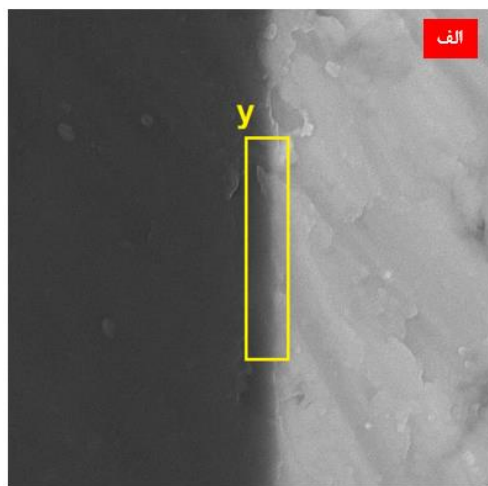
شکل (۳) ریزساختار لوله‌ی کامپوزیتی تقویت شده با الیاف کربن فاقد پوشش و حاوی پوشش نیکل-فسفر را نشان می‌دهد. در نمونه حاوی الیاف فاقد پوشش (شکل ۳-الف) علی‌رغم فشار حین فرایند ریخته‌گری، مذاب آلومینیوم به دلیل عدم پوشش الیاف کربن و در نتیجه مناسب نبودن زاویه ترشوندگی مذاب آلومینیوم با الیاف کربن، درون الیاف کربن نفوذ نکرده است و فقط سطح الیاف کربن را در برمی‌گیرد. عدم نفوذ مذاب به درون دسته‌های الیاف کربن فاقد پوشش را می‌توان به کافی نبودن زمان تماس بین الیاف و مذاب نسبت داد. با توجه به اینکه خاصیت ترشوندگی تابعی از زمان تماس بین دو ماده بوده و زاویه ترشوندگی با گذشت زمان تغییر می‌کند لذا به نظر می‌رسد که زمان انجماد مذاب آلومینیوم کمتر از زمان مورد نیاز جهت کاهش زاویه ترشوندگی و تسهیل نفوذ مذاب به فضای بین دسته‌های الیاف کربن بوده است و همین مسئله موجب عدم ورود مذاب به درون الیاف کربن و مانع انجام عمل فلزخورانی می‌گردد. شکل (۳-ب و ج) به ترتیب ریزساختار لوله‌ی کامپوزیتی تقویت شده با الیاف کربن دارای پوشش نیکل-فسفر، در مقطع طولی و سطح مقطع را نشان می‌دهد. مذاب آلومینیوم در اثر اعمال فشار حین فرایند ریخته‌گری، به‌طور کامل در بین الیاف کربن نفوذ کرده است. علت نفوذ مناسب آلومینیوم در بین الیاف ناشی از پوشش اعمال شده روی الیاف کربن است، زیرا با اعمال پوشش، زاویه ترشوندگی بین الیاف و مذاب آلومینیوم کم شده (به سمت ۰ درجه میل می‌کند) و در نتیجه مذاب آسان‌تر در بین الیاف نفوذ می‌کند. علاوه بر این، پوشش دهی باعث چسبندگی بهتر مذاب با الیاف کربن می‌شود [4].

به‌منظور بررسی وجود یا عدم وجود فاز Al_4C_3 در فصل مشترک الیاف کربن پوشش داده شده و زمینه (با توجه به واکنش احتمالی C و Al)، از تحلیل EDS کمک گرفته شد (شکل ۴). با توجه به نتایج EDS، اثری از تشکیل فاز کاربیدی در فصل مشترک الیاف کربن و زمینه آلومینیومی (فصل مشترک γ) و همچنین پوشش نیکل-فسفر بر روی الیاف کربن مشاهده نشد.

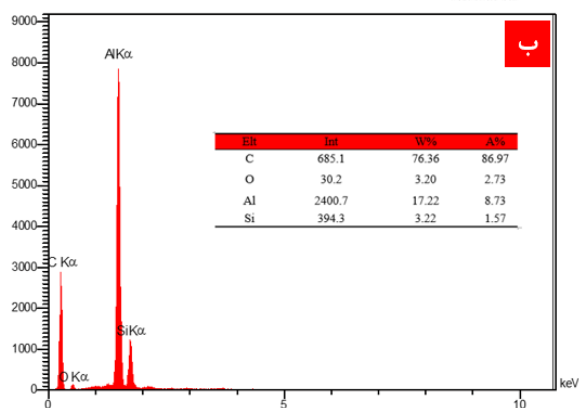
می‌کند. در حین پوشش‌دهی، در ابتدا فلز نیکل بر روی مکان‌هایی از سطح الیاف که دارای انرژی سطحی بالاتری می‌باشند، تا ضخامت حدود $0.2 \mu m$ به‌صورت پراکنده رسوب کرده و سپس با ادامه رسوب‌گذاری، فلز نیکل در تمامی سطح الیاف گسترش می‌یابد، به‌طوری‌که اگر ضخامت پوشش نیکل به حدود $0.5 \mu m$ افزایش پیدا کند، پوشش به‌صورت تقریباً یکنواخت و پیوسته در سطح الیاف تشکیل می‌گردد. با ادامه رسوب‌گذاری و در ضخامت‌های بالاتر از $0.8 \mu m$ ، رشد پوشش نیکل به‌صورت موضعی روی سطح الیافی که قبلاً مورد پوشش‌دهی قرار گرفته‌اند، ادامه می‌یابد و مجدداً باعث غیریکنواختی در پوشش تشکیل شده بر روی سطح الیاف می‌گردد [14].



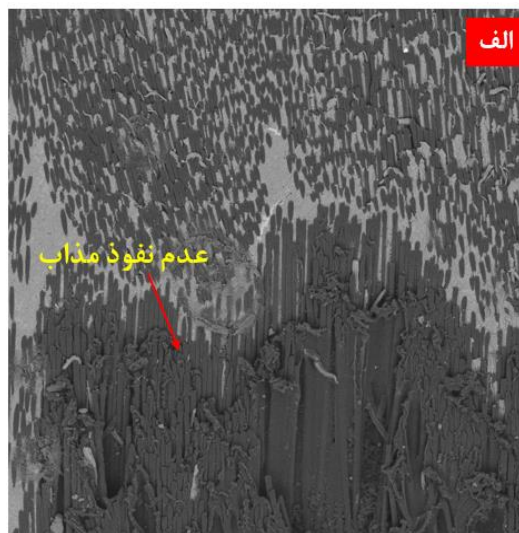
شکل ۲ الف) تصویر FESEM از فصل مشترک الیاف کربن و پوشش نیکل-فسفر و ب) EDS حاصل از نقطه A در شکل الف.



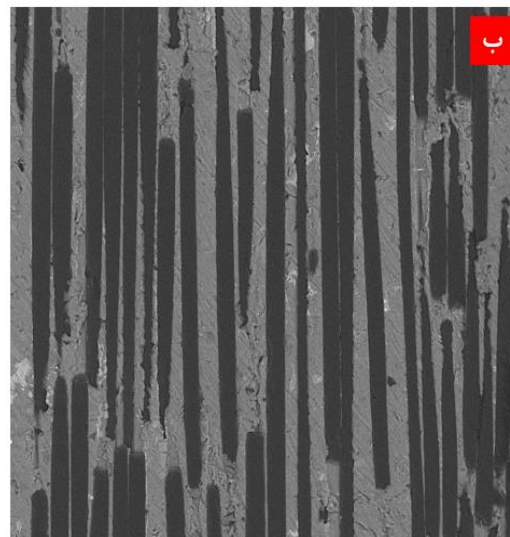
1µm



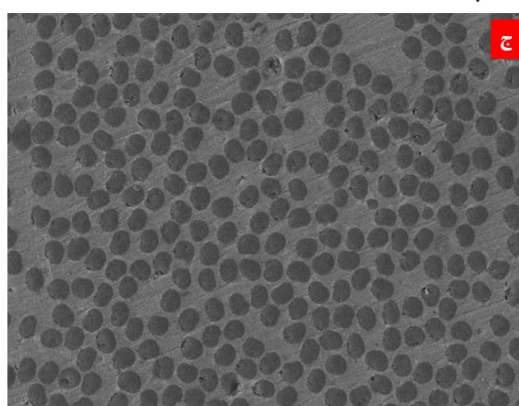
شکل ۴ الف) تصویر SEM از کامپوزیت زمینه آلومینیوم تقویت شده با ۳۰ درصد وزنی الیاف کربن با پوشش نیکل-فسفر و ب) EDS حاصل از منطقه y در شکل الف.



100µm



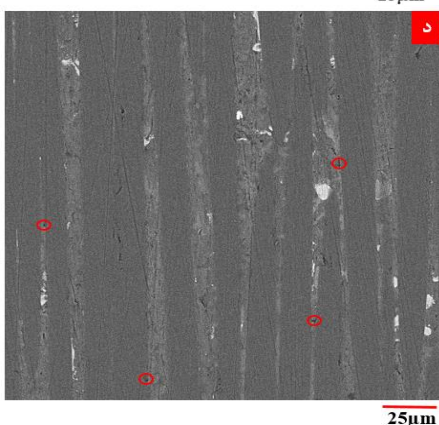
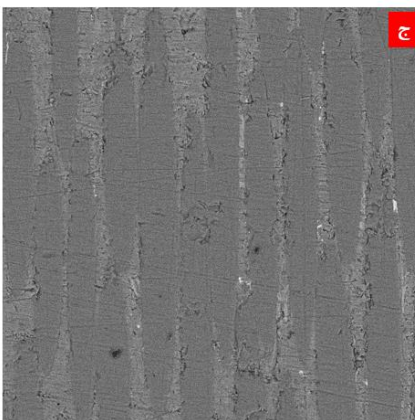
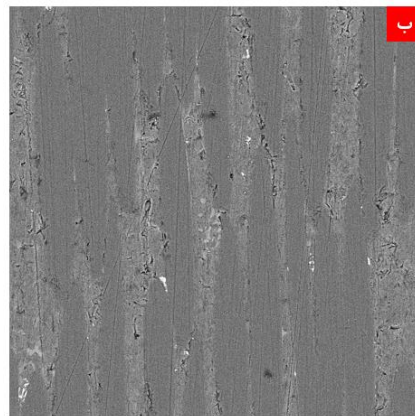
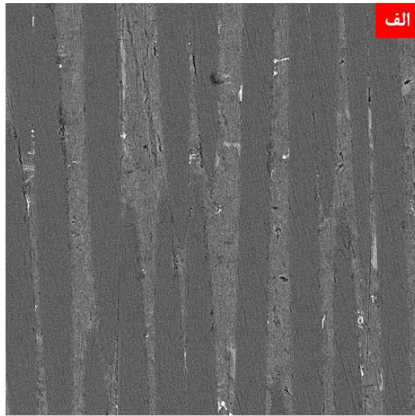
25µm



15µm

شکل ۳ تصاویر SEM از کامپوزیت زمینه آلومینیوم تقویت شده با ۳۰ درصد وزنی الیاف کربن الف) بدون پوشش نیکل-فسفر، ب) با پوشش نیکل-فسفر در مقطع طولی و ج) با پوشش نیکل-فسفر در مقطع عرضی.

شکل (۵) ریزساختار نمونه‌های کامپوزیتی تقویت شده با الیاف شیشه در مقطع طولی با درصد وزنی‌های ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درصد هستند. توزیع الیاف، کسر حجمی بالای تقویت کننده و نفوذ موفق مشهود است. در مناطقی در درصد وزنی‌های کمتر، تخلخل‌ها را به دلیل ناتوانی مذاب آلومینیوم در نفوذ به درون الیاف می‌توان یافت، اما با افزایش درصد وزنی الیاف، تخلخل‌ها نیز به دلیل تراکم الیاف و سخت تر شدن نفوذ مذاب آلومینیوم، افزایش پیدا می‌کند (دایره‌های قرمز در شکل (۵-د)). به علت سرعت زیاد حین ذوب‌ریزی درون قالب، درصدی از هوای موجود درون قالب و بین رشته‌های الیاف فرصت خروج از قالب را پیدا نکرده و به همین سبب این گاز درون مذاب محبوس می‌شود. گاز موجود در سطح الیاف تقویت کننده و همچنین



جوانه زنی حباب‌های گاز بر روی سطح مستعد و زیاد این الیاف می‌تواند از عوامل افزایش حفرات گازی و لذا افزایش میزان تخلخل نسبت به درصد الیاف کمتر باشد. گازهایی که جذب سطح تقویت‌کننده می‌شوند به راحتی از بین نمی‌روند؛ بنابراین الیاف کربن و شیشه داخل مذاب، محل‌های مناسبی جهت جوانه زنی حباب‌های گازی می‌باشند از طرفی به دلیل مساحت زیاد این الیاف شرایط مذکور تشدید می‌شود. اعمال فشار باعث بهبود نفوذ مذاب به قسمت‌هایی از قطعه که در حال انجماد هست، خواهد شد. همچنین اعمال فشار سبب افزایش میزان انحلال گازها در مذاب می‌شود، یعنی گازهایی که امکان داشت در حین سرد شدن و کاهش حد انحلال گاز در مذاب، تبدیل به عیوب گازی شوند، با اعمال فشار، بر روی جوانه زنی حفرات نیز تأثیر می‌گذارد و حفرات را حذف و یا کوچک می‌کند [19].

بررسی خواص فیزیکی نمونه‌ها. چگالی لوله‌های کامپوزیتی تقویت‌شده با الیاف کربن و شیشه با درصد الیاف مختلف در جدول (۲) نشان داده شده است. چگالی تئوری طبق قانون مخلوط‌ها به دست آمد. تخلخل لوله‌ی کامپوزیتی تقویت‌شده با ۳۰ درصد وزنی الیاف کربن ۲/۱۵ درصد و درصد تخلخل لوله‌ی کامپوزیتی تقویت‌شده با ۳۰ درصد وزنی الیاف شیشه ۱/۸۹ درصد بدست آمد. در لوله‌ی با الیاف کربن با وجود پوشش‌دهی الیاف، میزان ترشوندگی الیاف کربن با مذاب آلومینیوم کم‌تر از ترشوندگی الیاف شیشه با مذاب آلومینیوم بود که نشان می‌دهد مذاب آلومینیوم در نمونه‌ی کامپوزیتی با الیاف کربن نتوانست به میزان لوله‌ی کامپوزیتی با الیاف شیشه، فضاهای بین الیاف را پر کند و درصد تخلخل بالاتری دارد. در لوله‌های کامپوزیتی تقویت‌شده با الیاف شیشه تا ۴۰ درصد وزنی الیاف، مذاب آلومینیوم به خوبی بین الیاف شیشه نفوذ کرده و توانست فضاهای بین الیاف را تا حد ممکن پر کند اما با افزایش درصد وزنی الیاف شیشه، به دلیل تراکم و فشردگی زیاد الیاف، مذاب به خوبی نفوذ و فضاهای بین الیاف را پر نکرده و همین امر درصد تخلخل را تا ۶/۹۳ درصد افزایش داد.

شکل ۵ تصاویر SEM کامپوزیت زمینه آلومینیوم تقویت‌شده با الیاف شیشه با الف) ۳۰، ب) ۴۰، ج) ۵۰ و د) ۶۰ درصد وزنی.

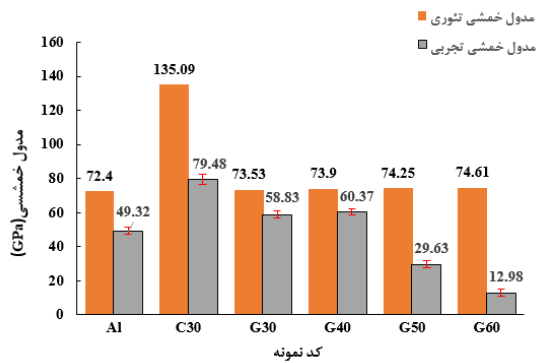
جدول ۲ چگالی حاصل از نمونه‌های کامپوزیتی.

کد نمونه	چگالی		
	تئوری	تجربی	نسبی
Al	۲/۶۷	۲/۶۵	۹۹/۲۵
C30	۲/۳۳	۲/۲۸	۹۷/۸۵
G30	۲/۶۵	۲/۶	۹۸/۱۱
G40	۲/۶۴	۲/۶	۹۸/۴۸
G50	۲/۶۲	۲/۵۴	۹۶/۹۴
G60	۲/۶۰	۲/۴۲	۹۳/۰۷

می‌شود. با استفاده از معادله قانون مخلوطها (رابطه ۱)، مدول خمشی تئوری لوله‌های کامپوزیتی محاسبه می‌شود که در آن E_m مدول خمشی زمینه آلومینیومی، E_f مدول خمشی الیاف، X_m کسر حجمی زمینه آلومینیومی، X_f کسر حجمی الیاف است [20].

$$E_c = (E_m \times X_m) + (E_f \times X_f) \quad (1)$$

شکل (۶) نتایج مدول خمشی تئوری و تجربی را نشان می‌دهد. مطابق انتظار مدول خمشی لوله‌ی کامپوزیتی تقویت‌شده با الیاف کربن بیشتر از بقیه نمونه‌ها بود. با افزایش درصد وزنی در لوله‌های کامپوزیتی تقویت‌شده با الیاف شیشه، مدول خمشی تجربی به شدت کاهش می‌یابد به طوری که در لوله‌ی کامپوزیتی تقویت‌شده با ۶۰ درصد وزنی الیاف شیشه، مدول خمشی به حدود یک چهارم مدول خمشی لوله آلیاژی A۳۵۶ می‌رسد.



شکل ۶ مدول خمشی تئوری و تجربی کامپوزیت‌های ساخته شده

نتایج استحکام خمشی لوله‌های ریخته‌گری شده در جدول (۴) نشان داده شده است که طبق آن لوله‌ی کامپوزیتی تقویت‌شده با ۳۰ درصد وزنی الیاف کربن ۲۵۷/۸۲ مگاپاسکال و برای لوله‌ی کامپوزیتی تقویت‌شده با ۳۰ درصد وزنی الیاف شیشه ۳۳۴/۴۷ مگاپاسکال بود. علت این امر، ترشوندگی بهتر الیاف شیشه، استحکام چسبندگی مستحکم‌تر و در نتیجه فصل مشترک قوی بین الیاف شیشه و زمینه آلومینیومی و فصل مشترک ضعیف بین الیاف کربن و زمینه آلومینیومی است. در لوله‌های کامپوزیتی تقویت‌شده با الیاف شیشه، با افزایش الیاف تا ۴۰ درصد وزنی استحکام خمشی تا ۳۴۰/۸۲ مگاپاسکال افزایش می‌یابد که نسبت به نمونه آلیاژی A۳۵۶ با استحکام خمشی ۱۹۳/۳۶ مگاپاسکال حدود ۷۶ درصد افزایش یافته است. سپس با افزایش درصد وزنی الیاف، به

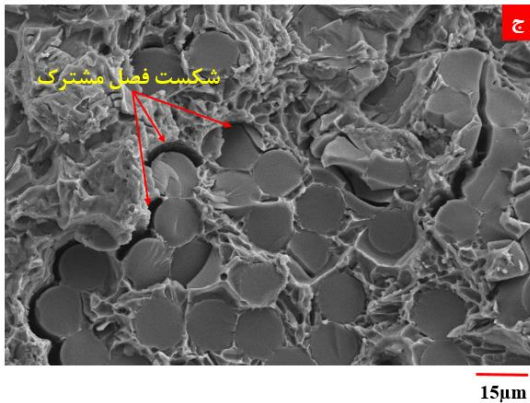
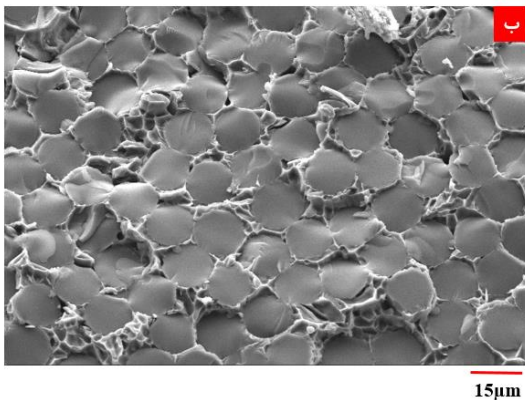
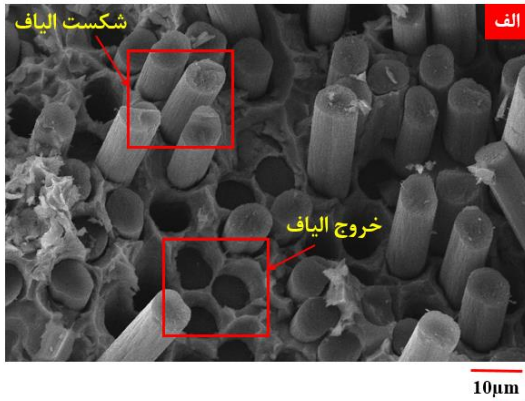
بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها. سختی لوله‌های ریخته‌گری شده بر حسب برینل اندازه‌گیری شد (جدول ۳). در لوله‌های کامپوزیتی ریخته‌گری شده با ۳۰ درصد وزنی الیاف، سختی لوله دارای الیاف کربن ۸۳ برینل و لوله دارای الیاف شیشه ۷۱ برینل است که علت آن استحکام بالای الیاف کربن در مقایسه الیاف شیشه است. در لوله‌های دارای الیاف شیشه، با افزایش درصد وزنی الیاف تا ۵۰ درصد، سختی نمونه‌ها از ۷۱ تا ۱۳۵ برینل افزایش پیدا کرده و سپس در نمونه‌های دارای ۶۰ درصد وزنی الیاف شیشه، به دلیل فشردگی و تراکم الیاف و افزایش تخلخل‌ها در ساختار (جدول ۲)، سختی لوله ریخته‌گری به ۱۰۵ برینل کاهش پیدا کرد.

جدول ۳ نتایج حاصل از آزمون سختی.

نمونه	سختی (BHN)
Al	۶۸
C30	۸۳
G30	۷۱
G40	۱۱۶
G50	۱۳۵
G60	۱۰۵

مدول خمشی یک ماده، خاصیتی است که سفتی یا مقاومت یک ماده در ناحیه الاستیک را در برابر خمش اندازه‌گیری می‌کند. انتظار می‌رود سفتی لوله‌ی کامپوزیتی دارای الیاف کربن بیشتر از لوله‌های تقویت‌شده با الیاف شیشه باشد که به علت مدول بالای الیاف کربن T300 (۲۳۰ گیگاپاسکال) نسبت به مدول الیاف شیشه E glass (۷۶ گیگاپاسکال) است. از طرفی با افزایش درصد الیاف شیشه به دلیل بیشتر شدن حجم الیاف، سفتی لوله‌ها افزایش یافته و در آزمون خمشی باعث سخت‌تر خم شدن نمونه‌های خم

خالی بیشتری در اطراف الیاف مشاهده می‌شود که موجب افت خواص مکانیکی می‌شود. همچنین استحکام پایین الیاف شیشه E glass نیز سبب شکسته شدن الیاف به شکل برشی شده است [12,22].



شکل ۷ تصاویر SEM از سطح شکست کامپوزیت الیاف (الف) C30، (ب) G40 و (ج) G60

شکل (۸) نمودارهای تنش - کرنش پس از آزمون حلقه نول برای نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. استحکام کششی لوله‌ی کامپوزیتی تقویت‌شده با الیاف کربن با ۳۱۴/۴۶ مگاپاسکال دارای بیشترین استحکام کششی است. در لوله‌های کامپوزیتی تقویت‌شده با الیاف شیشه، با افزایش درصد وزنی الیاف، استحکام کششی افت می‌کند به طوری که در لوله‌ی کامپوزیتی تقویت‌شده

دلیل تراکم الیاف، عدم فضا برای نفوذ مذاب آلومینیوم، تشکیل حفرات، تخلخل‌ها و همچنین عدم پیوستگی زمینه آلومینیومی، استحکام خمشی کاهش، به طوری که استحکام خمشی می‌یابد. به طوری که لوله‌ی کامپوزیتی تقویت‌شده با ۶۰ درصد وزنی الیاف شیشه به ۷۹/۳۱ مگاپاسکال می‌رسد.

جدول ۴ استحکام خمشی حاصل از آزمون خمشی.

نمونه	سختی (BHN)
Al	۱۹۳/۳۶
C30	۲۵۷/۸۲
G30	۳۳۴/۴۷
G40	۳۴۰/۸۲
G50	۱۷۱/۸۵
G60	۷۹/۳۱

بررسی تصاویر SEM حاصل از سطح شکست نمونه‌ها پس از آزمون خمش، دو مکانیزم برش الیاف و خروج الیاف از زمینه در سطوح شکست را نشان داد. به هر میزان ترشوندگی الیاف توسط زمینه (مذاب آلومینیومی) بهتر صورت گرفته باشد، پیوند بین الیاف و زمینه قوی‌تر بوده و نیروی وارده به زمینه از طریق این پیوند مناسب در فصل مشترک به الیاف منتقل شده و استحکام بیشتر در حین آزمون را باعث می‌شود [21]. سطح شکست نمونه‌های در شکل (۷) نشان داده شده است. در این نمونه‌ی کامپوزیتی حاوی ۳۰ درصد وزنی الیاف بازالت، الیافی که به خوبی پوشش نیکل - فسفر روی آن‌ها قرار گرفته است، فصل مشترک قوی‌تری با زمینه آلومینیومی دارند و به همین دلیل در این الیاف، شکست از نوع برشی بوده است اما الیافی که پوشش نیکل - فسفر مناسب و یکنواخت بر روی آن‌ها قرار ننگرفته است، فصل مشترک ضعیف‌تری با زمینه آلومینیومی دارند و به همین دلیل مکانیزم شکست این نوع الیاف، خروج الیاف است (شکل ۷-الف). در نمونه ۳۰ و ۴۰ درصد وزنی مذاب آلومینیوم توانسته بین الیاف شیشه موجود به صورت کامل نفوذ کند، به عبارت دیگر آغشته شدن الیاف توسط زمینه بهتر صورت گرفته و پیوند بین الیاف شیشه و زمینه آلومینیومی قوی‌تر بوده و نیروی وارده به کامپوزیت به الیاف منتقل شده و استحکام بیشتری به دست آمده است، با افزایش درصد وزنی الیاف، نفوذ مذاب آلومینیومی به درون الیاف کمتر بوده است و علت این امر افزایش تراکم الیاف و نبود فضای کافی برای نفوذ مذاب هست. همچنین، به دلیل همین مسئله، در درصد وزنی‌های بالاتر تخلخل بیشتر و فضاهای

۳- سختی لوله‌های کامپوزیتی تقویت شده با الیاف شیشه، با افزایش درصد وزنی الیاف به ۶۰ درصد، ۲۸ درصد افت کرد و سختی به ۱۰۵ برینل رسید.

۴- مدول خمشی لوله‌های کامپوزیتی تقویت شده با الیاف کربن در درد وزنی یکسان بیشتر از الیاف شیشه بود. مدول خمشی لوله‌های کامپوزیتی تقویت شده با الیاف شیشه، با افزایش درصد وزنی الیاف، دچار کاهش شدید شده و از ۶۰/۳۷ گیگاپاسکال به ۱۲/۹۸ گیگاپاسکال رسید.

۵- با افزایش درصد وزنی الیاف شیشه لوله‌های کامپوزیتی، استحکام خمشی از ۳۴۰/۸۲ مگاپاسکال به ۷۹/۳۱ مگاپاسکال کاهش پیدا کرد.

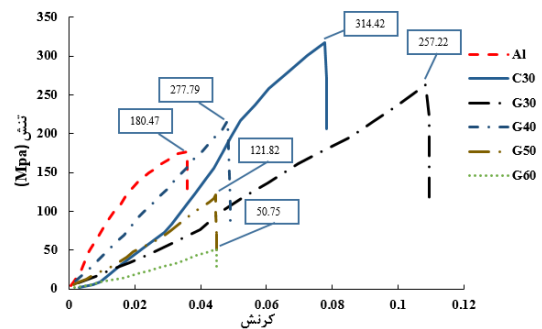
۶- استحکام کششی تحت آزمون حلقه نول، با افزایش درصد وزنی الیاف، به دلیل عدم نفوذ مناسب مذاب آلومینیومی از ۳۱۴/۴۶ مگاپاسکال به ۵۰/۷۵ مگاپاسکال کاهش پیدا کرد.

۷- در لوله‌ی کامپوزیتی تقویت شده با الیاف کربن به دلیل فصل مشترک ضعیف بین الیاف کربن و زمینه آلومینیومی، شکست نمونه تحت آزمون خمش، با خروج الیاف همراه بود.

۸- در لوله‌ی کامپوزیتی تقویت شده با الیاف شیشه به دلیل فصل مشترک قوی بین الیاف شیشه و زمینه آلومینیومی و استحکام پایین الیاف شیشه E-glass، نمونه تحت آزمون خمش با برش الیاف دچار شکست شد.

تقدیر و تشکر

با ۶۰ درصد وزنی الیاف شیشه، استحکام کششی به ۵۰/۷۵ مگاپاسکال می‌رسد.



شکل ۸ نمودار تنش- کرنش حاصل از آزمون حلقه نول برای کامپوزیت‌های ساخته شده

نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت لوله- ای زمینه آلومینیوم تقویت شده با الیاف کربن و شیشه مورد مطالعه قرار گرفت.

نتایج حاصل از این تحقیق به شرح زیر است:

- ۱- با اعمال پوشش نیکل - فسفر روی الیاف کربن، ترشوندگی الیاف کربن توسط مذاب آلومینیوم بهبود یافته و باعث نفوذ مذاب آلومینیومی به درون الیاف کربن شد.
- ۲- با افزایش درصد وزنی الیاف شیشه، چگالی لوله‌های کامپوزیتی به دلیل افزایش تخلخل‌ها، از ۲/۶ g/cm^۳ تا ۲/۴۲ g/cm^۳ کاهش پیدا کرد.

مراجع

[1] Z. Libin, Z. and H. Jintao, "Metal matrix composites in China," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.75, No. 3, pp. 1-5, 1998.

[2] A. Alizadeh, M. Abdollahi Azghan, "Investigation on the microstructure and tensile properties of Al5083-TiB2 nanocomposites produced by stir casting method," *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol.10, No.2, pp. 45-57, 2021.

[3] A. Alizade, M. Abdollahi Azghan, H. Abedi, "Investigation of Microstructure and Mechanical Behavior of Al/SiC/CNT Surface Composite Fabricated by Friction Stir Processing," *Journal of Solid and Fluid Mechanics*, Vol. 11, No. 6, pp. 219-233, 2022.

[4] S.W. Ip, R. Sridhar, J.M. Toguri, T.F. Stephenson, A.E.M. Warner, "Wettability of nickel coated graphite by aluminum," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 244, No.1, pp. 31-38, 1998.

- [5] M. Abdollahi Azghan, F. Bahari-Sambran, R. Eslami-Farsani, "Modeling and experimental study on the mechanical behavior of glass/basalt fiber metal laminates after thermal cycling," *International Journal of Damage Mechanics*, Vol. 30, No. 8, pp. 1192-1212, 2021.
- [6] E. Hajjari, M. Divandari, A. Mirhabibi, "The study of electroless coating of nickel on carbon fibers," *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, Vol. 1, No. 1, pp. 3-48, 2004.
- [7] M. Akbari, M. Ezzati, P. Asadi, "Investigation of the effect of tool probe profile on reinforced particles distribution using experimental and CEL approaches," *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, Vol. 5, No. 2, pp. 213-223, 2022.
- [8] T. Arunkumar, T. Selvakumaran, R. Subbiah, K. Ramachandran, S. Manickam, "Development of high-performance aluminium 6061/SiC nanocomposites by ultrasonic aided rheo-squeeze casting method," *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 76, pp. 105-123, (2021).
- [9] A. Kareem, J. Abu Qudeiri, A. Abdudeen, T. Ahammed, A. Ziout, "A review on AA 6061 metal matrix composites produced by stir casting," *Materials*, vol. 14, No. 1, pp. 175, 2021.
- [10] J. Deng, Z. Ye, L. Shan, D. You, G. Liu, "Imputation Method Based on Collaborative Filtering and Clustering for the Missing Data of the Squeeze Casting Process Parameters," *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, vol. 11, No.1, pp. 95-108, 2022.
- [11] A. Jahangiri, S. Marashi, M. Mohammadaliha, V. Ashofte, "The effect of pressure and pouring temperature on the porosity, microstructure, hardness and yield stress of AA2024 aluminum alloy during the squeeze casting process," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 245, pp. 1-6, 2017.
- [12] I.N. Orbulov, I. Kientzl, J. Blücher, J. Ginzler, A. Németh, "Production and investigation of a metal matrix composite pipe," *14th European Conference on Composite Materials (ECCM-14)*, Hungary, 2010.
- [13] S. Seshan, A. Gurupraad, M. Prabha, A. Sudhakar, "Fibre-reinforced metal matrix composites-a review," *Journal of the Indian Institute of Science*, vol. 76, No.1, pp. 1-14, 1996.
- [14] E. Hajjari, M. Divandari, H. Arabi, "Effect of applied pressure and nickel coating on microstructural development in continuous carbon fiber-reinforced aluminum composites fabricated by squeeze casting," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 26, No.4, pp. 599-603, 2011.
- [15] A. Daoud, "Microstructure and tensile properties of 2014 Al alloy reinforced with continuous carbon fibers manufactured by gas pressure infiltration," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 391, No.1-2, pp. 114-120, 2005.
- [16] Y. Iwai, T. Honda, T. Miyajima, Y. Iwasaki, M. KSurappa, J. FXu, "Dry sliding wear behavior of Al₂O₃ fiber reinforced aluminum composites," *Composites science and technology*, vol. 60, No.9, pp. 1781-1789, 2000.
- [17] R. Arsenault, "The strengthening of aluminum alloy 6061 by fiber and platelet silicon carbide," *Materials Science and Engineering*, vol. 64, No.2, pp. 171-181, (1984).
- [18] B. Ma, J. Wang, T. Lee, S. Dorris, J. Wen, U. Balachandran "Microstructural characterization of Al₄C₃ in aluminum-graphite composite prepared by electron-beam melting," *Journal of Materials Science*, Vol. 53, No.14, pp. 10173-10180, 2018.

- [19] P. Bindumadhavan, T.K. Chia, M. Chandrasekaran, H. Wah, L. Lam, O. Prabhakar, "Effect of particle-porosity clusters on tribological behavior of cast aluminum alloy A356-SiCp metal matrix composites," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 315, No.1-2, pp. 217-226, 2001.
- [20] K. Arjun, S. de Barros, S. Budhe, "Theoretical determination of elastic and flexural modulus for inter-ply and intra-ply hybrid composite material," *Composite Structures*, Vol. 281, pp. 114-121, 2022.
- [21] C. McCullough, H. Deve, T. Channel, "Mechanical response of continuous fiber-reinforced Al₂O₃-Al composites produced by pressure infiltration casting," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 189, No.1-2, pp. 147-154, 1994.
- [22] M. Zasadzińska, P. Strzpek, A. Mamala, P. Noga, "Reinforcement of aluminium-matrix composites with glass fibre by metallurgical synthesis," *Materials*, Vol. 13, No. 23, pp. 41-54, 2020.



The Effect of Silicon on the Formation of Titanium Aluminide Intermetallic Compounds from Al and TiO₂ Mixture

Research Article

Razieh Khoshhal¹, Seyed Vahid Alavi Nezhad Khalil Abad²

DOI: [10.22067/jmme.2023.79696.1086](https://doi.org/10.22067/jmme.2023.79696.1086)

1. Introduction

Silicon has a eutectic transformation with aluminum and can reduce its melting temperature. On the other hand, due to the production of the Ti₅Si₃ compound, it can be effective in increasing the oxidation resistance of compounds and composites containing titanium aluminide. Therefore, in this research, by the addition of different amounts of silicon to TiO₂ and Al raw materials, it was tried to check whether silicon can help to form the oxidation-resistant phase of Ti₅Si₃. Also, the current research investigated that in what proportion of raw materials and with what morphology this phase can be created. The results showed that when silicon is added to the system in small amounts, it not only has a positive effect on the reactions but also prevents the formation of titanium aluminide compounds. As its percentage increases, it leads to the formation of the titanium aluminide compounds and also leads to the formation of the Ti₅Si₃ phase. This phase changes from a discrete morphology to a continuous state while the percentage of silicon increases more. By increasing the amount of silicon, the TiSi₂ phase is formed, which is dispersed throughout the sample with a string-like structure.

2. Experimental

In the first stage, thermodynamic studies were done with the help of HSC Chemistry 5.11 software. To achieve this goal, it was assumed that the molar ratio of 1:2 of titania and aluminum is available in the raw materials and 0.01 of silicon is added to them in 21 steps. Equilibrium compounds were calculated at 950°C.

In the following, for the practical investigation of the effect of silicon on the reactions resulting from TiO₂ and Al raw materials, molar ratios of 0.1, 0.28, 0.6, and 1 mol of powdered silicon (<5 μm, >99%) to a mixture with a ratio of 1 to 2 of aluminum and titania powder (<10 μm, >98%) was added. The selection of the above molar ratios was based on the silicon-aluminum binary diagram and the ratio of aluminum in the mixture of raw materials. Then, from the resulting mixture, the samples were

prepared in the form of a cylinder with a diameter of 1 cm and under a pressure of 140613.916 kg/m², and then the obtained samples were heated at a temperature of 950°C in an argon atmosphere. The heat treatment was conducted for 5 hours.

3. Results and Discussion

Equilibrium compounds were investigated at 950°C (Figure 1). As can be seen in this figure, it is expected that titanium aluminide phases will be formed first, and then Ti₅Si₃, TiSi, and TiSi₂ phases will be formed by increasing the amount of silicon.

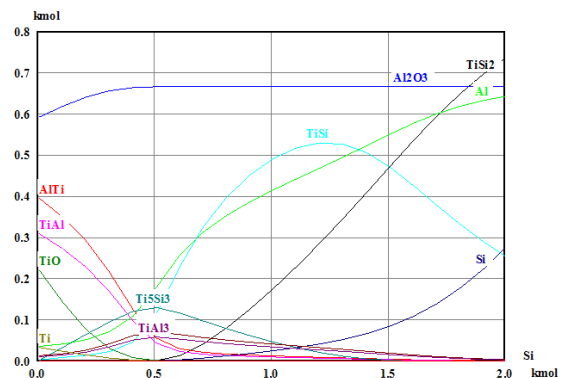
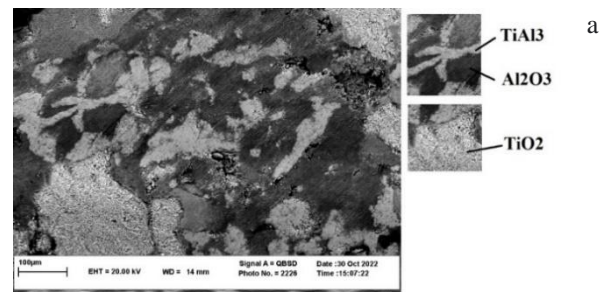


Figure 1: The equilibrium compositions of the titania, aluminum, and silicon system at 950 °C.



*Manuscript received: November 21, 2022, Revised, December 26, 2022, Accepted, January 28, 2023.

¹ Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran. Email: rkoshhal@birjandut.ac.ir.

² Assistant Professor, Department of Civil engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.

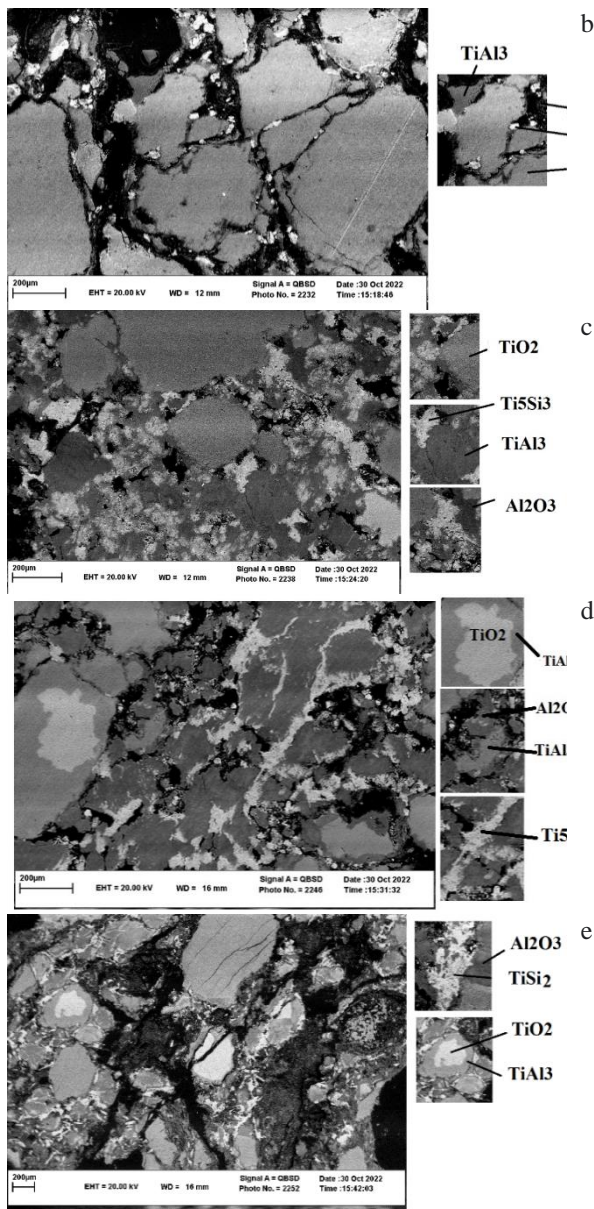


Figure 2: Electron microscope images for samples containing molar ratios of 1 to 2 of TiO_2 and Al, to which the molar ratio of a) 0, b) 0.1, c) 28/0, d) 0.6 and e) 1 of Si were added and heated at 950°C for 5 hours.

Research has shown that among titanium aluminides, TiAl_3 has the highest tendency to form due to having the minimum standard Gibbs free energy. This issue is also seen in the results obtained in the current research (Figure 2a). This figure shows the sample containing titania and aluminum, which has been heated for 5 hours at 950°C . As can be seen in this picture, due to the reaction of TiO_2 and Al, TiAl_3 and Al_2O_3 phases have been formed. With the addition of 0.1 silicon to the system, the amount of TiAl_3 formation decreased drastically and it seems that 0.1 silicon hindered the progress of titanium aluminide production reactions (Figure 2b). But with increasing the amount of silicon, due to the availability of sufficient silicon for aluminum, the need to penetrate at long distances is excluded, and therefore, aluminum and silicon dissolve faster, and by reducing the melting temperature, it is possible to produce titanium aluminide

compounds (Figures 2c and 2d). As the amount of silicon increases, first, the Ti_5Si_3 phase (Figures 2c and 2d) increases and as the amount of silicon continues to increase, the TiSi_2 phase (Figure 2e) appears in the structure. Also, in the beginning, the Ti_5Si_3 phase is formed in the form of islands (Figure 2c), and with the progress of its production rate, interconnected networks are formed from this phase (Figure 2d).

Next, XRD analysis was used to determine the type of phases formed in each sample. The results of this test are given in Figure 3. As can be seen in this figure, from the reaction of 1 to 2 molar ratio of titania and aluminum, only TiAl_3 is produced and there is no trace of other types of titanium aluminide. With the increase of 0.1 mol of silicon, the raw materials TiO_2 and Al are clearly recognizable and silicon is an element without any special reaction in this analysis. By increasing the amount of silicon to 0.28 mol, while a large amount of TiAl_3 was formed, the Ti_5Si_3 phase was also formed. The intensity of the peaks of this phase increases with increasing the amount of silicon in the sample to 0.6, and it decreases with the amount of 1 mole of silicon. Instead, the TiSi_2 phase appears in the sample containing 1 mole of silicon.

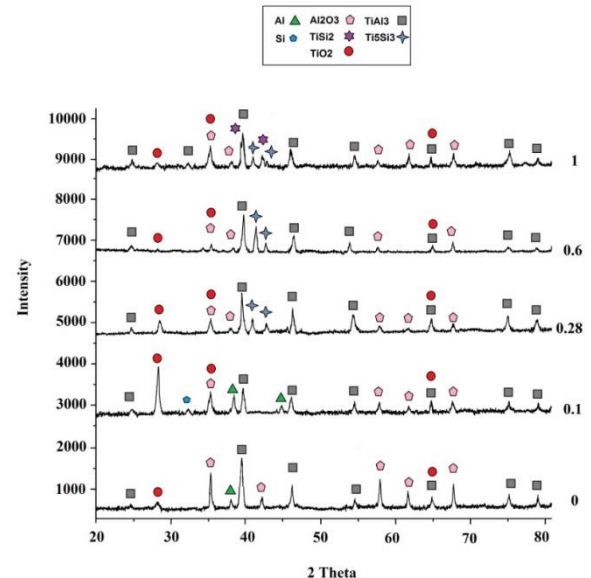


Figure 3: XRD results prepared from samples containing 1 to 2 molar ratios of TiO_2 and Al, to which the molar content of a) 0, b) 0.1, c) 0.28, d) 0.6 and e) 1 of Si were added respectively, and subjected to heat treatment at 950°C for 5 hours.

4. Conclusion

In this research, the effect of silicon on the production of titanium aluminide compounds from TiO_2 and Al raw materials was investigated. The results showed that when silicon is added in small amounts to the system, not only it does not have a positive effect on the reactions, but also it prevents the formation of titanium aluminide compounds. By increasing the si content it helps the formation of Ti_5Si_3 phase. Ti_5Si_3 phase changes from discrete to continuous morphology with increasing silicon percentage. If the amount of silicon increases more, the TiSi_2 phase is formed, which is dispersed throughout the sample with a string-like structure.



اثر سیلیسیم بر تشکیل ترکیبات بین فلزی آلومیناید تیتانیوم از Al و TiO_2 *

مقاله پژوهشی

سید وحید علوی نژاد خلیل آباد^(۱) راضیه خوشحال^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2023.79696.1086

چکیده در این مقاله سعی شد تا تاثیر افزایش سیلیسیم بر واکنش های تولید ترکیبات آلومیناید تیتانیوم از مواد اولیه TiO_2 و Al بررسی شود. سیلیسیم از یک طرف دارای یوتکتیک با آلومینیم است و می تواند دمای ذوب آن را کاهش دهد که این امر به دلیل تعیین کننده بودن مرحله ذوب آلومینیم در تشکیل ترکیبات آلومیناید تیتانیوم اثرگذار باشد. از طرف دیگر به دلیل تولید ترکیب Ti_5Si_3 قادر است در افزایش مقاومت به اکسیداسیون ترکیبات و کامپوزیت های حاوی آلومیناید تیتانیوم موثر باشد. لذا در این تحقیق سعی شد با افزودن مقادیر متفاوتی از سیلیسیم پودری به مواد اولیه پودری TiO_2 و Al و حرارت دادن آن در دمای $950^\circ C$ بررسی شود که آیا افزودن سیلیسیم پودری می تواند به تشکیل فاز مقاوم در برابر اکسیداسیون Ti_5Si_3 کمک کند. همچنین این فاز در چه نسبتی از مواد اولیه و با چه مورفولوژی ایجاد می شود. نتایج نشان داد که وقتی سیلیسیم در مقادیر کم به سیستم افزوده می شود (نسبت ۰/۱) نه تنها تاثیر مثبتی بر انجام واکنش ها ندارد که جلوی تشکیل ترکیبات آلومیناید تیتانیوم را نیز می گیرد. با بیشتر شدن درصد آن هم به تشکیل این ترکیبات آلومیناید تیتانیوم می کند و هم منجر به تشکیل فاز Ti_5Si_3 می شود (نسبت ۰/۲۸). این فاز با بیشتر شدن درصد سیلیسیم از مورفولوژی گسسته به حالت پیوسته تغییر فرم پیدا می کند (نسبت ۰/۶). با افزایش بیشتر میزان سیلیسیم (نسبت ۱)، فاز $TiSi_2$ تشکیل می شود که با ساختار رشته ای شکل در سراسر نمونه پراکنده می شود.

واژه های کلیدی آلومیناید تیتانیوم، سیلیسیم، ترکیبات بین فلزی، مکانیزم.

The Effect of Silicon on Formation Reactions of Titanium Aluminide Intermetallic Compounds

Razieh Khoshhal

Seyed Vahid Alavi Nezhad Khalil Abad

Abstract In this article, an attempt was made to investigate the effect of the addition of silicon on the titanium aluminide compound formation from TiO_2 and Al raw materials. Silicon has a eutectic with aluminum and can reduce its melting temperature, which can have effective impact on the formation of titanium aluminide compounds. On the other hand, due to the production of Ti_5Si_3 compound, it can be effective in increasing the oxidation resistance of compounds and composites containing titanium aluminide. With this aim in mind, the present paper has strove to determine the impact of this element on the formation of titanium aluminides and the type of titanium silicide phases by adding different amounts of silicon to TiO_2 and Al raw materials. The key findings emerged, showed that when silicon is added to the system in small amounts (0.1), it not only does not have a positive effect on the reactions, it also prevents the formation of titanium aluminide compounds, but with an increase in its percentage (0.28), it also causes the formation of these titanium aluminide compounds and leads to the formation of Ti_5Si_3 phase. This phase changes from a discrete morphology to a continuous state as the percentage of silicon increases (0.6). With a further increase in the amount of silicon (1), the $TiSi_2$ phase is formed, which is dispersed throughout the sample with a string-like structure.

Key words Titanium aluminide, Silicon, Intermetallic compounds, Mechanism

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۸/۳۰ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱۱/۸ می باشد.

Email: rkhoshhal@birjandut.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی مواد دانشگاه صنعتی بیرجند،

(۲) استادیار، گروه مهندسی عمران دانشگاه صنعتی بیرجند

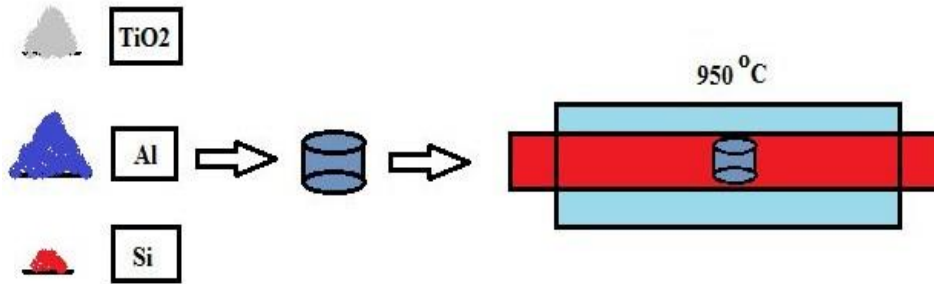
مقدمه

تحقیقات پیشین نشان داده است که اولین مرحله مکانیزم تشکیل ترکیبات آلومیناید تیتانیم، ذوب آلومینیم است [25-29]. لذا در این تحقیق سعی شد، بررسی شود که آیا افزودن سیلسیم که دارای یوتکتیک کاهنده دمای ذوب با آلومینیم است، می‌تواند به پیشرفت واکنش‌های تولید آلومیناید تیتانیم کمک کند. از طرف دیگر ترکیب Ti_5Si_3 قادر است در افزایش مقاومت به اکسیداسیون ترکیبات و کامپوزیت‌های حاوی آلومیناید تیتانیم موثر باشد. هدف دیگر این تحقیق بر این موضوع قرار گرفت که بررسی شود که آیا این ترکیب از سیستم پودری با مشخصات استفاده شده در این تحقیق امکان وجود دارد. همچنین این فاز در چه ترکیبی از مواد اولیه و با چه مورفولوژی تولید می‌شود.

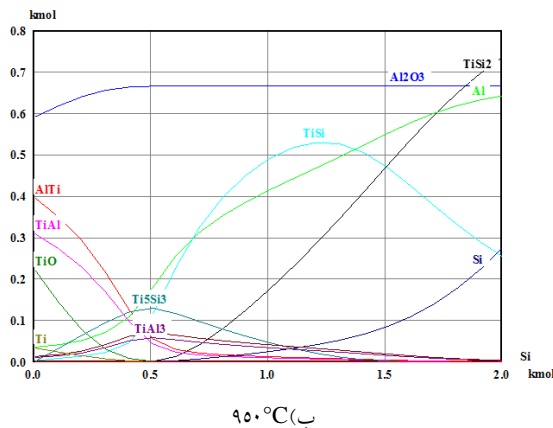
روش تحقیق

در اولین مرحله بررسی‌های ترمودینامیکی، به کمک نرم افزار HSC، انجام شد. برای دستیابی به این هدف، فرض شد که نسبت مولی ۱ به ۲ از تیتانیا و آلومینیم در مواد اولیه موجود است و در ۲۱ مرحله به میزان ۰،۰۱ از سیلسیم به آنها اضافه می‌شود. ترکیبات تعادلی در دو دمای $250^{\circ}C$ و $950^{\circ}C$ محاسبه شد. در ادامه برای بررسی عملی تاثیر افزودن سیلسیم بر واکنش‌های حاصل از مواد اولیه TiO_2 و Al ، نسبت‌های مولی ۰،۱، ۰،۲۸، ۰،۶، ۱ و ۱ مول سیلسیم پودری ($99\% > 5\mu m$) به مخلوطی با نسبت ۱ به ۲ از آلومینیم و تیتانیای پودری ($98\% > 10\mu m$) اضافه شد. انتخاب نسبت‌های مولی فوق بر اساس دیاگرام دوتایی سیلسیم-آلومینیم [30] و نسبت آلومینیم موجود در مخلوط مواد اولیه صورت گرفت. سپس از مخلوط حاصل، نمونه‌های ۲ گرمی به شکل استوانه با قطر ۱ سانتیمتر و تحت فشار $140613,916 \text{ kg/m}^2$ تهیه شد و در ادامه نمونه‌های به دست آمده، در دمای $950^{\circ}C$ در اتمسفر آرگون تصفیه شده به کمک Ascarite، Drierite و کوره حاوی سیم مسی در $550^{\circ}C$ ، به مدت ۵ ساعت، تحت عملیات حرارتی قرار گرفت (شکل ۱). برای تعیین نوع ترکیبات حاصل، از آنالیز XRD (مدل Explorer, EXP01-16015) تحت استفاده شد. همچنین میکروساختار نمونه‌ها به کمک SEM (مدل VP 1450) مورد بررسی قرار گرفت.

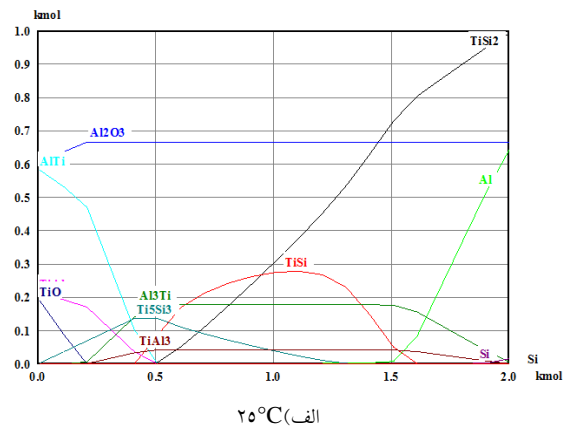
با وجود پیچیدگی تولید، ترکیبات بین فلزی $Ti-Al-(Si)$ موادی با پایداری حرارتی خوب و چگالی کم هستند [1,2]. در حال حاضر تحقیقات گسترده‌ای بر روی مواد بین فلزی برای کاربردهای دمای بالا، به ویژه برای کاربردهای خودرو، هوانوردی، حمل و نقل شهری و کیهانی وجود دارد [3,5]. افزودن سیلسیم به آلومیناید‌های تیتانیوم منجر به تولید فاز مقاوم در برابر حرارت سیلسید تیتانیوم (Ti_5Si_3) در زمینه Ti_3Al ، $TiAl_3$ یا $TiAl$ شده است [6]. تا زمانی که مقدار آلومینیم موجود در آلومینیم تیتانیوم به ۷۵ درصد نرسد، نمی‌تواند خواص مقاوم در برابر اکسیداسیون خوبی از خود نشان دهد، بنابراین افزودن سیلسیم می‌تواند این مقاومت را بهبود بخشد [7]. برای افزودن سیلسیم به آلومیناید‌های تیتانیم راه‌های مختلفی استفاده شده است. برخی سیلسیم را با پودر $TiAl$ تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار داده‌اند [8] و یا سیلسیم به روش‌های گوناگونی بر روی تیتانیم قرار گرفته است [9-13]. در برخی از روش‌ها نیز از بخار سیلسیم و به دنبال آن از عملیات حرارتی استفاده کرده‌اند [14]. در بعضی موارد نیز از سیلیکون‌ایزینگ در حالت مذاب و سپس از آلومینایزینگ در مذاب $Al-Si$ استفاده شده است [15-17]. عملیات حرارتی در کپسول‌های شیشه کوارتز تحت فشار جزئی کم اکسیژن [18] از دیگر روش‌های استفاده شده است. پوشش سل-ژل در ترکیب با عملیات حرارتی [9] نیز نوع دیگری از روش‌های به کار برده شده است. لایه‌های سیلسید بسیار سخت هستند و از اکسیداسیون تا دمای $950^{\circ}C$ جلوگیری می‌کنند. با نفوذ سیلسیم در تیتانیم Ti_5Si_3 تولید می‌شود که اگر چه ترد است اما باعث افزایش استحکام نیز می‌شود [19,20]. سیلسیم باعث نفوذ بیشتر آلومینیم در لایه اکسیدی می‌شود و تیتانیوم را به یک سیلسید پایدار تبدیل می‌کند، سپس فعالیت Ti^{IV} را کاهش داده و از نفوذ Ti^{IV} به بیرون جلوگیری می‌کند. بنابراین تشکیل دی اکسید تیتانیوم را محدود می‌کند [2]. گزارش شده است که فاز Ti_5Si_3 نیاز به دماهای بالاتر از $2100^{\circ}C$ برای ذوب شدن دارد لذا تولید $TiAl-Si$ به روش ذوب بسیار هزینه بر است [21]. در عین حال که ترکیبات به وجود آمده به بوته‌هایی با جنس ZrO_2 و Y_2O_3 نیز آسیب می‌زند [7]. لذا روش متالورژی پودر برای تولید این دسته از مواد مقرون به صرفه تر است [22-24].



شکل ۱ روند آماده سازی نمونه ها و انجام فرآیند سنتز.



۹۵۰°C (ب)



۲۵۰°C (ف)

شکل ۲: بررسی ترکیبات تعادلی سیستم تیتانیا، آلومینیم و سیلیسیم با فرض حضور نسبت مولی ۱ به ۲ از تیتانیا و آلومینیم در مواد اولیه و افزوده شدن سیلیسیم در ۲۱ مرحله به میزان ۰,۱ مول و انجام واکنش ها در دماهای الف) ۲۵۰°C و ب) ۹۵۰°C.

که در این شکل دیده می شود، انتظار می رود ابتدا فازهای آلومیناید تیتانیم تشکیل شوند و در ادامه با افزایش میزان سیلیسیم به ترتیب فازهای $TiSi_2$ و $TiSi$ ، Ti_5Si_3 تشکیل شوند. نکته قابل توجه دیگر در این شکل این است که افزایش دما بر روی تشکیل فاز $TiSi$ بسیار بیشتر از فاز Ti_5Si_3 تاثیرگذار است.

تحقیقات نشان داده است که در بین آلومینایدهای تیتانیم، $TiAl_3$ به دلیل دارا بودن کمینه انرژی آزاد گیبس استاندارد، بیشترین تمایل به تشکیل را دارد [26,29,31]. این موضوع در نتایج به دست آمده در تحقیق جاری نیز به چشم می خورد (شکل ۳، الف). این شکل نمونه حاوی تیتانیا و آلومینیم را نشان می دهد که برای مدت ۵ ساعت در دمای $950^\circ C$ تحت حرارت قرار گرفته است. همانطور که در این تصویر مشاهده می شود، در اثر واکنش TiO_2 و Al ، فاز $TiAl_3$ و Al_2O_3 شکل گرفته است. در بخش نتایج XRD مشاهده خواهد شد که تنها فاز $TiAl_3$ از واکنش TiO_2 و Al وجود می آید و اثری از سایر انواع آلومینایدهای تیتانیوم به چشم نمی خورد. این امر از قبل قابل پیش بینی بود [32] چرا که تمایل $TiAl_3$ همانطور که گفته شد بیش از سایر

نتایج و بحث

در دیاگرام دوتایی آلومینیم-سیلیسیم [30]، فرآیند یوتکتیکی به چشم می خورد که کمینه دمای ذوب آن در ۱۲,۶ درصد اتمی سیلیسیم واقع شده است که با توجه به ۲ مول آلومینیم موجود در سیستم، برای رسیدن به این نقطه نیاز به افزودن ۰,۲۸ مول سیلیسیم بود. دو ترکیب دیگر نیز از ترکیبات هیپو یوتکتیک و هایپر یوتکتیک انتخاب شد (۰,۱، ۰,۶). همچنین مقدار یک مول هم در بازه هایپر یوتکتیک جهت بررسی تاثیر میزان بیشتری از سیلیسیم مورد توجه قرار گرفت.

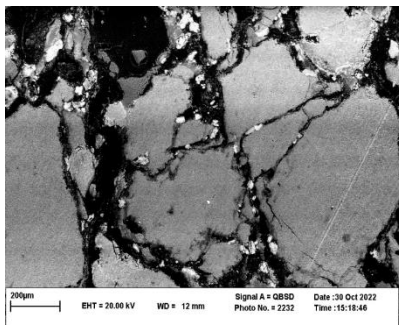
در ابتدا سعی شد به کمک نرم افزار HSC فازهای تعادلی قابل تولید بررسی شود. برای این منظور از بخش Equilibrium Composition نرم افزار استفاده شد. فرض شد از ابتدا نسبت ۱ به ۲ مول از تیتانیا و آلومینیم در سیستم موجود باشد و در ادامه در هر مرحله میزان ۰,۱ مول سیلیسیم به آنها اضافه شود. در ۲۱ مرحله این افزایش سیلیسیم انجام شد. ترکیبات تعادلی در دمای $250^\circ C$ و $950^\circ C$ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲). همانطور

[34,35]. با توجه به این واقعیات بیان شده و مشاهده این همبستگی ساختاری مناسب در شکل (۳-ج)، به نظر می‌رسد نمونه شکل (۳-ج) دارای ترکیب سیلیسیم مناسبتری برای هدف بیان شده در این تحقیق است.

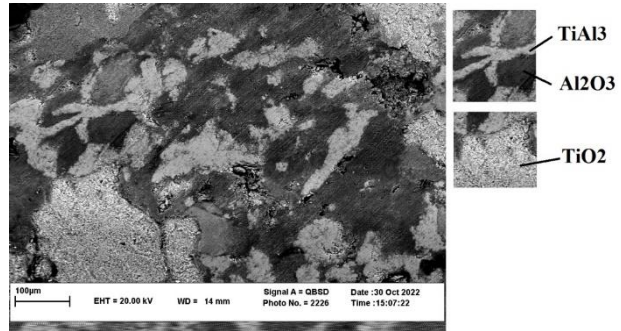
برای بررسی واکنش‌های محتمل بین تیتانیم و سیلیسیم، تحقیقات پیشین مورد بررسی قرار گرفت. Brillson و همکارانش [36] نشان دادند که سرعت زینترینگ می‌تواند محصولات متفاوتی از واکنش تیتانیم و سیلیسیم حاصل کند. در پایان نامه انجام شده توسط Raaijmakers [37] بیان شده است که پس از استفاده از زوج نفوذی بین تیتانیم و سیلیسیم فاز $TiSi_2$ شکل می‌گیرد. ایشان تاکید می‌کند که در دمای بالای $500^\circ C$ درجه فاز غالب تشکیل شده در بین لایه‌های نازکی از Ti و Si ، همان $TiSi_2$ است. در دماهای پایین‌تر امکان تشکیل $TiSi$ هم وجود دارد که البته در دماهای بالاتر به $TiSi_2$ تبدیل می‌شود البته دمای این تبدیل به عواملی چون ناخالصی، ضخامت لایه‌های تیتانیم و سیلیسیم و اندازه دانه آنها وابسته توصیف شده است. Maex و همکارانش [38] نشان دادند که در دماهای پایین Ti_3Si_4 و در دماهای بالاتر $400^\circ C$ $TiSi$ تشکیل می‌شود و سپس با افزایش دما به $450^\circ C$ یا $500^\circ C$ ، فاز $TiSi_2$ ایجاد می‌شود. به نظر می‌رسد در روشهای نفوذی به دلیل در دسترس بودن میزان قابل توجهی از سیلیسیم، محدودیتی در تامین این عنصر برای تشکیل ترکیبات با درصد بالاتر سیلیسیم وجود ندارد. اما در روش پودری به دلیل افزایش میزان استوکیومتری خاصی از مواد اولیه، میزان سیلیسیم موجود در نمونه‌ها محدود است لذا فاز $TiSi_2$ تنها در مقادیر بالای سیلیسیم قابلیت تشکیل را دارد. از این رو چنانچه هدف تحقیق تولید فاز Ti_5Si_3 باشد، روش متالورژی پودر بهتر از سایر روشها می‌تواند منجر به تولید محصول مناسب شود.

آلومینایدهای تیتانیم است و دیگر آلومینایدهای تیتانیم وقتی امکان تولید پیدا می‌کنند که آلومینیم در دسترس موضعی پایان یابد. با اضافه شدن مقدار $0/1$ سیلیسیم به سیستم، میزان تشکیل $TiAl_3$ به شدت کاهش پیدا کرده و به نظر می‌رسد $0/1$ سیلیسیم مانع پیشروی واکنش‌های تولید آلومیناید تیتانیم بوده است (شکل ۳ ب). همانطور که در این کل مشاهده می‌شود TiO_2 ها واکنش نکرده به وضوح قابل تشخیص هستند. شاید بتوان علت این امر را اینگونه توجیه کرد که با توجه به شعاعهای اتمی آلومینیم، سیلیسیم و تیتانیم که به ترتیب برابر $1/82$ ، $1/46$ و 2 آنگستروم می‌باشد، همچنین ساختار کریستالوگرافی مشابه سیلیسیم و آلومینیم که هر دو FCC است، احتمالاً تمایل آلومینیم به انحلال در سیلیسیم بیشتر از واکنش با تیتانیا است. این امر در مقادیر کم سیلیسیم منجر می‌شود که زمانی برای نفوذ آلومینیم در سیلیسیم مصرف شود و واکنش‌های تشکیل آلومینایدهای تیتانیم رخ ندهد (شکل ۳ ب). اما با بیشتر شدن میزان سیلیسیم، به دلیل در دسترس بودن سیلیسیم کافی برای آلومینیم، نیاز به نفوذ در مسافتهای بالا منتفی است و لذا سریعتر آلومینیم و سیلیسیم در هم حل می‌شوند و با کاهش دادن دمای ذوب امکان تولید ترکیبات آلومیناید تیتانیم، فراهم می‌شود (شکل ۳، ج و د). با بیشتر شدن میزان سیلیسیم ابتدا فاز Ti_5Si_3 (شکل ۳، ج و د) و با ادامه افزوده شدن میزان سیلیسیم، فاز $TiSi_2$ (شکل ۳، ه) در ساختار نمایان می‌شود. همچنین در ابتدا فاز Ti_5Si_3 به صورت جزیره‌ای شکل می‌گیرد (شکل ۳ ج) که با پیشرفت میزان تولید آن شبکه‌های به هم پیوسته‌ای از این فاز تشکیل می‌شوند (شکل ۳ د). به نظر می‌رسد چنانچه هدف تولید Ti_5Si_3 به منظور افزایش مقاومت به اکسیداسیون ترکیبات و کامپوزیتهای حاوی آلومینایدهای تیتانیم است، مقاویر $0/28$ تا $0/6$ سیلیسیم می‌تواند مقادیر مناسبی برای تولید فاز Ti_5Si_3 باشد. اما محتوای بیش از این میزان از سیلیسیم، منجر به تولید فاز $TiSi_2$ (شکل ۳، ه) خواهد شد.

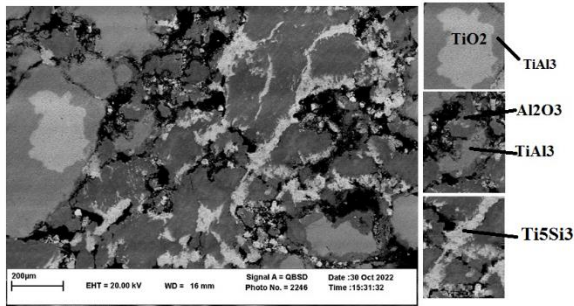
محققین بیان داشته‌اند که می‌بایست همبستگی خوبی بین ترکیبات حاوی سیلیسیم و زمینه وجود داشته باشد تا امکان مقاومت به اکسیداسیون بیش از پیش فراهم شود [33,34]. از طرف دیگر بیان شده که نباید میزان سیلیسیم آنقدر زیاد باشد که جلوی تشکیل فاز مقاوم در برابر حرارت Ti_3Al را بگیرد



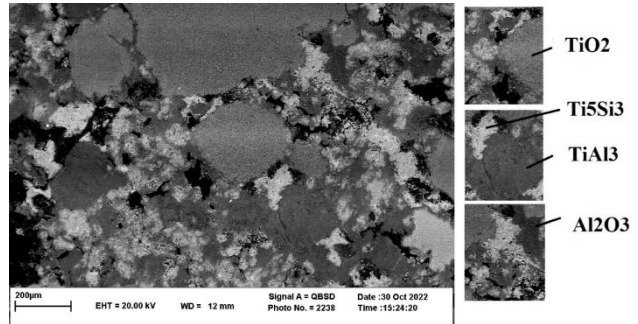
ب



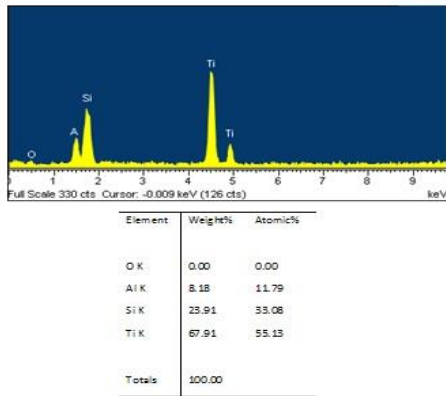
الف



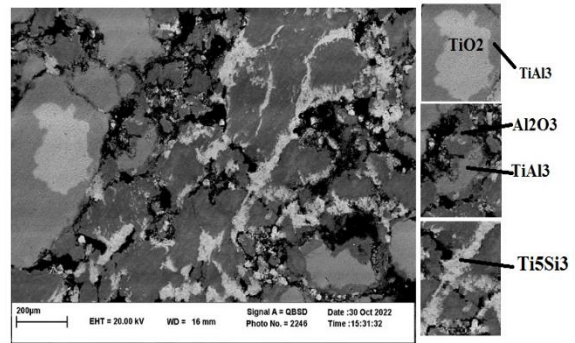
د



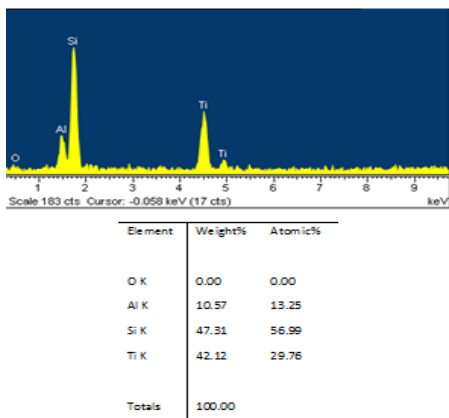
ج



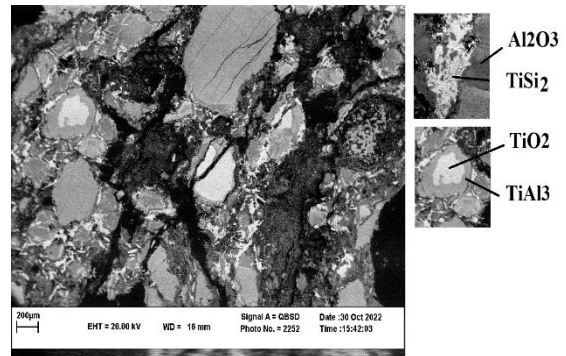
Ti₅Si₃ ترکیب EDS:



ه

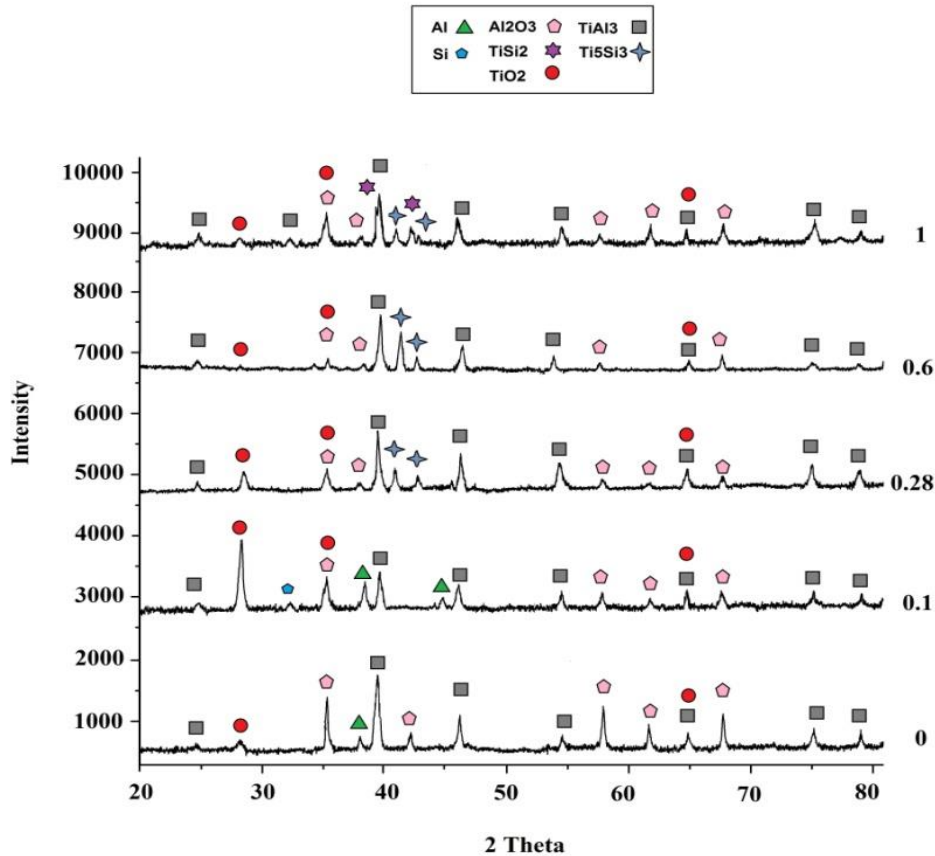


TiSi₂ ترکیب EDS:



و

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (و نتیجه EDS به دست آمده برای دو ترکیب (TiSi₂, Ti₅Si₃) تهیه شده از نمونه‌های حاوی نسبت‌های مولی ۱ به ۲ از TiO₂ و Al که به آنها به ترتیب مقادیر مولی الف) ۰، ب) ۰،۱، ج) ۰،۲۸، د) ۰،۶ و ه) ۱ Si اضافه شده است و در دمای ۹۵۰°C به مدت ۵ ساعت حرارت دیده‌اند.



شکل ۴ نتایج XRD تهیه شده از نمونه‌های حاوی نسبت‌های مولی ۱ به ۲ از TiO_2 و Al که به آنها به ترتیب مقادیر مولی الف) ۰، ب) ۰،۱، ج) ۰،۲۸، د) ۰،۶ و ه) ۱ Si اضافه شده است و در دمای $950^{\circ}C$ به مدت ۵ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند.

اذعان داشته‌اند این فاز تنها در دماهای پایین امکان ظهور دارد و در دماهای بالا به $TiSi_2$ تبدیل می‌شود [37,38]. از آنجا که دمای این تحقیق بالاتر از دماهای اشاره شده در این تحقیقات است، عدم حضور $TiSi$ منطقی به نظر می‌رسد

نتیجه گیری

در این تحقیق تاثیر افزایش سیلسیم بر تولید ترکیبات آلومیناید تیتانیوم از مواد اولیه TiO_2 و Al مورد بررسی قرار گرفت. انواع فازهای قابل تشکیل از این مواد اولیه و مورفولوژی آنها نیز به بحث گذاشته شد. نتایج نشان داد که وقتی سیلسیم در مقادیر کم به سیستم افزوده می‌شود نه تنها تاثیر مثبت بر انجام واکنش‌ها ندارد که جلوی تشکیل ترکیبات آلومیناید تیتانیوم را می‌گیرد (نسبت ۰،۱). اما با بیشتر شدن درصد آن (نسبت ۰،۲۸) هم به تشکیل این ترکیبات کمک می‌کند و هم منجر به تشکیل فاز Ti_5Si_3 می‌شود. فاز Ti_5Si_3 با افزایش بیشتر درصد سیلسیم (نسبت ۰،۶)، از حالت گسسته به مورفولوژی پیوسته تغییر فرم

در ادامه برای تعیین نوع فازهای به وجود آمده در هر نمونه از آنالیز XRD استفاده شد. نتایج این تست در شکل (۴) آورده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، از واکنش نسبت مولی ۱ به ۲ از تیتانیا و آلومینیم تنها $TiAl_3$ تولید می‌شود و اثری از سایر انواع آلومیناید تیتانیوم به چشم نمی‌خورد. با افزایش ۰،۱ مول سیلسیم، مواد اولیه TiO_2 و Al به وضوح قابل تشخیص است و سیلسیم عنصری بدون واکنش خاصی در این آنالیز دیده می‌شود که نشان می‌دهد افزودن این میزان سیلسیم نه تنها به تولید فازهای آلومیناید تیتانیوم کمک نمی‌کند که باعث جلوگیری از تشکیل آنها نیز می‌شود. با افزایش میزان سیلسیم به ۰،۲۸ مول، در عین حالی که میزان زیادی $TiAl_3$ تشکیل شده است، فاز Ti_5Si_3 نیز شکل گرفته است. شدت پیکهای این فاز با افزایش میزان سیلسیم نمونه به ۰،۶، افزایش می‌یابد و در میزان ۱ مول سیلسیم با کاهش مواجه می‌شود. در عوض فاز $TiSi_2$ در نمونه حاوی ۱ مول سیلسیم خودنمایی می‌کند. نکته قابل توجه عدم تشکیل فاز $TiSi$ در نمونه‌ها است. شاید علت این امر را بتوان با نتایج به دست آمده از تحقیقات پیشین توجیه کرد که

خوردگی Ti_5Si_3 را در زمینه کامپوزیت حاصل ایجاد نمود.

تقدیر و تشکر

پیدا می‌کند. چنانچه میزان سیلیسیم باز هم افزایش یابد (نسبت $TiSi_2$ فاز تشکیل می‌شود که با ساختار رشته‌ای شکل در سراسر نمونه پراکنده می‌شود. با توجه به نتایج بیان شده مشخص شد که می‌توان با افزودن سیلیسیم پودری به مواد اولیه TiO_2 و Al ، هم به تسهیل تولید $TiAl_3$ کمک کرد و هم فاز مقاوم به

مراجع

- [1] A. Knaislová, P. Novák, J. Linhart, I. Szurman, K. Skotnicová, J. Juřica, and T. Čegan, "Structure and Properties of Cast Ti-Al-Si Alloys," *Materials (Basel)*, vol. 14, p. 813, 2021.
- [2] J. Dai, J. Zhu, C. Chen, and F. Weng, "High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 685, pp. 784-798, 2016.
- [3] R. Tewari, N. KSarkar, D. Harish, B. Vishwanadh, and G. K. Dey, *Chapter 9-Intermetallics and Alloys for High Temperature Applications In Materials under Extreme Conditions*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2017.
- [4] H. Clemens and S. Mayer, "Intermetallic titanium aluminides in aerospace applications – processing, microstructure and properties," *Materials at High Temperatures*, vol. 33, pp. 560-570, 2016.
- [5] N. Cinca, C. R. C. Lima, and J. M. Guilemany, "An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 2, pp. 75-86, 2013.
- [6] Y. Shida and H. Anada, "The influence of ternary element addition on the oxidation behaviour of TiAl intermetallic compound in high temperature air," *Corrosion Science*, vol. 35, pp. 945-953. 1993.
- [7] A. Knaislová, P. Novák, M. Cabibbo, L. Jaworska, and D. Vojtěch, "Development of TiAl-Si Alloys—A Review," *Materials*, vol. 14, p. 1030, 2021.
- [8] H.-P. Xiong, W. Mao, Y.-H. Xie, Y.-Y. Cheng, and X.-H. Li, "Formation of silicide coatings on the surface of a TiAl-based alloy and improvement in oxidation resistance," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 391, pp. 10-18, 2005.
- [9] T. C. Munro and B. Gleeson, "The deposition of aluminide and silicide coatings on γ -TiAl using the halide-activated pack cementation method," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27, pp. 3761-3772, 1996.
- [10] Y. Qiao, Z. Shen, and X. Guo, "Co-deposition of Si and B to form oxidation-resistant coatings on an Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy by pack cementation technique," *Corrosion Science*, vol. 93, 2015.
- [11] W. Liang, X. X. Ma, X. G. Zhao, F. Zhang, J. Y. Shi, and J. Zhang, "Oxidation kinetics of the pack siliconized TiAl-based alloy and microstructure evolution of the coating," *Intermetallics*, vol. 15, pp. 1-8, 2007.
- [12] J. Sun, Q. Fu, and L. Guo, "Influence of siliconizing on the oxidation behavior of plasma sprayed MoSi₂ coating for niobium based alloy," *Intermetallics*, vol. 72, pp. 9-16, 2016.
- [13] S. Teng, W. Liang, Z. Li, and X. Ma, "Improvement of high-temperature oxidation resistance of TiAl-based alloy by sol-gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 464, pp. 452-456, 2008.
- [14] D. Vojtěch, P. Novák, P. Macháč, M. Morťaniková, and K. Jurek, "Surface protection of titanium by Ti₅Si₃ silicide layer prepared by combination of vapour phase siliconizing and heat treatment," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 464, pp. 179-184, 2008.

- [15] L. Zemčák, A. Dlouhý, S. Król, and M. Prażmowski, "Vacuum Metallurgy of TiAl Intermetallics," presented at the 14th International Conference on Metallurgy and Materials, Hradec nad Moravicí, Czech Republic, 24-26 May 2005., 2005.
- [16] B. Bewlay, S. Nag, A. Suzuki, and M. Weimer, "TiAl alloys in commercial aircraft engines," *Materials at High Temperatures*, vol. 33, pp. 1-11, 2016.
- [17] H.-P. Xiong, W. Mao, W.-L. Ma, Y.-H. Xie, Y.-F. Chen, H. Yuan, and X.-H. Li, "Liquid-phase aluminizing and siliconizing at the surface of a Ti60 alloy and improvement in oxidation resistance," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 433, pp. 108-113, 2006.
- [18] S. Gray, M. H. Jacobs, C. B. Ponton, W. Voice, and H. E. Evans, "A method of heat-treatment of near γ -TiAl to enhance oxidation resistance by the formation of a Ti₅Si₃ layer," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 384, pp. 77-82, 2004.
- [19] P. Novák, J. Kříž, F. Průša, J. Kubásek, I. Marek, A. Michalcová, M. Voděrová, and D. Vojtěch, "Structure and properties of Ti–Al–Si–X alloys produced by SHS method," *Intermetallics*, vol. 39, pp. 11-19, 2013.
- [20] Z. Q. Guan, T. Pfullmann, M. Oehring, and R. Bormann, "Phase formation during ball milling and subsequent thermal decomposition of Ti–Al–Si powder blends," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 252, pp. 245-251, 1997.
- [21] P. Novak, D. Vojtěch, J. Šerák, J. Kubásek, F. Průša, V. Knotek, A. Michalcova, and M. Novák, "Synthesis of Intermediary Phases in Ti-Al-Si System by Reactive Sintering," *Chemické Listy*, vol. 103, pp. 1022-1026, 2009.
- [22] H. Aghajani, A. T. Tabrizi, S. A. Javadi, M. E. T. Tabrizi, A. Homayouni, and S. Behrangi, "Thermodynamically study of phase formation of Ni-Ti-Si nanocomposites produced by self-propagating high-temperature synthesis method," *Synthesis and sintering*, vol. 1, pp. 189-196, 2021.
- [23] N. Sadeghi, H. Aghajani, and M. R. Akbarpour, "Microstructure and tribological properties of in-situ TiC-C/Cu nanocomposites synthesized using different carbon sources (graphite, carbon nanotube and graphene) in the Cu-Ti-C system," *Ceramics International*, vol. 44, pp. 22059-22067, 2018.
- [24] Y. A. Sorkhe, H. Aghajani, and A. Taghizadeh Tabrizi, "Mechanical alloying and sintering of nanostructured TiO₂ reinforced copper composite and its characterization," *Materials & Design*, vol. 58, pp. 168-174, 2014.
- [25] R. Khoshhal, M. Soltanieh, and M. Mirjalili, "Formation and Growth of Titanium Aluminide Layer at the Surface of Titanium Sheets Immersed in Molten Aluminum," *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 2010.
- [26] A. Školáková, P. Salvetr, J. Leitner, T. Lovaši, and P. Novák, "Formation of Phases in Reactively Sintered TiAl₃ Alloy," *Molecules*, vol. 25, p. 1912, 2020.
- [27] A. Kamali, H. Razavizadeh, and M. Hadavi, "A process for production of titanium aluminide: Reaction mechanism," *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. 16, pp. 119-124, 2007.
- [28] B. Liu and Y. Liu, "27 - Powder metallurgy titanium aluminide alloys," in *Titanium Powder Metallurgy*, M. Qian and F. H. Froes, Eds., ed Boston: Butterworth-Heinemann, pp. 515-531, 2015.
- [29] V. V. Kurbatkina, "Titanium Aluminides," *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, pp. 392-393, 2017.
- [30] H. Hyer, L. Zhou, A. Mehta, S. Park, T. Huynh, S. Song, Y. Bai, K. Cho, B. McWilliams, and Y. Sohn, "Composition-Dependent Solidification Cracking of Aluminum-Silicon Alloys During Laser Powder Bed Fusion," *Acta Materialia*, vol. 208, p. 116698, 2021.

- [31] H.-W. Liu and K. P. Plucknett, "Titanium aluminide (Ti-48Al) powder synthesis, size refinement and sintering," *Advanced Powder Technology*, vol. 28, pp. 314-323, 2017.
- [32] R. Khoshhal, M. Soltanieh, and s. Boutorabi, "Investigation on the reactions sequence between synthesized ilmenite and aluminum," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 628, pp. 113-120, 2015.
- [33] A. P. Woodfield, P. J. Postans, M. H. Loretto, and R. E. Smallman, "The effect of long-term high temperature exposure on the structure and properties of the titanium alloy Ti 5331S," *Acta Metallurgica*, vol. 36, pp. 507-515, 1988.
- [34] D. Vojtěch, H. Čížová, K. Jurek, and J. Maixner, "Influence of silicon on high-temperature cyclic oxidation behaviour of titanium," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 394, pp. 240-249, 2005.
- [35] D. Vojtěch, B. Bártová, and T. Kubatík, "High temperature oxidation of titanium-silicon alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 361, pp. 50-57, 2003
- [36] L. J. Brillson, M. L. Slade, and H. W. Richter, "Titanium-silicon and silicon dioxide reactions controlled by low temperature rapid thermal annealing," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 4, p. 993, 1986.
- [37] I. J. M. M. Raaijmakers, "Fundamental aspects of reactions in titanium-silicon thin films for integrated circuits," Phd Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Research TU/e / Graduation TU/e, 1988.
- [38] K. Maex, R. F. d. Keersmaecker, M. v. Rossum, W. F. v. d. Weg, and P. G. Krooshof, "Metals and Silicides," presented at the Workshop on Refr. , Aussois (France), 1987.

Oxidation Behavior of GTD-111 Nickel Base Superalloy at 1000 °C

Research Article

Faezeh Akhtari¹, Sadegh Pour-Ali²✉, Reza Tavangar³, Seyedsina Hejazi⁴

DOI: [10.22067/jmme.2023.76898.1052](https://doi.org/10.22067/jmme.2023.76898.1052)

1- Introduction

Ni-based superalloys are good candidate for the high temperature applications such as hot sections of gas turbine engines in which improved creep behavior and high oxidation resistance are required. Presence of protective oxide scales can guarantee the oxidation resistance of these superalloys; however, the oxide scale may spall off during service cycles and bare alloy is exposed to the oxidant atmosphere. So, having a true perception of their oxidation behavior can aid in better performance of these superalloys. Due to the high resistance to creep, corrosion, oxidation and fatigue, GTD-111 Ni superalloy is preferred over many nickel superalloys such as Inconel 738. This superalloy can be efficiently used in constant and moving blades of gas turbines. This alloy may meet temperatures as high as 1000 °C in some service conditions; however, to the best of author's knowledge, there is no study on its oxidation behavior at this temperature. The aim of present work is to provide more detailed analysis of oxide regions in GTD-111 nickel base superalloy at 1000 °C.

2- Materials and Methods

GTD-111 Nickel base super alloy was first solution annealed at 1080 °C and immediately quenched in water. Samples with dimensions of 10×10×5 mm were prepared through electrical discharge machining. These samples were ground, polished, and etched in Marble's reagent. Optical (OM, Olympus PMG3) and scanning electron (SEM, CamScan MV 2300) microscopies were employed to reveal the microstructure. After that, the oxidation performance of polished samples was examined using thermal gravimetric analysis (TGA, SETSYS) at 1000 °C for 100 h in air. The oxidized samples were characterized using grazing incidence X-ray diffraction (GI-XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi FE 4800), and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES, GD-Profilier 2, Horbia).

3- Results and Discussion

Fig. 1a-b presents the microstructure of GTD-111 Ni superalloy after solution annealing heat treatment. As can be seen, the microstructure consists of γ matrix, γ' precipitates, and small amounts of carbides. GI-XRD pattern of this superalloy, shown in Fig. 1c, confirms the presence of mentioned phases. Considering the detection limit of GI-XRD, no peak regarding the carbides is observed.

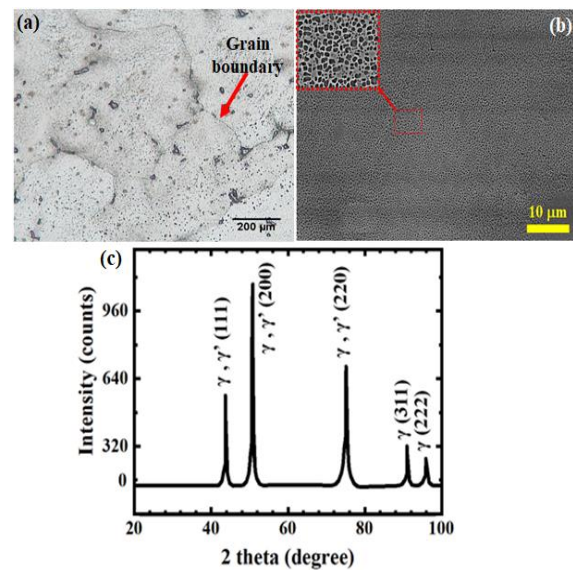


Fig. 1. (a) OM and (b) SEM images of solution annealed GTD-111 Ni superalloy and corresponding (c) GI-XRD pattern.

Fig. 2a shows the results of TGA after 100 h oxidation in air. The overall behavior of oxidation can be divided into two main stages: (1) Transient stage: the free surface of GTD-111 Ni superalloy has been exposed to the air. Since there is no thermodynamic and kinetic barrier, accelerated oxidation proceeds linearly to develop a uniform oxide

*Manuscript received: May 27, 2022, Revised, November 9, 2022, Accepted, February 12, 2023.

¹ MSc. Student, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

² Corresponding Author, Assistant Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Email: pourali@sut.ac.ir.

³ Assistant Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

⁴ Postdoctoral Researcher, Faculty of Science and Technology, Chemistry and Structure of Novel Materials, University of Siegen, Siegen, Germany.

layer. (2) steady-state stage: this step can be considered in 10-100 h intervals in which the slope of mass gain vs. time significantly decreases. Considering Eq. (1), the oxidation kinetics can also be quantitatively discussed.

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = kt \tag{1}$$

where $\Delta W/A$, t , k , and n are specific weight gain, time, constant of oxidation kinetics, and kinetics power, respectively. By plotting the logarithmic graph, shown in Fig. 2b, k and n values can be calculated for the two mentioned stages (subscripts show the corresponding stage): $k_1=2.44 \times 10^{-4}$ g/cm²·s, $n_1=0.91$, $k_2=2.25 \times 10^{-4}$ g/cm²·s and $n_2=2.38$. These values show that nearly linear and semi-parabolic kinetic laws are governing at the first and second stages, respectively.

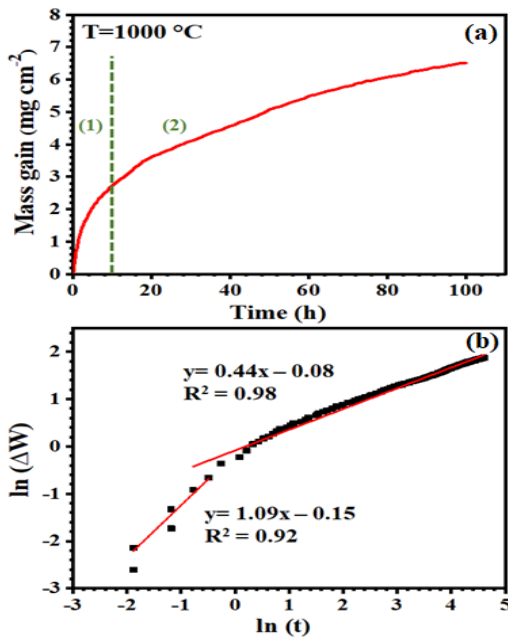


Fig. 2. (a) TGA results of GTD-111 Ni superalloy oxidized at 1000 °C for 100 h and (b) corresponding kinetics evaluation.

Fig. 3 represents the GI-XRD patterns for oxidized samples for 10 and 100 h exposure. For both exposure times, TiO₂, Cr₂O₃, and Al₂O₃ are recognized. Since no NiO was observed, it can be claimed that the oxide did not spall off. According to the cross-sectional SEM and GDOES results (Fig. 4a), the oxide layer with a thickness of 2 μm consists of three portions: an outer Ti-rich, an intermediate Cr-rich, and an inner Al-rich region. Although the oxide layer thickness reach to 10 μm after 100 h exposure, its composition regime remains constant (Fig. 4b).

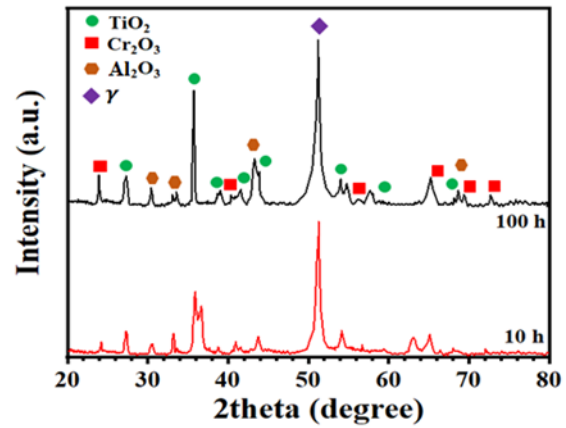


Fig. 3. GI-XRD patterns of GTD-111 samples oxidized for 10 h and 100 h.

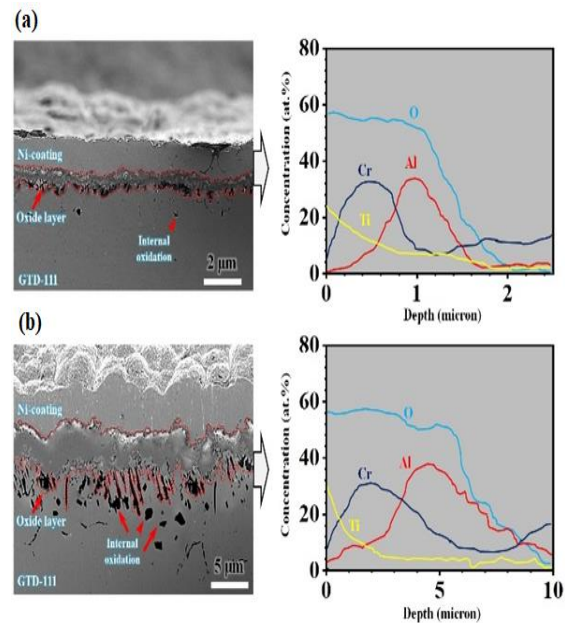


Fig. 4. Cross-sectional SEM images and corresponding GDOES results of oxidized samples for (a) 10 and (b) 100 h exposure.

4- Conclusions

After oxidation of GTD-111 nickel base superalloy at 1000 °C in air atmosphere, the following conclusions were drawn:

- (i) At the early stages of oxidation (< 10 h), a nearly linear kinetic law is observed which is replaced by a semi-parabolic one for longer exposures (10-100 h).
- (ii) The oxide layer mainly consists of TiO₂, Cr₂O₃, and Al₂O₃ phases and no Ni oxides were detected.
- (iii) From a compositional point of view, the oxide layer consists of an outer Ti-rich, an intermediate Cr-rich, and an inner Al-rich region. The oxidation of the latter was followed by internal oxidation.



رفتار اکسیداسیون سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111 در دمای ۱۰۰۰ °C*

مقاله پژوهشی

فائزه اختری^(۱) صادق پورعلی^(۲) رضا توانگر^(۳) سید سینا حجازی^(۴)

DOI: 10.22067/jmme.2023.76898.1052

چکیده بررسی حاضر به تحلیل رفتار اکسیداسیون سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111 در دمای ۱۰۰۰ °C و اتمسفر هوا می‌پردازد. برای این منظور، گستره‌ای از روش‌ها شامل آنالیز توزین حرارتی (TGA)، میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، پراش پرتو ایکس سطحی (GI-XRD) و طیف‌سنجی انتشار نوری تخلیه تابشی (GDOES) به کار گرفته شدند. سینتیک اکسیداسیون این آلیاژ در دمای یاد شده پس از ۱۰ ساعت اولیه، رفته رفته از خطی وارد سهمی می‌شود که این موضوع همراه با تشکیل لایه اکسیدی یکنواخت بر سطح است. بر اساس تحلیل مقطعی FE-SEM و GDOES، تیتانیوم را می‌توان اولین گونه‌ای در نظر گرفت که با شروع اکسیداسیون، وارد جبهه واکنش می‌شود. با این حال، با اکسید شدن آن و تخلیه آن در زیر جبهه اکسیداسیون، شرایط برای شکل‌گیری سایر اکسیدها از جمله اکسید کروم (Cr₂O₃) مهیا می‌شود. در ادامه، طی نفوذ به سمت داخل گونه‌های O²⁻، شرایط برای اکسیداسیون داخلی آلومینیوم و تشکیل جزایری از اکسیدهای Al₂O₃ فراهم می‌شود. بدینسان، پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون، ترکیب شیمیایی فیلم اکسیدی مشتمل بر ناحیه درونی غنی از آلومینیوم، ناحیه بیرونی غنی از تیتانیوم و لایه میانی غنی از کروم است. نتایج GI-XRD نیز مویید تشکیل فازهای اکسیدی یاد شده است. در این دما، اثری از جدایش پوسته اکسیدی و تشکیل اکسیدهای نیکل پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون مشاهده نشد.

واژه‌های کلیدی سوپرآلیاژ نیکل GTD-111، اکسیداسیون دما بالا، GI-XRD، TGA، GDOES

Oxidation Behavior of GTD-111 Nickel Base Superalloy at 1000 °C

Faezeh Akhtari

Sadegh Pour-Ali

Reza Tavangar

Seyyedsina Hejazi

Abstract The present study investigates the oxidation behavior of GTD-111 nickel base superalloy at 1000 °C in air. To this aim, several techniques including thermal gravimetric analysis (TGA), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), grazing incidence X-ray diffraction (GI-XRD) and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) were employed. The oxidation kinetics of this superalloy alters from linear to parabolic after 10 h exposure which is accompanied by the formation of a uniform surface oxide layer. Based on the cross-sectional analysis of FE-SEM and GDOES, Ti can most probably be considered as the first species which enters the reaction front when oxidation begins. However, as a result of its oxidation, Ti is depleted just beneath the oxide scale, and conditions changes in favor of the formation of other oxides, namely, Cr₂O₃. Subsequently, due to the internal diffusion of O²⁻ species, Al is internally oxidized, and islands of Al₂O₃ form underneath the oxide layer. After 100 h of oxidation, the chemical composition of the oxide film consists of an Al-rich inner region, a Ti-rich outer region, and a Cr-rich intermediate layer. GI-XRD results also confirmed the formation of mentioned oxide phases. No indication of oxide spallation and formation of nickel oxides were observed even after 100 h of oxidation.

Keywords GTD-111 nickel superalloy, High temperature oxidation, GI-XRD, TGA, GDOES

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۳/۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱۱/۲۲ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه صنعتی سهند

Email: pourali@sut.ac.ir

(۲) نویسنده مسئول، استادیار، مهندسی مواد و متالورژی، خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه صنعتی سهند

(۳) استادیار، مهندسی مواد و متالورژی، خواص مکانیکی و فیزیکی مواد، دانشگاه صنعتی سهند

(۴) محقق پسادکتری، سطح و فوتوالکتروشیمی، دانشگاه زیگن، آلمان

مقدمه

عوامل با یکدیگر نیز در ارتباط هستند [10-14]. بررسی‌های محدودی در خصوص رفتار اکسیداسیون دمای بالای سوپرآلیاژ GTD-111 انجام شده است. در یک بررسی توسط برنمانا و همکاران [8] ادعا شد که لایه اکسید موجود در سطح سوپرآلیاژ پایه نیکل در دمای 900°C از حیث ترکیبی به سه ناحیه تقسیم شود: (الف) ناحیه بیرونی متشکل از TiO_2 یا NiO ، (ب) ناحیه درونی به صورت جزایر Al_2O_3 و (ج) لایه میانی شامل Cr_2O_3 . افزون بر لایه اکسید، تشکیل فازهای نیتريدی به صورت جزئی نیز گزارش شدند. با این حال، این سوپرآلیاژ در برخی شرایط کاری، دماهای بالاتر نظیر 1000°C را نیز به صورت کوتاه مدت تجربه می‌کند [6] که تاکنون تحلیل کاملی از ترکیب شیمیایی لایه اکسیدی و سینتیک اکسیداسیون در این دما ارائه نشده است. در بررسی حاضر، آزمون‌های آنالیز توزین حرارتی (TGA)، میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، پراش پرتو ایکس سطحی (GI-XRD) و طیف‌سنجی انتشار نوری تخلیه تابشی (GDOES) جهت تحلیل لایه اکسیدی در سوپرآلیاژ GTD-111 در دمای 1000°C و مکانیزم اکسیداسیون آن استفاده شده است.

مواد و روش تحقیق

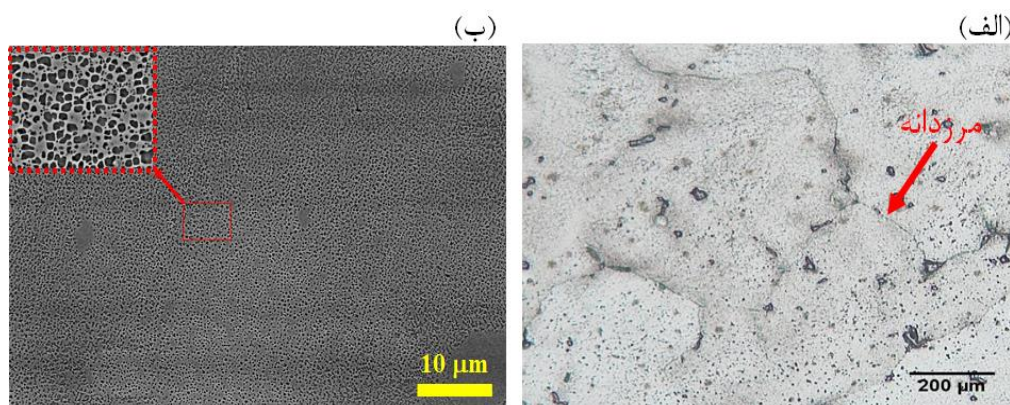
ماده مورد بررسی در مطالعه حاضر، سوپرآلیاژ GTD-111 بوده که ترکیب شیمیایی این آلیاژ توسط آزمون طیف‌سنجی نشر نوری به دست آمد و در جدول (۱) نشان داده شده است. این سوپرآلیاژ در ابتدا به مدت یک ساعت در دمای 1080°C تحت عملیات آنیل انحلالی قرار گرفت و سریعاً از این دما در آب کوئنچ شد. در ادامه با استفاده از روش ماشین‌کاری تخلیه الکتریکی سیمی، نمونه‌های مکعبی در ابعاد $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}$ تهیه شدند. جهت مشاهده و بررسی ریزساختار اولیه توسط میکروسکوپ نوری (OM, Olympus PMG3) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, CamScan MV 2300)، نمونه‌ها پس از ماند، از شماره ۳۲۰ تا ۲۰۰۰ سنباده زنی و پس از آن با به‌کارگیری محلول سوسپانسیون حاوی آلومینای $0.3 \mu\text{m}$ پولیش شدند. در نهایت، این نمونه‌ها با محلول ماربل که حاوی 50 mL آب، 50 mL HCl و 10 g CuSO_4 است، اچ شدند.

سوپرآلیاژهای پایه نیکل به طور گسترده در ساخت اجزای بخش‌های داغ موتور توربین‌های گازی پیشرفته مانند پره‌های آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [1-3]. انتخاب آلیاژ مناسب برای قطعات مهندسی که در شرایط دمای بالا کار می‌کنند، همواره چالشی اساسی بوده و از میان آلیاژهای مختلفی که برای شرایط کاری دمای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند، سوپرآلیاژهای پایه نیکل و به‌ویژه سوپرآلیاژ GTD-111 گزینه‌ای قابل اعتماد و مطمئن محسوب می‌شوند [4]. سوپرآلیاژهای پایه نیکل از مهم‌ترین و بزرگ‌ترین گروه‌های سوپرآلیاژها هستند. این سوپرآلیاژها در برابر حرارت بسیار مقاوم بوده و می‌توانند استحکام خود را در محیط‌های دمای بالا به خوبی حفظ کنند. سوپرآلیاژهای پایه نیکل اغلب در شکل ریختگی طراحی و تولید می‌شوند و در دماهای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌طور کلی، ریزساختار این سوپرآلیاژها عمدتاً مشتمل بر یک زمینه آستنیتی (γ)، رسوبات همدوس با زمینه و انواع مختلفی از کاربیدها است که در زمینه ریزساختار و در طول مرزخانه‌های آن توزیع شده‌اند. بر اساس مطالعات انجام شده، می‌توان سه ویژگی خواص خزشی بهبودیافته، رفتار اکسیداسیون ایده‌آل و رفتار خوردگی الکتروشیمیایی عالی را سه ملزومی در نظر گرفت که نوعاً سوپرآلیاژهای پایه نیکل در طول عمر خود با آن‌ها درگیر هستند و بسته به شرایط کاری یک یا چند مورد از خواص یاد شده نقش پررنگ‌تری به خود می‌گیرند [5-8].

سوپرآلیاژ GTD-111 که برای اولین بار در اواسط دهه ۱۹۷۰ برای پره‌های توربین مقطع داغ مورد استفاده قرار گرفت، ماده مورد مطالعه در این بررسی است. این سوپرآلیاژ در استحکام خستگی و مقاومت خوردگی داغ نسبت به اینکونل ۷۳۸ برتری دارد [9]. چرخه‌های حرارتی که این سوپرآلیاژ در حین کار تجربه می‌کند، می‌تواند زمینه‌ساز بروز ترک در عرض لایه اکسید سطحی و عملاً کاهش مدت زمان سرویس برای آن شود. در نتیجه، اکسیداسیون دمای بالا یک علت اصلی یا حداقل یک عامل مهم برای شکست پره‌های توربین با مقاطع داغ است. عملکرد و میزان مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون فیلم‌های اکسیدی تشکیل شده بر روی یک آلیاژ تحت کنترل ترکیب شیمیایی و ریزساختار آلیاژ پایه، ضخامت اکسید و قابلیت حفاظت فیلم اکسیدی است که هر یک از این

جدول ۱ ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ GTD-111 (برحسب wt.%)

Cr	Co	Al	Ti	W	Mo	Fe	Ta	C	B	Ni
۱۴/۰۵	۹/۵۳	۳/۰۲	۴/۹۲	۳/۸۰	۱/۵۳	۰/۲۵	۲/۸۱	۰/۰۸	۰/۰۲	Bal.



شکل ۱ تصاویر (الف) میکروسکوپی نوری و (ب) SEM از ریزساختار سوپرآلیاژ GTD-111 آنیل انحلالی شده.

تحلیل میکروسکوپی لایه اکسید شکل گرفته بر سطح نمونه‌ها نیز پس از اکسیداسیون، با استفاده از مشاهدات میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) از برند Hitachi FE 4800 انجام گرفت. افزون بر این، پروبیل عنصری از مقطع لایه‌های اکسیدی با استفاده از روش طیف‌سنجی نشری تخلیه نوری (GDOES, Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy) توسط دستگاه (GDOES, GD-Profilier 2) HORIBA با یک آند مسی استاندارد با قطر ۴ mm ثبت شد. پلاسمای گاز آرگون با فشار ۶۵۰ Pa و توان اعمالی ۳۰ W به‌عنوان شرایط منبع برای آنالیز استفاده شد. تخلیه تابشی تحت فرکانس ۱۳/۵۶ MHz تأمین شد.

نتایج و بحث

شکل (۱) نتایج میکروسکوپی ریزساختار سوپرآلیاژ GTD-111، پس از عملیات آنیل انحلالی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از این شکل برمی‌آید، ریزساختار این سوپرآلیاژ شامل فاز زمینه γ (محلول جامد نیکل) به همراه رسوب‌های γ' و مقادیر جزئی از کاربیدها است. کاربیدها معمولاً به‌صورت مختلف‌الاضلاع در اندازه‌های کمتر از $5 \mu\text{m}$ در درون دانه‌ها و یا مرز دانه‌ها مشخص شده‌اند.

الگوی پراش پرتو ایکس سطحی از نمونه سوپرآلیاژ GTD-111 در شکل (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در

در ادامه، جهت انجام آزمون اکسیداسیون، سطح نمونه‌ها پس از آماده‌سازی اولیه، طی سنباده‌زنی (تا شماره ۲۰۰۰) و پولیش (آلومینای $0.3 \mu\text{m}$) صیقلی شد. آزمون اکسیداسیون برای نمونه‌ها به مدت ۱۰۰ ساعت در دمای 1000°C در اتمسفر هوا انجام شد.

آزمون آنالیز توزین حرارتی (TGA, Thermogravimetry analysis) نیز در دستگاه High-performance modular Thermogravimetric Analyzer (ambient/ 2400°C) از برند SETSYS انجام شد. قبل از شروع آزمون، اتمسفر داخل دستگاه به گاز آرگون تغییر کرده و پس از رسیدن به دمای هدف یعنی 1000°C ، محفظه از گاز آرگون تخلیه شد تا فرآیند اکسیداسیون از دمای 1000°C آغاز شود (اکسیداسیون تک‌دما). تغییرات وزن هر نمونه توسط ترازوی دستگاه با تفکیک‌پذیری $0.02 \mu\text{g}$ تا مدت زمان حداکثر ۱۰۰ ساعت ثبت شد.

در ادامه به‌منظور بررسی فازهای تشکیل شده در سطح و لایه زیر سطح نمونه‌ها پس از اکسیداسیون نیز، آنالیز GI-XRD بر روی نمونه‌ها انجام شد. در آزمون GI-XRD، به‌دلیل زاویه ورودی کوچک پرتوی ایکس ($< 2^\circ$)، پرتوی پراش یافته از عمق کمتری به آشکارساز می‌رسد و داده‌های بیشتری از نواحی سطحی به‌دست می‌دهد. برای این منظور از دستگاه X'Pert Pro MDP در گستره زاویه (2θ) 10° – 30° ، زاویه سطحی 2° ، گام رویش 0.02° با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) استفاده شد.

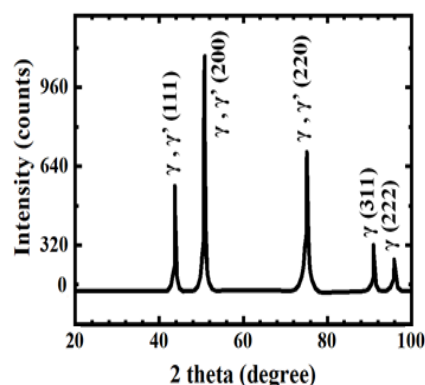
نشان می‌دهند، این موضوع باعث می‌شود که در غیاب سد ترمودینامیکی و سینتیکی، اکسیداسیون به صورت تسریع یافته دنبال شود و اکسیداسیون با نفوذ به سمت بیرون کاتیون‌های فلزی دنبال شود و شرایط برای ایجاد یک لایه اکسید روی سطح آلیاژ فراهم شود. در ادامه اکسیداسیون و با ضخیم شدن سرتاسری فیلم اکسیدی، رفته رفته اکسیداسیون وارد مرحله (۲) می‌شود. در مرحله (۲) که به طور کلی می‌توان آن را در بازه زمانی ۱۰ تا ۱۰۰ ساعت در نظر گرفت، شیب نمودار TGA حاکی از آن است که نمونه شرایط نسبتاً پایداری را تجربه می‌کند. در این شرایط یک لایه اکسیدی روی سطح نمونه شکل می‌گیرد که تمام سطح را پوشش می‌دهد. شایان ذکر است که هیچ پدیده‌ای نظیر جدایش لایه اکسیدی یا ریزش لایه اکسیدی که توأم با تغییرات شدید وزنی در نمودارهای TGA هستند، مشاهده نمی‌شود. این موضوع نیز خود گواه آن است که لایه اکسیدی می‌تواند حفاظت نسبتاً ایده‌آلی را از زیرلایه به ارمغان آورد.

همان گونه که از شکل (۳-ب) برمی‌آید، روند اکسیداسیون را می‌توان با تکیه بر رابطه (۱) - که سینتیک کلی اکسیداسیون را نشان می‌دهد - به صورت کمی نیز تحلیل نمود [17]:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = kt \quad (1)$$

در این رابطه، $(\Delta W/A)$ افزایش وزن در واحد سطح، t زمان، k ثابت سینتیک اکسیداسیون و n نیز توان سینتیکی اکسیداسیون است. با رسم منحنی لگاریتمی موجود در شکل (۳-ب)، به سادگی می‌توان مقادیر n و k را برای مراحل اولیه و پایای اکسیداسیون بیان نمود. این مقادیر به ترتیب برای مراحل ۱ و ۲ برابر با $(n = 0.91, k = 2/44 \times 10^{-10} \text{ gr/cm}^2 \cdot \text{s})$ و $(n = 2/38, k = 2/25 \times 10^{-10} \text{ gr/cm}^2 \cdot \text{s})$ هستند. نزدیک بودن مقدار n به ۱ حاکی از سینتیک خطی (مرحله ۱، اکسیداسیون تسریع‌یافته) و نزدیکی آن به ۲ (مرحله ۲) حاکی از شرایط پایدار و تحت کنترل نفوذ بودن اکسیداسیون است. کاهش مقدار k نیز خود معرف کاهش نرخ اکسیداسیون در مرحله (۲) اکسیداسیون است. این تحلیل با استدلال‌های سایر کارهای تحقیقاتی انجام شده در حوزه کاربرد TGA در سینتیک اکسیداسیون آلیاژهای فلزی در توافق است [18,19].

این الگو مشاهده می‌شود، هم‌سو با نتایج میکروسکوپی ریزساختار، دو فاز اصلی موجود در این سوپرآلیاژ فازهای γ و γ' هستند. فاز زمینه آستنیتی گاما (γ) با شبکه FCC، محلول جامدی از نیکل به‌عنوان حلال بوده که بر اساس جدول (۱)، شامل عناصری هم‌چون تیتانیوم، آلومینیوم، آهن، کروم، کبالت، مولیبدن و تنگستن به‌عنوان عناصر حل‌شونده است. γ' نیز فاز اولیه تقویت‌کننده در سوپرآلیاژهای پایه نیکل، $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ است که یک فاز رسوبی منسجم (صفحات بلوری رسوبات در تماس با زمینه گاما) با ساختار بلوری منظم FCC است. تطابق نزدیک متغیر شبکه زمینه و رسوب، با سازگاری شیمیایی اجازه می‌دهد که γ' به‌صورت همگن در سراسر زمینه رسوب کند و پایداری بالایی داشته باشد [15,16]. شایان ذکر است که با در نظر گرفتن حد تفکیک این روش و غلظت اندک فازهای کاربیدی، این فازها در الگوی GI-XRD پراش مشخصی از خود نشان ندادند.

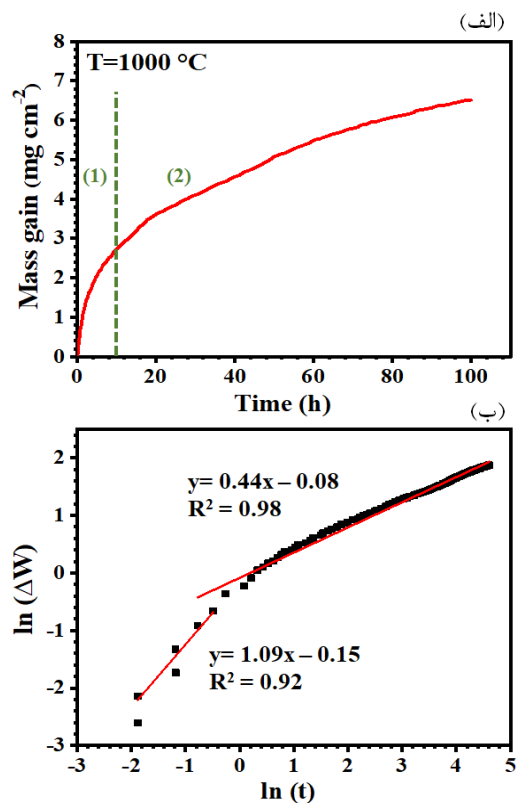


شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس سطحی برای نمونه GTD-111 آئیل انحلالی شده.

نتایج آزمون آنالیز حرارتی برای نمونه GTD-111 پس از اکسیداسیون ۱۰۰ ساعته در هوا در شکل (۳) آورده شده است. با توجه به شکل (۳-الف)، رفتار کلی اکسیداسیون در این بازه زمانی را می‌توانیم در دو مرحله کلی ۱ و ۲ در نظر بگیریم. در مرحله (۱) اکسیداسیون، عملاً سطح آزاد و بدون اکسید آلیاژ GTD-111 در معرض محیط اکسیدان دمای بالا قرار می‌گیرد (از فیلم روئین دارای ضخامت نانومتری که در هوا شکل گرفته است و در سطح این آلیاژ حضور دارد، صرف‌نظر می‌کنیم). از آنجا که تمام عناصر موجود در آلیاژ، در دمای اکسیداسیون، دارای $\Delta G << 0$ بوده و تمایل بسیار بالایی برای اکسیداسیون

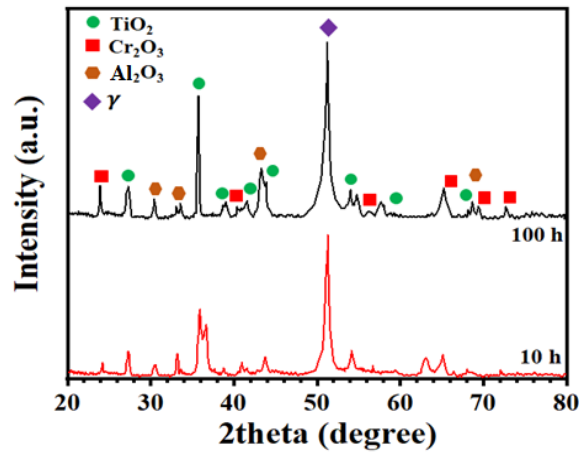
پیشین افزایش یافته است. با توجه به این که هیچ‌گونه جدایش لایه اکسیدی اتفاق نمی‌افتد، عملاً اکسیدهایی مانند NiO که نشان از اکسیداسیون زیرلایه دارند، مشاهده نشده است. بدینسان، می‌توان ادعا نمود که اکسید موجود در سطح سوپرآلیاژ GTD-111 محافظ بوده و هنوز میزان اکسید NiO به قدری نیست که با روش GI-XRD قابل شناسایی باشد.

شکل (۵) بررسی ریزساختار و پروفیل GDOES سطح مقطع نمونه‌های اکسید شده در بازه زمانی ۱۰ و ۱۰۰ ساعت را نشان می‌دهد. برای بازه زمانی ۱۰ و ۱۰۰ ساعت ترکیب شیمیایی لایه اکسید به‌طور عمده متشکل از آلومینیوم، کروم و تیتانیوم است. به این معنا که یک لایه اکسید در مراحل اولیه شکل می‌گیرد و به مرور زمان تقریباً همان ترکیب شیمیایی ضخیم‌تر می‌شود. پروفیل GDOES دو نمونه در بازه زمانی ۱۰ و ۱۰۰ ساعت حاکی از آن است که احتمالاً اولین عنصری که در محیط اکسیدان وارد واکنش شده و اکسید می‌شود، تیتانیوم است. چرایی این ادعا را می‌توان در این واقعیت واکاوی نمود که در سطح صفر، برای بازه زمانی ۱۰ ساعت، غلظت Ti از حدود ۲۰٪ اتمی آغاز می‌شود و رفته رفته افت پیدا می‌کند. این در حالی است که غلظت گونه‌هایی نظیر کروم و آلومینیوم بسیار کمتر است. در ادامه با اکسید شدن تیتانیوم عملاً لایه‌های زیرین جبهه اکسیداسیون از تیتانیوم فقیر و از سویی دیگر از سایر عناصر آلیاژی غنی می‌شوند و زمینه برای تشکیل اکسید پیوسته و غنی از کروم فراهم می‌شود. لایه اکسید تشکیل شده با توجه به نتایج آزمون GI-XRD و GDOES، از لحاظ ترکیب شیمیایی به سه ناحیه اکسید داخلی، میانی و بیرونی تقسیم می‌شود. ناحیه بیرونی غنی از اکسید تیتانیوم بوده، ناحیه میانی شامل اکسید کروم و ناحیه درونی نیز غنی از اکسیدهای آلومینیوم است. با ادامه فرآیند اکسیداسیون نیز میزان اکسیداسیون داخلی که شامل اکسید Al_2O_3 است، افزایش می‌یابد که این ناحیه به‌صورت جزایری در زیر پوسته اکسیدی نمایان می‌شود (شکل ۵). تمایل بالاتر تیتانیوم به اکسیداسیون در حضور عناصر آلیاژی نظیر کروم و آلومینیوم در دیگر سوپرآلیاژهای نیکل نیز مشاهده شده است [20,21].

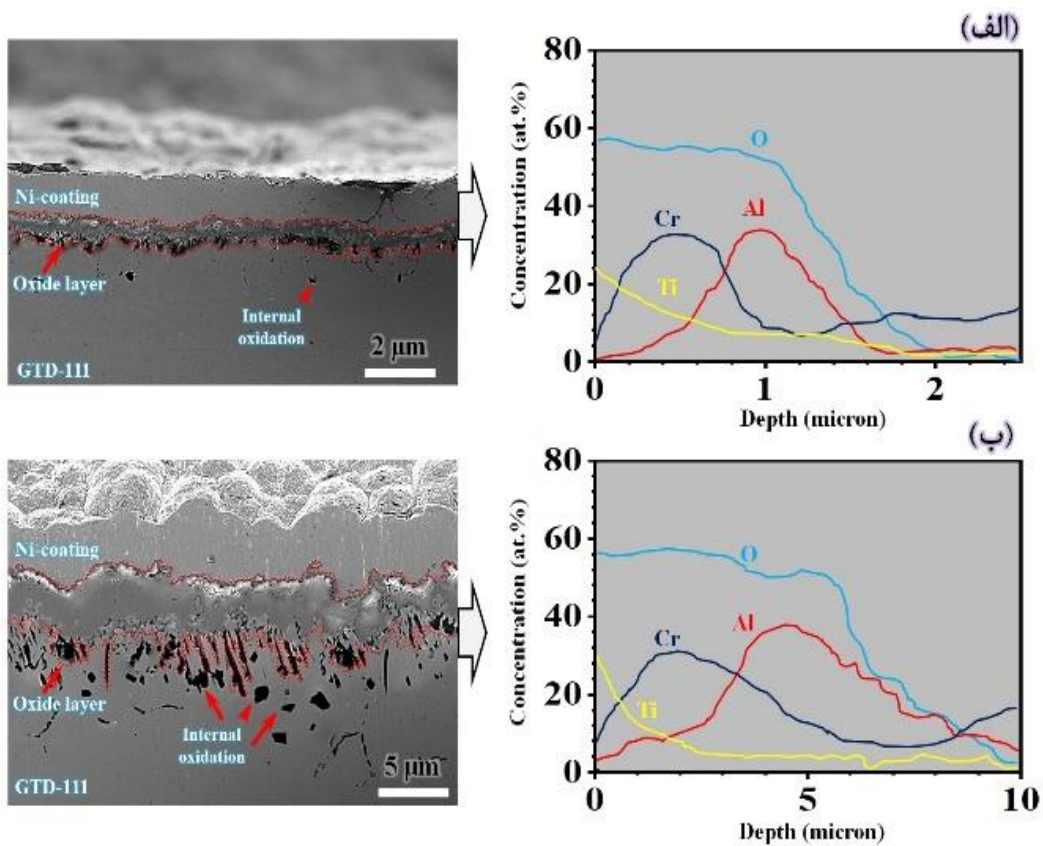


شکل ۳ نتایج آزمون TGA برای ۱۰۰ ساعت آزمون اکسیداسیون: (الف) تغییرات وزنی و (ب) مشخصه‌های سینتیکی اکسیداسیون.

برای درک عمیق‌تر و بهتر نسبت به این که در مراحل اولیه اکسیداسیون و مراحل پایای اکسیداسیون چه فاز و ترکیب شیمیایی مسئول چنین رفتار اکسیداسیونی است، آزمون‌های بعدی (GI-XRD, FE-SEM و GDOES) انجام شده است. شکل (۴) الگوهای GI-XRD مربوط به نمونه‌های اکسید شده برای ۱۰ و ۱۰۰ ساعت را نشان می‌دهد. در هر دو نمونه ترکیب شیمیایی و فازهای یکسان در لایه‌های اکسیدی مشاهده می‌شود. اکسیدهای TiO_2 , Cr_2O_3 و Al_2O_3 توسط آزمون شناسایی شده و بزرگ‌ترین پیک نیز مربوط به فاز زمینه γ است. همان‌طور که در الگوی پراش دو نمونه مشاهده می‌شود، شدت پیک‌ها در نمونه‌ای که به مدت ۱۰۰ ساعت در معرض اکسیداسیون قرار گرفته بود بیشتر است، که حاکی از سینتیک فرایند اکسیداسیون نمونه‌ها در دمای ۱۰۰۰ °C است. افزون بر این، مشاهده می‌شود که در بین بازه زمانی ۱۰ تا ۱۰۰ ساعت اکسید جدیدی شکل نگرفته است و عملاً غلظت اکسیدهای



شکل ۴ الگوهای GI-XRD برای نمونه های اکسید شده به مدت ۱۰ و ۱۰۰ ساعت.



شکل ۵ ریزساختار سطح مقطع و پروفیل GDOES متناظر، برای لایه اکسیدی پس از اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰ °C برای زمان های (الف) ۱۰ ساعت، (ب) ۱۰۰ ساعت.

نتیجه گیری

(۱) در ابتدای آزمون اکسیداسیون که سطح اکسید نشده آلیاژ GTD-111 در معرض محیط اکسیدان قرار گرفت، لایه اکسیدی در ۱۰ ساعت اول با سرعت بسیار بالایی شکل گرفت. در ادامه نیز به دلیل تشکیل لایه اکسیدی محافظ، سرعت پیشروی لایه اکسیدی کاهش یافت و نمونه شرایط

در این بررسی نمونه های سوپراآلیاژ GTD-111 ابتدا تحت عملیات آنیل انحلالی قرار گرفت و سپس تحت اکسیداسیون دمای بالا در دمای ۱۰۰۰ °C تا زمان بیشینه ۱۰۰ ساعت قرار گرفتند و نتایج زیر استخراج شد:

که به احتمال فراوان اولین عنصری که در محیط اکسیدان وارد واکنش می‌شود، تیتانیوم است.

(۴) فیلم اکسیدی شکل گرفته پس از ۱۰۰ ساعت، از نظر ترکیب شیمیایی مشتمل بر ناحیه درونی غنی از آلومینیوم، لایه میانی کروم و ناحیه بیرونی غنی از تیتانیوم است. آلومینیوم در زیر فیلم اکسیدی به صورت جزیره‌ای درگیر پدیده اکسیداسیون داخلی می‌شود.

پایداری را تجربه کرد.

(۲) لایه اکسیدی متشکل از فازهای اکسیدهای TiO_2 ، Cr_2O_3 و Al_2O_3 بوده و هم‌چنین مشاهده شد که در بین بازه زمانی ۱۰ تا ۱۰۰ ساعت اکسید جدیدی شکل نگرفته است و صرفاً غلظت اکسیدهای پیشین افزایش یافته است (لایه اکسیدی ضخیم شد).

(۳) با استفاده از آزمون GDOES، پس از ۱۰ ساعت اکسیداسیون، در سطح بالایی نمونه‌ها، غلظت تیتانیوم از حدود ۲۰٪ شروع شده و رفته رفته کاهش می‌یابد. با توجه به ناچیز بودن غلظت سایر گونه‌ها در این سطح، ادعا شد

مراجع

- [1] M.Z. Alam, D. Chatterjee, B. Venkataraman, "Effect of cyclic oxidation on the tensile behavior of directionally solidified CM-247LC Ni-based superalloy at 870 °C", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 6211-6218, 2010.
- [2] R. Pillai, H. Ackermann, H. Hattendorf, S. Richter, "Evolution of carbides and chromium depletion profiles during oxidation of Alloy 602 CA", *Corrosion science*, vol. 75, pp. 28-37, 2013.
- [3] F.H. Latief, K. Kakehi, Y. Tashiro, "Oxidation behavior characteristics of an aluminized Ni-based single crystal superalloy CM186LC between 900 °C and 1100 °C in air", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 1926-1932, 2013.
- [4] E.A. Basuki, D.H. Prajitno, F. Muhammad, "Alloys developed for high temperature applications", *AIP Proceedings*, vol. 1805, pp. 20003-20010, 2017.
- [5] S. Wee, K. Kim, K. Park, C. Seok, "Study on Creep Damage of Ni-Based Superalloy Caused by Variable Load Conditions at Elevated Temperatures", *Materials*, vol. 14, pp. 6971, 2021.
- [6] L. Tan, X. Ren, K. Sridharan, T.R. Allen, "Corrosion behavior of Ni-base alloys for advanced high temperature water-cooled nuclear plants", *Corrosion science*, vol. 50, pp. 3056-3062, 2008.
- [7] M. Pouranvari, A. Ekrami, A.H. Kokabi, "Microstructure-properties relationship of TLP-bonded GTD-111 nickel-base superalloy", *Materials Science and Engineering:A*, vol. 490, pp. 229-234, 2008.
- [8] J. Breneman, J. Wei, Z. Sun, L. Liu, G. Zou, Y. Zhou, "Oxidation behavior of GTD111 Ni-based superalloy at 900° C in air", *Corrosion science*, vol. 100, pp. 267-274, 2015.
- [9] F. Huang, J. Wang, E.H. Han, W. Ke, W. "Microstructural characteristics of the oxide films formed on Alloy 690 TT in pure and primary water at 325 °C", *Corrosion science*, vol. 76, pp. 52-59, 2013.
- [10] J. Xiao, N. Prud'Homme, N. Li, V. Ji, "Influence of humidity on high temperature oxidation of Inconel 600 alloy: Oxide layers and residual stress study", *Applied Surface Science*, vol. 284, pp. 446-452, 2013.
- [11] L. Zheng, M. Zhang, J. Dong, "Oxidation behavior and mechanism of powder metallurgy Rene95 nickel based superalloy between 800 and 1000 °C", *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 7510-7515, 2010.

- [12] S.J. Park, S.M. Seo, Y.S. Yoo, H.W. Jeong, H. Jang, "Effects of Al and Ta on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys", *Corrosion science*, vol. 90, pp. 305-312, 2015.
- [13] Y. Wu, T. Narita, "Oxidation behavior of the single crystal Ni-based superalloy at 900° C in air and water vapor", *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 140-145, 2007.
- [14] C.T. Liu, J. Ma, X.F. Sun, "Oxidation behavior of a single-crystal Ni-base superalloy between 900 and 1000 °C in air", *Journal of alloys and compounds*, vol. 491, pp. 522-526, 2010.
- [15] P.M. Mignanelli, N.G. Jones, E.J. Pickering, O.M. Messé, C.M.F. Rae, M.C. Hardy, H.J. Stone, "Gamma-gamma prime-gamma double prime dual-superlattice superalloys", *Scripta Materialia*, vol. 136, pp. 136-140, 2017.
- [16] Y.Q. Chen, E. Francis, J. Robson, M. Preuss, S.J. Haigh, "Compositional variations for small-scale gamma prime (γ') precipitates formed at different cooling rates in an advanced Ni-based superalloy", *Acta Materialia*, vol. 85, pp. 199-206, 2015.
- [17] M. Weiser, Y.M. Eggeler, E. Spiecker, S. Virtanen, "Early stages of scale formation during oxidation of γ/γ' strengthened single crystal ternary Co-base superalloy at 900 °C", *Corrosion Science*, vol. 135, pp. 78-86, 2018.
- [18] M. Weiser, M.C. Galetz, H.E. Zschau, C.H. Zenk, S. Neumeier, M. Göken, S. Virtanen, S., "Influence of Co to Ni ratio in γ' -strengthened model alloys on oxidation resistance and the efficacy of the halogen effect at 900 °C", *Corrosion Science*, vol. 156, pp. 84-95, 2019.
- [19] J. Pistor, S.P. Hagen, S. Virtanen, C. Körner, "Influence of the microstructural homogeneity on the high-temperature oxidation behavior of a single crystalline Ni-base superalloy", *Scripta Materialia*, vol. 207, pp. 114301, 2022.
- [20] X. Zhuang, Y. Tan, X. You, P. Li, L. Zhao, C. Cui, H. Cui, "High temperature oxidation behavior and mechanism of a new Ni-Co-based superalloy", *Vacuum*, vol. 189, pp. 110219, 2021.
- [21] Y.X. Zhu, C. Li, Y.C. Liu, Z.Q. Ma, H.Y. Yu, "Effect of Ti addition on high-temperature oxidation behavior of Co-Ni-based superalloy", *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 27, pp. 1179-1189, 2020.



Synthesis of CuO Nanoparticles Via Solution Combustion and Assessment of its Antibacterial Properties Against Gram-Positive and-Negative Bacterial Strains

Research Article

Vesal Helali¹, Mostafa Mirjalili², Seyed Abdolkarim Sajjadi³, Maryam M. Matin⁴, Mohammad Hasan Mollaei⁵

DOI: [10.22067/jmme.2023.80250.1090](https://doi.org/10.22067/jmme.2023.80250.1090)

1-Introduction

Nanomaterials are considered to be a class of materials with nanometer dimensions (from 1-100 nm), which have been the subject of many researches in recent years. Among all types of nanomaterials, copper and copper oxide nanoparticles have received much attention due to their wide application in various fields such as catalysts, electrochemistry, biology, and etc.

There are several methods to synthesize nanomaterials including chemical precipitation, hydrothermal method, sol-gel based methods and plant extract. Among these methods, solution combustion synthesis (SCS), have more advantages such as low cost, high speed and desirable final shape of particles in comparison to other processes.

In many studies, the effect of type and amount of fuel on the final products have been investigated. The results indicated that by increasing the ratio of fuel from the stoichiometric state, reduction becomes preferable. However, by increasing the amount of fuel over a certain limit, oxygen reacts with copper, and oxidation is encouraged again.

Over time, some bacteria have changed and became resistant to common antibiotics. Therefore, the use of nanomaterials as antibacterial agents to control these types of micro-organisms has been highly considered. Some of these nanoparticles include silver, titanium dioxide, copper and its oxides.

In recent years, the effect of many parameters such as particle size and microstructure on the antibacterial properties of copper oxide nanoparticles has been investigated. Based on the obtained results, it can be said that smaller particle size is more desirable. Also, plate and spherical microstructure had the best performance against all bacterial strains.

The function of CuO nanoparticles against bacterial cells is due to the reduction of Cu^{+2} ions to Cu^+ and, as a result,

creating a kind of stress that leads to cell membrane rupture.

In the present research, CuO was synthesized by solution combustion method using hexamethylenetetramine as fuel and the effect of fuel to oxidizer ratio was investigated. Each sample was studied in terms of composition, particle size and microstructure in order to select the desired sample. Then the suspension of the selected sample was prepared in three solutions of nutrient broth, water and DMSO. Finally, all three suspensions were tested against gram-positive and gram-negative bacterial strains. Eventually, the inhibition of different bacterial strains was examined. Also, the effect of different solutions on MIC was revealed.

2-Experimental Study

Materials and synthesis method. In the present study, trihydrate copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ >99.5%, Loba Chemie) and hexamethylenetetramine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ >99.7%, Loba Chemie) were used as oxidizer and fuel, respectively. The desired amounts of each precursor (nitrate and fuel) were dissolved in the minimum volume of deionized water based on the ϕ values of 1, 1.09, 1.18, 1.26 and 2.37. The obtained solution was placed on a hot-plate with a temperature of 300 °C in order to provide the initial temperature of combustion reaction.

*Manuscript received: December 26, 2022, Revised, January 22, 2023, Accepted, March 11, 2023.

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

² Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Iran. Email: mirjalili@um.ac.ir

³ Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

⁴ Professor, Department of Biology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

⁵ M.Sc. graduate, Department of Biology, Faculty of Science, Ferdowsi university of Mashhad, Iran.

Bacterial strains used in antibacterial tests. *E. coli* ATCC25922 and *S. aureus* ATCC25923 were used in all antibacterial tests.

Preparation of CuO suspension with three different solutions. Each suspension was prepared separately in a specific solution: 1-CuO suspension in nutrient broth with concentration of 1 mg/mL, 2-CuO suspension in DMSO with concentration of 40 mg/mL and 3-CuO suspension in water with concentration of 1 mg/mL.

Antibacterial test via broth dilution method. In each plate, 4 groups were considered: 1-wells containing nanoparticles along with bacteria in broth medium, 2-wells containing nanoparticles and broth medium as blank, 3-wells containing broth medium along with bacteria (positive control) and 4-wells containing broth medium (negative control).

From all three nanoparticle suspensions, 6 series of diluted nanoparticles containing concentrations of 6.25 to 200 $\mu\text{g/mL}$ were added to the wells of group 1 and 2. After that, 10 μL of bacterial suspensions were added equally to the wells of groups 1 and 3. After that, the plates were kept in incubator with a temperature of 37 $^{\circ}\text{C}$ for 24 hours. In the end of incubation, the absorbance of each well was measured at a wavelength of 625 nm using an ELISA reader (Awareness start fax 2100) device.

3-Results and discussion

X-ray diffraction pattern of sample with $\phi=1$ is shown in Figure1. CuO peaks are marked with \bullet symbol.

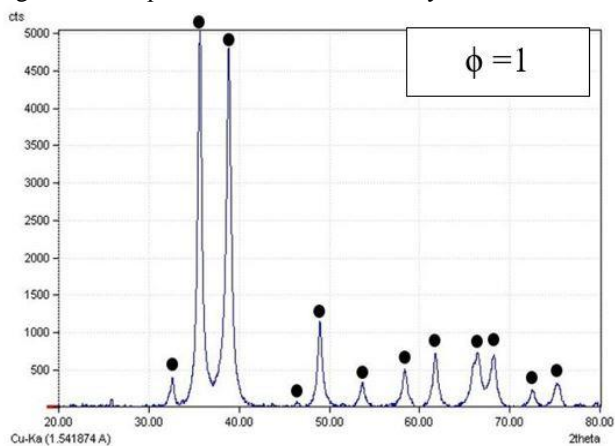


Fig.1. X-ray diffraction pattern of sample with ϕ value of 1

It can be observed that the highest purity of CuO was achieved in the ϕ value of 1.

Also, according to the results of dynamic light scattering analysis, the finest particle size was related to the sample with $\phi=1$ (25.8 nm).

Furthermore, the FE-SEM image of this sample (Figure 2) represents a single-phase, spherical and fine morphology.

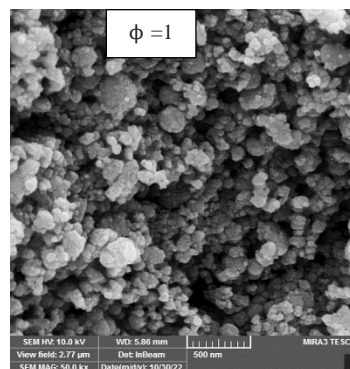


Fig.2. FE-SEM image of CuO sample in ϕ value of 1

Finally, this sample was tested against bacterial strains via broth dilution method. The MIC values indicated that CuO nanoparticles powerfully inhibited *E. coli* relative to *S. aureus*, which is probably due to the different cell structure of *E. coli*.

Results showed that nutrient broth provided a well dispersion of nanoparticles (against both bacterial strains). It can be assumed that the better dispersion of nanoparticles in this suspension was the reason of its superior inhibiting performance.

4-Conclusion

In this research, the effect of fuel ratio (ϕ) on the synthesis of CuO nanoparticles by solution combustion method was investigated using hexamethylenetetramine fuel at ϕ equal to 1 and >1 . Then, the sample with the highest amount of CuO in the composition, the smallest grain size and spherical morphology ($\phi=1$), was selected for the antibacterial test. After that, the inhibitory effect of this sample on the growth of different bacterial strains were studied in three suspensions. Examining the results of the antibacterial test showed that CuO nanoparticles acted more powerfully in inhibiting Gram-negative bacteria compared to Gram-positive strains, which is probably due to the different cell structure of these two bacterial strains. It is possible that the better performance of CuO-broth suspension against both Gram-positive and Gram-negative bacterial strains is related to the better dispersion of nanoparticles in this sample. Therefore, it is suggested to add surfactants to the suspension containing nanoparticles to increase the inhibitory power against bacterial strains. Also, finding solutions that have more dispersing power than nutrient broth will be effective on the inhibitory power.



سنتز نانوذرات اکسید دوظرفیتی مس به روش احتراق در محلول و بررسی خواص ضدباکتریایی آن در برابر گونه‌های باکتریایی گرم مثبت و منفی*

مقاله پژوهشی

وصال هلالی^(۱)، مصطفی میرجلیلی^(۲)، سید عبدالکریم سجادی^(۳)، مریم مقدم متین^(۴)، محمدحسن ملائی^(۵)

DOI: 10.22067/jmme.2023.80250.1090

چکیده در این پژوهش، تأثیر نسبت سوخت بر سنتز نانوذرات CuO به روش احتراق در محلول و خواص ضدباکتریایی آن بررسی شد. به‌عنوان سوخت از هگزامتیلن‌تترامین در نسبت برابر با ۱ و ۱ استفاده شد و مشخصه‌یابی به روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، سنجش اندازه ذرات به کمک پراش نور دینامیک (DLS)، تصویربرداری به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) برای هر نمونه انجام شد. نتایج XRD نشان داد که در نسبت ۱، بیشترین خلوص CuO در ترکیب نهایی حاصل شد. همچنین اندازه ذرات تماماً در گستره ۲۱/۷ تا ۴۲/۲ نانومتر قرار داشت. اما کوچکترین اندازه ذره (۲۱/۷ نانومتر) متعلق به نمونه سنتز شده در نسبت ۱ بود. از آن جا که تصاویر FE-SEM مربوط به این نمونه نیز مبین ساختاری ریزدانه و کروی بود، این نمونه برای انجام آزمون ضدباکتریایی انتخاب شد. سوسپانسیون نانوذرات این نمونه، در سه محلول نوترینت برات، آب و DMSO تهیه شد. پس از آن، هر سه سوسپانسیون در برابر گونه‌های باکتریایی *Escherichia coli* و *Staphylococcus aureus* مورد آزمون ضدباکتریایی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که باکتری *E. coli* (گونه گرم منفی) در مقایسه با *S. aureus* (گونه گرم مثبت) بیشتر مهار شد. همچنین مهار هر دو باکتری در سوسپانسیون نوترینت برات-CuO بیشتر بود. برای این سوسپانسیون، حداقل غلظت مهاری باکتری‌های *E. coli* و *S. aureus* به ترتیب ۱۰۵ و ۲۴۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر به دست آمد. این امر احتمالاً با پراکنده‌سازی بهتر نانوذرات در نوترینت برات (نسبت به دو محلول دیگر) مرتبط است؛ لذا می‌توان با افزودن مواد فعال سطحی، پراکنده‌سازی ذرات و در نتیجه قدرت مهار آن‌ها را بهبود بخشید.

واژه های کلیدی نانوذرات CuO، سنتز احتراقی در محلول، خواص ضدباکتریایی، *E. coli*، *S. aureus*

Synthesis of CuO Nanoparticles Via Solution Combustion and Assessment of its Antibacterial Properties Against Gram-Positive and -Negative Bacterial Strains

Vesal Helali Mostafa Mirjalili Seyed Abdolkarim Sajjadi Maryam M. Matin Mohammad Hasan Mollaei

Abstract This work aims to investigate the effect of fuel ratio on the synthesis of CuO nanoparticles via solution combustion and evaluation of its antibacterial properties. Hexamethylenetetramine was considered as fuel and used in different ratio. The final products were characterized by XRD, DLS, FE-SEM analysis. The XRD results indicated that the highest quantity of CuO was found in fuel ratio equal to 1. Based on particle size analysis results, all particles were in the range of 21.7 to 42.2 nms. Also, the finest particle size (21.7nm) was attributed to the sample in fuel ratio equal to 1. Since the FE-SEM image of this specimen showed a spherical fine morphology, this specimen was chosen for antibacterial tests. In order to trace the second aim of this study, chosen specimen was tested against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacterial strains while suspended in nutrient broth, water and DMSO. The results revealed higher inhibition of *E. coli* (gram-negative strain) comparing to *S. aureus* (gram-positive strain) in all cases. Also, the CuO-nutrient broth appeared to be the suspension with the highest inhibitory for both bacterial strains. The Minimum inhibitory concentration of nanoparticles in this suspension are 105 and 242 $\mu\text{g/mL}$ for *E. coli* and *S. aureus*. This could be related to the better dispersion of nanoparticles in nutrient broth solution. Therefore, it could be suggested that adding surfactants to suspension, can enhance the inhibition of bacterial strains.

Key words CuO nanoparticles, Solution combustion synthesis, Antibacterial properties, *E. coli*, *S. aureus*.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱۰/۵ و تاریخ پذیرش ۱۴۰۱/۱۲/۲۰ می‌باشد.

(۱) کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی، گرایش شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

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

(۴) استاد، گروه زیست‌شناسی دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

(۵) فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد زیست‌شناسی، گرایش بیوتکنولوژی میکروبی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

Email: mirjalili@um.ac.ir

مقدمه

در سالیان اخیر، تأثیر بسیاری از مؤلفه‌ها نظیر اندازه ذرات و ریزساختار بر خواص ضدباکتریایی نانوذرات اکسید مس بررسی شده است. بر پایه نتایج به دست آمده می‌توان گفت که اندازه ذرات کوچکتر برای کاربرد در زمینه مهار باکتری مناسب‌تر می‌باشد. همچنین ریزساختار صفحه‌ای و کروی بهترین عملکرد را در برابر باکتری‌ها داشته است [16-18].

عملکرد نانوذرات CuO در برابر سلول‌های باکتریایی، به کاهش یون‌های Cu^{+2} به Cu^{+1} و در نتیجه ایجاد نوعی تنش برمی‌گردد که منجر به تخریب غشای سلولی می‌شود [18,19].

در این تحقیق، ابتدا تأثیر نسبت سوخت به اکسیدکننده بر سنتز CuO به روش احتراق در محلول و با استفاده از هگزامتیلن‌ترامین به عنوان سوخت بررسی شد. هر نمونه از نظر ترکیب، اندازه ذره و ریزساختار مورد مطالعه قرار گرفت تا نمونه مطلوب انتخاب شود. سپس سوسپانسیون نمونه منتخب در سه محلول نوترینت برات (Nutrient Broth)، آب و Dimethyl sulfoxide with the formula $(CH_3)_2SO$ تهیه شد. در نهایت هر سه سوسپانسیون در برابر گونه‌های باکتریایی گرم مثبت و منفی مورد آزمون قرار گرفت. بنابراین علاوه بر تفاوت عملکرد نانوذرات در مهار گونه‌های باکتریایی مختلف، تأثیر نوع محلول مورد استفاده در تهیه سوسپانسیون نیز بر قدرت مهار باکتری‌ها آشکار شد.

مواد و روش تحقیق

مواد مورد استفاده و نحوه انجام سنتز. در پژوهش حاضر از نیترات مس سه‌آبه ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O > 99.5\%$, Loba Chemie) به‌عنوان اکسیدکننده و هگزامتیلن‌ترامین ($C_6H_{12}N_4 > 99.7\%$, Loba Chemie) به‌عنوان سوخت استفاده شد. نسبت ظرفیت‌های احیایی به اکسیدی واکنشگرها به صورت نسبت Φ تعریف شد که براساس آن $\Phi = 1$ نسبت استوکیومتری، $\Phi < 1$ نسبت کم-سوخت و $\Phi > 1$ نسبت پرسوخت در نظر گرفته شدند [20]. مقادیر مطلوب از هر پیش‌ماده (نیترات و سوخت) براساس مقادیر Φ مورد نظر جدول (۱) در حداقل حجم آب دیونیزه (حدوداً ۶ الی ۷ ml) حل شد و مخلوط حاصل روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد تا به محلولی یکنواخت بدل شود. سپس جهت ایجاد دمای اولیه لازم برای انجام واکنش احتراق، محلول حاصل روی هات-پلیت با دمای $300^\circ C$ قرار گرفت.

نانومواد (Nanomaterials)، دسته‌ای از مواد با ابعاد نانومتری (۱-۱۰۰ nm) تلقی می‌شود که به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، اندازه ذرات کوچک، پراکندگی بسیار خوب در محلول‌ها و مورفولوژی مطلوب، در سالیان اخیر مورد تحقیقات بسیاری قرار گرفته‌اند. در میان انواع نانومواد، نانوذرات فلزی و اکسیدی به دلیل کاربرد گسترده در زمینه‌هایی مانند کاتالیست‌ها، الکتروشمی، بیولوژی و غیره، مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند [1-3].

برای سنتز نانومواد، روش‌های متعددی به کار می‌رود. از جمله این روش‌ها می‌توان به فرآیندهای رسوب شیمیایی، هیدروترمال، روش‌های بر پایه سل-ژل و استخراج عصاره گیاهی اشاره کرد. از میان این روش‌ها، فرآیندهای مبتنی بر احتراق، مانند سنتز خوداحتراقی پیش‌رونده (Self-propagating high-temperature synthesis) SHS و سنتز احتراقی در محلول (Solution combustion synthesis) SCS، نسبت به سایر فرآیندها از مزایای بیشتری برخوردارند. این مزایا شامل هزینه کم، انرژی و سرعت بالای فرآیند و شکل نهایی مطلوب ذرات (ذرات یکنواخت و همگن با نسبت سطح به حجم بالا) می‌باشد [4-9].

در بسیاری از مطالعات، تأثیر نوع و میزان سوخت مورد استفاده در فرآیند سنتز (به روش احتراق در محلول)، بر محصولات نهایی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این تحقیقات حاکی از آن است که با افزایش نسبت سوخت به اکسیدکننده از حالت استوکیومتری واکنش، شرایط سیستم احیایی می‌شود. با این حال، با افزایش میزان سوخت از یک حد معین، اکسیژن هوا با مس موجود در سیستم وارد واکنش شده و شرایط اکسیداسیون مجدد را ترغیب می‌کند [10-11].

با گذشت زمان، برخی از باکتری‌ها تغییر یافته و در برابر آنتی‌بیوتیک‌های رایج مقاوم شده‌اند. به همین روی، استفاده از نانومواد با خواص ضدباکتریایی، جهت مهار این نوع ریزسازواره‌ها، به شدت مورد توجه قرار گرفته است. برخی از این نانوذرات شامل نقره، مس، دی‌اکسیدتیتانیم و نانولوله‌های کربنی می‌باشند. اکسیدهای مس نیز -برخلاف آن‌که اغلب به‌عنوان فوتوکاتالیست- های مؤثر شناخته می‌شوند- در پاره‌ای از تحقیقات، قادر به غیرفعال‌سازی باکتری‌ها بوده‌اند. این اکسیدها به دلیل مقاومت و قدرت بالاتر مهار باکتری نسبت به مواد آلی، و همچنین طول عمر بالا، برای کاربرد در محیط‌های میکروبی، مناسب تلقی می‌شوند [12-15].

جدول ۱ نسبت‌های سوخت به اکسیدکننده مورد استفاده و مقادیر پیش‌ماده برای هر واکنش

مقادیر پیش‌ماده (g)	واکنش شیمیایی	ϕ
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O:۳/۰۳۷ C ₆ H ₁₂ N ₄ :۰/۴۸۹	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O + 0.2778 C ₆ H ₁₂ N ₄ = CuO + 1.54 N ₂ + 1.667 CO ₂ + 4.667 H ₂ O	۱
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O:۳/۳۷۶ C ₆ H ₁₂ N ₄ :۰/۵۹۸	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O + 0.3055 C ₆ H ₁₂ N ₄ = 0.5 Cu ₂ O + 1.611 N ₂ + 1.833 CO ₂ + 4.833 H ₂ O	۱/۰۹
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O:۳/۸۰۱ C ₆ H ₁₂ N ₄ :۰/۷۳۵	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O + 0.33 C ₆ H ₁₂ N ₄ = Cu + 1.667 N ₂ + 1.98 CO ₂ + 5 H ₂ O	۱/۱۸
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O:۳/۸۰۱ C ₆ H ₁₂ N ₄ :۰/۷۷۲	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O + 0.35 C ₆ H ₁₂ N ₄ = Cu + 1.667 N ₂ + 2 CO ₂ + 5 H ₂ O + 0.016 C ₆ H ₁₂ N ₄	۱/۲۶
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O:۳/۸۰۱ C ₆ H ₁₂ N ₄ :۱/۴۷۰	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O + 0.66 C ₆ H ₁₂ N ₄ = Cu + 1.667 N ₂ + 2 CO ₂ + 5 H ₂ O + 0.326 C ₆ H ₁₂ N ₄	۲/۳۷

هر سه سوسپانسیون بر این اساس تهیه شدند که غلظت نانوذرات در چاهک اول پلیت، ۲۰۰ µg/mL باشد. تفاوت غلظت سوسپانسیون CuO-D با دو مورد دیگر، به دلیل سمیت DMSO برای سلول‌های باکتریایی می‌باشد. به طوری که میزان محلول DMSO در چاهک اول، باید کمتر از ۰/۵٪ باشد تا تأثیر آن بر سلول‌های باکتریایی به حداقل برسد. این بدان معناست که این سوسپانسیون باید با غلظتی تهیه می‌شد که تنها ۱ µg/ml از آن وارد چاهک اول شود اما در عین حال، غلظت نانوذرات در این چاهک، ثابت (۲۰۰ µg/ml) باقی بماند [21,22].

استریل کردن وسایل مورد استفاده در آزمون ضدباکتریایی.
تمامی تجهیزات و وسایل مورد استفاده در آزمون ضدباکتریایی که به دما حساس نباشند در اتوکلاو با دمای ۱۲۱ °C، در معرض بخار آب به مدت ۲۰ دقیقه استریل شد تا از ورود هر گونه آلودگی به محیط آزمایش خودداری شود.

روش پراکنده‌سازی نانوذرات. هر سه سوسپانسیون حاوی CuO، در ابتدا به مدت ۲۴ ساعت روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفتند. پس از آن به مدت ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک در دمای اتاق، نگهداری شدند تا تعلیق و پراکنده‌سازی نانوذرات در سوسپانسیون صورت پذیرد.

آماده‌سازی باکتری‌ها. در این روش، ابتدا به منظور تلقیح باکتری، با استفاده از لوپ فیلدوپلاتین (Fildoplatin Loop)، یک کلونی از هر دو باکتری از محیط نوترینت آگار به محیط نوترینت برات

باکتری‌های مورد استفاده در آزمون ضدباکتریایی. باکتری‌های مورد استفاده در آزمون ضدباکتریایی، E. coli ATCC25922 و S. aureus ATCC25923 بودند.

مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده. در این پژوهش، دمای آدیاباتیکی (T_{ad}) واکنش‌های سنتز، به کمک نرم افزار HSC Chemistry 9.0 محاسبه گردید. همچنین آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه Explorer GNR با طیف Ka مس از زاویه ۲۰ تا ۸۰ درجه صورت گرفت. ابعاد ذرات به کمک پراش نور دینامیک (DLS) با استفاده از دستگاه Cordouan VASCO3 اندازه‌گیری شد. تصویربرداری از ریزساختار با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) توسط دستگاه Tescan BRNO-Mira3 LMU انجام شد. در نهایت، سوسپانسیون نمونه منتخب در نوترینت برات، آب و DMSO تهیه و هر سوسپانسیون به صورت جداگانه در برابر دو گونه باکتریایی *E. coli* و *S. aureus*، به روش تهیه سری رقت برات (Broth dilution method) با استفاده از ظرف کشت ۹۶ خانه‌ای مورد آزمون قرار گرفت.

تهیه سوسپانسیون CuO با سه محلول متفاوت. هر سوسپانسیون از نانوذرات، در یک محلول خاص به صورت جداگانه تهیه شد:
۱- سوسپانسیون CuO-B حاوی ۲ mg نانوذره در ۲ ml نوترینت برات (غلظت ۱ میلی‌گرم در میلی‌لیتر)،
۲- سوسپانسیون CuO-D حاوی ۴۰ mg نانوذره در ۱ ml DMSO (غلظت ۴۰ میلی‌گرم در میلی‌لیتر) و
۳- سوسپانسیون CuO-W حاوی آب، با غلظت ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر.

C_p ظرفیت گرمایی ویژه‌ی محصولات، ΔH_f° آنتالپی استاندارد واکنش، T_{ad} دمای آدیباتیک و T_0 دمای اولیه است. جدول (۲)، دماهای آدیباتیک محاسبه شده برحسب مقدار ϕ را نشان می‌دهد.

جدول ۲ دماهای آدیباتیک محاسبه شده برحسب مقدار ϕ

ϕ	دمای آدیباتیک (K)
۱	۱۴۹۲
۱/۰۹	۱۵۸۰
۱/۱۸	۱۵۵۵
۱/۲۶	۱۵۳۹
۲/۳۷	۱۲۸۹

بیشترین مقدار دمای آدیباتیک، مربوط به نمونه با $1/0.9 = \phi$ می‌باشد چرا که آنتالپی این واکنش نسبت به سایر واکنش‌ها، منفی‌تر است. با افزایش یا کاهش میزان سوخت مصرفی، دمای آدیباتیک سیستم کاهش پیدا می‌کند. توجه به این نکته ضروری است که دمای آدیباتیک تئوری همواره از حالت عملی بیشتر است؛ چرا که خروج محصولات گازی حین احتراق، موجب انتقال و اتلاف گرمای حاصل از واکنش خواهد شد.

تحلیل نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD). آنالیز پراش اشعه ایکس، با استفاده از الگوی تفرق منحصر به فرد هر ماده، امکان شناسایی ترکیب محصولات سنتر را فراهم می‌نماید. نتایج این آزمون به صورت شدت پیک برحسب زاویه تفرق به دست آمده و با استفاده از نرم‌افزار HighScore Plus تحلیل شده است. هر الگو با کارت‌های استاندارد (Joint committee on powder diffraction standards) JCPDS شماره‌های (00-048-1548)، (00-005-0667) و (00-004-0836) به ترتیب مربوط به CuO ، Cu_2O و Cu خالص کریستالی تطابق داده می‌شود. شکل (۱)، الگوهای پراش اشعه ایکس هر نمونه را نشان می‌دهد. فازهای CuO ، Cu_2O و Cu به ترتیب با علائم \bullet ، \circ و \blacktriangledown علامت‌گذاری شده‌اند.

منتقل شد و سوسپانسیون‌های باکتری به مدت ۲۴ ساعت در شیکر انکوباتور (Incubator shaker) با دمای $37^\circ C$ و دور 200 rpm گرمخانه‌گذاری (Incubated) شد. سپس کدورت سوسپانسیون باکتریایی، براساس استاندارد تیم مک فارلند (0.5 MC Farland standard) تنظیم شد که طبق این استاندارد تعداد باکتری برابر با $10^8 \times 1/5$ CFU/mL می‌باشد [23].

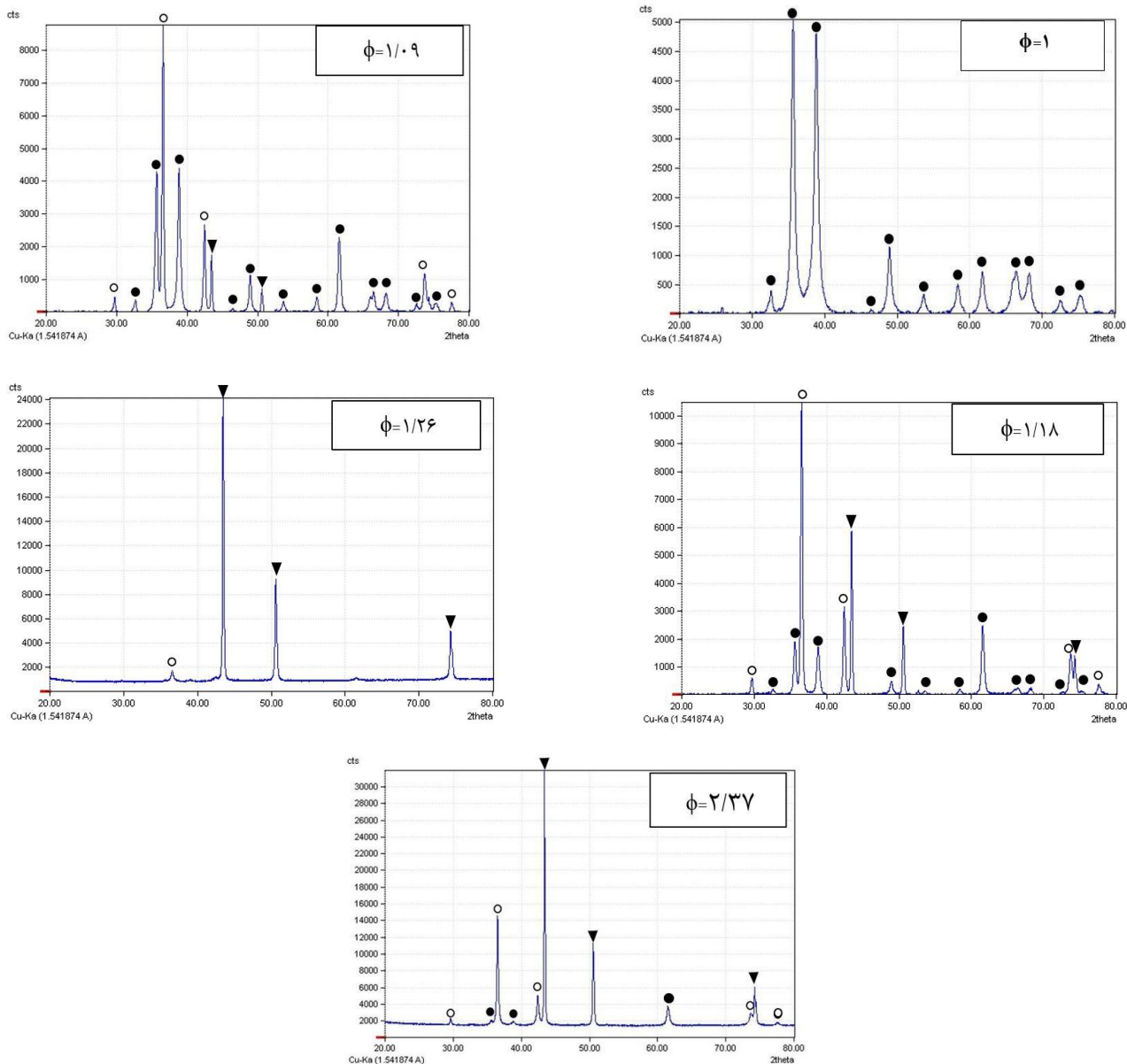
آزمون ضدباکتریایی به روش تهیه سری رقت براث. در هر ظرف کشت، ۴ گروه در نظر گرفته شد: ۱-چاهک‌های حاوی نانوذره به همراه باکتری در محیط کشت، ۲-چاهک‌های حاوی نانوذره و محیط کشت به عنوان بلانک (Blank)، ۳-چاهک‌های حاوی محیط کشت به همراه باکتری (کنترل مثبت) و ۴-چاهک‌های حاوی محیط کشت (کنترل منفی).

در ابتدا به هر ۴ گروه از چاهک‌ها، محیط کشت (نوترینت براث) اضافه شد. سپس از هر سه سوسپانسیون نانوذرات، ۶ سری رقت حاوی غلظت‌های $6/25$ تا 200 میکروگرم بر میلی‌لیتر، به چاهک‌های گروه ۱ و ۲ افزوده شد. پس از آن، $10\ \mu\text{L}$ از سوسپانسیون‌های باکتری به‌طور یکسان به چاهک‌های گروه ۱ و ۳ افزوده شد تا حجم نهایی هر چاهک به $100\ \mu\text{L}$ برسد. پس از اتمام این مراحل، ظروف در گرم‌خانه با دمای $37^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شدند. پس از پایان گرمخانه‌گذاری، جذب هر چاهک در طول موج 625 نانومتر با استفاده از دستگاه ELISA Reader (Awareness start fax 2100) اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

محاسبه دمای آدیباتیک. بررسی جنبه‌های ترمودینامیکی، همواره راهنمای مطلوبی در راستای بررسی پیشرفت یا عدم پیشرفت واکنش‌ها بوده است. سنتر احتراقی در محلول، یک واکنش گرمازا می‌باشد. اگر از اتلاف گرما، حین فرآیند احتراق صرف‌نظر شود، حداکثر دمای سیستم در حالت بی‌دررو، به‌عنوان دمای آدیباتیک سیستم (T_{ad}) در نظر گرفته می‌شود. نحوه محاسبه این دما به صورت تئوری، از رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

$$-\Delta H_f^\circ = \int_{T_0}^{T_{ad}} \sum C_p(\text{products}) dT \quad (1)$$



شکل ۱ الگوهای پراش اشعه ایکس محصولات سنتز در نسبت φ برابر با ۱، ۱/۰۹، ۱/۱۸، ۱/۲۶ و ۲/۳۷.

در ۱/۱۸ و $\phi = 1/0.9$ - که به ترتیب نسبت ϕ مربوط به واکنش - های استوکیومتری Cu و Cu_2O می باشند - به جای این دو فاز، ترکیبی از سه فاز CuO ، Cu_2O و Cu حاصل شده است؟ پاسخ به این سوال، مرتبط با تبخیر بخشی از سوخت در سیستم، پیش از احتراق بوده که در این حالت، شرایط از مقدار مورد انتظار اکسیدی تر شده و لذا مقداری از CuO در ترکیب مشاهده خواهد شد. در نهایت می توان نتیجه گرفت که برای سنتز CuO ، باید مقدار ϕ را برابر با ۱ قرار داد چراکه نمونه $\phi = 1$ به طور تقریبی دارای بیشترین مقدار فاز CuO می باشد.

همچنین نسبت فازهای موجود در هر ترکیب، به صورت جدول (۳) به دست آمده است. همان طور که مشخص است، با افزایش ϕ ابتدا شرایط واکنش حیایی شده و ترکیب فازهای سنتز شده به سمت مس فلزی می رود. با رسیدن به $\phi = 1/26$ ، بیشترین میزان فاز مس فلزی در ترکیب مشاهده شد. با این حال با افزایش بیشتر این نسبت، به دلیل افزایش میزان سوخت باقی مانده در سیستم، دمای آدیاباتیک و در نتیجه آن، سرعت واکنش های احتراق کاهش می یابد. بنابراین زمان باقی ماندن مس در دمای بالا افزایش یافته و احتمال اکسیداسیون آن به فاز Cu_2O وجود خواهد داشت. ممکن است این پرسش ایجاد شود که چرا

افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کند. در واقع با افزایش میزان مس در محصولات، اندازه ذرات افزایش یافته که در $\phi=1/18$ به حداکثر مقدار خود رسیده و در $2/37$ و $\phi=1/26$ ، با تشکیل Cu_2O دوباره کاهش پیدا می‌کند. علت این امر نقطه ذوب پایین مس بوده که می‌توان انتظار داشت رشد ذرات مس حین احتراق، بیش از فازهای اکسیدی ترغیب شود.

جدول ۴ نتایج آنالیز اندازه ذرات به کمک پراش نور دینامیک

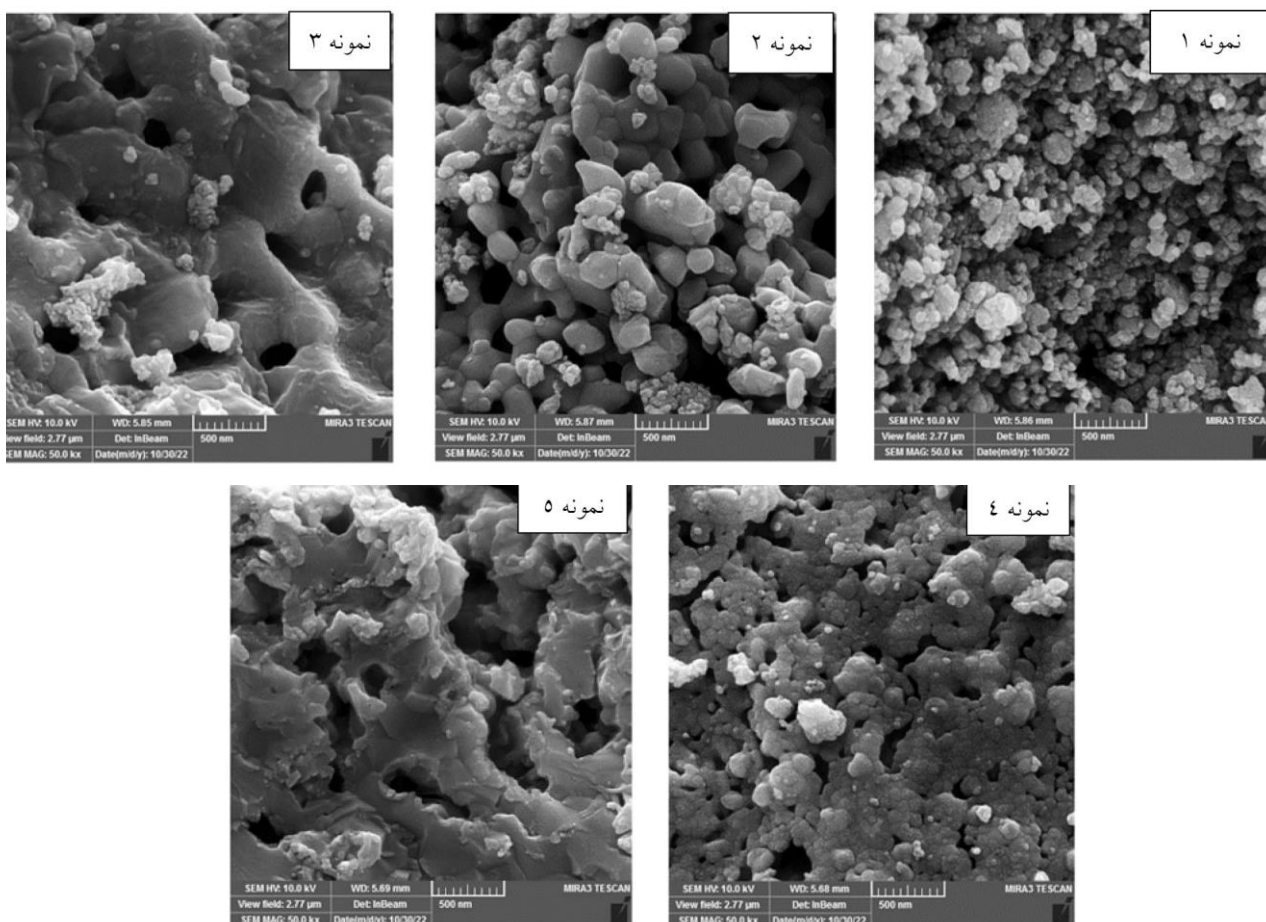
میانگین اندازه ذرات (nm)	ϕ
۲۵/۸	۱
۳۸/۷	۱/۰۹
۴۲/۲	۱/۱۸
۳۵/۷	۱/۲۶
۳۶/۲	۲/۳۷

جدول ۳ ترکیب فازهای موجود در هر نمونه

ترکیب فازها	ϕ
CuO	۱
CuO (غالب) + Cu ₂ O + Cu	۱/۰۹
CuO + Cu ₂ O + Cu	۱/۱۸
Cu (غالب) + Cu ₂ O	۱/۲۶
Cu ₂ O + Cu + CuO (ناچیز)	۲/۳۷

اندازه‌گیری ابعاد ذرات به کمک پراش نور دینامیک (DLS).

اندازه‌گیری ذرات پودر نمونه‌های سنتز شده دو نتیجه مهم را به دست می‌دهد. اولاً آن‌که آیا نمونه‌های سنتز شده می‌توانند نانوذره تلقی شوند؟ و ثانیاً آیا پارامتر ϕ بر ابعاد ذرات حاصل از سنتز تأثیرگذار است؟ میانگین اندازه ذرات برای تمامی نمونه‌ها، در جدول (۴) نمایش داده شده است. مطابق نتایج به دست آمده در این بخش، کوچکترین اندازه ذرات متعلق به نمونه با $\phi=1$ و بزرگترین آن مربوط به نمونه چندفازی با $\phi=1/18$ می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش ϕ ، اندازه ذرات در ابتدا



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی نشر میدانی محصولات سنتز در نسبت ϕ برابر با ۱، ۱/۰۹، ۱/۱۸، ۱/۲۶ و ۲/۳۷.

نانوذرات، بر برهم کنش آن‌ها با باکتری تأثیرگذار است [26,27]. پراکندگی نانوذرات اکسید مس در DMSO بیش از آب و نوترینت برات (محلول پایه آبی) می‌باشد؛ لذا انتظار می‌رود که این ترکیب آلی نسبت به دو محلول دیگر پراکنده‌سازی بهتری ایجاد نماید. با این حال همانطور که پیشتر نیز بیان شد، سمیت این محلول برای سلول‌های باکتریایی، ایجاب نمود که این سوسپانسیون به کمتر از ۰/۵ درصد رقیق شود. بنابراین در این حالت به دلیل رقت بالای DMSO، پراکندگی ذرات در این سوسپانسیون با سوسپانسیون‌های حاوی آب و نوترینت برات تفاوت چندانی نخواهد داشت. مقایسه بین سوسپانسیون آب و نوترینت برات نشان داد که میزان پراکنده‌سازی ذرات در نوترینت برات بیشتر از آب بوده است. بنابراین بهترین محلول برای پراکنده‌سازی نانوذرات، نوترینت برات و ضعیف‌ترین آن‌ها، DMSO تشخیص داده شد (در برابر هر دو گونه باکتریایی). بدین ترتیب می‌توان احتمال داد که مهار بیشتر باکتری توسط نانوذرات به پراکنده‌سازی بهتر آن‌ها در این سوسپانسیون‌ها مرتبط باشد [22,28].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر نسبت سوخت (ϕ) بر سنتز نانوذرات CuO به روش احتراق در محلول با استفاده از سوخت هگزامتیلن‌ترامین در ϕ برابر با ۱ و $\phi < ۱$ ، بررسی شد. سپس نمونه با بیشترین میزان CuO در ترکیب، ریزترین اندازه‌ی دانه و ریزساختار کروی برای انجام آزمون ضدباکتریایی انتخاب شد. پس از آن اثرات مهارتی این نمونه، بر رشد گونه‌های باکتریایی مختلف، در سه سوسپانسیون مورد مطالعه قرار داده شد. نتایج نشان داد که با افزایش ϕ ابتدا شرایط، احیایی شده و فاز مس فلزی تولید می‌شود. با این حال در نسبت‌های بیشتر از $\phi = ۱/۲۶$ ، به دلیل کاهش دمای آدیاباتیک سیستم و کند شدن واکنش‌ها، مس فلزی اکسید شده و میزان فاز Cu₂O در سیستم افزایش پیدا می‌کند. نتایج اندازه‌گیری اندازه ذرات نشان داد که تمامی ذرات در گستره ابعاد نانومتری قرار داشته لیکن با افزایش ϕ ، ابتدا اندازه‌ی ذرات افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کند. این امر با میزان مس فلزی موجود در ترکیب نهایی محصولات سنتز مرتبط است. هم‌چنین ریزساختار نانوذرات CuO تقریباً خالص، کروی و ریزساختار مس فلزی به صورت زمینه‌ای به هم پیوسته مشاهده شد. بنابراین احتمال دارد که نانوذرات اکسیدهای چندفازی به صورت ذرات کلوخه شده روی زمینه آن به وجود آمده باشند. هم‌چنین افزایش

تصاویر حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM). شکل (۲)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی را نشان می‌دهد. تصویر نمونه با $\phi = ۱$ بعد از نرم‌ساز تهیه شده است و تصاویر مابقی نمونه‌ها بدون نرم‌ساز شدن آورده شده است. همانطور که مشخص است این نمونه تنها از یک فاز تشکیل شده است و دارای ریزساختار کروی و ریزدانه می‌باشد. در سایر نمونه‌ها با ϕ برابر با ۱/۱۸، ۱/۲۶ و ۲/۳۷، ریزساختار به صورت زمینه پیوسته - که احتمال می‌رود مس فلزی باشد - بوده و اکسیدهای مس به صورت کلوخه شده روی این زمینه، پراکنده شده‌اند. هم‌چنین مشاهده می‌شود که با افزایش ϕ ، میزان تخلخل در نمونه‌ها کاهش یافته است.

نتایج آزمون ضدباکتریایی به صورت حداقل غلظت مهارتی

(MIC (Minimum Inhibitory Concentration)). یکی از شیوه‌های گزارش نتایج آزمون ضدباکتریایی به روش تهیه سری رقت برات، محاسبه حداقل غلظت مهارتی (MIC) می‌باشد. MIC به عنوان حداقل غلظتی از نانوذرات که در آن باکتری هیچ رشدی ندارد، تعریف می‌شود. نتایج MIC، برای هر سه سوسپانسیون و در برابر هر دو گونه باکتریایی به صورت جدول (۵) گزارش شده است.

جدول ۵ مقادیر MIC سوسپانسیون‌های نمونه با $\phi = ۱$ در آب، DMSO و

نوترینت برات در برابر گونه‌های باکتریایی *E. coli* و *S. aureus*

گونه‌های باکتریایی	MIC		
	CuO-Br	CuO-D	CuO-W
<i>E. coli</i>	۱۰۵	۲۲۹	۲۱۸
<i>S. aureus</i>	۲۴۲	۶۲۳	۵۹۳

همانگونه که از نتایج این آزمون پیدا است، در تمامی موارد، نانوذرات CuO در مهار *E. coli* قدرتمندتر عمل نموده‌اند که این امر احتمالاً به دلیل تفاوت ساختار سلولی این دو گونه باکتریایی می‌باشد [24,25].

احتمال می‌رود که تفاوت نتایج آزمون ضدباکتریایی این سه سوسپانسیون، به میزان پراکنده‌سازی نانوذرات در هر محلول برگردد. در واقع باید گفت که پراکندگی بهتر نانوذرات در بسیاری از تحقیقات و مطالعات، به نفع خاصیت ضدباکتریایی و قدرت مهار نانوذرات بوده است؛ زیرا که میزان پراکنده‌سازی

قدرت مهاری در برابر گونه‌های باکتریایی، افزودن مواد فعال سطحی به سوسپانسیون حاوی نانوذرات سودمند باشد. همچنین یافتن محلول‌هایی که قدرت پراکنده‌سازی بیشتر از نوترینت برات داشته باشند بر قدرت مهاری موثر خواهد بود.

تقدیر و تشکر

ϕ ، باعث کاهش تخلخل‌های موجود در ریزساختار محصولات شده است. بررسی نتایج آزمون ضدباکتریایی نشان داد که نانوذرات CuO در مهاری باکتری‌های گرم منفی، در مقایسه با گونه‌های گرم مثبت قدرتمندتر عمل نمودند که این امر احتمالاً به دلیل ساختار سلولی متفاوت این دو گونه باکتریایی است. احتمال می‌رود عملکرد بهتر سوسپانسیون CuO-B در برابر هر دو گونه باکتریایی گرم مثبت و گرم منفی به پراکنده‌سازی بهتر نانوذرات در این نمونه مرتبط باشد. بنابراین پیشنهاد می‌شود جهت افزایش

مراجع

- [1] P. Biswas, C. Y. Wu, "Nanoparticles and the environment" *Journal of Air and Waste Management Association*, vol. 6, no. 55, pp. 708-746, 2003.
- [2] M. De, P. S. Gosh, and V. M. Rottelo, "Application of Nanoparticles in Biology." *Advanced Materials*, vol. 20, no. 22, pp. 4225-4241, 2008.
- [3] C. M. Welsh, R. G. Compton, "The use of Nanoparticles in Electroanalysis: a review." *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 384, no. 3, pp. 601-619, 2006.
- [4] M. E. Grigore, E. R. Biscu, A. M. Holban, and M. C. Gestal, "Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles." *Journal of Pharmaceuticals*, vol. 9, no. 4, pp. 75-89, 2016.
- [5] J. Singh, G. Kaur, and M. Rawat, "A brief review on synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles and it's application." *Journal of Bioelectronics and Nanotechnologies*, vol. 1, no. 9, pp. 1-9, 2016.
- [6] E. Carlos, R. Martines, E. Fortunato, and R. Branquinho, "Solution Combustion Synthesis: towards a sustainable approach for metal oxides." *Chemistry-A European Journal*, vol. 26, no. 42, pp. 9099-9125, 2020.
- [7] A. Kumar, E. E. Wolf, and A. S. Mukasyan, "Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Copper and Copper/Nickel Alloys." *Journal of American Institute of Chemical Engineers*, vol. 57, no. 12, pp. 3473-3479, 2011.
- [8] H. Nasiri, J. V. Khaki, and S. M. Zebarjad, "one- step fabrication of Cu-Al₂O₃ nanocomposite via solution combustion synthesis route." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 17, pp. 5305-5308, 2011.
- [9] G. R. Rao, B. G. Mishra, and HR Sahu, "Synthesis of CuO, Cu and CuNi alloy particles by solution combustion using carbohydrazide and N-tertiarybutoxy-carbonylpiperazine fuels." *Material Letters*, vol. 58, no. 27-28, pp. 3523-3527, 2004.
- [10] K. B. Podbolotov, A. A. Khort, A. B. Tarasov, G. V. Trusov, S. I. Roslyakov, and A. S. Mukasyan, "Solution Combustion Synthesis of Copper Nanopowders: The Fuel Effect." *Journal of Combustion Science and Technology*, vol. 189, no. 11, pp. 1878-1890, 2017.
- [11] C. Xu, K. V. Manukyan, R. A. Adams, V. G. Pol, P. Chen, and A. Varma, "One-step solution combustion synthesis of CuO/Cu₂O/C anode for long cycle life." *Carbon*, vol. 142, pp. 51-59, 2019.
- [12] A. Bouafia, S. E. Laouini, and M. R. Ouahrani, "A review on Green Synthesis of CuO Nanoparticles using Plant extract and evaluation of Antibacterial activity." *Journal of Research in Chemistry*, vol. 13, no. 1, pp. 65-70, 2020.

- [13] Y. N. Slavin, J. Asnis, U. O. Hafeli, and H. Bach, "Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity." *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 15, no. 1, pp. 1-20, 2017.
- [14] O. Akhavan, R. Azimirad, S. Safa, and E. Hasani, "CuO/Cu(OH)₂ hierarchical nanostructures as bactericidal photocatalysts ." *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 26, pp. 9634-9640, 2011.
- [15] I. Preleshtein, G. Applerot, N. Perkas, E. Wehrschuetz-Sigl, A. Hasmann, G. Gubitzi, and A. Gedanken, "CuO-cotton nanocomposites : Formation, morphology, and antibacterial activity." *Surface and Coating Technology*, vol. 204, no. 1-2, pp. 54-57, 2009.
- [16] A. Azam, A. S. Ahmed, M. Oves, M. S. Khan, and A. Memic, "Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacterial strains." *International Journal of Nanomedicine*, vol. 21, no. 26, pp. 3527-3535, 2012.
- [17] A. Ananth, S. Dharaneedharan, M. S. Heo , and Y. S. Mok, "Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization, and structure-specific antibacterial performance. " *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 179-188, 2015.
- [18] S. Meghana, P. Kabra, S. Chakraborty, and N. Padmavathy, " Understanding the pathway of antibacterial activity of copper oxide nanoparticles ." *Journal of Chemical Society Advances*, vol. 5, no. 16, pp. 12293-12299, 2015.
- [19] D. Das, B. C. Nath, P. Phukon, and S. Dolui, "Synthesis and evolution of antioxidant and antibacterial behavior of CuO nanoparticles." *Journal of Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, vol. 101, pp. 430-433, 2013.
- [20] S. R. Jain, K. C. Adiga, and V. R. P. Verneker, "A new approach to thermomechanical calculation of condensed fuel-oxidizer mixtures." *Combustion and Flame*, vol. 40, pp. 71-79, 1981.
- [21] T. Wadhvani, K. Desai, D. Patel, D. Lawani, P. Bahaley, P. Joshi, and V. Kothari, "Effect of various solvents on bacterial growth in context of determining MIC of various antimicrobials." *The Internet Journal of Microbiology*, vol. 7, no.1, pp. 1-8, 2009.
- [22] J. J. Modrzyński, J. H. Christensen, and K. K. Brandt, "Evaluation of dimethyl sulfoxide (DMSO) as a co-solvent for toxicity testing of hydrophobic organic compounds." *Journal of Ecotoxicology*, vol. 28, no. 9, pp. 1136-1141, 2019.
- [23] P. Christofilogiannis, "Current inoculation methods in MIC determination." *Aquaculture*, vol. 196, no. 3-4, pp. 297-302, 2001.
- [24] A. Godymchuk, G. Frolov, A. Gusev, O. Zakharova, E. Yunda, D. Kustensov, and E. Kolesnikov, "Antibacterial Properties of Copper Nanoparticle Dispersions: Influence of Synthesis Conditions and Physicochemical Characteristics." *Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 98, no. 1, pp. 1-8, 2015.
- [25] D. Megrian, N. Taib, J. Witwinowski, C. Beloin, and S. Gribaldo, "One or two membranes? Diderm Firmicutes challenge the Gram-positive/Gram-negative divide." *Journal of Molecular Microbiology*, vol. 113, no. 3, pp. 659-671, 2020.
- [26] K. C. Barabaszova, S. Holesova, M. Bily, and M. Hundakova, "CuO and CuO/vermiculite based nanoparticles in antibacterial PVAc nanocomposites." *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 30, no. 10, pp. 4218-4227, 2020.
- [27] D. M. Aruguete, M. F. Hochella, "Bacteria-nanoparticle interactions and their environmental implications." *Journal*

of *Environmental Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 3-9, 2010.

- [28] P. K. Yadav, C. Kochar, L. Taneja, and S. S. Tripathy, "Study on dissolution behavior of CuO nanoparticles in various synthetic media and natural aqueous medium." *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 24, no. 6, pp. 1-16, 2022.

CONTENTS

Investigation of the Microstructure and Mechanical Properties of Cast Al-8Zn-3Mg-2.5Cu Nanocomposite Reinforced with SiC Nanoparticles after age Hardening Heat Treatment	Mohammad Alipour	1
Thermal and Phase Analysis of Aluminothermic Self-Propagation Process in Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO System	Saed Soltani - Mahdi Kalantar Mohammad Reza Pahlavan Shamsi	17
Investigation on Microstructure and Mechanical Behavior of Carbon and Glass Reinforced Aluminum Composite Pipes	Ali Alizadeh - Shahab Poloei Mohammad Reza Zahmatkesh Mehdi Abdollahi Azghan	31
The Effect of Silicon on Formation Reactions of Titanium Aluminide Intermetallic Compounds	Razieh Khoshhal - Seyed Vahid Alavi Nezhad Khalil Abad	47
Oxidation Behavior of GTD-111 Nickel Base Superalloy at 1000 °C	Faezeh Akhtari -Sadegh Pour-Ali Reza Tavangar - Seyyed Sina Hejazi	59
Synthesis of CuO Nanoparticles Via Solution Combustion and Assessment of its Antibacterial Properties Against Gram-Positive and -Negative Bacterial Strains	Vesal Helali - Mostafa Mirjalili Seyed Abdolkarim Sajjadi Maryam M. Matin Mohammad Hasan Mollaei	69



**JOURNAL OF METALLURGICAL
AND MATERIALS ENGINEERING
FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD**

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

General Director: A. Haerian Ardakani

Editor-Chief : J. Vahdati Khaki

Published: Ferdowsi University of Mashhad

Editorial Board:

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

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

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

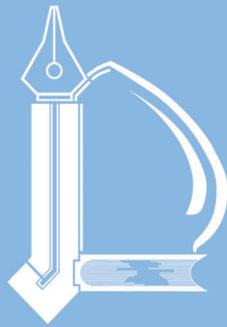
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,

P. O. Box. 91775-1111, Mashhad, I.R.IRAN

Tel: +98 51 38763301; Fax: +98 51 38806024; Email: ejour@um.ac.ir

Web site: <http://jmme.um.ac.ir>

ISSN 2008 -7462



Ferdowsi University
of Mashhad

**JOURNAL OF
METALLURGICAL
AND MATERIALS
ENGINEERING**

Serial No. 29

- | | |
|---|----|
| Investigation of the Microstructure and Mechanical Properties of Cast Al-8Zn-3Mg-2.5Cu Nanocomposite Reinforced with SiC Nanoparticles after age Hardening Heat Treatment
Mohammad Alipour | 1 |
| Thermal and Phase Analysis of Aluminothermic Self-Propagation Process in Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO System
Saed Soltani - Mahdi Kalantar - Mohammad Reza Pahlavan Shamsi | 17 |
| Investigation on Microstructure and Mechanical Behavior of Carbon and Glass Reinforced Aluminum Composite Pipes
Ali Alizadeh - Shahab Poloe - Mohammad Reza Zahmatkesh
Mehdi Abdollahi Azghan | 31 |
| The Effect of Silicon on Formation Reactions of Titanium Aluminide Intermetallic Compounds
Razieh Khoshhal - Seyed Vahid Alavi Nezhad Khalil Abad | 47 |
| Oxidation Behavior of GTD-111 Nickel Base Superalloy at 1000 °C
Faezeh Akhtari -Sadegh Pour-Ali - Reza Tavangar - Seyyed Sina Hejazi | 59 |
| Synthesis of CuO Nanoparticles Via Solution Combustion and Assessment of its Antibacterial Properties Against Gram-Positive and -Negative Bacterial Strains
Vesal Helali - Mostafa Mirjalili - Seyed Abdolkarim Sajjadi
Maryam M. Matin - Mohammad Hasan Mollaei | 69 |

**Vol. 34, No. 1
Spring 2023**