ISSN 2008 - 7462

دانشگاه فردوسی مشهد

# نشریه مهندسی متالورژی و مواد

فصلنامه

شماره پیاپی: ۳۱


بررسی اثر پیرسازی بر ریزساختار و سختی آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ ۱
ابراهیم یوسفی- معصومه سیف‌اللهی - سید مهدی عباسی

بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت زمینه آلیاژ Cu-5Zn تقویت شده با نانولوله‌های کربنی ۱۷
محمد علی پور

توسعه داربست‌های پلی کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/ کیتوسان برای مهندسی بافت پوست و بهبود خواص مکانیکی آن ۲۹
فاطمه‌زهرا کسائیان - نرگس جوهری

حذف آلاینده‌های آلی از پساب رنگی با استفاده از جاذب‌های نانوکامپوزیتی ۴۳
علی حسینیان نائینی - محمدرضا کلائی- امید مرادی
نیازمحمد محمودی

مدل‌سازی سه‌بعدی اثر خستگی در کامپوزیت‌های پلیمری فلزی یونی ۷۷
آرزو خراجی - نادیا نقوی - حجت زامیاد

تاثیر حضور LDPE در مرزدانه بر رسانایی الکتریکی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت HDPE/CNT با ساختار جدایش یافته ۹۵
ریحانه رضانیا - سمانه صاحبیان - ابوالفضل باباخانی


سال ۳۴، شماره ۳
پاییز، ۱۴۰۲

نشریه مهندسی متالورژی و مواد
شماره پیاپی :
سال ۳۴، شماره ۳، ۱۴۰۲

# نشریه مهندسی متالورژی و مواد

**ISSN:** 2008-7462

**سردبیر :** جلیل وحدتی خاکی

**مدیر مسئول:** علی حائریان اردکانی

**صاحب امتیاز :** دانشگاه فردوسی مشهد

شماره نامه مجوز : ۱۴۸۴۲۳



**هیئت تحریریه :**

| | | |
|---|---|---|
| دکتر رسول آذری خسروشاهی | استاد | دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز |
| دکتر رضا باقری | استاد | دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف |
| دکتر جعفر جوادپور | استاد | دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران |
| دکتر علی حائریان اردکانی | استاد | مشهد، دانشگاه صنعتی سجاد |
| دکتر محسن حداد سبزوار | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر سید مجتبی زبرجد | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز |
| دکتر سید عبدالکریم سجادی | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر مهدی صالحی | استاد | دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان |
| دکتر محمدرضا طرقی‌نژاد | استاد | دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان |
| دکتر حسین عربی | استاد | دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران |
| دکتر مهرداد کاشفی تربتی | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر علیرضا کیانی‌رشید | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر محمد مزینانی | دانشیار | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر جلیل وحدتی خاکی | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر جین یانگ لی | دانشیار | شیمی کاربردی، دانشگاه علم و فناوری، ووهان، چین |
| دکتر یونلا پونیتا بیرلوآگا | دانشیار | دانشگاه لواکوئیلا، ایتالیا |
| دکتر مسعود سکاکی | پسا دکتری | دانشگاه دویسبورگ-اسن، آلمان |
| دکتر حسین شالچیان | پسا دکتری | دانشگاه لواکوئیلا، ایتالیا |
| دکتر فرهاد صبا | پسا دکتری | دانشکده علوم و مهندسی مواد، دانشگاه شانگهای جیائو تونگ، شانگهای، چین |

**ویراستار متن :** دکتر سحر ملازاده بیدختی – الهام دهقان

**مسئول دفتر نشریه** : تکتم هوشمند

**ویرایش و صفحه‌آرایی:** عاطفه نوعی باغبان-تکتم هوشمند



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



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

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

## فهرست مطالب

**بررسی اثر پیرسازی بر ریزساختار و سختی آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$** ۱
ابراهیم یوسفی- معصومه سیف‌اللهی - سید مهدی عباسی

**بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت زمینه آلیاژ Cu-5Zn تقویت شده با نانولوله‌های کربنی** ۱۷
محمد علی پور

**توسعه داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/ کیتوسان برای مهندسی بافت پوست و بهبود خواص مکانیکی آن** ۲۹
فاطمه‌زهرا کسائیان – نرگس جوهری

**حذف آلاینده‌های آلی از پساب رنگی با استفاده از جاذب‌های نانوکامپوزیتی** ۴۳
علی حسینیان نائینی – محمدرضا کلائی- امید مرادی
نیازمحمد محمودی

**مدل‌سازی سه‌بعدی اثر خستگی در کامپوزیت‌های پلیمری فلزی یونی** ۷۷
آرزو خراجی – نادیا نقوی – حجت زامیاد

**تاثیر حضور LDPE در مرزدانه بر رسانایی الکتریکی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت HDPE/CNT با ساختار جدایش یافته** ۹۵
ریحانه رضانیا - سمانه صاحبیان - ابوالفضل باباخانی

*Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 3, 2023. (1-14)*

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

# Investigation the effect of ageing on microstructure and hardness of $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ high entropy alloy

Research Article

Ebrahim Yousefi[1], Masumeh Seifollahi[2], Seyed Mahdi Abbasi[3]

*DOI: 10.22067/jmme.2023.80793.1101*

## 1. Introduction

The high entropy alloys are known as solid solution alloys that have 5-13 elements with the same or almost the same atomic percentage (5-35%). Solid solutions with several elements due to the high entropy tend to be stable at high temperatures. It is remarkable that these alloys have low diffusion coefficient, which causes the formation of nanometer precipitates, and severe lattice distortion due to the difference in atomic radii.

$Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ high entropy alloy has superior tensile strenght and elongation till 800 ˚C, even beter than 800H and Inconel 617 superalloys. Ultimate tensile strenght and elongation of $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ alloy is reported 400-600 Mpa and 12-30%, respectively. Researches show that the microstructure of aged $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ alloy is consist of orderd $\gamma'$ in $\gamma$ matrix, FCC solid solution with acicular B2. It is reported that after 1000 ˚C, $\gamma'$ precipitates dissolved and under 800 ˚C, the formation of brittle phases such as sigma and NiAl is possible. Fe2Cr ،Fe0.2Ti0.8 and Ni2AlTi phases are reported as a strenghten phases of AlCrFeNiTi0.5 alloy.

Heat treatment process is an integral part of the industrial production components. New studies on high entropy alloys also show the need for further research in this field. Most of the researches has been done on the field of microstructure and mechanical properties of Al10Co25Cr8Fe15Ni36Ti6 alloy.

The production of this alloy and the improvement of its properties can provide a basis for replacing these alloys with superalloys and improving the performance of air engines in various industries in the coming years. AlCoCrFeNiTi high entropy alloys in the field of high temperature materials can fill the gap between steels and nickel based superalloys (temperatures greater than 650 and less than 850 °C) at a lower cost.

## 2. experiments

$Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ alloy was melted in a vacuum induction melting (VIM) furnace under a vacuum of 5×10-4 Pa and remelted in vaccum arc remelting (VAR). The chemical composition of Al0.7CoCrFeNi alloy was measured using EDS analysis and the results are summarized in Table 1. Samples of 1×1×1 cm3 were homogenized at 1220 ˚C for 17 hr and furnace cooled till 950 ˚C and then air cooled. The ageing treatment were done at 850, 900 anf 950 ˚C for 1, 2, 4, 8 and 16 hr. In order to study the microstructure, the samples were polished and etched in 10ml HCL+ 10ml HNO3 + 10ml H2O solution. The microstructure was examined by Olympus optical microscope and Vega-Tescan scanning electron microscopy equipped with EDS analysis. The phase analyzed using XRD with CuKα and lengthwave of 1.54 angstrom. The tensile tests were performed at 600 using Instron 8502 machine. The samples were prepared according to ASTM 8.

**Table1. chemical composition of alloy.**

| Elements | Ti | Ni | Fe | Cr | Co | Al |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nominal composition (wt%) | 5.3 | 39.1 | 15.5 | 7.7 | 27.3 | 5 |
| Nominal composition (at%) | 6 | 36 | 15 | 8 | 25 | 10 |
| EDS results (wt%) | 5.3 | 39.4 | 15.3 | 7.3 | 26.9 | 5.4 |
| EDS results (at%) | 6 | 36 | 14.7 | 7.6 | 24.5 | 10.9 |

## 3. results and discussion

The microstructure of the alloy aged at 850, 900 and 950 ˚C for 4 and 16 hr is shown in figure 1. The $\gamma'$ phases are seen in these figures. According to these microstructures and the other ageing situatians, the $\gamma'$ precipitates size and volume fraction calculated and measured as a function of ageing times at different temperatures in figure 2 and 3.

As it is seen in figure 2, with increasing ageing temperature and at all times, the volume fraction and size of $\gamma'$ decreased. For example, the volume fraction and size for 8 hr ageing decreased from 60 Vol% and 338 nm at 850°C to 31 Vol% and 123 nm at 950°C, respectively. The $\gamma'$primary morphology is cubic which changed to square

*Manuscript received: January 28, 2023, Revised. April 25, 2023, Accepted, November. June 21, 2023.

[1] Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology.

[2] Corresponding Author. Assistant professor Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology . **Email**: m_seifollahi@mut.ac.ir.

[3] professor Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology.

and semi-square like with increasing ageing time and temperature.

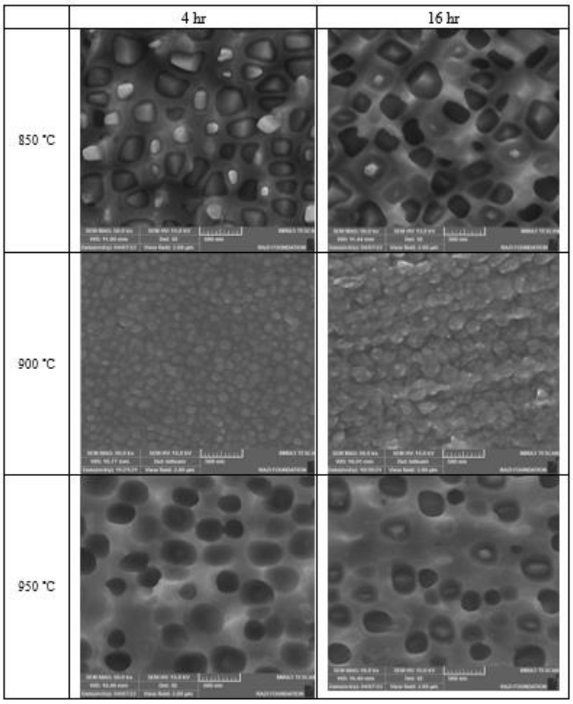



**Figure 1. SEM images of $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ high entropy alloy aged at different temperatures and times**

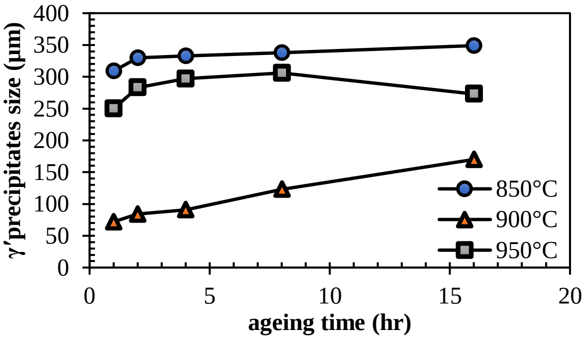



**Figure 2: the variation of γ′ size with ageing time at different temperature.**

The hardness of alloy is 314, 329 and 327 Hv at 850, 900 and 950°C, respectively. The results of tensile tests at 600°C are shown in table 2. The best high temperature tensile properties of 840.9 MPa ultimate tensile strength and 17.9 elongation obtained at 850 °C. According to these results, 850°C for 8 hours is the best ageing conditions.

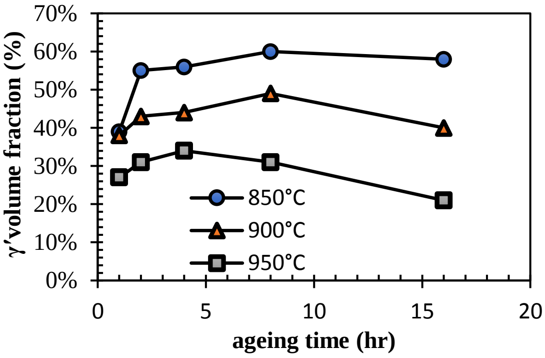



**Figure 3: the variation of γ′ volume fraction with ageing time at different temperature.**

**Table 2- high temperature tensile tests at 600°C for $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ alloy aged at different temperatures**

| Ageing | Yield Strength (MPa) | Ultimate tensile (MPa) strength | Ɛ l(%) |
|---|---|---|---|
| 850C°/8h | 520.2 | 840.9 | 17.9 |
| 900C°/8h | 573.5 | 828.8 | 17.6 |
| 950C°/8h | 573.9 | 763.4 | 16.6 |

## 4.Conclusion

1. The highest obtaind volume fraction of γ′ was 60 Vol% at 850°C/8 hr ageing.
2. The γ′primary morphology is cubic which changed to square and semi-square like with increasing ageing time and temperature.
3. In the best microstructural conditions, the hardness of alloy was 343Hv.
4. The highest amount of high temperature tensile properties and strain at 850 °C were 840.9 MPa and 17.9, respectively obtained.

مهندسی متالورژی و مواد

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

# بررسی اثر پیرسازی بر ریزساختار و سختی آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$*

مقاله پژوهشی

ابراهیم یوسفی[۱] معصومه سیف‌اللهی[۲] سید مهدی عباسی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2023.80793.1101

**چکیده** در این پژوهش، تأثیر پارامترهای دما و زمان پیرسازی بر ریزساختار و سختی آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه‌ها در دماهای ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶-۱ ساعت پیرسازی شدند و ریزساختار آنها توسط تفرق اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی ارزیابی شد. ریزساختار شامل رسوبات $\gamma'$ و فاز NiAl در زمینه $\gamma$ است. با افزایش دمای پیرسازی، کسر حجمی و اندازه رسوبات $\gamma'$ در زمان ۸ ساعت از ۶۰ درصد و ۳۳۸ نانومتر در ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد تا ۳۱ درصد و ۱۲۳ نانومتر در ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش یافته است. همچنین مورفولوژی رسوبات $\gamma'$ اولیه از شبه کروی به کروی تغییر پیدا کرده است. با افزایش دمای پیرسازی ابتدا سختی نمونه‌ها از ۳۱۴ تا ۳۲۹ ویکرز افزایش و سپس تا ۳۲۷ ویکرز کاهش پیدا کرده است. بهترین خواص کششی دمای بالا با استحکام کششی ۸۴۰/۹ مگاپاسکال و انعطاف‌پذیری ۱۷/۹ درصد در دمای پیرسازی ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد حاصل شده است.

**واژه‌های کلیدی** آلیاژ آنتروپی بالا، $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$، گاماپرایم، ریزساختار، سختی.

# Investigation the Effect of Ageing on Microstructure and Hardness of $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ High Entropy Alloy

Ebrahim Yousefi Masumeh Seifollahi Seyed Mahdi Abbasi

**Abstract** The effect of ageing time and temperature on the microstructure and hardness of $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ high entropy alloys is investigated in this article. The alloy melted in vacuum induction melting furnace and purified using vaccum arc remelting process. Then homogenized at 1220°C for 17 hours. Then sample aged at 850, 900 and 950°C for 1-16 hours and assessed using XRD and SEM. The microstructure is involved $\gamma'$and NiAl precipitates and $\gamma$ matrix. With increasing ageing temperature, the volume fraction and size of $\gamma'$ decreased from 60 Vol% and 338 nm at 850°C to 31 Vol% and 123 nm at 950°C, respectively. The $\gamma'$primary morphology is cubic which changed to square and semi-square like. The hardness of alloy is 314, 329 and 327 Hv at 850, 900 and 950 °C, respectively. According to these results, 850°C for 8 hours is the best ageing conditions. The best high temperature tensile properties of 840.9 MPa ultimate tensile strength and 17.9 elongation obtained at 850 °C.

**Key Words** High Entropy Alloy, $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ , Gamma Prime, Microstructure, Hardness

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱۱/۸ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۳/۳۱ می‌باشد.

(۱) محقق ارشد، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.
(۲) استادیار، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.
(۳) استاد، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

**Email**: m_seifollahi@mut.ac.ir

## مقدمه

آلیاژهای آنتروپی بالا به‌عنوان آلیاژهای محلول جامد و شامل حداقل پنج عنصر اصلی با درصدهای اتمی تقریبا مساوی (۳۵-۵٪) معرفی شدند. آنتروپی بالای این آلیاژها منجر به تشکیل محلول جامد با ریزساختار ساده به‌جای ریزساختار پیچیده می‌شود. خواص کششی آلیاژهای آنتروپی بالا به عواملی از جمله عناصر موجود در آلیاژ، فازهای تشکیل‌شده، ساختار کریستالوگرافی و همگنی ساختار بستگی دارد. تشکیل فاز $\gamma'$ (با ترکیب مشابه در سوپر آلیاژهای پایه نیکل) در برخی از آلیاژهای آنتروپی بالای حاوی تیتانیوم، در حین عملیات حرارتی پیرسازی منجر به افزایش استحکام تسلیم، استحکام کششی و داکتیلیته با افزایش دما می‌شود [1,2].

پس از معرفی آلیاژهای آنتروپی بالا برای کاربردهای دمای بالا، آلیاژ $Al_{17}Co_{17}Cr_{17}Cu_{17}Fe_{17}Ni_{17}$ با کسر اتمی برابر به‌عنوان یک ماده اولیه و طی یک مسیر بهینه‌سازی طولانی منجر به آلیاژ $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ شده است، که خواص مکانیکی امیدوارکننده‌ای را نشان می‌دهد. استحکام کششی و انعطاف‌پذیری این آلیاژ بر اساس ریزساختار پایدار تا محدوده دمایی ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، حتی از آلیاژ ۸۰۰H و اینکونل ۶۱۷ بهتر می‌باشد. همچنین در این محدوده دمایی دارای خواص مکانیکی بهتری نسبت به سایر آلیاژهای آنتروپی بالا و آلیاژهای پیچیده ترکیبی می‌باشد [3].

تحقیقات [4] نشان داده که ریزساختار آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ پس از پیرسازی شامل فاز $\gamma'$ منظم $L1_2$ در زمینه $\gamma$، محلول جامد FCC به همراه رسوبات سوزنی شکل B2 است. گزارش شده [3,5,6] که در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، رسوبات $\gamma'$ حل خواهند شد و در دماهای کمتر از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، امکان تشکیل و تثبیت فازهای شکننده مانند سیگما و NiAl وجود دارد. در تحقیقی دیگر [7] سه فاز $Fe_2Cr$، $Fe_{0.2}Ti_{0.8}$ و $Ni_2AlTi$ در آلیاژ ریختگی $AlCrFeNiTi_{0.5}$ یافت شده که به نوبه خود منجر به افزایش استحکام می‌شوند؛ در حالی که دارای انعطاف‌پذیری معقولی در مقایسه با AlCrFeNi است. همچنین بیان شده است که استحکام تسلیم کششی برای آلیاژ $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ در محدوده ۴۰۰ الی ۶۰۰ مگاپاسگال با کرنش شکست ۱۲ الی ۳۰ درصد است.

تحقیقات در حوزه آلیاژهای آنتروپی بالا نسبتا جدید بوده و اولین مقاله در سال ۲۰۰۴ به چاپ رسیده است. در اکثر مقالات نیز تمرکز بر خواص فشاری است و به خواص کششی کمتر پرداخت شده است. در مورد آلیاژ $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ نیز بیشتر مطالعات انجام شده متمرکز بر تأثیر عناصر آلیاژی بر ریزساختار و خواص آلیاژ بوده است و تحقیقات کمی پیرامون پیرسازی این آلیاژ انجام شده است. با توجه به اینکه رسوبات $\gamma'$ در محدوده دمایی وسیعی در آلیاژ $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ پایدار هستند، ضرورت بررسی‌های بیشتر عملیات حرارتی را که جزئی جدایی‌ناپذیر از تولید قطعات صنعتی است، نشان می‌دهد. تولید این آلیاژ و بهبود خواص آن می‌تواند زمینه‌ای برای جایگزینی این آلیاژها با سوپر آلیاژها و ارتقای عملکرد موتورهای هوایی در صنایع مختلف در سال‌های آینده را فراهم کند [8]. آلیاژهای آنتروپی بالای AlCoCrFeNiTi در حوزه مواد دمای بالا می‌تواند شکاف بین فولادها و سوپرآلیاژهای پایه نیکل (دمای بیشتر از ۶۵۰ و کمتر از ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد) را با هزینه کمتر پر کند [9]. انجام عملیات حرارتی پیرسازی جهت رسوب فاز $\gamma'$ با مورفولوژی، اندازه و کسر حجمی مناسب در ساختار آلیاژ و جلوگیری از تشکیل رسوبات مضر و دستیابی به ریزساختاری برای کاربردهای دمایی بیشتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، مستلزم بهینه‌سازی پارامترهای عملیات حرارتی پیرسازی است [10-16]. در مقاله [16,17]، اثر همگن‌سازی و زمان پیرسازی بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{0.7}CoCrFeNi$ توسط نویسندگان بررسی شده است. هدف از انجام این پژوهش، دستیابی به شرایط مناسب پیرسازی جهت دستیابی به بهترین خواص کششی در یک آلیاژ آنتروپی بالای حاوی فاز گاماپرایم است. زیرا یکی از چالش‌ها در آلیاژهای آنتروپی بالا بهبود خواص کششی است.

## روش آزمایش

آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ از عناصر تشکیل دهنده با خلوص بالای ۹۹/۵ درصد در کوره ذوب القایی تحت خلأ ذوب و ریخته‌گری شد، برای رفع عیوب ریختگی و بهبود همگنی ساختار و کاهش ساختار دندریتی، آلیاژ تحت عملیات ذوب مجدد قوسی تحت خلأ قرار گرفت. مشخصات کوره‌ها و شرایط ریخته‌گری در جدول (۱) ارائه شده است.

ابعاد شمش نهایی و پس از فرایند ذوب مجدد با قطر ۱۲ و طول ۲۵ سانتی‌متر می‌باشد.

جدول ۱ مشخصات کوره‌ها و شرایط ریخته‌گری

| نام کوره | ظرفیت | توان | بوته | قالب | خلأ اولیه |
|---|---|---|---|---|---|
| VIM | ۱۶ کیلوگرم | ۳۰ کیلو وات | آلومینیایی | گرافیتی | $5\times10^{-4}$ میلی بار |

| نام کوره | شدت جریان | ولتاژ | قالب |
|---|---|---|---|
| VAR | ۳۵۰۰ آمپر | ۳۰-۳۱ ولت | مسی آبگرد |

جدول ۲ مقایسه ترکیب اسمی آلیاژ با ترکیب شمش تولید شده

| عنصر آلیاژی | Al | Co | Cr | Fe | Ni | Ti |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ترکیب اسمی(درصد وزنی) | ۵ | ۲۷/۳ | ۷/۷ | ۱۵/۵ | ۳۹/۱ | ۵/۳ |
| ترکیب اسمی(درصد اتمی) | ۱۰ | ۲۵ | ۸ | ۱۵ | ۳۶ | ۶ |
| نتایج EDS(درصد وزنی) | ۵/۴ | ۲۶/۹ | ۷/۳ | ۱۵/۳ | ۳۹/۴ | ۵/۳ |
| نتایج EDS(درصد اتمی) | ۱۰/۹ | ۲۴/۵ | ۷/۶ | ۱۴/۷ | ۳۶ | ۶ |

ترکیب شیمیایی آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MEGA3 و به کمک آنالیزگر EDS اندازه‌گیری شد و نتایج آن در جدول (۲)، ارائه شده است.

آلیاژ در دمای ۱۲۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۷ ساعت همگن شد، برای جلوگیری از ایجاد ترک در مرز دانه‌ها شمش تا دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ ۰/۰۸ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه در کوره و سپس در هوا تا دمای محیط سرد شد. نمونه‌های همگن شده به ابعاد ۱ سانتی‌متر مکعب در دماهای ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت‌های ۱، ۲، ۴، ۸ و ۱۶ ساعت تحت عملیات حرارتی پیرسازی قرار گرفتند.

نمونه‌ها به ابعاد ۱×۱×۱ سانتی‌متر از کناره‌های شمش پس از سنگ‌زنی توسط وایرکات برش داده شدند. جهت بررسی‌های ریزساختاری پس از آماده‌سازی سطحی (سنباده‌زنی تا سنباده شماره ۳۰۰۰ و پولیش نمونه‌ها با خمیر آلومینا)، نمونه‌ها در محلول $HCl + HNO_3 + H_2O$ به نسبت‌های برابر به مدت زمان ۳ دقیقه اچ شدند. جهت بررسی‌های ریزساختاری از میکروسکوپ نوری OLYMPUS و میکروسکوپ الکترونی روبشی MIRA3 مجهز به آنالیز عنصری EDS استفاده شد. اندازه‌گیری قطر و تعیین کسر حجمی رسوبات $\gamma'$ بر اساس استاندارد ASTM E562 و ASTM E3 و توسط نرم‌افزار ImageJ انجام شد. همچنین جهت فازیابی از دستگاه XRD، ASENWARE مدل AW-XDM300 با تابش CuKα و طول موج ۱/۵۴ آنگستروم استفاده شد. جهت تحلیل داده‌های آنالیز XRD از نرم‌افزار Xpert استفاده شد.

خواص کششی نمونه‌های مختلف در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد توسط دستگاه کشش Instron مدل ۸۵۰۲ متصل به کامپیوتر انجام گرفت. نمونه تخت به ابعاد کلی ۳ × ۱۰ × ۸۰ میلی‌متر و ابعاد سنجه ۳ × ۶/۲۵ × ۲۵ میلی‌متر، مطابق با استاندارد ASTM-E8 به‌وسیله وایرکات برای آزمایش کشش گرم تهیه شدند. آزمایش کشش با نرخ کرنش $1/3\times10^{-3}\ s^{-1}$ انجام شد. پس از هم‌دمایی نمونه با دمای آزمایش، نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در آن دما نگهداری شد و پس از آن تا وقوع شکست کشیده شد.

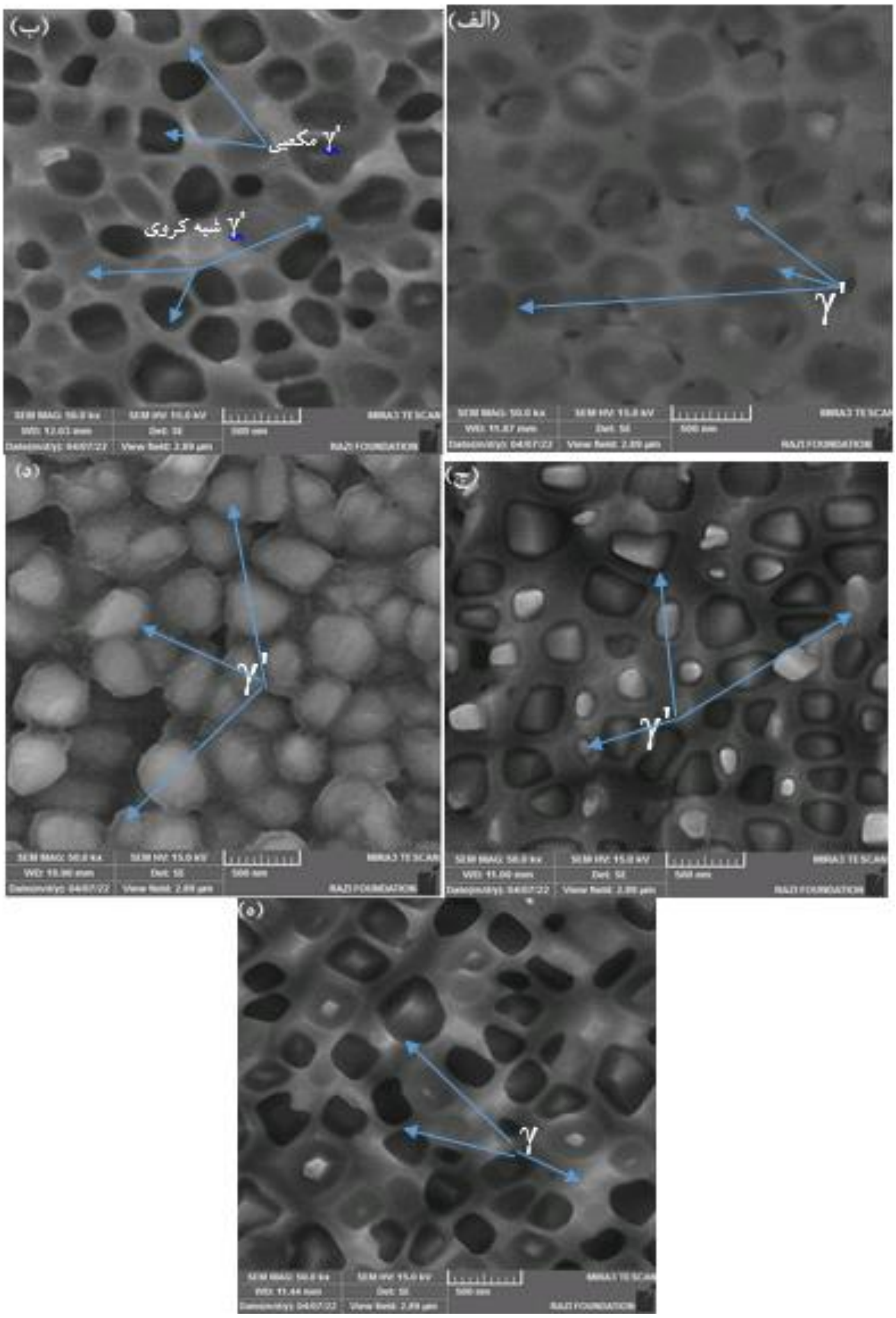
همچنین سختی نمونه‌ها با دستگاه سختی‌سنج ویکرز مدل DVRB-TV ساخت شرکت ESEWAY و تحت نیروی ۵ کیلوگرم، انجام شد. هر عدد سختی گزارش شده میانگین ۵ اندازه‌گیری می‌باشد.

## نتایج و بحث

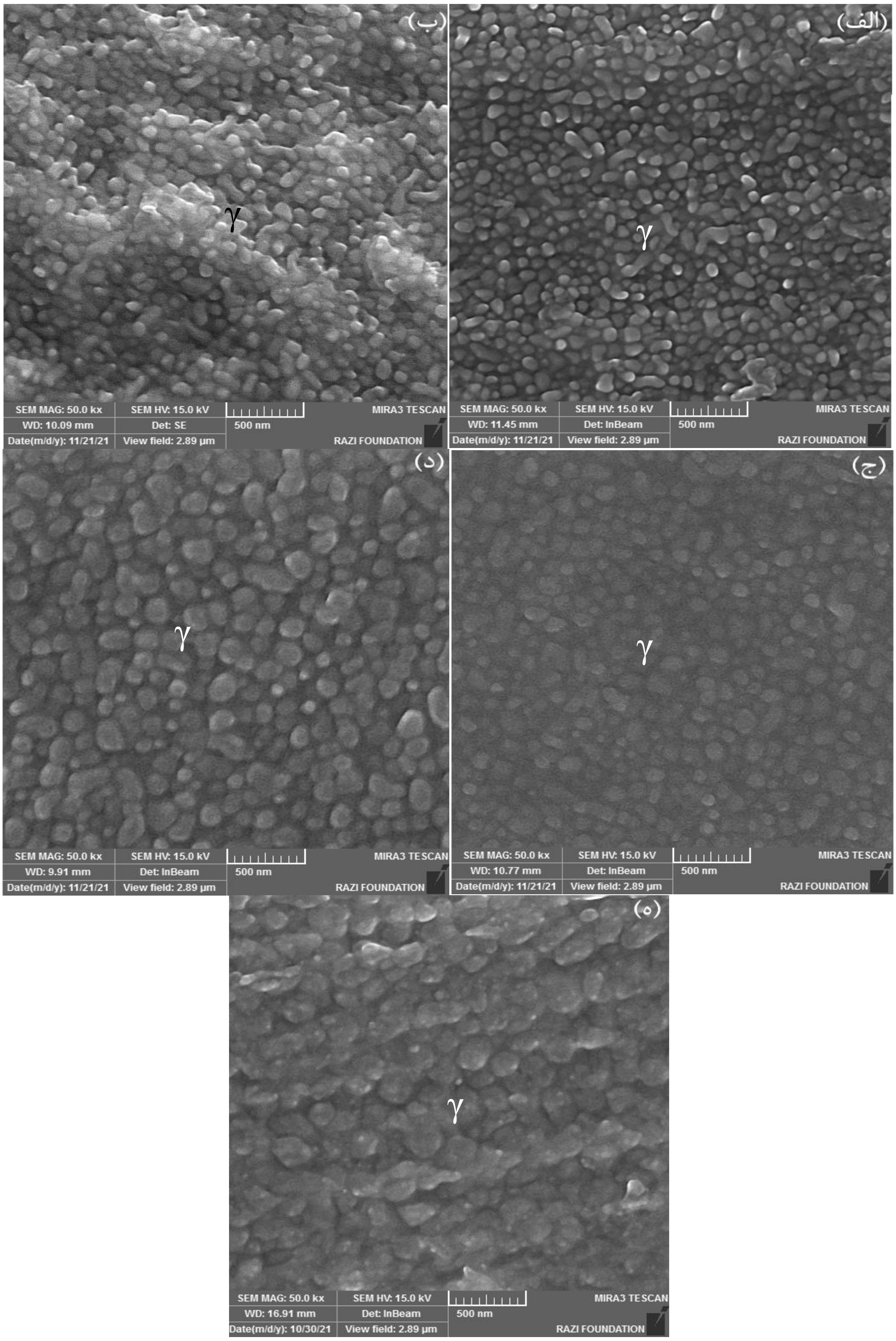
ریزساختار نمونه‌های پیرسازی شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت‌های ۱، ۲، ۴، ۸ و ۱۶ ساعت در شکل (۱) نشان داده شده است. رسوبات فاز $\gamma'$ در تصاویر به شکل‌های شبه کروی و مکعبی مشاهده می‌شود. در زمان‌های مختلف پیرسازی، توزیع متفاوتی از اندازه رسوبات $\gamma'$ مشاهده می‌شود.

بـا افـزایش زمـان پیرسـازی انـدازه و مورفولـوژی رسوبات $\gamma'$ تغییر می‌کند، با افـزایش زمـان پیرسـازی در دمـای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد اندازه متوسـط رسـوبات $\gamma'$ اولیـه کـه در حین سرد کردن شمش از دمای آنیل ۱۲۲۰ درجـه سـانتی‌گـراد تشکیل شده بودند، به صـورت پیوسـته افـزایش پیـدا مـی‌کنـد. همچنین مورفولوژی رسوبات از حالت شـبه کـروی بـه حالـت مکعبی سوق پیدا کرده است. این موضوع به این معنی می‌باشـد که تشکیل و رشـد $\gamma'$ یـک اسـتحاله نفـوذی اسـت و انـدازه و مورفولوژی این رسوبات به دما و زمان پیرسازی بستگی دارد.

تصاویر ریزساختاری آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ پس از پیرسازی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱، ۲، ۴، ۸ و ۱۶ ساعت در شکل (۲) نشان داده شده است.




شکل ۱ تصویر FESEM از آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ پیرسازی شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت: الف) ۱، ب) ۲، ج) ۴، د) ۸ و ه) ۱۶ ساعت



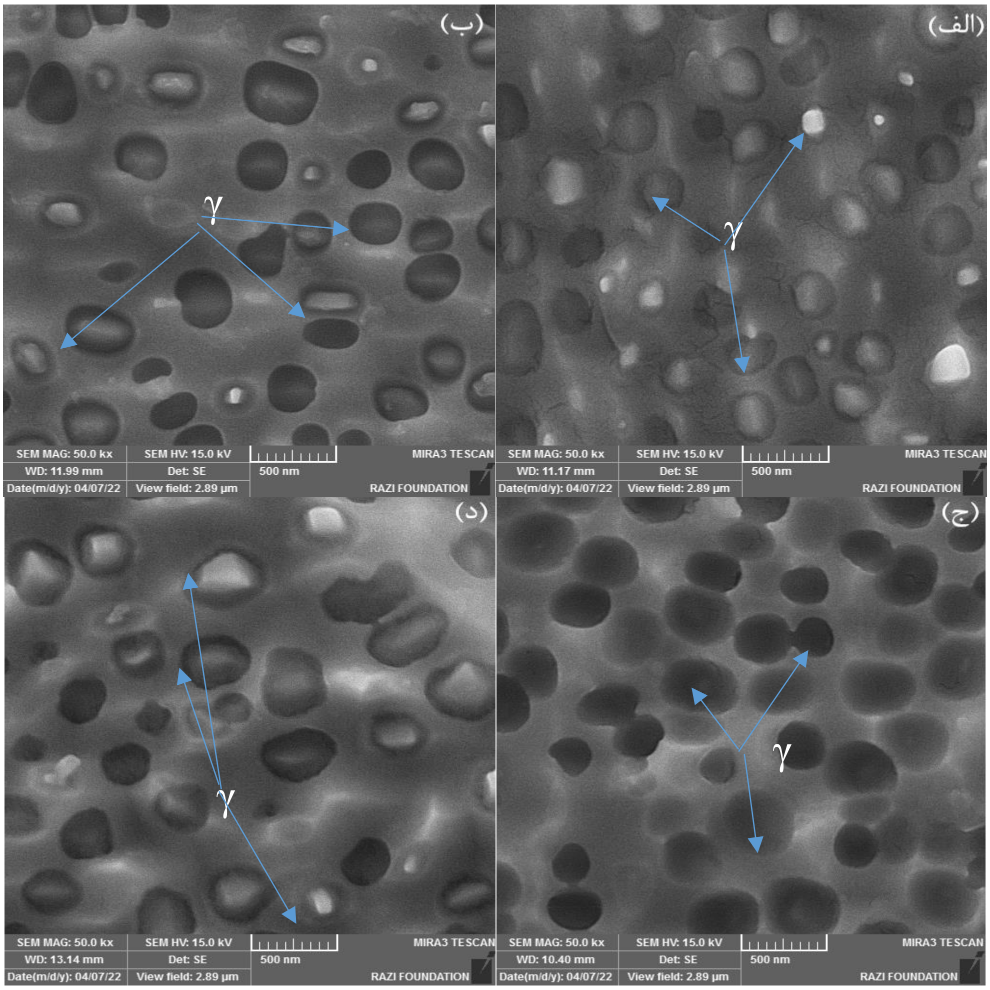

شکل ۲ تصویری FESEM از ریزساختار آلیاژ آنتروپی بالای Al10Co25Cr8Fe15Ni36Ti6 پیرسازی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت: الف) ۱، ب) ۲، ج) ۴، د) ۸، و ه) ۱۶ ساعت

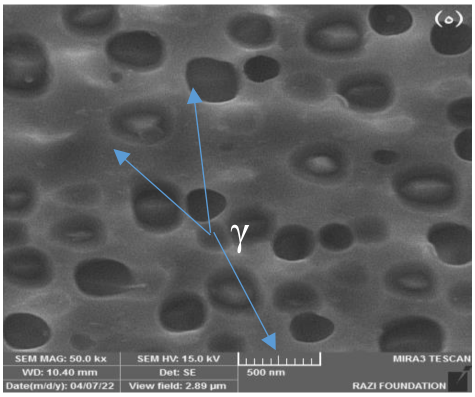
با افزایش دمای پیرسازی تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، رسوبات $\gamma'$ اولیه در زمینه حل شده و رسوبات ثانویه با اندازه متوسط کوچک‌تر در حدود ۷۲ نانومتر تشکیل می‌شوند، اندازه رسوبات همانند پیرسازی قبلی با افزایش زمان به صورت پیوسته افزایش پیدا می‌کنند. مورفولوژی رسوبات در این عملیات حرارتی به صورت شبه کروی می‌باشد.

شکل (۳) تصاویر تهیه شده توسط FESEM از ریزساختار آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ پس از عملیات حرارتی در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های ۱، ۲، ۴، ۸ و ۱۶ ساعت را نشان می‌دهد.

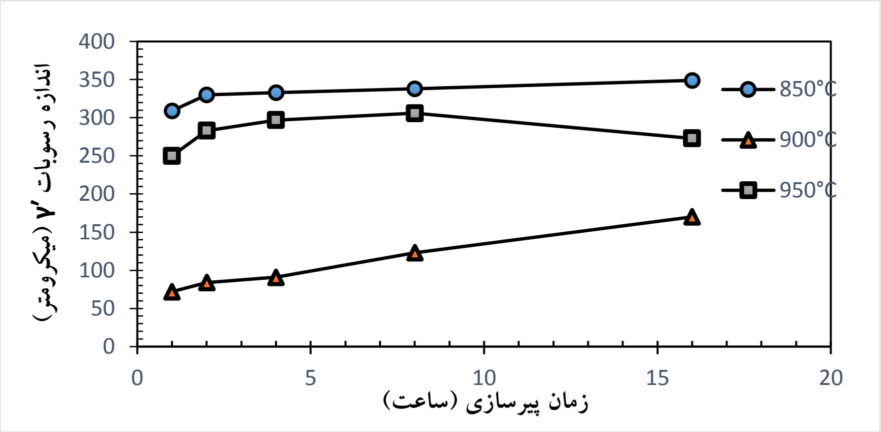
مشابه حالت قبل با افزایش دمای پیرسازی، رسوبات $\gamma'$ اولیه که در نمونه انحلالی وجود داشتند حل شده و با شروع عملیات حرارتی در زمان ۱ ساعت رسوبات $\gamma'$ نسبتا درشت (با اندازه متوسط حدود ۲۵۰ نانومتر) تشکیل می‌شوند. با افزایش زمان پیرسازی تا ۸ ساعت اندازه رسوبات به صورت پیوسته در حال افزایش است و مورفولوژی رسوبات به صورت آهسته از حالت شبه کروی خارج و به حالت مکعبی نزدیک می‌شوند.

بر اثر سرمایش در کوره پس از عملیات انحلالی، ذرات رسوبی $\gamma'$ به دلیل زمان بیشتری که در حین سرمایش، برای جوانی زنی در اختیار دارند؛ تشکیل می‌شوند که به آنها $\gamma'$ اولیه گفته می‌شود و در حین عملیات حرارتی پیرسازی، $\gamma'$های اولیه رشد می‌کنند. به عبارتی می‌توان گفت جوانی زنی، فارغ از نرخ سرمایش، در طول فرایند سرد شدن اتفاق می‌افتد. جوانی زنی $\gamma'$ به دو عامل مهم انرژی آزاد شیمیایی (مربوط به زمینه فوق اشباع) و انرژی مرزدانه‌ای که شامل انرژی‌های سطحی و انرژی الاستیک (توسط عدم تطابق شبکه بین رسوبات $\gamma'$ و $\gamma$ تعیین می‌شود) است بستگی دارد.

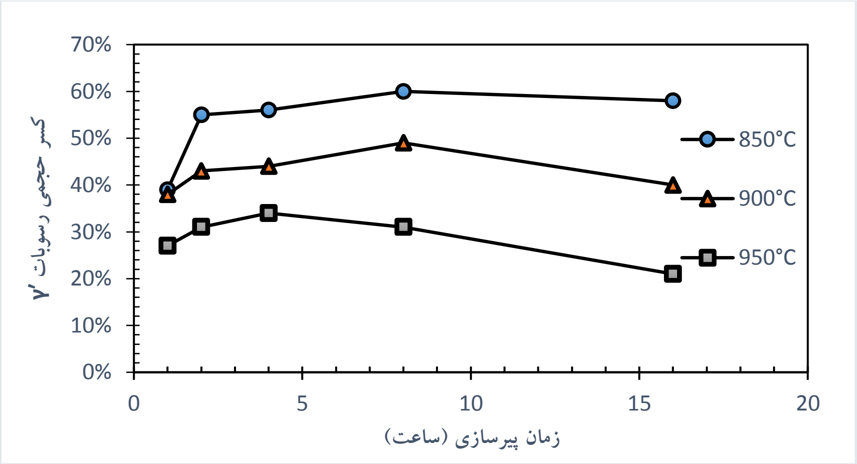





شکل ۳ تصویری FESEM از ریزساختار آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ پیرسازی شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت: الف) ۱، ب) ۲، ج) ۴، د) ۸ و ه) ۱۶ ساعت




الف




ب

شکل ۴– منحنی تغییرات الف) اندازه رسوبات و ب) کسرحجمی γ′ در آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ با افزایش زمان پیرسازی در دماهای ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد

تغییرات اندازه و کسر حجمی رسوبات $\gamma'$ بر حسب زمان اندازه‌گیری شده و در شکل (۴) نشان داده شده است. به طور کلی روند افزایش اندازه رسوبات تا زمان ۲ ساعت تند بوده و با افزایش بیشتر زمان پیرسازی این روند کندتر شده است. با توجه به شکل (۴)، در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، با افزایش زمان پس از ۴ ساعت، و در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد پس از ۸ ساعت، کسر حجمی کاهش و اندازه رسوبات افزایش می‌یابد، به علت بالا بودن دما و نفوذی بودن فرایند، با افزایش زمان، شرایط برای انحلال رسوبات فراهم شده و کسر حجمی کاهش می‌یابد. در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، روند پس از ۲ ساعت کند شده که نشان از کاهش فوق اشباع زمینه است. لازم به ذکر است با توجه به اینکه آلیاژ آنتروپی بالای مورد بحث در این پژوهش دارای زمینه محلول جامد است و فازهای ثانویه که جلوی تشکیل رسوبات را بگیرند، وجود ندارد؛ لذا تشکیل رسوبات به سرعت انجام گرفته و در همان زمان‌های اولیه، تشکیل رسوبات انجام شده و کامل می‌شود و فوق اشباع به سرعت کاهش می‌یابد.

پارامتر عدم انطباق شبکه (δ) γ و $\gamma'$ برای نمونه‌های پیرسازی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد برای زمان‌های متفاوت در محدوده $۳/۲\times۱۰^{-۳}$ الی $۳/۵\times۱۰^{-۳}$ گزارش شده است [18]. در مورد پژوهش حاضر عدم تطابق مثبت وجود دارد. عدم تطابق مثبت در برخی از سوپرآلیاژهای پایه نیکل مانند SC16 [19] و MC520 [20] و اغلب سوپر آلیاژهای پایه Co وجود دارد. طبق بر روی علامت و بزرگی عدم تطابق شبکه $\gamma-\gamma'$ در سوپر آلیاژها، عدم تطابق شبکه مثبت می‌تواند نشانه‌ای برای خواص کششی خوب در دمای بالا باشد [21].

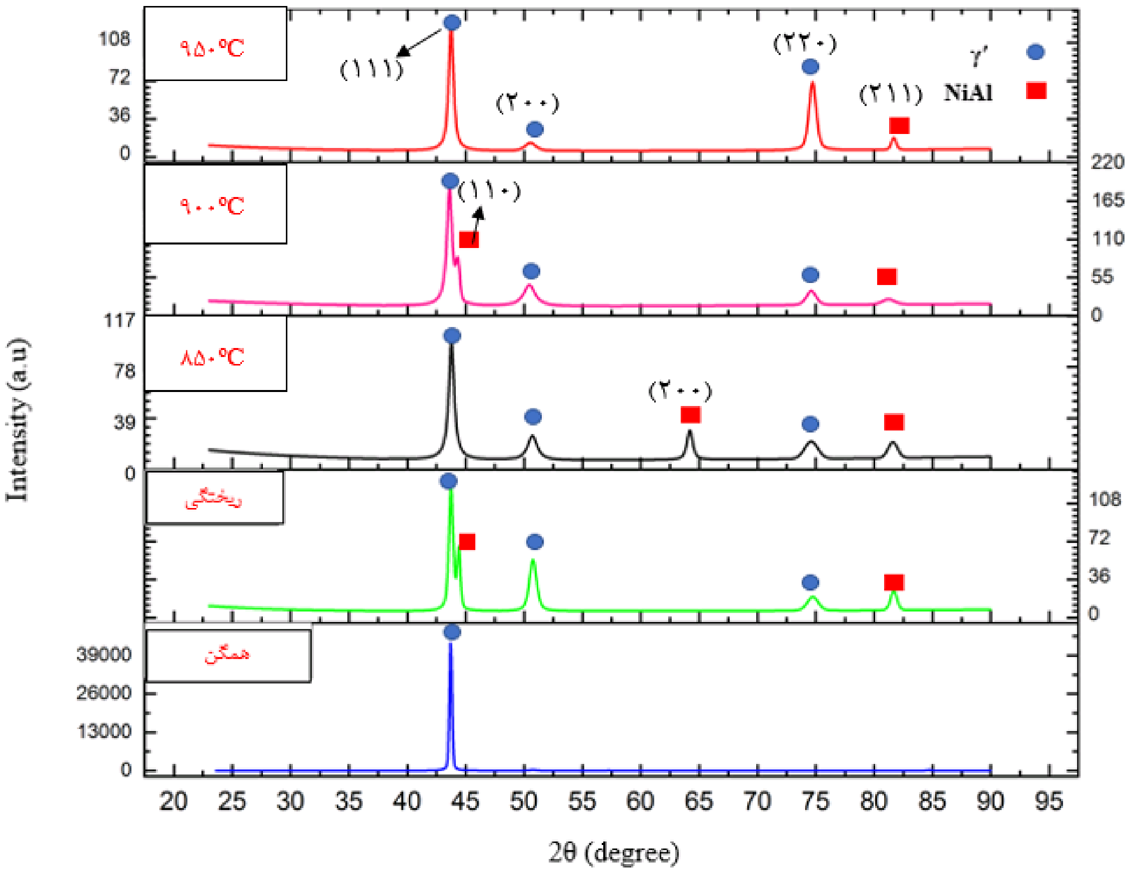
همان‌طور که در شکل‌های (۱) تا (۴) مشاهده می‌شود، با افزایش دمای پیرسازی، اندازه و شکل ذرات رسوبی $\gamma'$ اولیه تغییر پیدا کرده است. ذرات رسوبی ایجاد شده، مکعبی شکل هستند و با شروع پیرسازی در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد شروع به رشد می‌کنند. با افزایش دمای پیرسازی تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مورفولوژی ذرات به سمت چند وجهی و کروی متمایل شده است. به عبارتی با افزایش دمای پیرسازی، مورفولوژی ذرات رسوبی $\gamma'$ اولیه از حالت مکعبی به حالت چند وجهی و کروی تغییر می‌کند. مطابق اندازه‌گیری‌های انجام شده، با شروع عملیات پیرسازی اندازه رسوبات $\gamma'$ اولیه از ۲۷۳ تا ۳۴۹ نانومتر افزایش پیدا می‌کند و سپس زمانی که دمای پیرسازی به ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد، اندازه ذرات رسوبی $\gamma'$ ثانویه نسبت به دمای پیرسازی ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به حدود ۷۲ نانومتر در زمان پیرسازی ۱ ساعت کاهش پیدا می‌کند. لازم به ذکر است که در همه دماهای پیرسازی با افزایش زمان، روند افزایشی اندازه رسوبات وجود دارد. در حین پیرسازی در ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه رسوبات از ۷۲ نانومتر در زمان ۱ ساعت به ۱۷۰ نانومتر در زمان ۱۶ ساعت افزایش پیدا می‌کند. با افزایش بیشتر دمای پیرسازی تا ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه ذرات $\gamma'$ به ۳۰۶ نانومتر در زمان ۸ ساعت افزایش پیدا می‌کند، و با ادامه افزایش زمان پیرسازی، رسوبات $\gamma'$ شروع به انحلال در زمینه می‌کنند. مشابه این شرایط در پژوهش [22] نیز مشاهده شده است. به طور کلی با افزایش دمای پیرسازی از ۸۵۰ تا ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد در زمان ثابت ۸ ساعت کسر حجمی رسوبات $\gamma'$ کاهش پیدا می‌کند. بیشترین کسر حجمی رسوبات $\gamma'$ مربوط به پیرسازی ۸ ساعت و در حدود ۶۰٪ حجمی است.

درشت شدن، مرحله‌ای از استحاله فازی است که در بسیاری از سیستم‌های فلزی و غیرفلزی که در آن ذرات با اندازه‌های متفاوت در زمینه توزیع شده‌اند، مشاهده شده است. نیروی محرکه برای این فرایند، کاهش انرژی سطحی کل است که با رشد ذرات بزرگ‌تر در رقابت با ذرات کوچک‌تر که در زمینه حل می‌شوند اتفاق می‌افتد. انرژی کل یک سیستم دو فازی می‌تواند از طریق افزایش اندازه فاز دوم و در نتیجه کاهش در فصل مشترک کل، کاهش یابد [23].

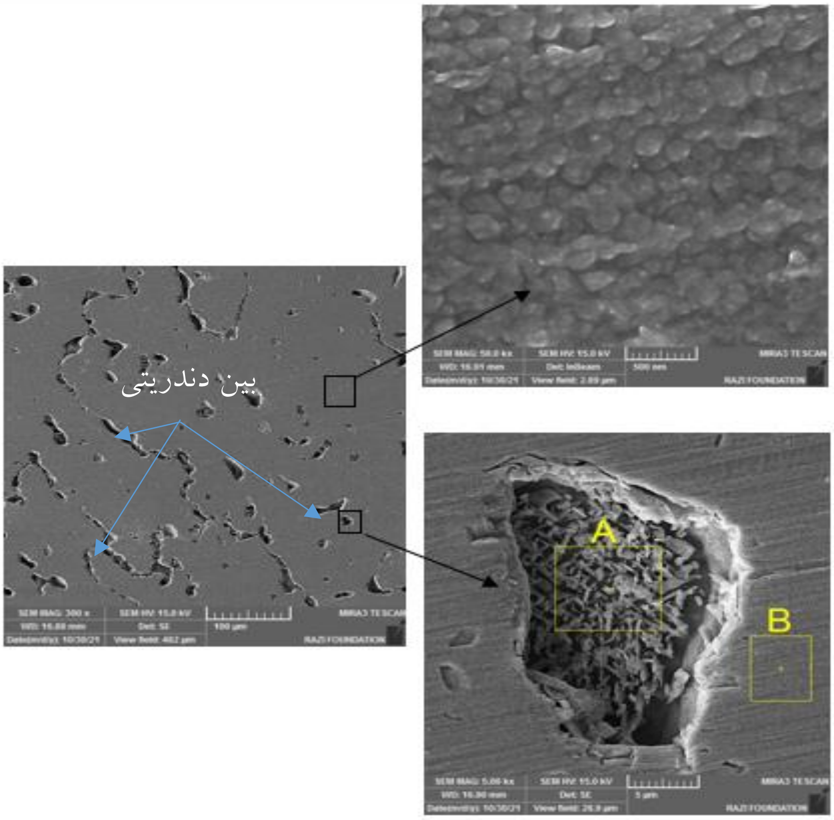
شکل (۵) الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ را در شرایط مختلف ریختگی و عملیات حرارتی شده نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در آنالیز XRD در حالت ریختگی با فاز بین فلزی NiAl و فاز $\gamma'$ مطابقت دارد. با انجام عملیات حرارتی همگن

سازی در دمای ۱۲۲۰ درجه سانتی‌گراد، پیک‌های مطابق با فاز NiAl و برخی پیک‌های مطابق فاز $\gamma'$ حذف شده‌اند. پس از پیرسازی در دماهای ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، مجددا فازها تشکیل می‌شوند. مقایسه پیک‌های XRD آلیاژهای پیرسازی شده در دمای ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که شدت پیک XRD با افزایش دمای پیرسازی ابتدا افزایش و سپس کاهش پیدا کرده است. قله‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) برجسته‌ترین پیک‌ها هستند، معمولا پیک (۱۱۱) بیشترین شدت را در ساختارهای کریستالی FCC دارد. بازتاب‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) برای هر دو فاز $\gamma$ و $\gamma'$ رخ می‌دهد که نشان‌دهنده ساختار منظم $L1_2$ است. پیک‌های (۱۱۰) و (۲۱۱) نیز با فاز بین فلزی NiAl مطابقت دارند. نتایج آنالیز فازی XRD، نتایج به دست آمده با میکروسکوپ الکترون روبشی را تأیید می‌کند و مطابقت بالایی با آنها دارد.

شکل (۶) تصویر FESEM مناطق دندریتی و بین‌دندریتی آلیاژ پیرسازی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد را به همراه آنالیز EDS از این مناطق نشان می‌دهد. غلظت عناصر آلومینیوم، تیتانیوم و نیکل در مناطق بین دندریتی افزایش یافته است، که با استناد به نتایج آنالیز XRD می‌توان بیان کرد که فازهای سوزنی شکل NiAl در مناطق بین دندریتی تشکیل شده‌اند. نتایج EDS مناطق A و B نشان داده شده در شکل (۶) در جدول (۳) ارائه شده است.




شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به آلیاژ آنتروپی بالای Al10Co25Cr8Fe15Ni36Ti6 در شرایط مختلف ریختگی و عملیات حرارتی




شکل ۶ تصاویر FE-SEM از آلیاژ Al10Co25Cr8Fe15Ni36Ti6 پیرسازی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت

جدول ۳ نتایج آنالیز EDS مناطق A و B نشان داده شده در شکل (۶)

| منطقه / عنصر | | Al | Co | Cr | Fe | Ni | Ti |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| منطقه A (بین دندریتی) | A% | ۱۱/۸۹ | ۲۲/۳۰ | ۴/۳۷ | ۱۰/۳۸ | ۴۲/۳۳ | ۸/۷۵ |
| | W% | ۶ | ۲۴/۵۸ | ۴/۲۵ | ۱۰/۸۴ | ۴۶/۴۹ | ۷/۸۴ |
| منطقه B (دندریتی) | A% | ۱۰/۵۲ | ۲۵/۴۸ | ۷/۶۲ | ۱۵/۲۰ | ۳۵/۷۹ | ۵/۳۹ |
| | W% | ۵/۲۷ | ۲۷/۸۶ | ۷/۳۵ | ۱۵/۷۴ | ۳۸/۹۹ | ۴/۷۹ |

جدول ۴ نتایج آزمون کشش گرم در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد
برای آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$

| شرایط عملیات حرارتی | استحکام تسلیم (MPa) | استحکام کششی (MPa) | Ɛf(٪) |
|---|---|---|---|
| 1220 C°/17h-850C°/8h | ۵۲۰/۲ | ۸۴۰/۹ | ۱۷/۹ |
| 1220 C°/17h-900C°/8h | ۵۷۳/۵ | ۸۲۴/۸ | ۱۷/۶ |
| 1220 C°/17h-950C°/8h | ۵۷۳/۹ | ۷۶۳/۴ | ۱۶/۶ |

نتایج آزمون کشش در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد برای آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ پیرسازی شده در دماهای ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت در جدول (۴) نشان داده شده است.

با افزایش دمای پیرسازی، مقدار استحکام کششی و انعطاف‌پذیری کاهش و استحکام تسلیم افزایش می‌یابد. استحکام تسلیم ابتدا با افزایش دمای پیرسازی از ۸۵۰ به دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته و سپس با افزایش دمای پیرسازی به ۹۵۰ سانتی‌گراد، در حدود ۵۷۳/۹ مگاپاسکال ثابت مانده است. این اتفاق را می‌توان به کاهش کسر حجمی رسوبات $\gamma'$ که به دلیل افزایش دمای پیرسازی است و منجر به کاهش عدم انطباق شبکه $\gamma'$ با $\gamma$ و افزایش سختی می‌شود مرتبط نمود.

با انجام آزمون سختی‌سنجی، سختی نمونه همگن شده در دمای ۱۲۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۷ ساعت با اندازه متوسط ۲۷۳ نانومتر و کسر حجمی ۳۹ درصد برای رسوبات $\gamma'$، مقدار ۳۸۱ ویکرز به دست آمده است.

جدول (۵)، تغییرات سختی ویکرز آلیاژ آنتروپی بالای $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ با افزایش زمان پیرسازی در دماهای ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. با افزایش زمان پیرسازی در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد رسوبات $\gamma'$ اولیه (رسوبات موجود در نمونه انحلالی) شروع به رشد می‌کنند، فرایند رشد کردن موجب کاهش انرژی سطحی شده و سیستم با افزایش اندازه رسوبات به جهتی حرکت می‌کند که انرژی کل سیستم کاهش پیدا کند. با افزایش اندازه رسوبات و همچنین افزایش کسر حجمی رسوبات $\gamma'$ تا زمان پیرسازی ۴ ساعت ابتدا سختی از ۳۱۲ ویکرز در زمان پیرسازی ۱ ساعت تا ۳۴۳ ویکرز در زمان پیرسازی ۴ ساعت افزایش پیدا می‌کند و سپس با افزایش زمان پیرسازی و افزایش اندازه متوسط رسوبات $\gamma'$ سختی تا ۳۱۳ ویکرز در زمان پیرسازی ۱۶ ساعت، کاهش پیدا می‌کند. تشکیل فاز $\gamma'$ که مانعی بر سر راه حرکت نابه‌جایی‌ها در صفحات لغزش هستند، علت پیرسختی این سوپرآلیاژ می‌باشد. با افزایش زمان پیرسازی و درشت شدن رسوبات، ذرات هم‌سیمایی خود را با زمینه از دست داده و نابه‌جایی‌هایی که در پشت ذرات و در مرزدانه‌ها انباشته شده‌اند؛ رها شده و سختی کاهش می‌یابد. درشت‌تر شدن رسوب‌های فاز $\gamma'$ پس از تجمع رسوب‌ها بر روی هم، رسیدن اندازه آنها به حد بحرانی و افزایش فاصله بین آنها منجر به عبور نابجایی‌ها از رسوب‌ها از طریق حلقه زدن و کاهش سختی می‌گردد.

سختی ویکرز متناظر با دمای پیرسازی ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان ۱ ساعت برابر با ۳۶۹ ویکرز می‌باشد. با افزایش زمان پیرسازی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و افزایش اندازه و کسر حجمی رسوبات $\gamma'$، سختی ابتدا تا زمان ۲ ساعت روند افزایشی داشته و سپس با افزایش زمان به ۸ ساعت روند کاهشی دارد. با افزایش زمان پیرسازی از ۸ تا ۱۶ ساعت یک افزایش اندازه چشم‌گیر در اندازه متوسط رسوبات $\gamma'$ وجود دارد و در این بازه زمانی مجددا سختی از ۳۲۹ به ۳۶۵ ویکرز افزایش پیدا کرده است. با افزایش زمان پیرسازی در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد آلیاژ رفتاری مشابه حالت قبل از خود نشان می‌دهد. سختی با افزایش زمان تا ۲ ساعت افزایش پیدا می‌کند و سپس روند کاهشی از خود نشان می‌دهد. در زمان پیرسازی ۱۶ ساعت در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، رسوبات $\gamma'$ شروع به انحلال می‌کنند و کسر حجمی رسوبات تا ۲۱ درصد کاهش و سختی نیز تا ۳۲۳ ویکرز کاهش پیدا می‌کند.

جدول ۵ مقادیر سختی نمونه‌های همگن و پیرسازی شده بر حسب ویکرز

| زمان پیرسازی / دمای پیرسازی | ۱h | ۲h | ۴h | ۸h | ۱۶h |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ۸۵۰°C | ۳۱۲ | ۳۲۹ | ۳۴۳ | ۳۱۴ | ۳۱۳ |
| ۹۰۰°C | ۳۶۹ | ۳۶۱ | ۳۴۶ | ۳۲۹ | ۳۶۵ |
| ۹۵۰°C | ۳۲۶ | ۳۳۹ | ۳۳۵ | ۳۲۷ | ۳۲۳ |
| همگن شده در شرایط ۱۲۲۰°C/۱۷h | ۳۸۱ | | | | |

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر پیرسازی بر ریزساختار و خواص کششی آلیاژ آنتروپی بالای ارزیابی شده است که نتایج در ادامه بیان شده است:

۱- کسر حجمی رسوبات $\gamma'$ در دمای پیرسازی ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت، ۶۰ درصد حجمی اندازه‌گیری شده که بیشترین مقدار در بین نمونه‌های عملیات حرارتی شده است. این مقدار در دمای ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت، به ترتیب ۴۰ و ۲۱ درصد اندازه‌گیری شده است.

۲- مورفولوژی رسوبات $\gamma'$ اولیه به صورت مکعبی بوده و با افزایش دمای پیرسازی از ۸۵۰ تا ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد مورفولوژی رسوبات به حالت شبه کروی و کروی تغییر پیدا کرده است.

۳- سختی از ۸۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش و سپس در ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش پیدا کرده است. در بهترین شرایط ریزساختاری، سختی ۳۴۳ ویکرز به دست آمده است.

۴- با افزایش دمای پیرسازی مقدار استحکام کششی، انعطاف‌پذیری کاهش و استحکام تسلیم افزایش می‌یابد. بیشترین استحکام کششی و انعطاف‌پذیری در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به میزان ۸۴۰ MPa و ۱۷/۹ درصد به دست آمده است.

## تقدیر و تشکر

## مراجع


[1] B.S. Murty and J.W.Yeh, High Entropy Alloys”, 1st ed. Elsevier, 2019.

[2] Sh. Kumar, M. Mangish, S. Kumar, A. Sharma, B. Ahn, V. Kumar, “A review on High-Temperature Applicability: A milestone for high entropy alloys”, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, vol. 35, pp. 101211, 2022.

[3] H. M. Daoud, A. M. Manzoni, N. Wanderka, U. Glatzel, “High-temperature tensile strength of Al10Co25Cr8Fe15Ni36Ti6 compositionally complex alloy (high-entropy alloy)”, *Journal of materials*, vol. 67, pp. 2271-2277, 2015.

[4] J. Y. He, H. Wang, Y. Wu, X. J. Liu, H. H. Mao, T. G. Nieh, Z. P. Lu, “Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys”, *Intermetallics*, vol. 79, pp. 41-52, 2016.

[5] A. M. Manzoni, S. Haas, H. Daoud, U. Glatzel, C. Förster, N. Wanderka, “Tensile behavior and evolution of the phases in the Al10Co25Cr8Fe15Ni36Ti6 compositionally complex/high entropy alloy”, *Entropy*, vol. 20, pp. 646-665, 2018.

[6] L. Jiang, H. Jiang, Y. Lu, T. Wang, Z. Cao, T. Li, “Mechanical properties improvement of AlCrFeNi2Ti0. 5 high entropy alloy through annealing design and its relationship with its particle-reinforced microstructures”, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 31, pp. 397-402, 2015.

[7] A. Munitz, S. Salhov, G. Guttmann, N. Derimow, M. Nahmany, “Heat treatment influence on the microstructure and mechanical properties of AlCrFeNiTi0. 5 high entropy alloys”, *Materials Science and Engineering*: A, vol. 742, pp. 1-14, 2019.

[8] Q. Guo, X. Xu, X. Pei, Z. Duan, P. K. Liaw, H. Hou, Y. Zhao, “Predict the phase formation of high-entropy alloys by compositions”, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 22, pp. 3331-3339, 2022.

[9] A. Semenyuk, S. Zherebtsov, N. Stepanov, “The as-cast precipitation-strengthened N-doped Fe40Mn40Co10Cr10 high-entropy alloys”, *Materials Letters*, vol. 335, pp.133756, 2023.

[10] A. Munitz, S. Salhov, S. Hayun, N. Frage, “Heat treatment impacts the micro-structure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy”, Journal of Alloys and Compounds,vol. 683, pp. 221-230, 2016.

[11] T.M. Butler, and M. L. Weaver, “Investigation of the phase stabilities in AlNiCoCrFe high entropy alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 691, pp. 119-129, 2017.

[12] J. Yuan, H. Zhang, Z. Wang, P. Han, J. Qiao, “Contribution of coherent precipitates on mechanical properties of CoCrFeNiTi0.2 high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures”, *Intermetallics*,vol. 154, pp. 107820, 2023.

[13] L. Ma, J. Wang, Z. Lai, Z. Wu, B. Yang, P. Zhao, “Microstructure and mechanical property of Al56-xCo24Cr20Nix eutectic high-entropy alloys with an ordered FCC/BCT phase structure”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 936, pp. 168194, 2023.

[14] X. Zeng, F. Li, X. Zhou, W. Yan, J. Li, D. Dongye Yang, Q. Shen, X. Wang, M. Liu, “The phase stability at intermediate-temperature and mechanical behavior of the dual-phase AlCoCr0.5FexNi2.5 high entropy alloys”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 297, pp. 127314, 2023.

[15] Q. Shen, D. Huang, F. Li, M. Liu, X. Wang, “Microstructures and mechanical properties of the precipitation strengthened Al0.4Cr0.7FexNi2V0.2 high entropy alloys”, *Materials Science and Engineering*: A, vol. 864, pp. 144606, 2023.

[16] M. Asgarkhani, M. Seifollahi, S. M. Abbasi, A. Akhondzadeh, “The effects of Homogenization on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloys”, *8th International Conference on Mechanical Engineering, Materials and Metallurg*, Tehran, pp. October 7-8, 2019. (In Persian)

[17] M. Asgarkhani, M. Seifollahi, S. M. Abbasi, “Effect of ageing on the microstructure and mechanical properties of Al0.7CoCrFeNi high entropy alloy”, *International Journal of Engineering*, vol. 36, pp. 1-7, 2023.

[18] A. M. Manzoni, S. Haas, J. M. Yu, H. M. Daoud, U. Glatzel, H. Aboulfadl, N. Wanderka, “Evolution of γ/γ'phases, their misfit and volume fractions in Al10Co25Cr8Fe15Ni36Ti6 compositionally complex alloy”, *Materials Characterization*, vol. 154, pp. 363-376. 2019.

[19] T. K. Tsao, A. C. Yeh, C. M. Kuo, K. Kakehi, H. Murakami, J. W. Yeh, S. R. Jian, “The high temperature tensile and creep behaviors of high entropy superalloy”, Scientific reports, vol. 7, pp. 1-9, 2017.

[20] R. Völkl, U. Glatzel, M. Feller-Kniepmeier, “Measurement of the lattice misfit in the single crystal nickel based superalloys CMSX-4, SRR99 and SC16 by convergent beam electron diffraction”, *Acta materialia*, vol. 46, pp. 4395-4404, 1998.

[21] H. Biermann, M. Strehler, H. Mughrabi, “High-temperature measurements of lattice parameters and internal stresses of a creep-deformed monocrystalline nickel-base superalloy”, *Metallurgical and Materials Transactions*

*A*, vol. 27, pp. 1003-1014, 1996.

[22] M. Shamsian, H. Arabi, M. A. Boutorabi, “Investigation of Morphology and Particle Size of γ' in Nickel Base Superalloy X-750 under Different Aging Temperatures”, *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol.9, 43-51, 2020. In Persian

[23] A. Baldan, A. “Review progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories”, *Journal of materials science*, vol. 37, pp. 2171-2202, 2002.

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

# Investigating the microstructure and mechanical properties of Cu-5Zn alloy nanocomposite reinforced with carbon nanotubes

Research Article

Mohammad Alipour[1]

*DOI: 10.22067/jmme.2023.82283.1108*

## 1- Introduction

Metal composites are among the most important types of advanced materials that are more than 50 years old. These types of composites are used in many industries such as military, transportation, aircraft manufacturing and power transmission lines. Among the metal-based composites are copper-based composites, which are widely used in various industries such as aerospace and automobile industries due to their advantages such as low density, high specific strength, excellent wear resistance, and suitable fatigue and corrosion resistance.

Adding ceramic strengthening agents to copper alloys increases their mechanical and wear properties. The main reinforcing particles that are added to copper alloy powder alloys are carbides, borides, oxides and nitrides. Silicon carbide with high melting temperature, low density, high strength, high hardness, excellent thermal shock resistance, low thermal expansion, high thermal conductivity and high elastic modulus is considered a suitable reinforcement for high temperature applications. In a study, Tu et al. prepared Cu/CNTs composites in which the percentage of carbon nanotubes was in the range of 0-16% by powder metallurgy method. Kimetal et al. synthesized Cu/CNTs composites by spark plasma sintering followed by cold rolling process. In this process, copper powders are produced by the dry spray process. Copper powder and carbon nanotubes were mixed in ball mills with high energy and compressed using plasma sintering system (sps). In this research, microstructure and mechanical properties of Cu-5Zn alloy nanocomposite reinforced with carbon nanotubes will be investigated. Regarding the corrosion and wear behavior of copper-based nanocomposites, a lot of research has been done, which shows that by adding different nanoparticles, the corrosion and wear properties of the base are improved.

## 2- Experimental

In this research, multi-walled carbon nanotubes produced by Yoas Nano Company have been used. Cu-5Zn alloy powder with a density of about 8.9 grams per cubic centimeter and a particle size of about 2-10 micrometers with a purity greater than 99.5%. First, carbon nanotubes were dispersed in 500 ml of ethanol. Ultrasonic waves were used for homogeneous distribution of carbon nanotubes. After adding Cu-5Zn alloy powder into the ethanol solution containing carbon nanotubes, it was stirred for 30 minutes and then the application of ultrasonic waves was stopped and the nanocomposite powder solution was dried at 50 degrees Celsius in an oven. Cu-5Zn alloy powder and carbon nanotubes with different weight percentages (0.25, 0.5, 0.75 and 1) were combined using ultrasonic waves and ball milling. Then, the mixture of copper and carbon nanotubes was pressed and subjected to the sintering process. Hydraulic pressure was chosen to press to pressure of 35 tons. The powders were pressed in a mold (diameter 30 mm, length 60 mm) and using a pressure of 400 MPa for 5 minutes. In order to prevent friction during the pressing process between the punch and the mold, stearic acid was used as a lubricating agent. Pressing was done for Cu-5Zn alloy powder samples and all nanocomposites with different percentage of carbon nanotubes at a pressure of 400 MPa and for 5 minutes. When the pressing of the samples was finished, the parts were pressed and the nanocomposites were fused through a process. Sintering was done in an electric furnace that included an alumina tube in a controlled argon atmosphere. The selected sintering temperature of the samples was done at 850 degrees Celsius for 120 minutes.

## 3- Results and Discussion

Figure 1 shows the SEM image of carbon nanotubes in the form of clusters.

*Manuscript received: May 6, 2023, Revised. May 31, 2023, Accepted, November August 14, 2023

[1] Corresponding author: Faculty of Mechanical engineering, Department of Materials Engineering, University of Tabriz, Iran. **Email***:* alipourmo@tabrizu.ac.ir

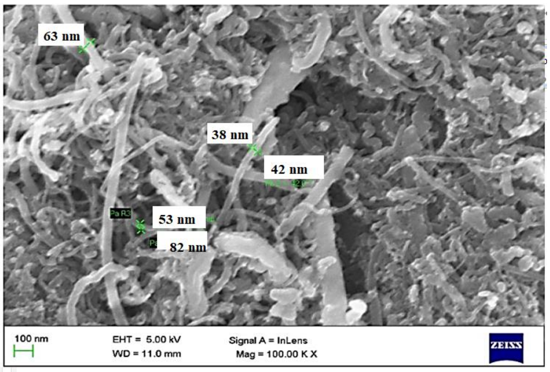



**Figure 1 SEM image of carbon nanotubes**.

The hardness of any material is directly related to its microstructure. In nanocomposites, the type of reinforcing phase, dispersion, particle size and shape are very important. The placement of carbon nanotubes in the copper-zinc field has improved the hardness and by increasing the weight fraction of carbon nanotubes up to 0.75% in the prepared nanocomposites, it has caused a linear increase in hardness and micro hardness with increasing the amount of carbon nanotubes. It has decreased from 0.75% to 1% (Figure 2). The effect of adding carbon nanotubes on the tensile strength of nanocomposites samples is shown in Figure 3.

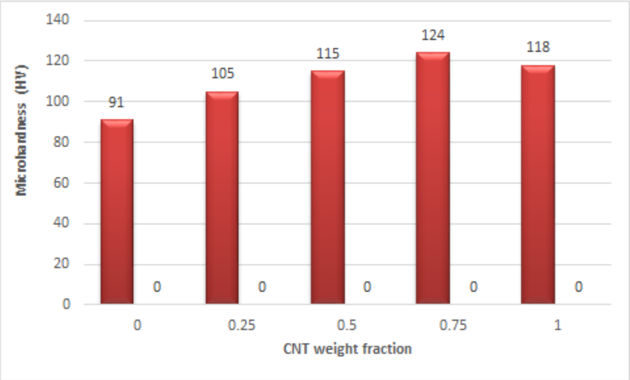



**Figure 2 Microhardness of nanocomposites reinforced with carbon nanotubes based on Cu-5Zn.**

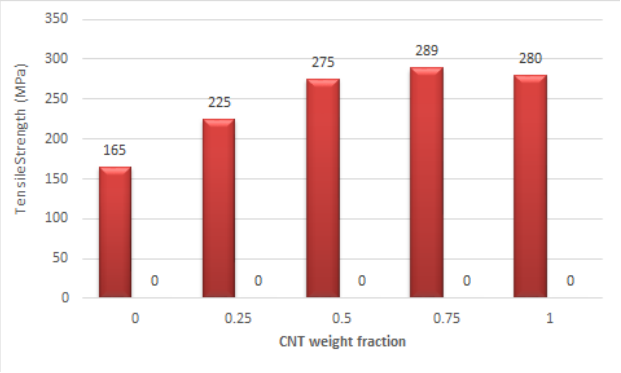



**Figure 3- Tensile strength of copper-zinc based nanocomposite with carbon nanotubes reinforcing phase.**

One of the ways to better understand the mechanisms governing the strengthening of nanocomposites is to examine the fracture surface of nanocomposite samples. In Figure 4 and Figure 5, the fracture surface of copper-zinc base alloy and 0.75% CNTs-Cu-5Zn nanocomposite are shown, respectively.

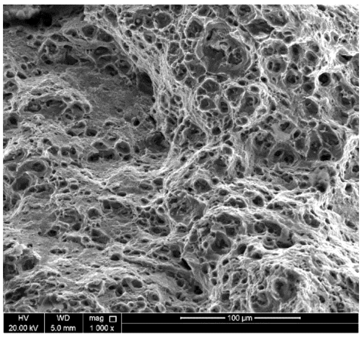


**Figure 4- SEM image of fracture surface of copper-zinc base alloy after tensile test**.

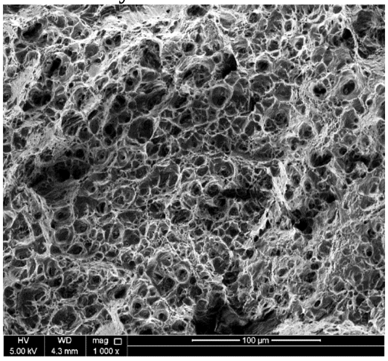


**Figure 5- SEM image of the fracture surface of 0.75% CNTs-Cu-5Zn nanocomposite after tensile test.**

## 4- Conclusion

1- Nanocomposite samples with Cu-5Zn alloy base and carbon nanotube reinforcement were prepared using powder metallurgy method which includes the use of ultrasonic waves, ball milling and hot forging process.

2- The amount of porosity in nanocomposites is minimized after the forging stage, and structural studies by SEM showed the uniform dispersion of carbon nanotubes in the field.

3- Based on the obtained results, the nanocomposites prepared with the reinforcement of carbon nanotubes have a suitable density and are close to the theoretical density.

4- The microhardness of nanocomposites increases linearly with the increase of carbon nanotubes up to 0.75%, and the increase in hardness of the nanocomposite with carbon nanotube reinforcing phase is 36.26% higher than that of copper-zinc base alloy.

5- The tensile strength of copper nanocomposites by increasing the amount of carbon nanotubes reinforcement up to 0.75% is 289 MPa, which is a significant increase compared to the copper-zinc base alloy with a strength of 165 MPa.

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

# بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت زمینه آلیاژ Cu-5Zn تقویت شده با نانولوله‌های کربنی *

مقاله پژوهشی

محمد علی پور[(۱)]

DOI: 10.22067/jmme.2023.82283.1108

**چکیده** *بعد از کشف نانولوله‌های کربنی مشاهدات نشان داد که نانولوله‌های کربنی دارای خواص چند منظوره بوده و به عنوان یک ماده تقویت کننده برای نانوکامپوزیت‌های فلزی می‌توان از آنها استفاده کرد. در این تحقیق، نانولوله‌های کربنی چند جداره به عنوان تقویت کننده نانوکامپوزیت با زمینه آلیاژ Cu-5Zn استفاده شده است. نانولوله‌های کربنی در درصدهای ۱ - ۰/۲۵ به نانوکامپوزیت اضافه شد. برای پراکندگی خوب نانولوله‌های کربنی در زمینه، از امواج آلتراسونیک استفاده شد. برای ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیت از پرس و فرایند تف‌جوشی استفاده شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ریزساختار مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر نانولوله‌های کربنی بر روی خواص مکانیکی مانند میکروسختی و استحکام کششی نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که با افزودن نانولوله‌های کربنی خواص مکانیکی بهبود می‌یابد. مکانیزم پیشنهادی برای افزایش استحکام در نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی مکانیزم پل‌زنی می‌باشد. میکروسختی نانوکامپوزیت‌ها با افزایش نانولوله‌های کربنی تا ۰/۷۵ درصد، به صورت خطی افزایش یافته و میزان افزایش سختی نانوکامپوزیت با فاز تقویت کننده نانولوله کربنی، ۳۶ درصد بیشتر از آلیاژ پایه مس-روی به دست آمده است. استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های مس با افزایش میزان تقویت کننده نانولوله‌های کربنی، MPa ۲۸۹ به دست آمده که در مقایسه با آلیاژ پایه مس-روی با استحکام MPa ۱۶۵ افزایش چشم‌گیری داشته است.*

**واژه‌های کلیدی** نانولوله‌های کربنی، مس، متالورژی پودر، خواص مکانیکی، نانوکامپوزیت.

# Investigating the Microstructure and Mechanical Properties of Cu-5Zn Alloy Nanocomposite Reinforced with Carbon Nanotubes

Mohammad Alipour

**Abstract** After the discovery of carbon nanotubes, observations showed that carbon nanotubes have multi-purpose properties and can be used as a reinforcing material for metal nanocomposites. In this research, multi-walled carbon nanotubes have been used as nanocomposite reinforcement with Cu-5Zn alloy base. Carbon nanotubes were added to the nanocomposite in percentages of 0.25-1. Ultrasonic waves were used for good dispersion of carbon nanotubes in the field. Pressing and sintering processes were used to make nanocomposite samples. The microstructure was studied using a scanning electron microscope. The effect of carbon nanotubes on mechanical properties such as microhardness and tensile strength of nanocomposite was investigated. The results showed that the mechanical properties are improved by adding carbon nanotubes. The proposed mechanism for increasing the strength in nanocomposites reinforced with carbon nanotubes is the bridging mechanism. The microhardness of nanocomposites increases linearly with the increase of carbon nanotubes up to 0.75%, and the increase in hardness of nanocomposite with carbon nanotube reinforcing phase is 36% more than copper-zinc base alloy. The tensile strength of copper nanocomposites is 289 MPa by increasing the amount of carbon nanotube reinforcement, which is a significant increase compared to the base copper-zinc alloy with a strength of 165 MPa.

**Keywords** *Carbon Nanotubes, Copper, Powder Metallurgy, Mechanical Properties, Nanocomposites.*

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۲/۱۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۵/۲۵ می‌باشد.

(۱) استادیار، مهندسی مواد، دانشکده مکانیک، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز

**Email**: alipourmo@tabrizu.ac.ir

## مقدمه

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

اضافه کردن عوامل تقویت کننده سرامیکی به آلیاژهای مسی موجب افزایش خواص مکانیکی و سایشی آنها می‌شود. عمده ذرات تقویت کننده که به آلیاژهای پودری آلیاژی مس اضافه می‌شوند، کاربیدها، بوریدها، اکسیدها و نیتریدها می‌باشند. کاربید سیلیسیم با دمای ذوب بالا، چگالی پایین، استحکام بالا، سختی بالا، مقاومت به شوک حرارتی عالی، انبساط حرارتی پایین، هدایت حرارتی بالا و مدول الاستیک زیاد، یک تقویت کننده مناسب برای کاربردهای دمای بالا به شمار می‌رود[6-4].

کامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت شده با ذرات ناپیوسته از راه‌های گوناگونی نظیر متالورژی پودر، تزریق مذاب در پیش ساخته، رسوب هم‌زمان، آلیاژسازی مکانیکی و روش‌های گوناگون ریخته‌گری نظیر ریخته‌گری کوبشی، ریخته‌گری نیمه جامد، ریخته‌گری گردابی و دیگر روش‌ها تولید می‌شوند [3,7] . روش ریخته‌گری گردابی شامل هم زدن شدید فلز مذاب، تشکیل گرداب و وارد شدن ذرات تقویت کننده به داخل گرداب می‌باشد. پس از افزودن ذرات تقویت کننده به مذاب، دوغاب حاصله به مدت زمان معینی هم زده می‌شود، سپس با روش‌های متداول، ریخته‌گری انجام می‌گیرد[7].

لازم به ذکر است که حضور ذرات تقویت کننده سخت در زمینه آلیاژی مس نرم همواره منجر به بهبود خواص نمی‌شود. حضور فیلم‌های اکسیدی و تخلخل در کامپوزیت‌های تهیه شده از روش ریخته‌گری 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 ریخته‌گری به دلیل گران‌روی بیشتر در مقایسه با آلیاژ زمینه، می‌تواند بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ریخته‌گری شده اثر معکوس داشته باشند. در مورد کامپوزیت‌های زمینه فلزی ذره‌ای، عموما توزیع یکنواخت و مناسب بین زمینه و ذره، وجود تطابق شیمیایی و فیزیکی و نیز عدم وجود یا ناچیز بودن تخلخل و فیلم‌های اکسیدی سبب حصول خواص مکانیکی و فیزیکی مطلوب در محصول نهایی می‌شود [7].

کشف نانولوله‌های کربنی (CNTs)، عصر جدیدی را در زمینه علوم مواد و فناوری نانو ایجاد کرده است. پیوند کوانتومی کربن–کربن در ورقه گرافن قوی‌ترین پیوند شناخته شده در طبیعت است. از زمان کشف نانولوله‌های کربنی مطالعات زیادی در ارزیابی خواص مکانیکی آنها انجام شده است. از تکنیک‌های موجود، تخلیه قوس الکتریکی بیشترین روش برای تولید نانولوله‌های کربنی با خلوص بالا است [5-4]. همچنین مطالعات تئوری و تجربی زیادی به منظور تعیین خواص مکانیکی نانولوله‌های کربن انجام گرفته است [7-6]. مدول الاستیک محوری نانولوله‌های کربنی قابل مقایسه با مدول الاستیسیته درطول سطح ورقه گرافیت است. برای اولین بار مدول یانگ برای نانولوله کربن توسط Overney و همکاران پیش‌بینی شد[8] . Lu و همکاران [9] مطالعه کامل نظری خواص مکانیکی CNTsهای تک و چند جداره را با استفاده از دینامیک ملکولی انجام دادند. مدول یانگ برای نانولوله کربنی تک جداره 1 Tpa به دست آمد. مبنای فیزیکی این آزمایش‌ها، تجزیه و تحلیل نوسانات حرارتی نانولوله‌های کربنی در دماهای مختلف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) است، خواص مکانیکی و حرارتی و الکتریکی CNTs از لحاظ تئوری و تجربی به اثبات رسیده است [10]با ترکیب CNTs به زمینه‌های مناسب، نانوکامپوزیت‌هایی با خصوصیاتی همچون وزن کم، افزایش استحکام و سختی و هدایت الکتریکی به دست آمده است. نانوکامپوزیت‌هایی که با زمینه فلزی می‌باشند و توسط نانولوله‌های کربنی تقویت شده‌اند به علت وزن کم (سبک بودن) استحکام کششی زیاد، توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است. با توجه به مشکلاتی که حاصل از اصطکاک و استهلاک زودرس قطعات و هزینه‌های تعمیر و نگهداری آنها در صنعت حمل‌ونقل وجود دارد، باید از مواد روانکار با کیفیت بالا در شرایط سخت فشار و دمای بالا استفاده نمود. در چنین مواردی نانولوله‌های کربنی به علت دارا بودن خاصیت روانکاری و ضدسایشی می‌تواند به عنوان روان کننده‌های بالقوه حائز اهمیت باشد [14-11]. آلیاژهای آلومینیوم و

مس از محبوب‌ترین و شناخته شده‌ترین زمینه غیر آهنی برای کامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی شناخته شده‌اند. در اغلب مطالعات برای ساخت نانوکامپوزیت Cu/CNTs از روش متالورژی پودر استفاده شده است [15-17]. George و همکارانش [18] کامپوزیت Al/CNTs را با استفاده از روش اکستروژن گرم تهیه نمودند. زمان آسیاکاری کوتاه برای جلوگیری از هیچ گونه آسیبی به نانولوله‌های کربنی انتخاب شده و نتایج نشان داد که با افزایش مقادیر استحکام و مدول یانگ برای کامپوزیت‌های Al/CNTs افزایش یافته است. Ram و همکاران [19] نانوکامپوزیت‌های AA6061/MWCNTs بوسیله پرس داغ آماده نمودند و بررسی‌هایی بر روی آنها انجام دادند. Kashyap و همکارانش [20] رفتار پیرسختی نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNTs) که به عنوان تقویت کننده نانو کامپوزیت AA6063 به کار رفته است را بررسی کردند. در پژوهش دیگر Tu و همکاران [21] کامپوزیت‌های Cu/CNTs را که در آن میزان درصد نانولوله‌های کربنی در محدوده ۱۶-۰ ٪ است، با روش متالوژی پودر تهیه کردند. Kimetal و همکاران [22] کامپوزیت‌های Cu/CNTs را به وسیله روش تف‌جوشی با پلاسمای جرقه‌ای و به دنبال آن با روش لوله‌ای کردن سرد (cold rolling process) سنتز کردند. در این فرایند پودرهای مس با فرایند اسپری خشک واحیا شدن تولید می‌شوند. پودر مس و نانولوله‌های کربن در آسیاهای گلوله‌ای با انرژی بالا مخلوط شده و با استفاده از سیستم تف‌جوشی به روش پلاسما (sps)، فشرده‌سازی شدند. در تحقیق حاضر بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت زمینه آلیاژ Cu-5Zn تقویت شده با نانولوله‌های کربنی مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در رابطه با رفتار خوردگی و سایشی نانوکامپوزیت‌های زمینه مسی نیز تحقیقات زیادی انجام شده است که نشان می‌دهد با افزودن نانوذرات مختلف خواص خوردگی و سایشی زمینه بهبود می‌یابد [23-26].

## روش تحقیق

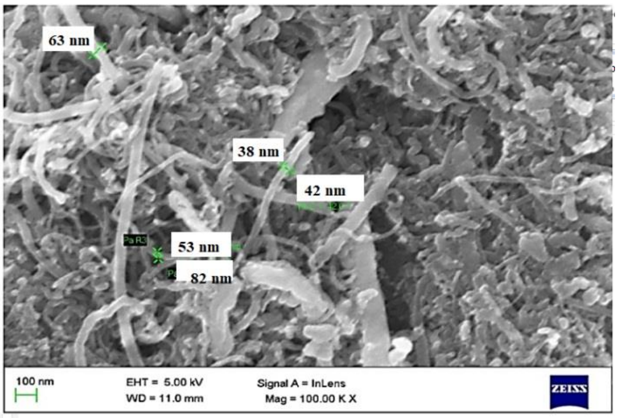
***مواد و روش‌ها.*** این تحقیق از نانولوله‌های کربنی چند دیواره تولید شرکت یواس نانو استفاده شده است. مشخصات نانولوله‌های کربنی عبارتند از: طول ۱۰-۱ میکرومتر، قطر بیرونی ۳۰-۵۰ نانومتر، قطر داخلی ۱۰-۵ نانومتر و دارای درصد خلوص بالاتر از ٪۹۵. با در نظر گرفتن کاربردهای زیاد آلیاژهای مس، آلیاژ Cu-5Zn به عنوان زمینه مناسبی برای سنتز کامپوزیت¬ها در نظر گرفته شد. پودر آلیاژی Cu-5Zn با چگالی حدود ۸/۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب و اندازه ذرات حدود ۱۰-۲ میکرومتر با خلوص بیشتر از ٪ ۹۹/۵ می‌باشد. این پودر از شرکت گانژو چین خریداری شده است. ابتدا نانولوله‌های کربنی در ۵۰۰ میلی‌لیتر اتانول پخش شد. برای پخش هموژن نانولوله‌های کربنی از امواج آلتراسونیک استفاده شد. بعد از افزودن پودر آلیاژی Cu-5Zn به داخل محلول اتانول حاوی نانولوله‌های کربنی، به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد و سپس اعمال امواج آلتراسونیک متوقف شد و محلول پودر نانوکامپوزیت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک گردید. پودر آلیاژی Cu-5Zn و نانولوله‌های کربنی با درصد وزنی متفاوت (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵و ۱) با استفاده از امواج آلتراسونیک و آسیای گلوله‌ای ترکیب شدند. برای مخلوط کردن از آسیای گلوله‌ای که شامل گلوله‌های ضد زنگ ۳۰۴ می‌باشد استفاده شد. زمان لازم برای مخلوط کردن نانوکامپوزیت توسط آسیای گلوله‌ای ۶۰ دقیقه انتخاب شد. علت انتخاب این زمان کوتاه برای جلوگیری از آسیب رسیدن به ساختار نانولوله‌های کربنی می‌باشد. فرایند ترکیب در مدت زمان ۶۰ دقیقه با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه انجام شدکه در هر ۱۵ دقیقه آسیا به مدت ۵ دقیقه متوقف شد. این کار از افزایش دمای پودرها تحت فرایند آسیاب شدن جهت جلوگیری از جوش ذرات انجام شد. محیط داخل آسیاب گلوله‌ای توسط گاز خنثای آرگون پر شد تا از اکسید شدن پودرها جلوگیری به عمل بیاید. سپس مخلوط مس و نانولوله‌های کربنی، پرس شده و تحت فرایند تف‌جوشی قرار گرفت. فشار هیدرولیک برای پرس کردن ۳۵ تن انتخاب شد. پودرها در قالب (قطر ۳۰ میلی‌متر، طول ۶۰ میلی‌متر) و با استفاده از فشار ۴۰۰ MPa در مدت ۵ دقیقه پرس شدند. به منظور جلوگیری از اصطکاک در طی فرایند پرس کردن میان پانچ و قالب، اسید استئاریک به عنوان عامل روانکار استفاده شد. پرس کردن برای نمونه پودر آلیاژی Cu-5Zn و تمام نانوکامپوزیت‌ها با درصد متفاوت نانولوله‌های کربنی در فشار ۴۰۰ MPa و به مدت ۵ دقیقه انجام شد. زمانی که پرس شدن نمونه‌ها به اتمام رسید قطعات پرس شده و نانوکامپوزیت‌ها طی فرایندی تف‌جوشی شدند. تف‌جوشی در

کوره الکتریکی که شامل لوله آلومینا در اتمسفر کنترل شده آرگون انجام شد. دمای انتخابی تف‌جوشی نمونه‌ها در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد. به محض اتمام این زمان، نمونه‌ها از کوره خارج شده و تحت آهنگری قرار گرفتند. و فشارتا زمانی که ضخامت نمونه‌ها به ۸ میلی‌متر برسد به طور تدریجی ادامه پیدا کرد.

***آزمون و مشخصات.*** مشخصات نانوکامپوزیت‌ها با درصد وزنی مختلف از نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش‌های مختلفی ارزیابی شدند، از جمله ویژگی‌ها، چگالی و پراکندگی نانولوله‌های کربنی در زمینه نانوکامپوزیت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و خواص مکانیکی آنها مانند میکروسختی به روش ویکرز و استحکام کششی بررسی شد. برای نمونه آلیاژی مس-روی آهنگری شده دو نوع چگالی بررسی شد که عبارتند از چگالی تئوری و تجربی، چگالی تئوری نمونه‌ها با استفاده از چگالی و کسر حجمی انجام شد. چگالی تجربی نمونه‌های نانوکامپوزیت با استفاده از قانون ارشمیدس (ASTM B311 standard) محاسبه شد. به منظور بررسی پراکندگی نانولوله‌های کربنی CNTs در زمینه، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. برای آزمون میکروسختی دیجیتالی دستگاه مدل Make:Everone مورد استفاده قرار گرفت. برای هر نمونه پنج بار آزمون سختی‌سنجی در مکان‌های مختلف انجام شد که میانگین آن گزارش شده است. آزمون کششی نمونه‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه انجام شد.

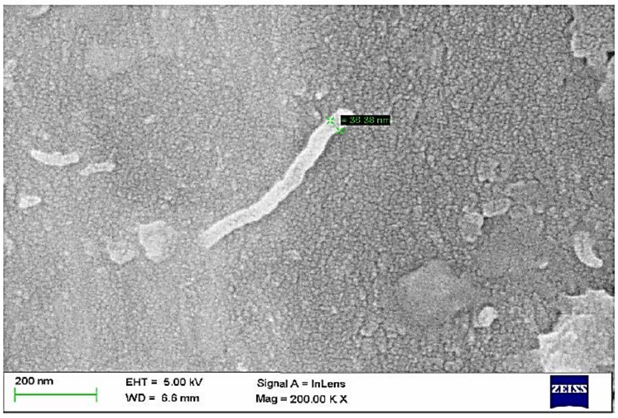
## نتایج و بحث

***مطالعات میکروساختاری.*** شکل (۱) تصویر SEM از نانولوله‌های کربنی که به شکل خوشه‌ای است نشان داده شده است. شکل خوشه‌های نانولوله‌های کربنی نتیجه ایجاد نیروی واندروالس بین آنها بوده و قطر این خوشه‌ها در محدوده ۵۰-۳۰ نانومتر و طول آنها در حد چند میکرومتر است. به منظور شکستن خوشه‌های نانولوله‌های کربنی و پراکندگی بهتر، به مدت ۳۰ دقیقه در محلول اتانول، تحت فراوری آلتراسونیک قرار گرفت. بعد از این مرحله، خوشه‌های بزرگ نانولوله‌های کربنی شکسته شده و نانولوله‌های کربنی مجزا به وضوح به دست آمد.




شکل ۱ تصویر SEM از نانولوله‌های کربنی

از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مطالعه پراکندگی نانولوله‌های کربنی در زمینه استفاده شد. زیرا تمام خواص نانوکامپوزیت بستگی به پراکندگی و اتصال نانولوله‌های کربن با زمینه دارد. شکل (۲) تصویر SEM با دقت بالا از نانوکامپوزیت با ۰/۲۵٪ وزنی از نانولوله‌های کربن را پس از فرایند تف‌جوشی و آهنگری نشان می‌دهد. پراکندگی یکنواخت نانولوله‌های کربنی در زمینه بدون ایجاد خوشه به وضوح دیده می‌شود. علاوه بر این، پیوند مطلوب نانولوله‌های کربنی با زمینه خوب به نظر می‌رسد. با توجه به تصاویر SEM، فرایند تف‌جوشی و آهنگری در دماهای بالا موجب کاهش میزان تخلخل و بهبود چگالی و پیوند بین نانولوله‌های کربنی و دانه‌های مس و شکستن خوشه‌های بین نانولوله‌های کربنی شده است. در هر حال باز نمی‌توان گفت که ساختار بدون کلوخه‌های نانولوله‌های کربنی می‌باشد. احتمال کلوخه‌ای شدن در نانوذرات به علت نسبت سطح به حجم بالای این مواد خیلی بالا می‌باشد.




شکل ۲ تصویر SEM از Cu-5Zn-0.25%CNTs بعد از تف‌جوشی و آهنگری

عامل مؤثر در خواص مکانیکی و فیزیکی نانوکامپوزیت‌ها پراکندگی یکنواخت نانولوله‌های کربن در زمینه می‌باشد. روش ثانویه مانند آهنگری برای تهیه نانوکامپوزیت چگال‌تر بدون هیچ گونه خوشه، در داخل زمینه استفاده شد.

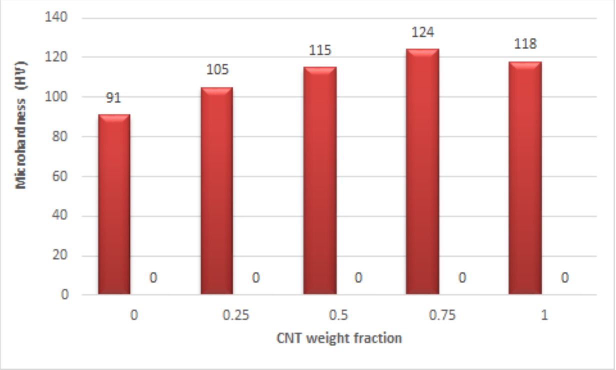
***مطالعات چگالی.*** چگالی تئوری با استفاده از قاعده مخلوط‌ها محاسبه شده و چگالی تجربی با استفاده از قانون ارشمیدس برای نمونه پایه و نانوکامپوزیت‌ها در جدول (۱) نشان داده شده است. چگالی تئوری برای مس–روی و برای نانولوله‌های کربن مورد استفاده به ترتیب ۸،۸۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب و ۱/۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. چگالی تئوری نانوکامپوزیت‌ها با افزایش نانولوله‌های کربنی کاهش یافت. در ضمن چگالی به دست آمده بر اساس قانون ارشمیدس برای هر دو نمونه آلیاژ مس–روی و نانوکامپوزیت‌ها کمتر از مقدار تئوری آن به دست آمده است.

جدول ۱ چگالی آلیاژ پایه مس–روی و نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی

| ترکیبات مورد مطالعه | چگالی تئوری g/cm³ | چگالی محاسبه شده g/cm³ | چگالی نسبی(٪) |
|---|---|---|---|
| Cu-5Zn | ۸/۸۹ | ۸/۷۶ | **۹۸/۵۳** |
| Cu-5Zn -۰/%۲۵CNTs | ۸/۷۹ | ۸/۶۵ | **۹۸/۴۰** |
| Cu-5Zn -۰/%۵CNTs | ۸/۷۲ | ۸/۵۵ | **۹۸/۰۵** |
| Cu-5Zn -۰/%۷۵CNTs | ۸/۶۵ | ۸/۴۷ | **۹۷/۹۲** |
| Cu-5Zn -%۱CNTs | ۸/۵۷ | ۸/۳۵ | **۹۷/۴۳** |

نتایج نشان می‌دهد چگالی تجربی نانو کامپوزیت‌ها با افزایش CNTs در مقایسه با آلیاژ مس–روی بعد از مرحله آهنگری گرم کاهش یافته است. دلیل عمده آن وجود نانولوله‌های کربنی در نانو کامپوزیت‌های مس–روی می‌باشد که به کاهش چگالی کمک می‌کند. به طور کلی، بیشترین مقدار چگالی نسبی برای آلیاژ پایه در مقایسه با نانوکامپوزیت‌ها به دست آمد. بیشترین و کمترین مقدار چگالی به ترتیب برای آلیاژ پایه و نانوکامپوزیت با یک درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی به دست آمد. نتیجه به دست آمده حاصل از آهنگری گرم بوده که موجب بسته شدن حفره‌ها و به حداقل رساندن ترک در نانوکامپوزیت‌ها پس از مراحل پرس و تف جوشی بوده است.

***میکرو سختی.*** سختی هر ماده مستقیما به ریزساختار آن وابسته است. در نانوکامپوزیت‌ها، نوع فاز تقویت کننده، پراکندگی، اندازه ذرات و شکل آن بسیار مهم است. قرارگیری نانولوله‌های کربنی در زمینه مس–روی موجب بهبود سختی شده و با افزایش کسر وزنی نانولوله‌های کربنی تا مقدار ۰/۷۵ ٪ در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده موجب افزایش خطی سختی شده و میکرو سختی با افزایش مقدار نانولوله‌های کربن از ۰/۷۵ درصد به ۱ درصد کاهش یافته است (شکل ۳). نانو کامپوزیت حاوی ۰/۷۵ درصد وزنی نانولوله‌های کربن، دارای بیشترین میکروسختی هستند. دلیل افزایش میکروسختی، وجود نانولوله‌های کربنی سخت در ساختار است که مقاومت در برابر تغییر پلاستیکی را بهبود بخشیده است. به طور کلی وجود فاز تقویت کننده سخت نانولوله‌های کربنی (CNTs) در زمینه نرم و هادی مانند مس–روی می‌تواند به طور قابل توجهی سختی نانوکامپوزیت‌ها را بهبود بخشد [۱۵،۱۶].




شکل ۳ میکروسختی نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی بر پایه Cu-5Zn

افزایش میزان میکروسختی در نانوکامپوزیت‌های پایه مس–روی با فاز تقویت کننده نانولوله‌های کربنی به دلایل زیر است:

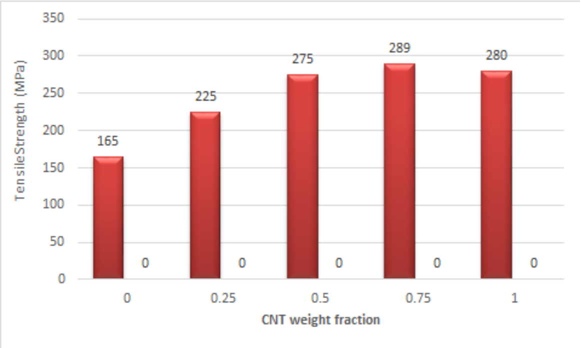
۱. افزودن نانولوله‌های کربنی سفت و سخت به زمینه آلیاژ مس–روی نرم موجب بهبود میکروسختی نانوکامپوزیت‌ها شده است.

۲. اختلاف زیاد در ضرایب انبساط حرارتی زمینه و نانولوله‌های کربنی باعث ایجاد نابه‌جایی در فصل مشترک بین زمینه و فاز تقویت کننده می‌شود. چگالی نابه‌جایی‌ها با افزایش درصد نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد و به‌عنوان مانعی برای تغییر شکل پلاستیک عمل می‌کند.

۳. عواملی همچون پراکندگی یکنواخت نانولوله‌های کربنی، پیوند مناسب بین زمینه و نانولوله‌های کربنی و اصلاح دانه‌بندی که نتیجه‌ای از فرایند آهنگری گرم است، می‌تواند به طور

چشم‌گیری میکروسختی نانوکامپوزیت‌ها را افزایش دهد.

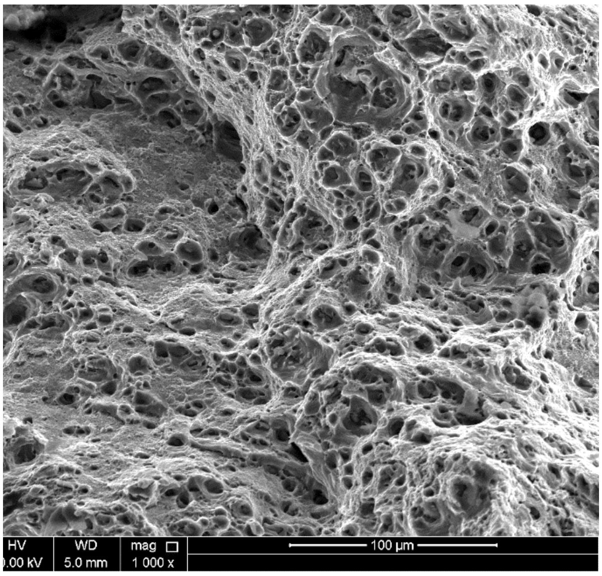
***مطالعات کششی.*** تأثیر افزودن نانولوله‌های کربنی بر استحکام کششی نمونه‌های نانوکامپوزیت‌ها در شکل (۴) نشان داده شده است.



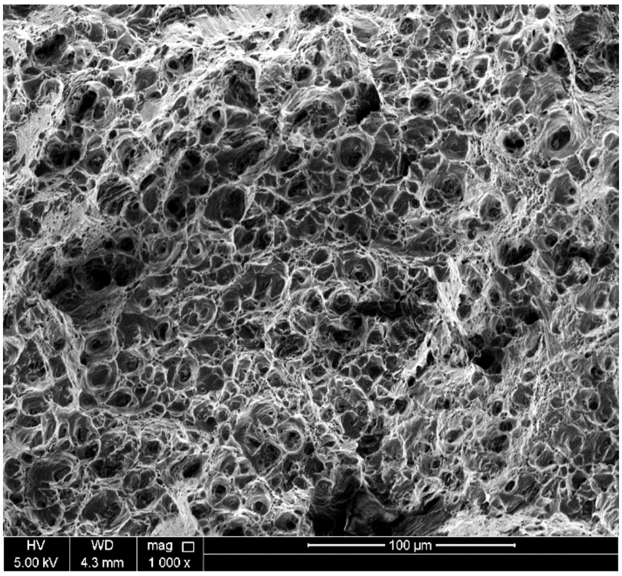

شکل۴ استحکام کششی نانوکامپوزیت پایه مس-روی با فاز تقویت کننده نانولوله-های کربنی

افزایش خطی در مقدار استحکام نانوکامپوزیت‌های مس-روی با افزایش درصد وزنی نانولوله‌های کربن تا ۰/۷۵ ٪ دیده شد. برای نانوکامپوزیت حاوی ۰/۷۵٪ نانولوله کربنی بیشترین استحکام کششی در حدود MPa ۲۸۵ و برای آلیاژ پایه مس-روی MPa ۱۶۵ به دست آمد. استحکام نانوکامپوزیت به دلیل ایجاد فصل مشترک بین زمینه و نانولوله کربنی و به‌وجود آمدن نابه‌جایی‌ها افزایش پیدا می‌کند. و به احتمال زیاد مکانیزم پل‌زنی یکی از مهم‌ترین مکانیزم‌های افزایش استحکام در نانوکامپوزیت تقویت شده با نانولوله‌های کربنی می‌باشد. در این پژوهش فرایند آهنگری موجب شکستن نانولوله‌های کربنی و پراکندگی یکنواخت آن در زمینه شده است. در بسیاری از تحقیقات اثرات مثبت آهنگری گرم روی پراکندگی یکنواخت فاز تقویت کننده (نانولوله‌های کربنی) بر روی نانوکامپوزیت‌ها گزارش شده است [۲۸،۲۷]. در این مورد به علت عدم انطباق بین زمینه و نانولوله‌های کربنی، نابه‌جایی ایجاد می‌شود و چگالی نابه‌جایی‌ها در ساختار افزایش می‌یابد. با افزایش درصد وزنی نانولوله‌های کربنی در نانوکامپوزیت، دانسیته نابه‌جایی‌های ایجاد شده نیز افزایش یافته است. بنابراین با افزایش میزان نانولوله‌های کربنی در زمینه، حرکت نابه‌جایی‌ها متوقف شده و یا مجبور به خمش بین آنها می‌شود. در نتیجه با مکانیزم افزایش جنگل نابه‌جایی‌ها و پل‌زنی نانولوله‌های کربنی در ناحیه ترک باعث افزایش استحکام در نانوکامپوزیت می‌شود.

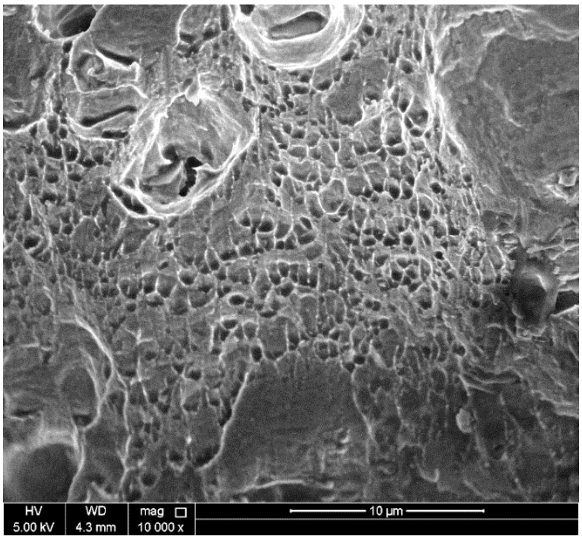
***بررسی سطح شکست.*** یکی از راه‌های درک بهتر مکانیزم‌های حاکم بر استحکام‌دهی نانوکامپوزیت‌ها بررسی سطح شکست نمونه‌های نانوکامپوزیت می‌باشد. در شکل (۵) و شکل (۶)، سطح شکست آلیاژ پایه مس-روی و نانوکامپوزیت CNTs%75/0-Cu-5Zn به ترتیب نشان داده شده است.



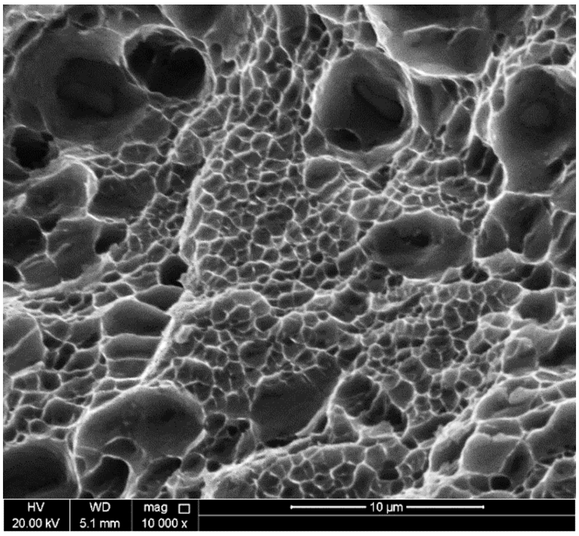

شکل ۵ تصویر SEM از سطح شکست آلیاژ پایه مس-روی پس از آزمون کشش




شکل ۶ تصویر SEM از سطح شکست نانوکامپوزیت ۰/۷۵٪CNTs-Cu-5Zn بعد از آزمون کشش




شکل ۷ تصویر SEM از سطح شکست آلیاژ پایه مس-روی پس از آزمون کشش با بزرگنمایی بالا




**شکل ۸** تصویر SEM از سطح شکست نانوکامپوزیت CNTs%75/0-Cu-5Zn بعد از آزمون کشش با بزرگنمایی بالا

شکل (۷) و (۸) به ترتیب سطح شکست آلیاژ پایه مس-روی و نانوکامپوزیت CNTs%75/0-Cu-5Zn را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، وجود لبه و برآمدگی‌ها که نوعی از شکست داکتیل است نشان داده شده است. علاوه بر این، برآمدگی‌های بزرگ‌تر و عمیق‌تر در آلیاژ پایه مس-روی نسبت به نانوکامپوزیت CNTs%75/0-Cu-5Zn دیده شد. مشاهدات نشان می‌دهد که شکست نانوکامپوزیت‌ها عمدتا به دلیل ترک ایجاد شده در فصل مشترک نانولوله‌های کربنی و زمینه می‌باشد و احتمال شکسته شدن نانولوله‌های کربنی به دلیل تنش‌های موضعی در اطراف آنها بسیار زیاد است. به واسطه چنین تنش‌های زیادی که قبل از ترک ایجاد شده، حفره‌ها بین نانولوله‌های کربنی آسیب دیده رشد نموده که منجر به پدیده جوانه‌زنی ترک، رشد ترک و در نهایت شکست نمونه شده است.

## نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده به شرح زیر می‌باشد:

۱- نمونه‌های نانوکامپوزیت با زمینه آلیاژ Cu-5Zn و تقویت کننده نانولوله‌های کربنی با استفاده ازروش متالورژی پودر که شامل استفاده از امواج آلتراسونیک، آسیای گلوله‌ای و فرایند آهنگری گرم است تهیه شده‌اند.

۲- میزان تخلخل در نانو کامپوزیت‌ها بعد از مرحله آهنگری به حداقل رسیده و مطالعات ساختاری توسط SEM پراکندگی یکنواخت نانولوله‌های کربنی را در زمینه نشان داد.

۳- براساس نتایج به دست آمده، نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با تقویت کننده نانولوله‌های کربنی، دارای چگالی مناسب ونزدیک به چگالی تئوری است.

۴- میکروسختی نانوکامپوزیت‌ها با افزایش نانولوله‌های کربنی تا میزان ٪ ۰/۷۵، به صورت خطی افزایش یافته و میزان افزایش سختی نانوکامپوزیت با فاز تقویت کننده نانولوله کربنی، ٪۳۶،۲۶ بیشتر از آلیاژ پایه مس-روی به دست آمده است.

۵- استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های مس با افزایش میزان تقویت کننده نانولوله‌های کربنی تا مقدار ٪ ۰/۷۵، MPa ۲۸۹ به دست آمده که در مقایسه با آلیاژ پایه مس-روی با استحکام MPa ۱۶۵ افزایش چشم‌گیری داشته است.

## تقدیر و تشکر

## مراجع

[1] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, “Nanocomposite Science and Technology,” WILEY- VCH GmbH & Co.

KGaA, *Weinheimpp*. 12-18, (2006).

[2] M. Dinulović, B. Rašuo,"Dielectric properties modeling of composite materials", *FME Transactions*, vol. 37, no 3, pp.113-118, (2009).

[3] M. Dinulović, B. Rašuo, "Dielectric modeling of multiphase composites", *Composite Structures*, vol. 93, no. 12, pp. 3209- 3215, (2011).

[4] R. George, K. T. Kashyap, R. Rahul, S. Dilip, "Synthesis and characterization of carbon nanotubes by arc discharge method," *J. Inst. Eng. India*, vol. 88, pp. 23.26, (2007).

[5]C. G. Kaufmann, R. Y. S. Zampiva, C. P. Bergmann, A. K. Alves, S. R. Mortari, A. Pavlovic, "Production of multi-wall carbon nanotubes starting from a commercial graphite pencil using an electric arc discharge in aqueous medium," *FME Transactions*, vol. 46, pp. 151-156, (2018).

[6] P. J. F. Harris, "Carbon nanotube science," Cambridge University Press, New York, (2009).

[7] P. W. R. Beaumont, C. Soutis and A. Hodzic, "Structural integrity and durability of advanced composites: Innovative modelling methods and intelligent design," *Elsevier, Cambridge*, UK, (2015).

[8]G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek, "Structural rigidity and low-frequency vibrational-modes of long carbon tubules," Z. Phys. D: At., Mol. Clusters, vol. 27, pp. 93-96, (1993).

[9] J. P. Lu, "Elastic properties of nanotubes and nanoropes, Phys," Rev. Lett., vol. 79, pp. 1297- 1300,(1997).

[10]M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature*, vol. 381, pp. 678-680, (1996).

[11] P. G. Koppad, V. K. Singh, C. S. Ramesh, R. G. Koppad, K. T. Kashyap, "Metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes," In: Tiwari, A., Shukla, S.K. (Eds.): Advanced Carbon Materials and Technology, John Wiley & Sons, Inc., *Hoboken*, pp. 331-376, (2013).

[12] G. Qianming, L. Dan, L. Zhi, Y. Xiao-Su, L. Ji, "Tribology properties of carbon nanotube-reinforced composites," In: Friedrick, K., Schlarb, A.K. (Eds.): *Tribology and Interface Engineering Series*, vol. 55, pp. 245-267, (2008).

[13] H. M. Mallikarjuna, C. S. Ramesh, P. G. Koppad, R. Keshavamurthy, K. T. Kashyap, "Effect of carbon nanotube and silicon carbide on microstructure and dry sliding wear behavior of copper hybrid nanocomposites," *Trans. Nonferrous Met. Soc.* Vol. 26, pp. 3170-3182, (2016).

[14] H. M. Mallikarjuna, K. T. Kashyap, P. G. Koppad, C. S. Ramesh, R. Keshavamurthy, "Microstructure and dry sliding wear behavior of Cu-Sn alloy reinforced with multiwalled carbon nanotubes," *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, Vol. 26, pp. 1755-1764, (2016).

[15] P. G. Koppad, K. T. Kashyap, V. Shrathinth, T. A. Shetty, R. G. Koppad, "Microstructure and microhardness of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 605-609, (2013).

[16] P. G. Koppad, H. R. Aniruddha Ram, K. T. Kashyap, "On shear-lag and thermal mismatch model in multiwalled carbon nanotube/copper matrix nanocomposites," *J. Alloys Compd.*, vol. 549, pp. 82-87, (2013).

[17] P. G. Koppad, H. R. A. Ram, C. S. Ramesh, K. T. Kashyap, R. G. Koppad, "On thermal and electrical properties of multiwalled carbon nanotubes/copper matrix nanocomposites," *J. Alloys Compd.*, Vol. 580, pp. 527-532,(2013).

[18] R. George, K. T. Kashyap, R. Rahul, S. Yamdagni, “Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites,” *Scr. Mater.* 53, pp. 1159- 1163, (2005).

[19] H. R. A. Ram, P. G. Koppad, K. T. Kashyap, “Nanoindentation studies on MWCNT/aluminum alloy 6061 nanocomposites,” *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 559, pp. 920-923, (2013).

[20] K. T. Kashyap, K. B. Puneeth, A. Ram, P. G. Koppad, “Ageing kinetics in Carbon nanotube reinforced Aluminium alloy AA6063,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 710, pp. 780-785, (2012).

[21] J. P. Tu, Y. Z. Yang, L. Y. Wang, X. C. Ma, X. B. Zhang, “ Tribological properties of carbon-nanotube- reinforced copper composites,” *Tribol. Lett.*, vol. 10 pp. 225-228, (2001).

[22] K. T. Kim, S. I. Cha, S. H. Hong, S. H. Hong, “Microstructures and tensile behavior of carbon nanotubes reinforced Cu matrix nanocomposites,” *Mater. Sci. Eng*. A, vol. 430, pp. 27-33, (2006).

[23] Y. A. Sorkhe, H. Aghajani & A. Taghisadeh Tabrizi, “Synthesis and characterisation of Cu–TiO2 nanocomposite produced by thermochemical process, Powder Metallurgy,” *Powder Metallurgy*, pp. 107-111, (2016).

[24] G. Naseri Azari Golnaz, A. Taghizadeh Tabrizi, H. Aghajani, “Investigation on corrosion behavior of Cu–TiO2 nanocomposite synthesized by the use of SHS method,” Journal of Materials Research and Technology, vol 8, no. 2, pp. 2216-2222, (2019)

[25] S. A. N. Mehrabani, A. T. Tabrizi,, H. Aghajani, H. Pourbagheri, “Corrosion Behavior of SHS-Produced Cu–Ti–B Composites,” *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Vol. 29, No. 3, pp. 167–172, (2020).

[26] H. Aghajani, M. Roostaei, S. Sharif Javaherian, A. Taghizadeh Tabrizi, A. Abdoli Silabi, N. Farzam Mehr, “Wear behavior of self-propagating high-temperature synthesized Cu-TiO2 nanocomposites”, *Synthesis and Sintering*, vol.1, no. 3, pp.127-134, (2021).

[27] K. V. Shivananda Murthy, D. P. Girish, R. Keshavamurthy, T. Varol, P. G. Koppad, “Mechanical and thermal properties of AA7075/TiO2/Fly ash hybrid composites obtained by hot forging,” *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, vol. 27, pp. 474-481, (2017).

[28] G. S. Pradeep Kumar, P. G. Koppad, R. Keshavamurthy, M. Alipour, “Microstructure and mechanical behaviour of in situ fabricated AA6061–TiC metal matrix composites,” *Arch. Civ Mech. Eng.*, Vol. 17, pp. 535-544, (2017).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 3, 2023. (29-42)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

# Development of polycaprolactone/zinc oxide nanoparticles/chitosan scaffolds for skin tissue engineering and improving the mechanical properties

Research Article

Fatemezahra Kasaeian[1], Narges Johari[2]

DOI: 10.22067/jmme.2023.81049.1104

## 1- Introduction

The skin, being the largest organ in the human body, plays a crucial role in various activities and functions. It serves as a protective barrier against pathogens, allows us to sense the external environment, and helps regulate body temperature. However, due to its elastic and delicate nature, the skin is susceptible to developing wounds when exposed to constant stress and strain. The human skin consists of three layers: the epidermis, dermis, and hypodermis. Therefore, in order to effectively repair damaged skin tissue, it is essential to create a structure that closely resembles living skin tissue. This structure should not only facilitate the healing process but also ensure its biological safety. The tissue engineering approach involves preparing a porous material as a scaffold or extracellular matrix for cell growth, followed by the application of growth factors. To prevent microbial invasion, promote cell migration and infiltration, and facilitate tissue ingrowth, it is necessary to design an alternative skin tissue engineering scaffold that mimics the multi-layered structure of the skin and possesses appropriate pores. In this study, a two-layer scaffold was created using polycaprolactone nanocomposite/zinc oxide nanoparticles through the solvent casting/salt particle washing method. The top layer of this scaffold is a chitosan membrane connected to the underlying porous layers using sodium hydroxide as a cross-linking agent.

## 2- Materials and methods

In this study, we aimed to create a three-layer scaffold that mimics natural skin tissue and promotes faster wound healing. To achieve this, we used a porous polymer nanocomposite made of poly(ε-caprolactone) and zinc oxide nanoparticles. The nanoparticles were incorporated into the scaffold at different concentrations (0%, 5%, 10%, and 15%) using the solvent casting/salt leaching method. To complete the scaffold, a third layer made of chitosan was added as an external membrane. This layer was created by cross-linking chitosan with sodium hydroxide. To analyze the properties of the scaffolds, we conducted several tests. X-ray diffraction (XRD) was used to examine the phase structure, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to analyze chemical functional groups, and scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the morphology of the scaffolds. Additionally, the mechanical strength of the scaffolds was evaluated by subjecting them to a compressive strength test.

## 3- Results and discussion

Figure 1 displays the results of Fourier transform infrared spectroscopic analysis regarding the composition of polycaprolactone/zinc oxide nanoparticles/chitosan scaffold. The analysis includes samples with varying weight percentages of zinc oxide nanoparticles (zero, 5, 10, and 15%) after cross-linking with sodium hydroxide.

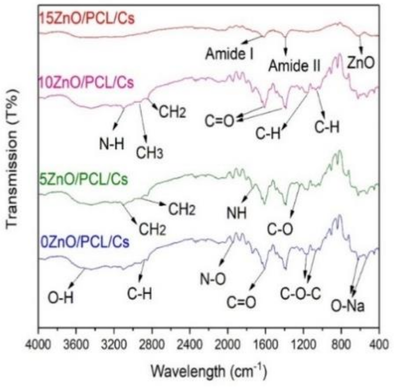


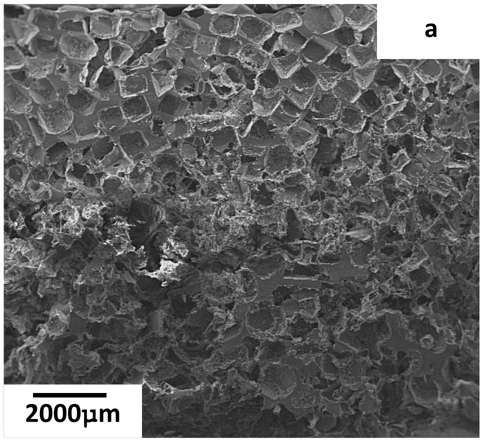

**Figure 1- FTIR spectra of polycaprolactone/zinc oxide nanoparticles/chitosan scaffolds containing 0, 5, 10 and 15% by weight of zinc oxide nanoparticles after cross-linking with sodium hydroxide.**

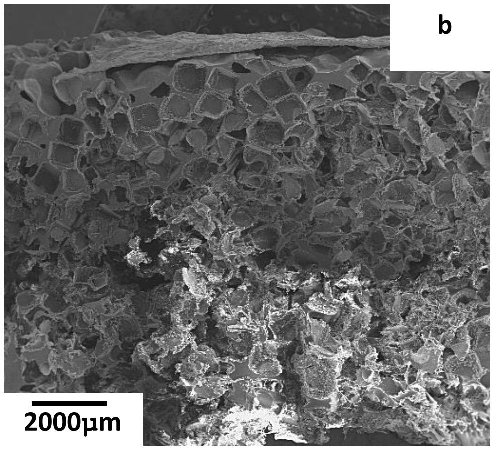
*Manuscript received: February 10, 2023, Revised. June 10, 2023, Accepted, November. August 14, 2023.

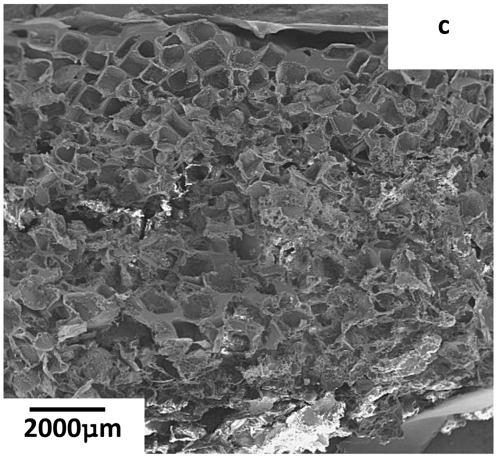
[1] M.Sc. graduated, Materials Engineering group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan, Iran.

[2] Corresponding Author. Assistant professor, Materials Engineering group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan, Iran. **Email** Address: n.johari@iut.ac.ir

Figure 2 (a-d) exhibits scanning electron microscope images of the polycaprolactone/zinc oxide nanoparticles /chitosan nanocomposite scaffolds. These images depict samples with different weight percentages of zinc oxide nanoparticles (0, 5, 10, and 15%) after cross-linking with sodium hydroxide. The images reveal that the structure of these scaffolds is porous with open pores. Furthermore, investigations have indicated that the rough walls of these pores provide an ideal environment for tissue cell adhesion and proliferation.



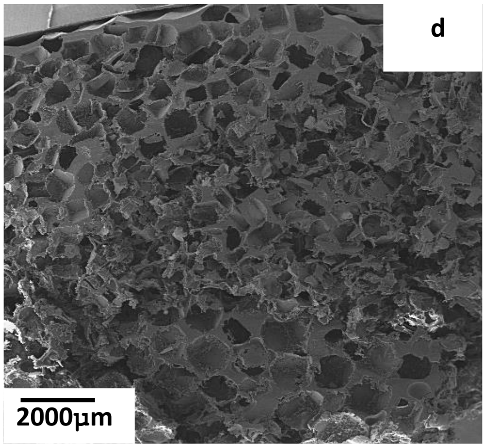




**Figure 2- SEM images of polycaprolactone/zinc oxide nanoparticles/chitosan scaffolds containing a) 0, b) 5, c) 10 and d) 15% by weight of zinc oxide nanoparticles after cross-linking with sodium hydroxide.**

Figure 3 demonstrates the impact of adding zinc oxide nanoparticles and cross-linking of the composite samples on the compressive strength of polycaprolactone/zinc oxide nanoparticles/chitosan scaffolds. The figure includes samples with varying weight percentages of zinc oxide nanoparticles (zero, 5, 10, and 15%). It is evident that after cross-linking with sodium hydroxide, the compressive strength increases as the weight percentage of zinc oxide nanoparticles reaches 5%.

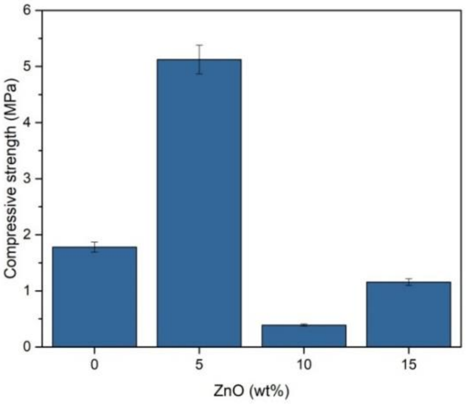



**Figure 3- Changes in compressive strength of polycaprolactone/zinc oxide nanoparticles/chitosan scaffolds containing zero, 5, 10, and 15% by weight of zinc oxide nanoparticles after cross-linking with sodium hydroxide.**

## 4- Conclusion

The results obtained indicated that the porosity of the three-layered scaffolds exhibited a gradient behavior. The scaffolds containing 5 wt.% zinc oxide nanoparticles and a chitosan membrane with a cross-linking agent displayed significantly greater structural integrity, morphological cohesion, and compressive strength compared to the other scaffolds that were prepared.

انجمن آهن و فولاد ایران

مهندسی متالورژی و مواد

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

دانشگاه فردوسی مشهد

# توسعه داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/ کیتوسان برای مهندسی بافت پوست و بهبود خواص مکانیکی آن

مقاله پژوهشی

فاطمه‌زهرا کسائیان [۱]   نرگس جوهری [۲]

DOI: 10.22067/jmme.2023.81049.1104

**چکیده** *بافت پوست به عنوان بزرگ‌ترین و یکی از مهم‌ترین اندام‌های بدن انسان که بیش از سایر بافت‌ها در معرض آسیب است از سه لایه اصلی اپیدرم، درم و هیپودرم تشکیل شده است. از مهندسی بافت و مواد بیولوژیکی به عنوان پشتیبان سلول می‌توان برای بازسازی بخش‌های آسیب دیده این بافت استفاده کرد. در پژوهش حاضر، به منظور الگوبرداری از بافت زنده پوست و تسریع بهبودی زخم، داربستی سه لایه ساخته شد. نانوکامپوزیت پایه پلیمری متخلخل پلی‌کاپرولاکتون/نانوذرات اکسید روی با مقادیر صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی از نانوذرات اکسید روی در دو لایه و به روش ریخته‌گری حلال/شستشوی نمک ساخته شد. لایه سوم از جنس کیتوسان و به صورت غشا به کمک عامل پیوند عرضی کننده هیدروکسید سدیم روی دو لایه قبلی اضافه شد. ساختار فازی، گروه عاملی شیمیایی و مورفولوژی داربست‌های ساخته شده به ترتیب با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. برای ارزیابی خواص مکانیکی، داربست‌های ساخته شده مورد آزمون استحکام فشاری قرار گرفتند. نتایج به دست آمده نشان داد که تخلخل داربست‌های سه لایه ساخته شده تا حدی به صورت گرادیانی تغییر یافته است. انسجام ساختاری، یکپارچگی مورفولوژی و استحکام فشاری داربست‌های با ۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی که در آنها از عامل پیوند عرضی کننده برای افزودن غشای کیتوسان استفاده شده بود به طور قابل توجهی بیشتر از سایر داربست‌های ساخته شده بود.*

**واژه‌های کلیدی** داربست، مهندسی بافت پوست، پلی‌کاپرولاکتون، کیتوسان، نانوذرات اکسید روی، عامل پیوند عرضی، هیدروکسید سدیم.

# Development of Polycaprolactone/zinc Oxide Nanoparticles/Chitosan Scaffolds for Skin Tissue Engineering and Improving its Mechanical Properties

Fatemezahra Kasaeian   Narges Johari

**Abstract** *Skin, as the largest and one of the most vital organs of the human body, which is subject to damage more than other tissues, consists of three main layers: epidermis, dermis, and hypodermis. Tissue engineering and biomaterials as cell support can be used to regenerate the damaged parts of skin. In the present study, a three-layer scaffold was made for biomimicking the native skin tissue and accelerating wound healing. Poly(ε-caprolactone)/zinc oxide nanoparticles as porous polymer nanocomposite containing 0, 5, 10 and 15 wt.% zinc oxide nanoparticles prepared in two layers using solvent casting/salt leaching method. The third layer of chitosan as the external membrane was added by sodium hydroxide cross-linking agent on the previous two layers. The phase structure, chemical functional group, and morphology of the prepared scaffolds were investigated using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM), respectively. To evaluate the mechanical properties, the prepared scaffolds were subjected to compressive strength test. The obtained results showed that the porosity of the three-layered scaffolds was partially changed in a gradient behavior. The structural integrity, morphological cohesion, and compressive strength of the scaffolds with 5 wt.% zinc oxide nanoparticles in which the cross-linking agent was used to add the chitosan membrane were significantly higher than the other prepared scaffolds.*

**Keywords**: Scaffold; Skin tissue engineering; Poly(ε-caprolactone); Chitosan; Zinc oxide nanoparticles; Cross-linking agent; Sodium hydroxide

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱۱/۲۱ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۸/۲۵ می‌باشد.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان، ایران.

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکدهٔ فنی و مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان،گلپایگان، ایران.

**Email**: johari_narges@yahoo.com

## مقدمه

پوست به عنوان بزرگ‌ترین اندام بدن انسان، تأثیر به‌سزایی بر فعالیت‌ها و عملکردهای مختلف انسان، مانند مراقبت در برابر عوامل بیماری‌زا، حس محیط برونی و تنظیم حرارت دارد [1]. با این حال، پوست به دلیل ماهیت ارتجاعی و نرمی که در قسمت‌های خارجی بدن انسان قرار می‌گیرد و با درگیری‌های بی‌وقفه مواجه می‌شود، مستعد ایجاد نقایصی است که از آن به عنوان زخم یاد می‌شود [2,3]. غشای پوست انسان به صورت مجزا به لایه‌های اپیدرم، درم و هیپودرم تقسیم می‌شود. سطح اپیدرم یک لایه سلولی انباشته شده طبقه طبقه است که از طریق اتصالات محکم به هم متصل است، در حالی که ناحیه درم حاوی ماتریس خارج سلولی است که با مواد سلولی پراکنده شده‌اند. بنابراین، برای ترمیم بافت آسیب دیده پوست لازم است تا سازه‌ای طراحی شود که تقلید شده از بافت زنده پوست باشد. در عین حال، باید شرایط ترمیم بافت آسیب دیده و ایمنی زیستی آن را فراهم کند [4].

در رویکرد مهندسی بافت یک ماده متخلخل را به عنوان داربست یا ماتریس خارج سلولی برای رشد سلول‌ها تهیه کرده و سپس عوامل رشد بر روی آن قرار می‌گیرند. در بافت‌های نرم بدن مانند پوست، لزوما بافت جدید جایگزین داربست تخریب شده می‌شود ولی در بافت‌های سخت، می‌توان از موادی بهره گرفت که الزاما تخریب‌پذیر نباشند [5]. وظیفه عمده و مهم یک داربست هدایت رشد و مهاجرت سلول‌ها از بافت‌های مجاور به سمت قسمت آسیب دیده یا رشد سلول‌های کاشته شده بر روی داربست قبل از پیوند می‌باشد. مطلوب است که سطح از نظر شیمیایی برای تکثیر سلولی و چسبندگی سلولی مناسب باشد [6]. یک داربست جایگزین مهندسی بافت پوست باید به گونه‌ای طراحی شود که تقلیدی از معماری چند لایه پوست با منافذ مناسب باشد تا باعث کاهش تهاجم میکروبی به بافت شده و امکان مهاجرت و نفوذ سلولی را فراهم کند و در نهایت منجر به رشد درونی بافت شود [7].

پلی‌کاپرولاکتون یک پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار با نرخ تخریب آهسته است که می‌تواند با سایر پلیمرها مخلوط شده و مقاومت به ترک ناشی از ضربه، آب‌دوستی، نرخ تخریب و چسبندگی سلولی آن بهبود یابد [8,9].

کیتوسان نیز یک پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر، زیست‌سازگار و غیر سمی است. علاوه بر این، دارای خواص ضد باکتریایی است. کیتوسان با درجه خلوص مناسب در سیستم‌های آزادسازی و رهایش دارویی، همودیالیز، پوست مصنوعی، مشمع‌های دارویی، بی حرکتی آنزیمی، لنزهای تماسی، بانداژ چشم، ارتوپدی، نخ جراحی، دندان پزشکی و کشاورزی به کار رفته و علاوه بر آن اثراتی چون توانایی جذب چربی، کاهش گلوکز، کلسترول و تری گلیسرید و رفتار ضد میکروبی آن نیز گزارش شده است. با این حال نرخ انحلال پایین کیتوسان، باعث محدودیت‌هایی در کاربرد این ماده ارزشمند شده است [10,11].

گزارش شده است که کیتوسان باعث افزایش رطوبت‌پذیری و نفوذپذیری، تسریع تخریب و هیدرولیز و همچنین بهبود زیست-سازگاری پلی‌کاپرولاکتون شده است [12,13].

با این حال، خواص مکانیکی کیتوسان ضعیف است و به تنهایی قادر به حفظ یکپارچگی ساختاری آن و متورم شدن در محیط‌های آبی نیست. از مخلوط پلیمری پلی‌کاپرولاکتون/کیتوسان که خواص مکانیکی پلی‌کاپرولاکتون و خواص بیولوژیکی مطلوب کیتوسان را به هم می‌رساند، انتظار می‌رود خواص ماده را به میزان قابل توجهی بهبود بخشد [14].

در میان مواد معدنی زیست‌سازگار، نانوذرات اکسید روی به دلیل خواص ضدباکتریایی بسیار مورد توجه واقع شده‌اند. هم‌چنین، این نانوذرات به دلیل داشتن خاصیت ضد فرابنفش، مصارف دارویی بالایی در داروهای ضد سرطان و درمان مشکلات پوستی دارند. هم‌چنین، از این نانوذرات می‌توان برای تولید پانسمان‌های طبیعی در جهت ترمیم و درمان زخم‌ها استفاده کرد. این نانوذرات دارای قدرت چسبندگی بسیار بالا بوده و قابلیت پوشش‌دهی خوبی دارند. نانوذرات اکسید روی دارای پایداری شیمیایی بالایی نیز هستند [15]. همچنین نانوذرات اکسید روی به عنوان یک ماده زیست ایمن در نظر گرفته می‌شود و در شکل نانوساختار، جذاب‌تر نیز می‌شود و امکان ایجاد نانو مواد جدید و نانو دستگاه‌ها با ویژگی‌های شیمیایی-فیزیکی منحصر به فرد را فراهم می‌کند. علاوه بر این، این مزیت ساده بودن برای سنتز با استفاده از تکنیک‌های مختلف برای تولید طیف متنوعی از نانوساختارها مورد توجه است [16]. ساخت داربست پلی‌کاپرولاکتون و نانوذرات اکسید روی با روش شستشوی نمک یک ساختار سه بعدی مناسب است. روش شستشوی نمک یک روش ساده و با دوام برای تشکیل منافذ در داربست است. برای تهیه داربست‌های مهندسی بافت، با شسته شدن ذرات محلول یا مواد متخلخل، داربست‌هایی با اندازه منافذ مناسب، اتصال خوب منافذ و تخلخل بالا می‌توان به دست آورد [17,18].

هیدروکسید سدیم یا سود سوزآور ترکیبی معدنی با فرمول شیمیایی NaOH است که در تماس با پوست می‌تواند سبب سوختگی شود؛ اما می‌تواند به عنوان یک عامل ایجاد کننده پیوند عرضی بین کیتوسان و پلی‌کاپرولاکتون عمل کند [19].

خواص مکانیکی ساختارهای متخلخل با بسیاری از پارامترها از جمله مورفولوژی منافذ، اندازه منافذ و تخلخل ارتباط زیادی دارد. مطالعات زیادی وجود دارد که برای تعیین خواص مکانیکی مؤثر سازه‌های متخلخل، تحلیل نظری، تحلیل اجزای محدود و آزمایش‌های مکانیکی انجام داده‌اند. با این حال، عدم تطابق قابل توجهی بین خواص تئوری محاسبه شده و آنهایی که از طریق آزمایش مکانیکی به دست می‌آیند وجود دارد. میزان این تفاوت می‌تواند تحت تأثیر عوامل زیادی مانند دقت مدل‌سازی، شرایط آزمایش یا روش‌های ساخت قرار گیرد. علاوه بر این، ابعاد و میزان تخلخل همگی به خواص مکانیکی کمک می‌کنند [20]. همچنین وجود مقادیری نمک به عنوان عامل لیچینگ که در طول غوطه‌وری به طور کامل شسته نشده بودند، به عنوان پرکننده عمل کرده و مواردی مثل استحکام و مدول را بهبود بخشیدند [21]. بنابراین در این مطالعه با استفاده از روش شستشوی نمک، ساختاری متخلخل ایجاد شده است.

هدف از انجام پژوهش حاضر، ایجاد جایگزین پوستی مشابه با ساختار لایه لایه پوست است که امکان بازیابی، حفظ و بهبود عملکرد بافت آسیب دیده پوست را داشته باشد و می‌توان از آن در درمان ضایعات پوستی از قبیل زخم‌ها و سوختگی‌های عمیق استفاده کرد. در این پژوهش، داربست دو لایه‌ای از نانوکامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون /نانوذرات اکسید روی به روش ریخته‌گری حلال / شستشوی ذرات نمک ساخته شد. لایه سوم و رویین این داربست یک غشا از جنس کیتوسان است که با هیدروکسید سدیم به عنوان عامل پیوند دهنده عرضی به لایه‌های متخلخل زیرین متصل می‌شود. در مقایسه با مقالات مشابه [22, 23] که روش الکتروریسی را به عنوان روش ساخت داربست انتخاب کرده بودند، در پژوهش حاضر، برای ساخت داربست از روش شستشوی نمک استفاده شد که روشی ساده‌تر، با سابقه و مقرون به صرفه است و می‌تواند داربست‌هایی با اندازه منافذ مناسب، اتصال خوب منافذ و تخلخل بالا ایجاد کند [17,18].

## مواد و روش‌ها

***ساخت داربست نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان.*** برای ساخت داربست نانوکامپوزیتی پلی-کاپرولاکتون/نانوذرات اکسید روی/کیتوسان، از روش ریخته‌گری حلال/ شستشوی نمک استفاده شد. برای این منظور، ابتدا نانوذرات اکسید روی به روش هم رسوبی تهیه شدند. برای این کار از محلول‌های ۰/۵ مولار نیترات روی ($Zn(NO_3)_2$، ۹۸/۵ درصد، شرکت مرک) و ۲ مولار هیدروکسید سدیم (NaOH، ۹۹ درصد، شرکت مرک) استفاده شد. زمانی که نیترات روی به طور کامل حل شد و دمای آن به ۶۰ درجه سانتی‌گراد رسید، محلول هیدروکسید سدیم به صورت قطره قطره به محلول نیترات روی اضافه شد و به تدریج ذرات معلق سفید رنگ در محلول ظاهر شدند. در این فاصله، به طور مداوم pH محلول اندازه‌گیری شد. زمانی که pH محلول به عدد ۱۴ باید رسید رسوبات ته‌نشین شده شستشو و خشک شدند.

برای ساخت محلول نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/نانوذرات اکسید روی با مقادیر ۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی از نانوذرات اکسید روی، نانوذرات به محلول پلی‌کاپرولاکتون که با غلظت ۱۰ درصد وزنی به حجمی در دی‌کلرومتان حل شده بود، اضافه و آلتراسونیک شدند.

برای ساخت داربست‌های دو لایه پلی‌کاپرولاکتون/نانوذرات اکسید روی به روش ریخته‌گری حلال/ شستشوی نمک، ابتدا ۱ گرم نمک کلرید سدیم (NaCl، ۹۹/۵ درصد، مرک) با ابعاد درشت (بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ میکرون) در قالب ریخته شده و مقدار ۱ میلی لیتر محلول نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/نانوذرات اکسید روی، روی آن ریخته شد و برای لایه دوم، مقدار ۱ گرم کلرید سدیم با ابعاد متوسط (بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ میکرون) روی لایه اول ریخته و مقدار ۱ میلی لیتر محلول نانوکامپوزیتی روی آن ریخته شد. پس از خشک شدن داربست‌ها و خروج کامل حلال از آنها، داربست‌ها به مدت یک هفته با آب دوبار تقطیر شسته شدند تا ذرات کلرید سدیم به طور کامل حذف شوند.

برای ایجاد لایه سوم روی داربست‌ها، محلول ۶ درصد وزنی به حجمی کیتوسان (شرکت سیگما آلدریچ) در آب دیونیزه تهیه شد و برای انحلال کامل کیتوسان به آن اسید استیک (شرکت مرک) اضافه گردید. سپس، این محلول به صورت یک غشای نازک روی سطح داربست‌های دو لایه نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی ساخته شده به روش ریخته‌گری حلال/ شستشوی نمک، ریخته شد. این غشا به عنوان لایه سوم سازنده داربست‌ها بود [24].

به منظور بررسی اثر عامل اتصال دهنده عرضی بر میزان چسبندگی غشای کیتوسان بر سطح داربست‌های دو لایه و نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی، از هیدروکسید سدیم به عنوان عامل اتصال دهنده عرضی استفاده شد. از این رو، محلول هیدروکسید سدیم ۲ مولار ساخته شد و روی سطح تمامی داربست‌های دو لایه نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی ریخته شد. سپس، این سطوح به کیتوسان آماده شده، آغشته شدند.

## مشخصه‌یابی داربست‌های تهیه شده

***مطالعه ساختاری و فازی.*** جهت ارزیابی ساختار فازی داربست‌های ساخته شده، از روش پراش پرتو ایکس ( XRD, GNR, modelAPD2000) استفاده شد. الگوهای پراش با استفاده از تارگت مسی $K_\alpha$ با طول موج ۱/۵۴ نانومتر، در بازه ۱۰ تا ۹۰ درجه با اندازه گام ۰/۰۵ درجه و زمان بر گام یک ثانیه به دست آمدند. پس از حصول الگوی پراش پرتو ایکس، هر یک از فازها و اجزای سازنده آنها از طریق مقایسه زاویه و شدت پیک‌های پراش با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد JCDPS مشخص و تعیین گردید.

***مطالعه گروه‌های عاملی شیمیایی .*** گروه‌های عاملی داربست‌های نانوکامپوزیتی ساخته شده با استفاده از طیف‌سنج فوروسرخ با تبدیل فوریه (FTIR,Bruker alpha) درمحدوده ۴۰۰cm$^{-1}$– ۴۰۰۰ بررسی شدند.

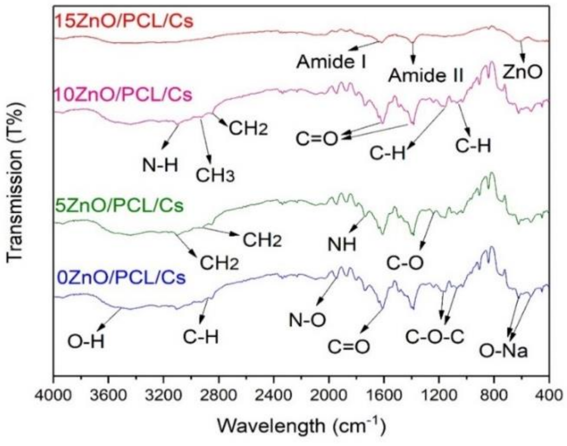
***مطالعه مورفولوژی ساختاری.*** مورفولوژی، اندازه و توزیع تخلخل داربست‌های ساخته شده، از طریق تهیه و مطالعه تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM.VEGA,TESCAN) بررسی شد.

***بررسی خواص مکانیکی.*** داربست‌های ساخته شده مطابق استاندارد ASTM-D3410/D3410M، استوانه‌هایی به قطر ۱۱ میلی-متر و ارتفاع ۸ میلی‌متر انتخاب شدند و با استفاده از دستگاه آزمون استحکام فشاری (Tinious Olsen H10KT) با سرعت ۲ میلی‌متر بر دقیقه و لودسل kN ۵۰۰، تحت آزمون استحکام فشاری قرار گرفتند.

***تجزیه و تحلیل‌های آماری.*** در این تحقیق، جهت تجزیه و تحلیل‌های آماری نتایج به دست آمده، روش تحلیل واریانس یک طرفه (ANOVA) در سطح اطمینان ۹۵ درصد با استفاده از نرم‌افزار آماری مورد استفاده قرار گرفت و نتایج به صورت میانگین ± انحراف معیار گزارش شد.

## بحث و نتایج

***ارزیابی ساختاری و شناسایی گروه‌های عاملی داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون/نانوذرات اکسید روی /کیتوسان.*** شکل (۱) نتایج آنالیز طیف‌سنجی فرو سرخ با تبدیل فوریه مربوط به داربست پلی‌کاپرولاکتون/نانوذرات اکسید روی/کیتوسان حاوی صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی را بعد از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم نشان می‌دهد. این شکل پیک‌های مشخصه آمید نوع I و نوع Π را به ترتیب در طول موج‌های cm$^{-1}$ ۱۶۴۰ و ۱۴۰۵ cm$^{-1}$ نشان می‌دهد. هم‌چنین طول موج ۳۴۹۸cm$^{-1}$ مربوط به O-H، طول موج‌های ۲۸۵۳cm$^{-1}$ و ۲۹۲۹cm$^{-1}$ و cm$^{-1}$ ۳۰۹۰ مربوط به $CH_2$، ۱۰۷۹cm$^{-1}$ و ۱۱۸۵cm$^{-1}$ و ۲۸۸۴cm$^{-1}$ مربوط به پیوندC-H، ۱۰۸۱cm$^{-1}$ و ۱۱۶۴cm$^{-1}$ مربوط به پیوند C-O-C، ۱۳۹۹cm$^{-1}$ و ۱۶۱۳cm$^{-1}$ و ۱۶۱۷cm$^{-1}$ مربوط به C=O، cm$^{-1}$ ۶۰۳ مربوط به تشکیل نانوذرات اکسید روی، ۱۲۴۲cm$^{-1}$ مربوط به C-O، طول موج‌های ۱۷۳۹ cm$^{-1}$ و ۳۱۰۴cm$^{-1}$ مربوط به N-H، cm$^{-1}$ ۵۴۰ و ۶۲۶cm$^{-1}$ مربوط به O-Na، cm$^{-1}$ ۱۹۴۸ مربوط به N-O و ۲۵۳۱cm$^{-1}$ مربوط به $CH_3$ را در شکل (۱) نشان می‌دهد [25,26].




شکل ۱ طیف‌های فرو سرخ با تبدیل فوریه داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون/نانوذرات اکسید روی/ کیتوسان حاوی الف) صفر، ب) ۵، ج) ۱۰ و د) ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی پس از عامل اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم

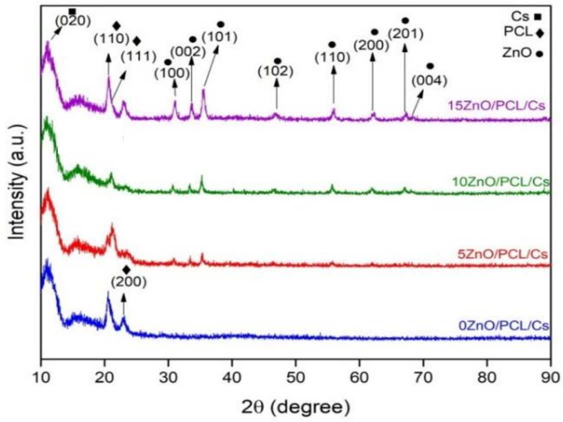
شکل (۲) الگوی پراش پرتو ایکس داربست‌های نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان حاوی صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی را بعد از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس کیتوسان انعکاس مشخصه را در ۱۱/۰۲ درجه که مربوط به صفحه (۰۲۰) می‌باشد را نشان می‌دهد که ماهیت آمورف آن را برجسته می‌کند [27].

پلی‌کاپرولاکتون سه بازتاب متمایز را در زوایای ۲۱، ۲۱/۴ و ۲۳/۱۸ درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۰)، (۱۱۱) و (۲۰۰) از ساختار نیمه کریستالی نشان می‌دهد [28]. کاهش شدت پیک‌های مربوط به صفحات (۱۱۰)، (۱۱۱) و (۲۰۰) پس از افزودن نانوذرات اکسید روی، به دلیل تعامل گروه‌های استیل و مولکول‌های $NH_2$ موجود برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی است [۲۷]. پلیمر پلی‌کاپرولاکتون پراش بسیار ضعیفی که مربوط به صفحه (۱۱۱) می‌باشد را نشان می‌دهد، که کمی از قله‌های پلیمر پلی‌کاپرولاکتون جابه‌جا می‌شود که نشان دهنده نوع متفاوتی از ساختار کریستالی با فاصله صفحات متفاوت در داخل شبکه کریستالی است [29].

رفتار فاز کریستالی غالب در نانوکامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان حاوی صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی را می‌توان از روی الگوهای پراش پرتو ایکس پیش‌بینی کرد تا نشان دهنده تغییر در فاز کریستالی غالب با افزایش محتوای نانوذرات اکسید روی باشد [30]. در محتوای ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی در زمینه پلی‌کاپرولاکتون باعث افزایش شدت پیک‌های اکسید روی شده است، افزایش بیشتر نانوذرات اکسید روی منجر به تغییر شدید در رفتار کریستالی طیف شده است، این در حالی است که این کاهش رفتار کریستالی در نمونه‌های ۵ و ۱۰ درصد وزنی کمتر مشاهده شده است که مشاهده چنین رفتاری با پژوهش‌های پیشین کاملا منطبق است[31].

همچنین الگوی پراش پرتوی ایکس نانوذرات اکسید روی، صفحات پراش در (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۲۰۰)، (۲۰۱) و (۰۰۴) مربوط به مقادیر $2\theta$ به ترتیب ۳۰/۹۸، ۳۳/۷۴، ۳۵/۳۸، ۴۶/۶۲، ۵۵/۸۶، ۶۲/۴ و ۶۸/۳ درجه را نشان می‌دهد [32].

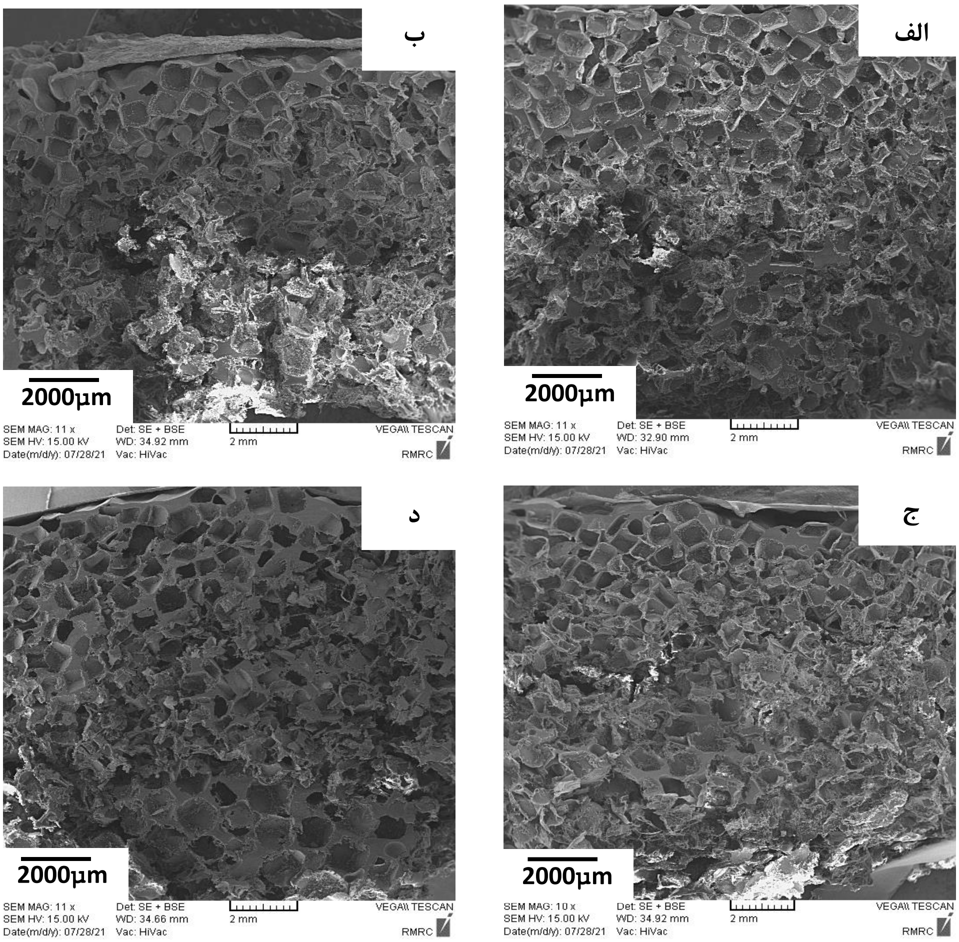
پیک‌های مشخصه نانوذرات اکسید روی مطابق با مرجع استاندارد JCPDS به شماره ۱۲۶۰- ۱۰۱- ۹۶ هستند که با استفاده از نرم افزار X'pert highscore به‌دست آمد.




شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس داربست نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان حاوی صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی بعد از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم

***ارزیابی مورفولوژی داربست‌های ساخته شده با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).*** شکل (۳) (الف-د) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی داربست‌های نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان حاوی صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی را پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم نشان می‌دهد.

این تصاویر نشان می‌دهند که ساختار داربست‌های نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان بعد از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم، یک ساختار متخلخل با تخلخل‌های باز است. بررسی‌ها نشان داده‌اند که دیواره زبر تخلخل‌ها محل بسیار مناسبی برای چسبیدن و تکثیر سلول‌های بافت مورد نظر است. در ساخت داربست‌های سه بعدی باید توجه داشت که ایجاد تخلخل‌های باز و به هم پیوسته، یک ضرورت است، زیرا این تخلخل‌ها مسیری برای انتقال مواد مغذی به بخش‌های مختلف بافت ایجاد می‌کند و تبادل سیال و رشد بافت اصلی را افزایش می‌دهند[33]. این تصویر نشان می‌دهد که تخلخل‌ها به صورت اندازه‌های تقریبا یکسان شکل گرفتند. به طور کلی، همه نانوکامپوزیت‌ها ساختاری منظم و به هم پیوسته با قطر یکنواخت را نشان می‌دهند.




شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان حاوی الف) صفر، ب) ۵، ج) ۱۰ و د) ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم

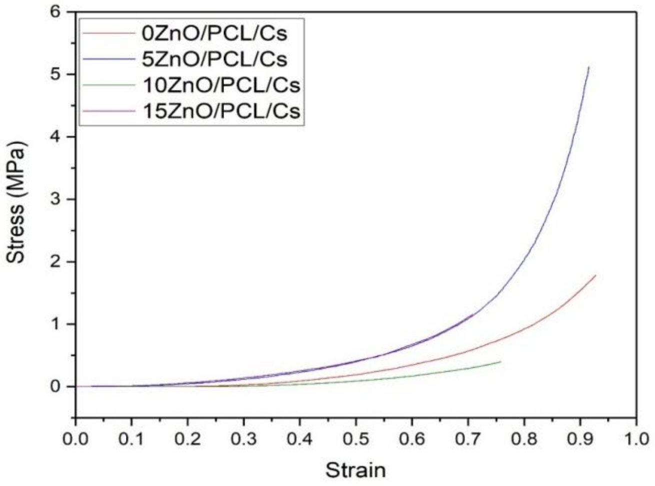
با افزایش درصد وزنی نانوذرات اکسید روی، سطح پلیمر زبرتر می‌شود، شاید به دلیل تجمع نانوذرات اکسید روی باشد که با نتایج به دست آمده توسط سایر محققان مطابقت داشت [28].

***اندازه‌گیری ابعاد تخلخل در داربست‌های نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان.*** ابعاد این تخلخل‌ها به کمک نرم‌افزار ImageJ اندازه‌گیری شد. جدول (۱) ابعاد تخلخل داربست‌های نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم را نشان می‌دهد. این داربست‌های گرادیانی، تخلخل‌های میکرونی باز در بازه ۷۶۰-۶۴۰ میکرون را نشان می‌دهند. ابعاد تخلخل برای داربست گرادیانی پلی‌کاپرولاکتون/کیتوسان با صفر درصد وزنی نانوذرات اکسید روی پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم افزایش یافته است اما ابعاد تخلخل داربست‌های دارای نانوذرات اکسید روی پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم کاهش یافته است.

جدول ۱ میزان و ابعاد تخلخل داربست‌های نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/نانوذرات اکسید روی/ کیتوسان حاوی صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم

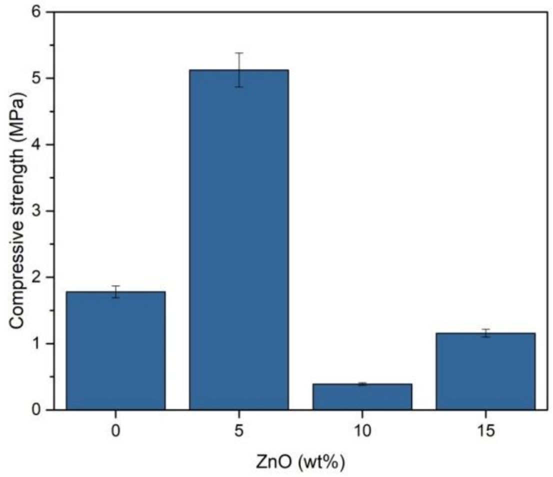
| نمونه | ابعاد تخلخل (میکرون) |
|---|---|
| PCL/Cs | ۹۵±۷۵۵ |
| 5ZnO/ PCL /Cs | ۱۳۲±۶۷۶ |
| 10ZnO/ PCL /Cs | ۱۰۱±۶۶۵ |
| 15ZnO/ PCL /Cs | ۲۳۰±۶۳۹ |

***ارزیابی خواص مکانیکی داربست‌های گرادیانی پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان.*** شکل (۴) تغییرات تنش نسبت به کرنش داربست‌های گرادیانی پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی /کیتوسان را پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم در آزمون استحکام فشاری نشان می‌دهد.




شکل۴ نمودار تغییرات تنش نسبت به کرنش داربست‌های نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون/نانوذرات اکسید روی/ کیتوسان حاوی صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم در آزمون استحکام فشاری

شکل (۵) اثر افزودن نانوذرات اکسید روی و همچنین اثر اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم را روی استحکام فشاری داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان حاوی صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم با افزایش درصد وزنی نانوذرات اکسید روی به ۵ درصد، استحکام فشاری افزایش می‌یابد. مطالعات نشان داده است که به دلیل استحکام بالاتر نانوذرات نسبت به پلیمر، افزودن نانوذرات به زمینه پلیمری باعث افزایش استحکام نانوکامپوزیت می‌شود [34]. مشخص شد که نانوذرات اکسید روی وارد شده در زمینه پلی‌کاپرولاکتون تأثیر مثبت قابل توجهی بر استحکام فشاری و مدول فشاری دارد. زمانی که درصد وزنی نانوذرات اکسید روی از ۵ درصد بیشتر می‌شود پراکندگی غیریکنواختی از نانوذرات اکسید روی در زمینه پلیمری پلی‌کاپرولاکتون وجود خواهد داشت، مشروط بر اینکه توزیع تنش غیریکنواخت بیشتری وجود داشته باشد، حداکثر تشکیل مراکز تمرکز تنش، باعث کاهش انرژی سطحی برای انتقال تنش از ماتریس پلیمری به نانوذرات اکسید روی به عنوان تقویت کننده و خواص مکانیکی ضعیف شود. درواقع درصد وزنی بالاتر نانوذرات اکسید روی سبب جذب نانوذرات به یکدیگر و کلوخه‌ای شدن نانوذرات و در نهایت تضعیف خواص مکانیکی می‌شود. جالب توجه است که تغییر مدول فشاری پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم با محتوای ۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی هم‌بستگی مثبت نشان داد که به این واقعیت نسبت داده شد که نانوذرات اکسید روی به عنوان پرکننده مستحکم عمل می‌کنند و می‌توانند استحکام را افزایش دهند [35]. همان طور که در شکل مشاهده می‌شود پس از اعمال اتصال عرضی با سدیم هیدروکسید استحکام فشاری داربست پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

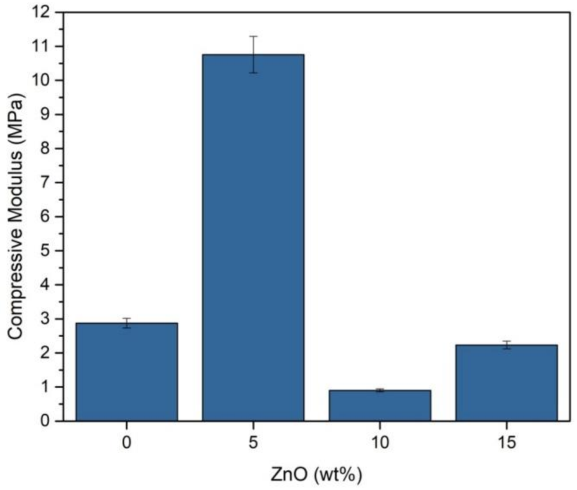



شکل ۵ تغییرات استحکام فشاری داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان حاوی صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم

ملک پور و همکارانش [28] مشاهده کردند که درصد وزنی کمتر نانوذرات منجر به یک اثر تقویت کننده قوی، افزایش مدول کششی و جلوگیری از کشش پلیمر می‌شود؛ اما افزایش بیشتر محتوای اصلاح کننده منجر به کاهش خواص مکانیکی مانند استحکام کششی و مدول کششی می‌شود. این می‌تواند به دلیل این واقعیت باشد که نانوذرات انرژی سطحی بالایی دارند و به راحتی جمع می‌شوند که منجر به برایندگی ضعیف آنها در ماتریس پلیمری می‌شود.

طبق اطلاعات به دست آمده و همان طور که در شکل (۵) و (۶) مشاهده می‌شود پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم داربست پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی، خواص مکانیکی مانند استحکام فشاری و مدول فشاری بالاتری را نشان می‌دهد.

شکل (۶) تغییرات مدول فشاری داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان حاوی صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی را پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزودن ۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم، مدول فشاری به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.




شکل ۶ تغییرات مدول فشاری داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان حاوی صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم

همان طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود داربست پلی‌کاپرولاکتون/ نانوذرات اکسید روی/کیتوسان حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم، از استحکام فشاری بالاتری برخوردار است. علت این پدیده وجود هیدروکسید سدیم به عنوان یک اتصال عرضی است که پیوند قوی بین کیتوسان و نانوکامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی ایجاد کرده است و سبب افزایش استحکام و بهبود خواص مکانیکی داربست شده است. در پژوهش مشابه که استحکام نهایی داربست‌های پلی‌لاکتیک اسید/کیتوسان/نانوذرات اکسید روی را در درصدهای مختلف از نانوذرات اکسید روی بررسی کردند [32] مشاهده شد که بیشینه استحکام داربست‌های حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نانوذرات روی، مقدار ۱۴ مگاپاسکال و مربوط به نمونه حاوی ۲ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی است. همچنین در نتایج ایشان مشاهده شد که با افزایش مقدار نانوذرات اکسید روی به ۳ درصد وزنی استحکام و مدول الاستیک کاهش می‌یابد [32].

## نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، به منظور الگوبرداری از بافت زنده پوست و تسریع بهبودی زخم، داربستی سه لایه ساخته شد. نانوکامپوزیت پایه پلیمری متخلخل پلی‌کاپرولاکتون /نانوذرات اکسید روی با مقادیر صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی از نانوذرات اکسید روی در دو لایه و به روش ریخته‌گری حلال/شستشوی نمک ساخته شد. لایه سوم از جنس کیتوسان و به صورت غشا به کمک عامل پیوند عرضی کننده هیدروکسید سدیم، روی دو لایه قبلی اضافه شد. نتایج به دست آمده نشان داد که ابعاد تخلخل داربست‌های ساخته شده، پس از اعمال اتصال عرضی با افزودن نانوذرات، روند کاهشی داشت. ابعاد تخلخل در داربست‌های ساخته شده پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم بین ۷۶۰-۶۶۰ میکرون تغییر کرد. خواص مکانیکی داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون/کیتوسان، با افزودن ۱۵ درصد نانوذرات اکسید روی پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم مقدار کاهشی بود و تنها داربست حاوی ۵ درصد نانوذرات اکسید روی، خواص مکانیکی مناسبی را ارائه داد. استحکام فشاری داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون/کیتوسان حاوی مقادیر مختلفی از نانوذرات اکسید روی پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم در بازه ۰/۳-۵/۳ مگاپاسکال و مدول فشاری داربست‌ها بین ۱۱-۰/۹ مگاپاسکال تغییر کرد. داربست حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی پس از اعمال اتصال عرضی با هیدروکسید سدیم، بیشترین استحکام و مدول فشاری را ارائه کرد.

## تقدیر و تشکر

## مراجع


[1] M. Colonna, "Skin function for human CD1a-reactive T cells,"*Nature immunology*, vol. 11, no. 12, pp. 1079-1080, (2010.).

[2] F. Strodtbeck, "Physiology of wound healing," *Newborn and infant nursing reviews*, vol. 1, no. 1, pp. 43-52, (2001).

[3] S. Singh, A. Young, C.E. McNaught, "The physiology of wound healing," *Surgery (Oxford)*, vol. 35, no. 9, pp. 473-477, (2017).

[4] L.Q. Wu, A.P. Gadre, H. Yi, M.J. Kastantin, G.W. Rubloff, W.E. Bentley, G.F. Payne, R. Ghodssi, "Voltage-dependent assembly of the polysaccharide chitosan onto an electrode surface," *Langmuir*, vol. 18, no. 22, pp. 8620-8625, (2002).

[5] S.K. Misra, S.P., Valappil, I. Roy, A.R. Boccaccini, "Polyhydroxyalkanoate (PHA)/inorganic phase composites for tissue engineering applications," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 8, pp. 2249-2258, (2006).

[6] J.P. Vacanti, C.A. Vacanti, "*The history and scope of tissue engineering, in Principles of tissue engineering*," Academic Press, (2014).

[7] M. Cheong, I. Zhitomirsky, "Electrodeposition of alginic acid and composite films," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 328, no. 1-3, pp. 73-78, (2008).

[8] X. Li, X. Liu, J. Huang, Y. Fan, F.Z. Cui, "Biomedical investigation of CNT based coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 4, pp. 759-766, (2011).

[9] N.P. Dhanasekaran, K.S. Muthuvelu, S.K. Arumugasamy, "*Recent advancement in biomedical applications of polycaprolactone and polycaprolactone-based materials,* Elsevior," (2022).

[10] M.T. Yen, J.H. Yang, J.L. Mau, "Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells," *Carbohydrate polymers*, vol. 75, no. 1, pp. 15-21, (2009).

[11]T. Wang, X.K. Zhu, X.T. Xue, D.Y. Wu, "Hydrogel sheets of chitosan, honey and gelatin as burn wound dressings," *Carbohydrate polymers*, vol. 88, no. 1, pp. 75-83, (2012).

[12] I. Corni, M.P. Ryan, A.R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 7, pp. 1353-1367, (2008).

[13] X. Peng, K. Dong, Y. Zhang, L. Wang, C. Wei, T. Lv, Z.L. Wang, Z. Wu, "Sweat-Permeable, Biodegradable, Transparent and Self-powered Chitosan-Based Electronic Skin with Ultrathin Elastic Gold Nanofibers," *Advanced Functional Materials*, vol. 32, no. 20, pp. 2112241, (2022).

[14] T. Yamaguchi, Y. Tanaka, A. Ide-Ektessabi, "Fabrication of hydroxyapatite thin films for biomedical applications using RF magnetron sputtering," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 249, no. 1-2, pp. 723-725, (2006).

[15] J.L. Watson, T. Fang, C.O. Dimkpa, D.W. Britt, J.E. McLean, A. Jacobson, A.J. Anderson, "The phytotoxicity of ZnO nanoparticles on wheat varies with soil properties," *Biometals*, vol. 28, no. 1, pp. 101-112, (2015).

[16] M.D. Preda, M.L. Popa, I.A. Neacş u, A.M. Grumezescu, O. Ginghină, " Antimicrobial Clothing Based on Electrospun Fibers with ZnO Nanoparticles," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 24, no. 2, pp. 1629, (2023).

[17] Y.S. Cho, M.W. Hong, S.Y. Kim, S.J. Lee, J.H. Lee, Y.Y. Kim, Y.S. Cho, "Fabrication of dual-pore scaffolds using SLUP (salt leaching using powder) and WNM (wire-network molding) techniques," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 45, no. 1, pp. 546-555, (2014).

[18] M. Mehrabanian, M. Nasr-Esfahani, "HA/nylon 6, 6 porous scaffolds fabricated by salt-leaching/solvent casting technique: effect of nano-sized filler content on scaffold properties," *International journal of nanomedicine*, vol. 6, no. 1, pp. 1651-1659, (2011).

[19] T.S. Singh, P. Singh, R.D.S. Yadava, "*Perspectives for Electronic Nose Technology in Green Analytical Chemistry, in Green Polymer Chemistry and Composites*," Apple Academic Press, p.35 (2021).

[20] L. Wang, J. Kang, C. Sun, D. Li, Y. Cao, Z. Jin, "Mapping porous microstructures to yield desired mechanical properties for application in 3D printed bone scaffolds and orthopaedic implants", *Materials & Design*, vol. 133, no. 1, pp. 62-68, (2017).

[21] I.S. Suhaimin, S.A. Zubir, T.K. Abdullah, "Effect of leaching agent composition on morphology, thermal and mechanical properties of Bioglass® reinforced polyurethane scaffold," *International Journal of Current Research in Science and Technology*, vol. 19, no. 1, pp. 19-27, (2018).

[22] P. Mosallanezhad, H. Nazockdast, Z. Ahmadi, A. Rostami, "Fabrication and characterization of polycaprolactone/chitosan nanofibers containing antibacterial agents of curcumin and ZnO nanoparticles for use as wound dressing," *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, vol. 10, no. 1, pp. 1027351, (2022).

[23] S.M. Naghib, H.R. Garshasbi, A. Maleki, Y. Zare, K. Rhee, "Smart Stimuli-responsive Biomaterials for Programmed Drug Delivery," *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, vol. 11, no. 1, pp. 1222034, (2023).

[24] A. De Masi, I. Tonazzini, C. Masciullo, R. Mezzena, F. Chiellini, D. Puppi, M. Cecchini, "Chitosan films for regenerative medicine: Fabrication methods and mechanical characterization of nanostructured chitosan films," *Biophysical Reviews*, vol. 11, no. 1, pp. 807-815, (2019).

[25] Z.A. Abdelouhab, D. Djouadi, A. Chelouche, L. Hammiche, T. Touam, "Structural and morphological characterizations of pure and Ce-doped ZnO nanorods hydrothermally synthesized with different caustic bases," *Materials Science-Poland*, vol. 38, no. 2, pp. 228-235, (2020).

[26] L. Sun, J. Wang, J. Liang, G. Li, "Boric acid cross-linked 3D polyvinyl alcohol gel beads by NaOH-titration method as a suitable biomass immobilization matrix," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, no. 1, pp. 532-541, (2020).

[27] K. Santiago-Castillo, D. Del Angel-López, A.M. Torres-Huerta, M.A. Domínguez-Crespo, D. Palma-Ramírez, H. Willcock, S.B. Brachetti-Sibaja, "Effect on the processability, structure and mechanical properties of highly dispersed in situ ZnO: CS nanoparticles into PVA electrospun fibers," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 11, no. 1, pp. 929-945, (2021).

[28] S. Mallakpour, N. Nouruzi, "Effect of modified ZnO nanoparticles with biosafe molecule on the morphology and physiochemical properties of novel polycaprolactone nanocomposites," *Polymer*, vol. 89, no. 1, pp. 94-101, (2016).

[29] M. Borjigin, C. Eskridge, R. Niamat, B. Strouse, P. Bialk, E.B. Kmiec, "Electrospun fiber membranes enable proliferation of genetically modified cells," *International journal of nanomedicine*, Vol. 8, no. 1, pp. 855-864, (2013).

[30] S.B. Aziz, M.H. Hamsan, W.O. Karim, M.F.Z. Kadir, M.A. Brza, O.G. Abdullah, "High proton conducting polymer blend electrolytes based on chitosan: Dextran with constant specific capacitance and energy density," *Biomolecules*, vol. 9, no. 7, pp. 267-289, (2019).

[31] R. Augustine, H.N. Malik, D.K. Singhal, A. Mukherjee, D. Malakar, N. Kalarikkal, S. Thomas, "Electrospun polycaprolactone/ZnO nanocomposite membranes as biomaterials with antibacterial and cell adhesion properties," *Journal*

*of Polymer Research*, vol. 21, no. 1, pp. 1-17, (2014).

[32] M.M. Rahman, M.S. Islam, G.S. Li, “Development of PLA/CS/ZnO nanocomposites and optimization its mechanical, thermal and water absorption properties,” *Polymer Testing*, vol. 68, no. 1, pp. 302-308, (2018).

[33] H. Zhu, J. Shen, X. Feng, H. Zhang, Y. Guo, J. Chen, “Fabrication and characterization of bioactive silk fibroin/wollastonite composite scaffolds,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 30, no. 1, pp. 132-140, (2010).

[34] A.R. Boccaccini, J.A. Roelher, L.L. Hench, V. Maquet, R. Jérǒme, “A composites approach to tissue engineering", *26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Wiley Online Library, (2002).

[35] L. Liu, Y. Zhang, C. Li, J. Cao, E. He, X. Wu, F. Wang, L. Wang, “Facile preparation PCL/modified nano ZnO organic-inorganic composite and its application in antibacterial materials,” *Journal of Polymer Research*, vol. 27, no. 1, pp. 1-11, (2020).

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

# Removal of Organic Pollutants from Colored Wastewater Using Nanocomposite Adsorbents: A Review

Review Article

Ali Hosseinian Naeini [1], Mohammadreza Kalaei[2], Omid Moradi[3], Niyaz Mohammad Mahmoodi[4]

*DOI: 10.22067/jmme.2023.80134.1089*

## 1. Introduction

Nowadays, the water consumption has increased dramatically with the growth of the human population. Lack of water can threaten human health and cause many diseases. In 2019, about 785 million people did not have access to drinking water, and by 2025, human kind will faced more drinking water shortages. New technologies in the field of nanocomposites have been used for environmental protection and wastewater treatment by removing of various pollutants such as dyes, drugs, etc.

## 2. Characterization of different nanocomposites

To characterize nanocomposites obtained from metals and metal oxide nanoparticles, several methods such as FTIR, SEM, TGA, BET, XRD, etc. could be used (Figures 1-3). Thermal analysis methods are used to check the thermal balance of nanocomposite. Scanning electron microscope images are used to analyze the homogeneity, unevenness, and morphology of materials.

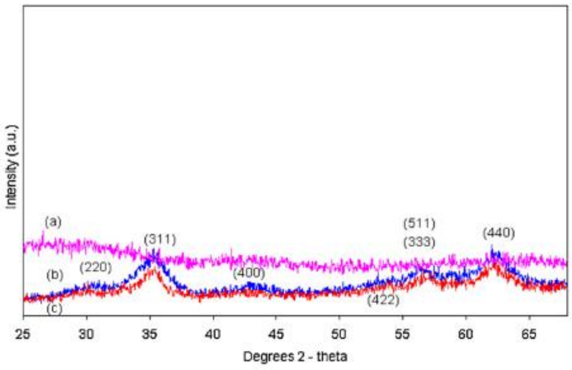



**Figure 1. XRD of (a) alginate, (b) magnetic ferrite and (c) magnetic ferrite - alginate composite**

## 3. Dyes and methods of dye removal from wastewater

Dyes play an important role in people's lives and have been used since ancient times. The first synthetic dye was synthesized and identified in 1856 by William Henry Perkin. There are several methods of wastewater treatment by dye removal which can be classified as (i) physical (adsorption, membrane, etc.) (ii) chemical (ozonation, Fenton reaction, electrochemical degradation, photochemical irradiation, advanced oxidation process, etc.), and (iii) biological (aerobic and anaerobic) processes.

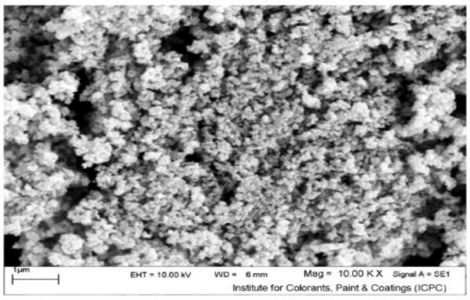


**Figure 2. SEM image of synthesized nickel-zinc ferrite nanoparticle**

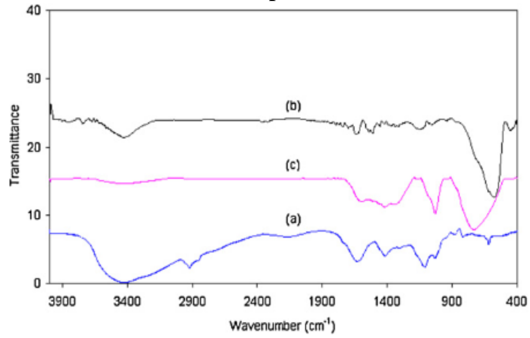



**Figure 3. FTIR spectrum of (a) alginate, (b) magnetic ferrite, and (c) magnetic ferrite - alginate composite**

*Manuscript received: December 20, 2022, Revised. May 24, 2023, Accepted, October 6, 2023.

[1]PhD, Department of Chemical and Polymer Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

[2]Associate Professor, Department of Chemical and Polymer Engineering, South Tehran Branch , Islamic Azad University , Tehran , Iran.

[3] Associate Professor, Department of Chemistry , Faculty of Science , Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University , Tehran, Iran.

[4] Corresponding author.Professor, Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, Tehran,Iran.
**Email**: mahmoodi@icrc.ac.ir

## 4. Factors affecting pollutant adsorption by nanocomposites as adsorbents

Dye removal increases with adsorbent dosage due to the increase in adsorbent surface area and the availability of more adsorption sites (Figure 4).

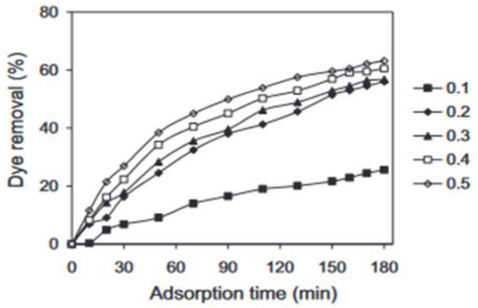



**Figure 4. Effect of adsorbent dose on dye removal by magnetic ferrite - alginate composite**

The effect of initial pH on dye removal by magnetic ferrite - alginate composite is shown in Figure 5. Dye removal decreases by increasing pollutant pH due to the repulsion between pollutant molecule and adsorbent surface.

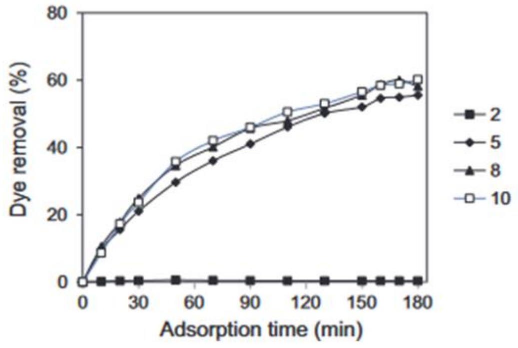



**Figure 5. Effect of pH on dye removal by MFN-alginate**

In Figure 6, the influence of wt% of MOF in MOF@GO and MOF@CNT on the adsorption capacity is investigated. Dye adsorption capacity increases by increasing pollutant concentration and then decreased.

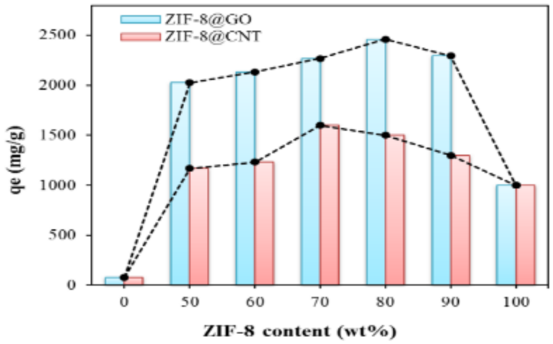



**Figure 6. The influence of wt. % of MOF in MOF@GO and MOF@CNT on the adsorption capacity**

In order to further investigate the adsorption process, the effect of the initial dye concentration (50-100 mg/L of malachite green) was studied (Figure 7). Dye adsorption capacity increases by increasing pollutant concentration.

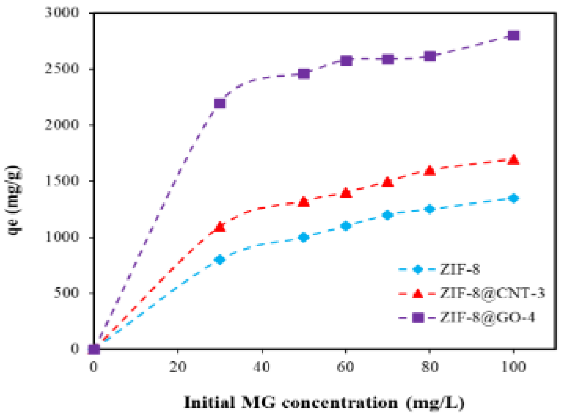



**Figure 7. The effect of the initial concentration of green malachite on the efficiency of the adsorption process**

## 5. The method of adsorption process

The dye adsorption measurement is done by mixing adsorbent nanoparticles in dye solution. At the end of the adsorption tests, the adsorbent particles are separated and the initial concentration of the dye is determined. The results are confirmed by adsorption kinetics isotherms, and thermodynamics.

## 6. Conclusion

Dyes cause water pollution in the aquatic environment, and to prevent pollution, dye removal methods are needed. In this article, the use of different nanocomposites as dye adsorbents has been reviewed with an emphasis on the efficiency of the adsorption process. The methods mentioned for the dye removal show that although chemical methods are very efficient, they should not be used alone in dye removal processes due to their harmful effects. Among all dye removal methods, the adsorption process (physical method) is one of the best methods for dye removal. Researchers should use new adsorbents to remove the dye. Adsorbent selection should be based on ease of availability, cost, and renewability. The development of biocomposite materials can be considered as promising adsorbents for water treatment to remove organic pollutants due to their high adsorption capacity, and easy regeneration of saturated adsorbent (Figure 8).

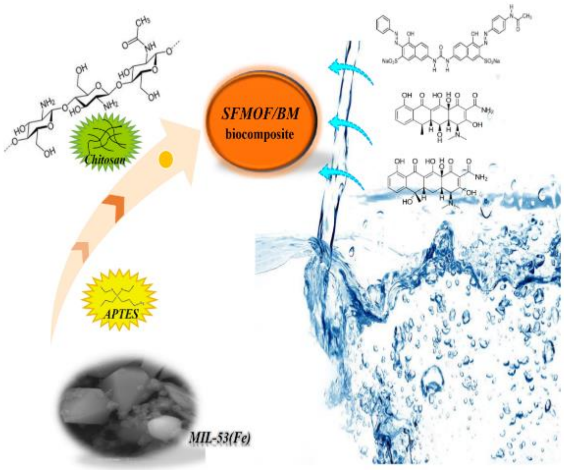



**Figure 8. Biocomposites as promising adsorbents for water treatment to remove organic pollutants**

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۴، ۳، ۱۴۰۲. (۷۶-۴۳)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

# حذف آلاینده‌های آلی از پساب رنگی با استفاده از جاذب‌های‌نانوکامپوزیتی*

مقاله مروری

علی حسینیان نائینی[۱] محمدرضا کلائی[۲] امید مرادی[۳] نیازمحمد محمودی[۴]

DOI: 10.22067/jmme.2023.80134.1089

**چکیده** وجود آلاینده‌های آلی مختلف مانند رنگزاها در آب باعث تغییر رنگ آب و کیفیت آن می‌شود و تأثیر مخربی بر سلامت همه موجودات زنده کره زمین دارد. فرایندهای مختلفی از جمله فرایندهای فیزیکی (جذب، غشاء و غیره)، فرایندهای شیمیایی (اکسیداسیون پیشرفته، فوتوفنتون، ازن‌زنی و غیره) و فرایندهای بیولوژیکی برای حذف رنگزاها استفاده می‌شود. امروزه محققان در زمینه حذف آلاینده‌های رنگی تحقیقات زیادی انجام می‌دهند. فرایند جذب سطحی یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای تصفیه پساب می‌باشد دلیل اصلی آن هزینه پایین و ساده بودن این روش می‌باشد. در این پژوهش، حذف آلاینده‌های رنگی با نانوکامپوزیت‌های مختلف با پارامترهای تأثیرگذار بر جذب سطحی شامل دوز جاذب، غلظت آلاینده، pH محلول و دما با جزئیات بررسی شدند. همچنین ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب با مدل‌های مختلف مطالعه شدند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که فرایند جذب سطحی کارایی زیادی در تصفیه پساب دارد.

**واژه‌های کلیدی** جاذب نانوکامپوزیتی، پساب رنگی، حذف آلاینده آلی.

# Removal of Organic Pollutants from Colored Wastewater using Nanocomposite Adsorbents

Ali Hosseinian Naeini Mohammadreza Kalaei Omid Moradi Niyaz Mohammad Mahmoodi

**Abstract** *The presence of various organic pollutants such as dyes in water changes the color of water or its quality and creates a terrible effect on the health of all creatures on the planet. Today, researchers have done a lot of research in the field of removing organic pollutants and have chosen the best method for wastewater treatment, which includes the adsorption process, the main reason for which is the low cost and simplicity of this method. Several methods including physical (adsorption, membrane, etc.), chemical (advanced oxidation, photo-Fenton, ozonation, etc.), and biological processes are used to remove dyes. In this research, the removal of dyes as organic pollutants with different nanocomposites with parameters affecting surface adsorption, which include adsorbent dosage, equilibrium absorption capacity, solution pH and temperature, and based on isotherm, kinetics, and thermodynamics, have been investigated with different models. The results showed that the adsorption process has a great impact on the environment with wastewater treatment.*

**Keywords** Nanocomposite adsorbent; Colored wastewater; Organic pollutant removal

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۹/۲۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۷/۱۵ می‌باشد.

(۱) دکتری، گروه مهندسی شیمی و پلیمر دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

(۲) دانشیار، گروه مهندسی شیمی و پلیمر دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران .

(۳) دانشیار، گروه شیمی دانشکده علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرقدس، شهرقدس ، تهران، ایران .

(۴) نویسنده مسئول: استاد، گروه پژوهشی محیط زیست و رنگ ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران.

**Email**: mahmoodi@icrc.ac.ir

## مقدمه

امروزه مصرف آب آشامیدنی با رشد جمعیت به طرز چشم‌گیری افزایش یافته است. کمبود آب می‌تواند سلامتی انسان را تهدید کند و باعث ایجاد بیماری‌های متعددی شود. در سال ۲۰۱۹، حدود ۷۸۵ میلیون نفر امکان استفاده از آب آشامیدنی را نداشتند و تا سال ۲۰۲۵ با کمبود آب آشامیدنی بیشتر مواجه خواهند شد. فناوری‌های جدید در زمینه نانوکامپوزیت‌ها برای محافظت از محیط زیست و تصفیه پساب استفاده شده است. از نانوکامپوزیت‌ها برای حذف آلاینده‌های مختلف مانند رنگزا، دارو و غیره استفاده می‌شود. مواد مختلفی به عنوان جاذب استفاده شدند و ویژگی‌هایی مانند مساحت سطح بالا، تخلخل زیاد و قابلیت بازیابی دارند. نانومواد مختلفی مانند اکسید فلزی، دو فلزی، کربن و زئولیت و سیلیس بر پایه نانومواد با شکل مزوپور، سرامیکی، پلیمری، ترکیبات بیولوژیکی و مواد معدنی و آلی-معدنی نیز به عنوان جاذب استفاده می‌شوند [8-1]. در این مقاله مروری، حذف آلاینده‌های رنگی با استفاده از نانوکامپوزیت‌های مختلف از طریق روش جذب سطحی با جزئیات بررسی خواهد شد.

## نانوکامپوزیت‌ها و کاربردها

نانوتکنولوژی در زمینه‌های مختلف مانند پزشکی و غیره پیشرفت چندانی داشته است و نانومواد با مقیاس نانو ابعاد چند صد نانومتر دارد. امروزه، نانومواد مانند نانوذرات، نانوالیاف، نانولوله‌های کربنی و نانوکامپوزیت‌ها کاربردهای زیادی در پزشکی، غذا و دارو و غیره دارند. همچنین در مهندسی زیستی، کاتالیزورها، آب و خاک، حسگرها، صنایع نساجی، مواد غذایی و کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند [37-9]. شکل (۱) نانوتکنولوژی و کاربردها را نشان می‌دهد و شکل (۲) انواع نانوکامپوزیت‌ها را ارائه می‌دهد. برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری از روش‌های مختلفی که شامل پلیمریزاسیون با مواد معدنی (فلزات و نانوذرات اکسید فلز) و ترکیب درجا می‌باشد استفاده می‌شود.

نانوکامپوزیت‌ها بخشی از نانومواد به حساب می‌آیند که تأثیر زیادی بر آب‌گریزی، رسانایی، واکنش‌پذیری، مقاومت، ضد میکروبی دارند و طیف گسترده‌ای از نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند.[73-38]

## بررسی مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های مختلف

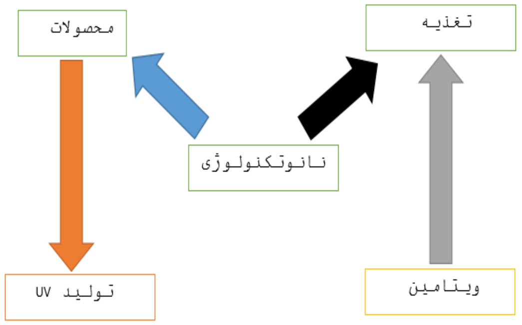
برای مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌هایی که از مواد معدنی (فلزات و نانوذرات اکسید فلز) با استفاده از پلیمریزاسیون درجا به دست می‌آیند روش‌های متعددی برای تعیین خواص آنها وجود دارند. روش‌های آنالیز حرارتی برای بررسی تعادل حرارتی نانوکامپوزیت استفاده می‌شود. برای تحلیل همگن، ناهموار، متخلخل بودن مواد از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده می‌شود. این تجزیه و تحلیل میکروسکوپ نیروی اتمی برای ارزیابی زبری مورفولوژی و میکروسکوپ الکترونی عبوری برای بررسی شکل داخلی و توزیع فضایی فازهای متعدد برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود [85-74].

شوکلا و همکارانش در زمینه نانوکامپوزیت‌های اکسید روی-پلی‌انیلین کار کردند. نتایج نشان داد که پس از سنتز، مقدار رسانایی الکتریکی نانوکامپوزیت‌های هیبریدی ۱۰۰۰ برابر شده است. ترکیب فاز پراکنده با استفاده از نانوذرات عامل دار شده است. هدف اصلی این روش، سازگاری، تبادل یونی و برهمکنش سطحی بوده است [74].

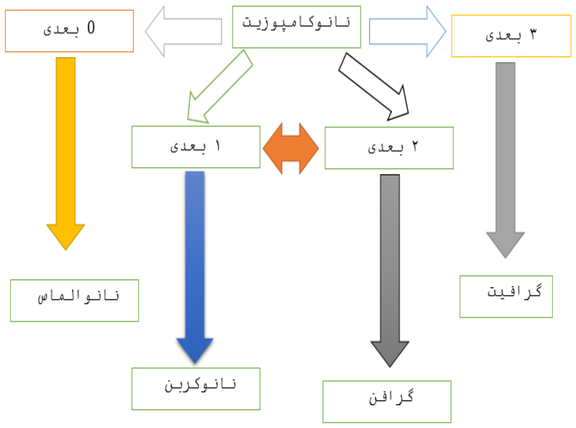
شکل(۳)، پراش اشعه ایکس (XRD: X-ray diffraction) را برای آلژینات، نانوذره نیکل – روی فریت (MFN: magnetic ferrite nanoparticle) و MFN–آلژینات نشان می‌دهد. پراش اشعه ایکس آلژینات در شکل (۳) بدون پیک پراش مشخصی است که نشان می‌دهد که آلژینات به صورت آمورف وجود دارد [86].

طیف‌های FTIR (Fourier transform infrared) آلژینات، MFN و MFN–آلژینات در محدوده طول موج ۴۰۰۰ cm-1 تا ۴۰۰ در شکل (۵) نشان داده شده است. طیف FTIR آلژینات (شکل a-5) نشان می‌دهد که موقعیت پیک‌ها در$cm^{-1}$ ۳۴۲۲، ۲۹۱۶، ۲۱۵۱، ۱۶۲۵ و ۱۲۹۶ قرار دارند. پیک $cm^{-1}$ ۳۴۲۲ به دلیل کشش گروه OH است، در حالی که پیک‌ها در$cm^{-1}$ ۱۶۲۵ منعکس‌کننده کشش گروه کربونیل هستند. پیک $cm^{-1}$ ۱۲۹۶ با کشش C–O مطابقت دارد [87]. در طیف FTIRترکیب MFN (شکل b-5)، یک پیک جذب گسترده در حدود $cm^{-1}$ ۳۴۰۰ و پیک کمتر فشرده در1-cm ۱۶۲۰ به کشش ارتعاش گروه‌های O-H با پیوند هیدروژنی نسبت داده می‌شود[88,89]. در تمام اسپینل‌ها و به طور خاص فریت، دو پیک اصلی فلز–اکسیژن هستند که قوی‌ترین آنها در محدوده $cm^{-1}$ ۶۰۰–۵۵۰ ظاهر می‌شود مربوط به ارتعاشات کششی ذاتی فلز در محل چهار وجهی است، در حالی که پایین‌ترین پیک، معمولا در محدوده

$385–450\ cm^{-1}$ مشاهده می‌شود و به کشش هشت وجهی فلزی اختصاص داده شده است [92-90]. نوار جذب قوی در حدود $500 cm^{-1}$ و $600\ cm^{-1}$ به دلیل پیوندهای فلز–اکسیژن مشاهده می‌شود [93].



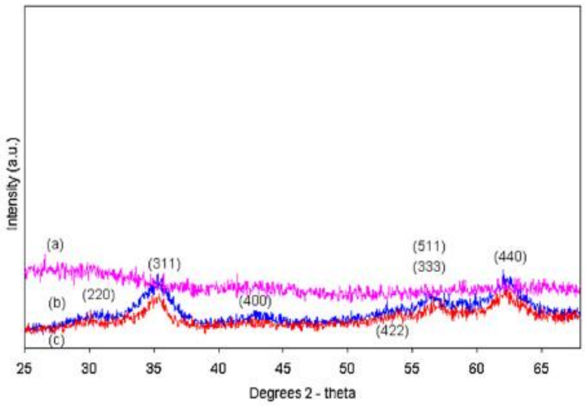

شکل ۱ نانوتکنولوژی و کاربردها



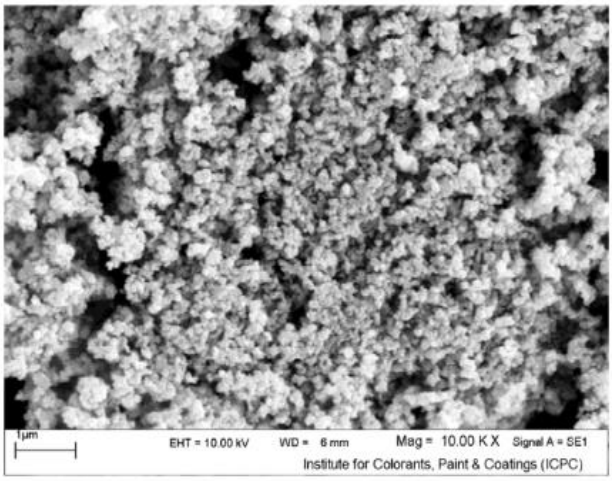

شکل ۲ انواع نانوکامپوزیت‌ها

همچنین نتایج نشان داد که فریت نیکل–روی با پیک تیز (۳ ۱ ۱) Fe2O4 به صورت اسپینل تشکیل شده است و شاخص‌های میلر (۰ ۲ ۲)، (۲ ۲ ۲)، (۰ ۰ ۴)، (۲ ۲ ۴)، (۱ ۱ ۳/۵ ۳ ۳) و (۰ ۴ ۴) به خوبی با پیک‌های فریت نیکل–روی که در کارت استاندارد گزارش شده است مطابقت دارند[86].

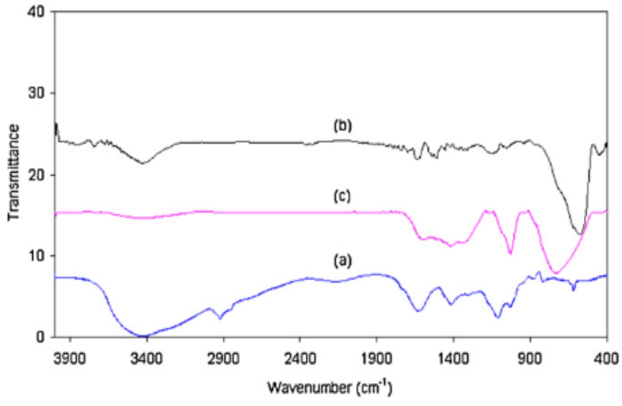
میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM: scanning electron microscopy) یک ابزار اولیه برای توصیف مورفولوژی و خواص سطح بوده است و برای تعیین شکل ذرات، تخلخل، و توزیع اندازه ذرات جاذب مناسب می‌باشد. تصویر SEM در شکل (۴) توزیع دانه MFN نسبتا همگن را نشان می‌دهد که اندازه نانوذرات ۸۰ نانومتر می‌باشد [86].




شکل ۳ پیک XRD ترکیبات (a) آلژینات، (b)MF و (c) MFN – آلژینات [86]



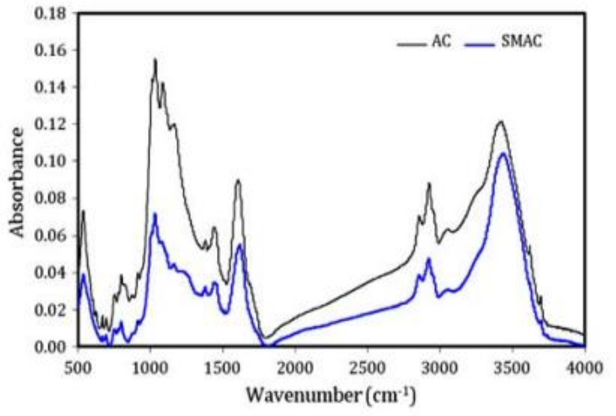

شکل ۴ تصویر SEM نانوذره نیکل – روی فریت سنتز شده [86]



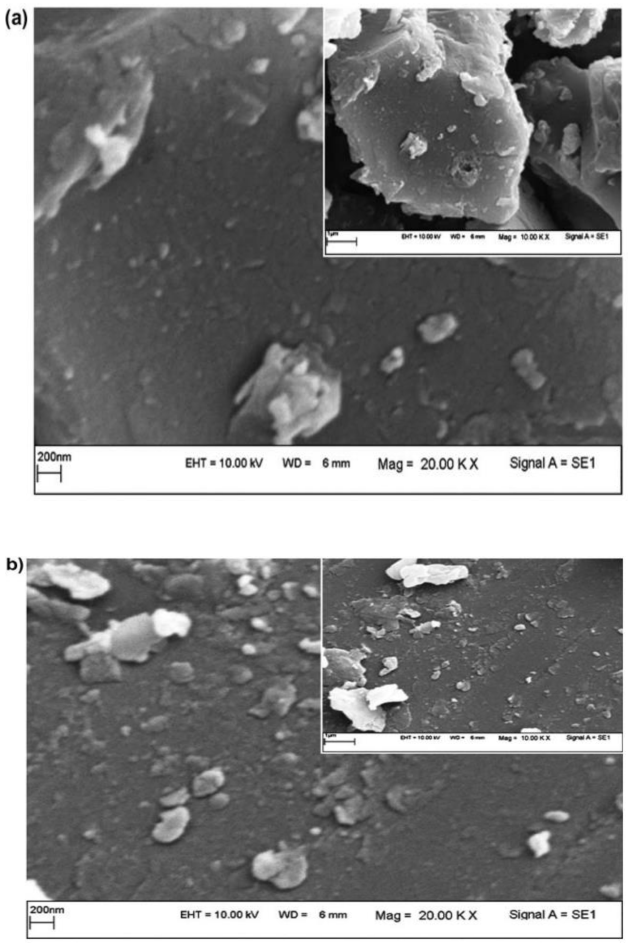

شکل ۵ طیف FTIR (a) آلژینات، (b) MFN و (c) MFN – آلژینات [86]

طیف‌های FTIR نشان می‌دهد که موقعیت‌های پیک در $cm^{-1}$ ۳۴۰۹، ۲۹۲۳، ۲۸۴۵، ۱۶۰۰، ۱۱۷۱، ۱۰۹۴ و ۱۰۴۲ برای کربن فعال و $cm^{-1}$ ۳,۴۳۰، ۲,۹۱۶، ۲,۸۱۱، ۲۱,۸۱۳، و ۲,۸۱۱، ۲,۱۱۳

۲٫۹۱۶، ۲٫۸۱۳ برای کربن فعال اصلاح سطح شده است (شکل ۶)[99]. پیک در $3409\ cm^{-1}$ برای کربن فعال و $۳۴۳۰\ cm^{-1}$ برای کربن فعال اصلاح شده سطحی به دلیل کشش O-H و N-H است. پیک‌های $2845, 2923\ cm^{-1}$ برای کربن فعال ($۲۸۵۵،۲۹۱۶\ cm^{-1}$ برای کربن فعال اصلاح‌شده سطحی) به ترتیب با کشش‌های آلیفاتیک C-H نامتقارن و متقارن مطابقت دارند. در حالی که پیک در $۱۶۰۰\ cm^{-1}$ برای کربن فعال ($۱۶۱۱\ cm^{-1}$ برای کربن فعال اصلاح شده سطحی) منعکس کننده کشش C=C حلقه‌هاست. پیک $۱۰۰۰\ cm^{-1}$ مربوط به کشش C-O است [94,95]. تصور می‌شود سطح کربن فعال مجموعه‌هایی از ساختار شش ضلعی می‌باشد و محل واکنش در پیوند کربن–اکسیژن است. مطالعات FTIR نشان داد که موقعیت پیک‌های کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده سطحی تغییر قابل توجهی نداشته است، اما شدت پیک‌ها پس از اصلاح سطح کربن فعال به وضوح تغییر کرده است. شدت پیک در $۳٫۴۳۰–۳٫۴۰۹\ cm^{-1}$ پس از اصلاح سطح به دلیل افزایش گروه‌های هیدروکسیل افزایش یافته است. می‌توان آن را به تشکیل گروه‌های هیدروکسیل در واکنش پیوند کربن–اکسیژن و قلیا نسبت داد. نتایج نشان می‌دهد که اصلاح قلیایی روشی مؤثر برای اصلاح سطح کربن فعال است. تصاویر الکترونی روبشی کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده سطحی در شکل (۷) نشان داده شده‌اند [99]. به نظر می‌رسد تصویر SEM کربن فعال سطح صاف‌تری نسبت به کربن فعال اصلاح شده سطحی دارد. مساحت سطح کربن فعال اصلاح شده کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده به ترتیب ۱۱۶ و ۹۶ متر مربع بر گرم بود. در حالی که عملیات قلیایی کربن فعال اثرات مفیدی بر جذب آلاینده‌ها نشان می‌دهد، اما برای جنبه‌های فیزیکی کربن فعال مانند مساحت سطح مضر است. عملیات قلیایی مساحت سطح کربن فعال را کاهش می‌دهد که به تخریب ساختار متخلخل در کربن فعال نسبت داده می‌شود [97,86]. تحت اصلاح قلیایی، انتظار می‌رود که آنیون هیدروکسید با گروه‌های عاملی سطحی کربن فعال واکنش دهد [96,97,86].




شکل ۶ طیف‌های FTIR کربن فعال اصلاح شده سطحی (SMAC) و کربن فعال (AC) [99]

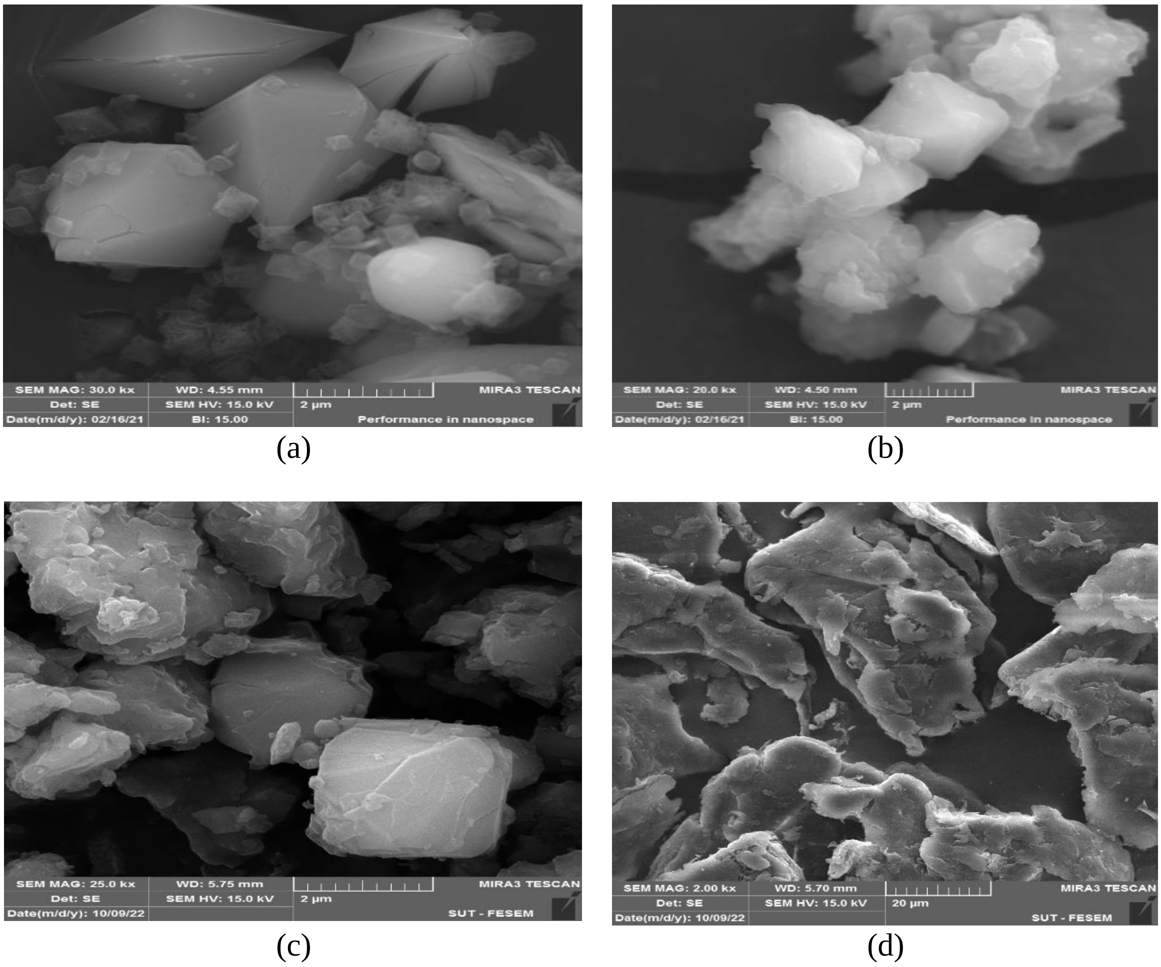


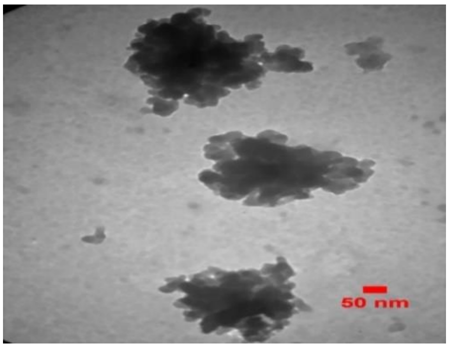

شکل ۷ میکروگراف‌های الکترونی روبشی کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده سطحی [99]

در تحقیقی، خواص مورفولوژیکی و ویژگی‌های بافت سطحی

قالب‌های فلز – آلی (MOF: Metal-organic framework) ساخته شده که (MIL: Materials Institute Lavoisier) MIL-53 هستند با تجزیه و تحلیل (Field emission scanning electron microscopy) FESEM و TEM (Transmission electron microscopy) بررسی شدند [99]. همان طور که از شکل (۸) مشاهده می‌شود، MIL-53 (Fe) با موفقیت سنتز شده است. می‌توان مشاهده کرد که MIL-53A در یک ساختار شش ضلعی متبلور شده است. می‌توان آن را به تأثیر غلظت واکنش دهنده نسبت داد. از تصویر SEM (شکل b۸)، مشخص است که پس از اصلاح با استفاده از APTMS، ذرات تمایل به تجمع دارند. دلیل این ساختار وجود گروه‌های عاملی در سطح و برهمکنش بین آنهاست. شکل (c۸) و (d۸) به ترتیب تصاویر SEM مواد SFMOF/BM (Surface functionalized MOF/Biomolecule) و کیتوسان را نشان می‌دهد. شکل (e۸) تصویر TEM ترکیب MIL-53A/NH2 (0.2) را ارائه می‌دهد [99].

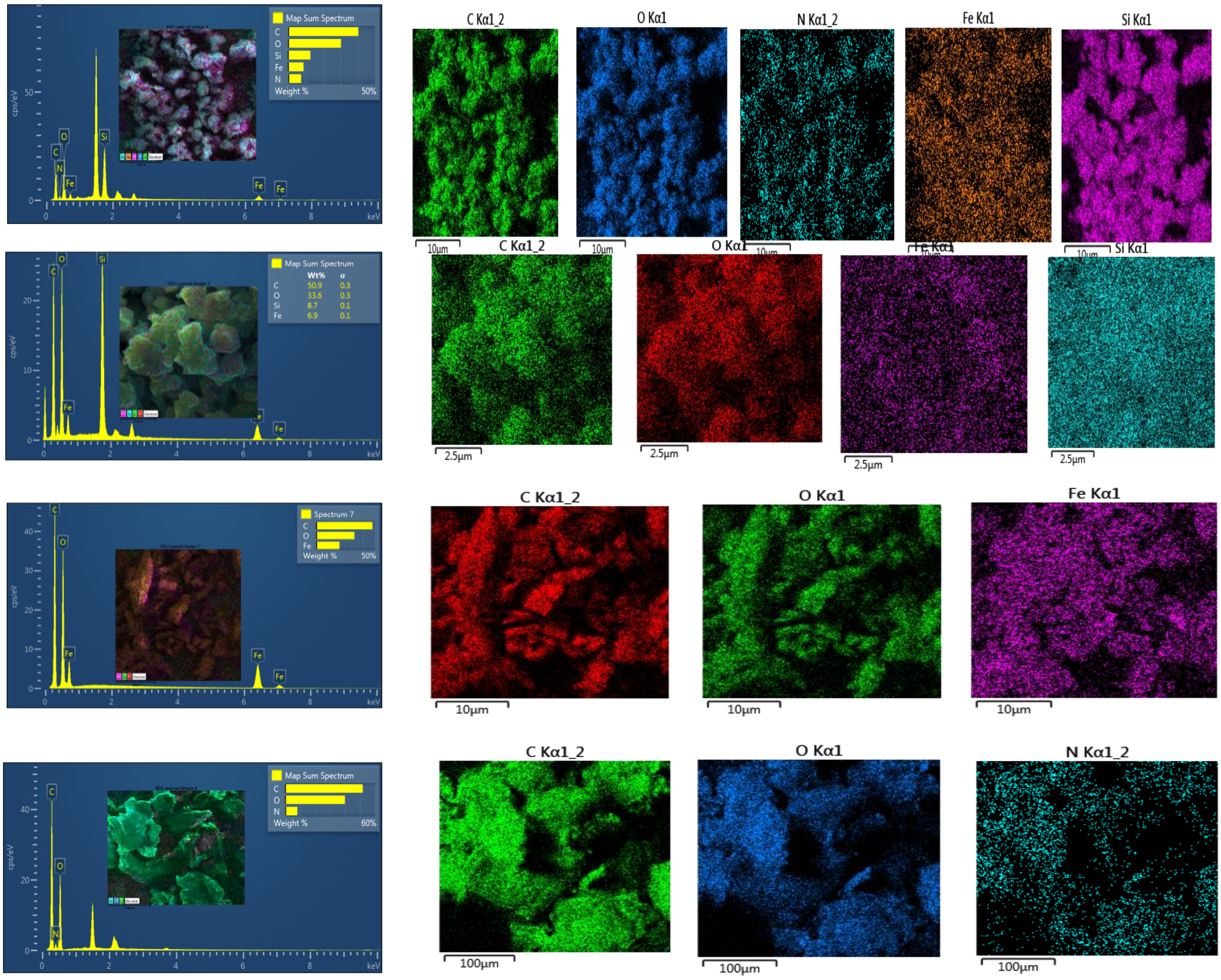
برای بررسی بیشتر توزیع فضایی و خواص عناصر مختلف در ساختار MOFs، تجزیه و تحلیل EDS انجام شد [100]. طیف EDS و تصاویر نقشه‌برداری عنصری در شکل (۹) نشان داده شده است. نتایج نشان دهنده کربن (C)، اکسیژن (O) و آهن (Fe) با درصد وزنی متفاوت در MIL-53A بود. علاوه بر این، نتیجه نقشه‌برداری عنصری نشان داد که این عناصر به طور همگن در ساختار جاذب توزیع شده‌اند. از سوی دیگر، همان طور که از شکل (۹) مشاهده می‌شود، در مورد MIL-53 (Fe) عامل دار، علاوه بر عناصر C، O و Fe، مقداری عنصر Si نیز به دلیل وجود عناصر وجود دارد. عامل جفت کننده سیلان پیوند شده روی سطح این MOFs. طیف EDS کیتوسان عناصر C، O و N را نشان می‌دهد. علاوه بر این، شکل (۹) حضور عناصر C، O، Si، Fe و N را در SFMOF/BM نشان می‌دهد[100].






(e)

شکل ۸ تصاویر SEM: الف) MIL-53A، ب) MIL-53A/NH2(0.2، ج) SFMOF/BM،
د) کیتوسان و MIL-53A/NH2(0.2 (e) TEM، [100]

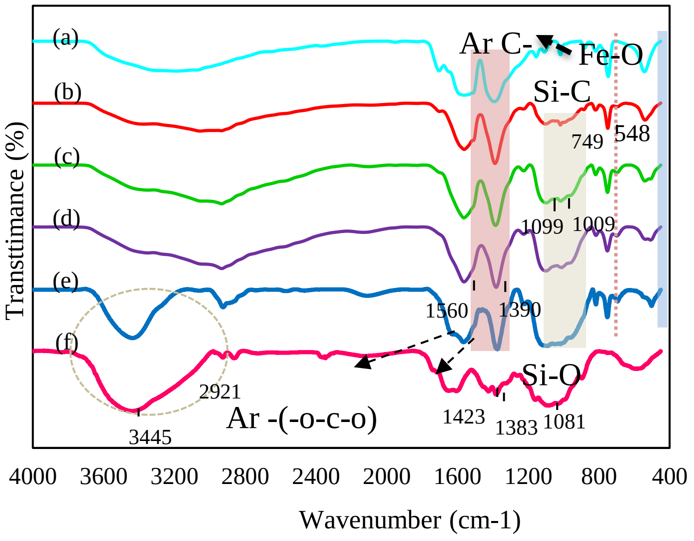



شکل ۹ EDS و آنالیز شیمیایی سطح مواد مختلف آماده شده: الف) SFMOF/BM،
ب) MIL-53A/NH2 (0.2، ج) MIL-53A، و د) کیتوسان [100]

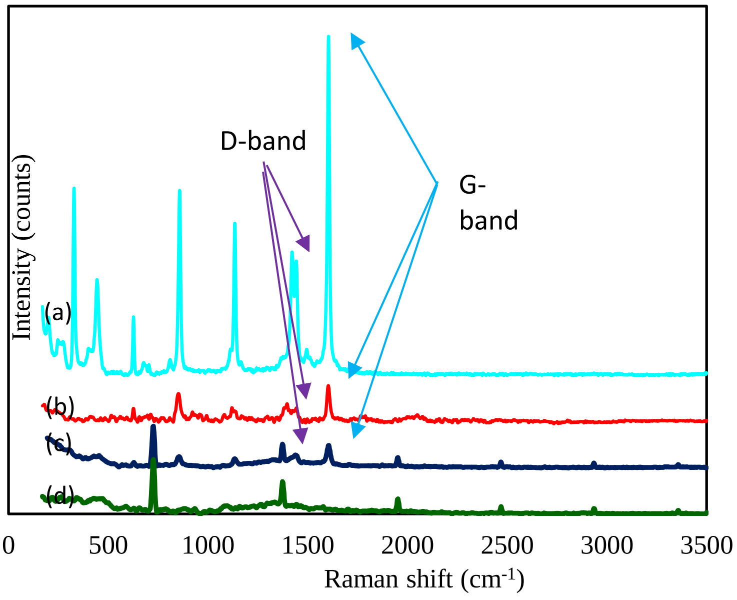
طیف‌سنجی FT-IR برای آشکارسازی بیشتر ساختار ملوکولی و گروه‌های عملکردی مشخصه‌های نمونه‌های آماده شده استفاده شد (شکل ۱۰)[100] . همان طور که در شکل (۱۰) نشان داده شده است، پیک وسیع در محدوده $cm^{-1}$ ۳۰۰۰–۳۶۰۰ به دلیل ارتعاشات کششی متقارن NH/-OH– کیتوسان و ملوکول‌های آب جذب شده سطحی بود. کشش –CH– در

کیتوسان در ۲۹۲۱ $cm^{-1}$ بود. منطقه اثر انگشت، بین ۱۵۰۰ cm-1 و ۱۰۰۰ پیک‌های مختلفی را نشان می‌دهد که به دلیل ارتعاشات پیوند دهنده آلی در قالب MIL است. دو پیک تیز در ۱۳۹۰ $cm^{-1}$ و ۱۵۶۰ به ترتیب به ارتعاشات متقارن (υs(C-O)) و نامتقارن (υas(C-O)) گروه‌های کربوکسیل نسبت داده می‌شوند که منعکس کننده حضور پیوند دهنده دی کربوکسیلات هستند. پیک در ۷۴۹ $cm^{-1}$ از ارتعاشات پیوند C¬H حلقه‌های آروماتیک منشأ گرفته است. علاوه بر این، یک پیک قابل توجه در۵۴۸ $cm^{-1}$ با حالت کشش Fe-O مرتبط بود، که دلالت بر تشکیل خوشه فلزی–اکسو بین فلز معدنی Fe (III) و گروه کربوکسیلیک پیوند دهنده آلی دارد. پس از اصلاح سطح با APTMS، دو پیک جدید در۱۰۰۹ $cm^{-1}$ و ۱۰۹۹ به ترتیب به دلیل حالت کششی Si-O و Si-CH2-R ظاهر شدند. پیک در ۳۴۲۹ $cm^{-1}$ در MILS اصلاح شده نتیجه کشش NH2 گروه آمین بود که با ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل همپوشانی دارد. در نهایت، همان طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های کلیدی در طیف MIL-53A/NH2 را می‌توان در طیف SFMOF/BM نیز شناسایی کرد که نشان می‌دهد کامپوزیت با موفقیت سنتز شده است [100].

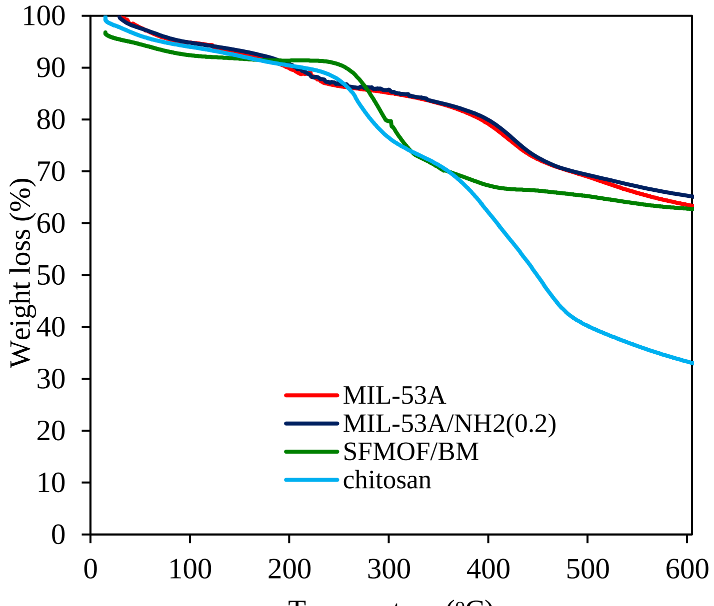
برای روشن شدن بیشتر، طیف‌سنجی رامان برای شناسایی و تجزیه و تحلیل درجه نظم ساختاری MIL-53A و MIL-53A/NH2 (0.2) انجام شد. مواد مبتنی بر کربن ویژگی‌های باندهای فعال رامان G و D را نشان می‌دهند که نقص ساختاری و ویژگی‌های ذاتی همه جفت‌های کربن sp2 را به ترتیب در حلقه‌ها و زنجیره‌ها نشان می‌دهند. در نتیجه، نسبت شدت نسبی باند G به باندهای D (IG/ID) به عنوان یک شاخص خوب می‌تواند ویژگی گرافیتی یک ماده مبتنی بر کربن را توضیح دهد[100]. طبق شکل (۱۱)، طیف رامان دو قله پراش متمایز را در نزدیکی ۱۴۲۱ $cm^{-1}$ (باند D) و ۱۶۰۴ $cm^{-1}$ (باند G) نشان می‌دهد [34,35]. نسبت I1421/I1604 برای MIL-53A و MIL-53A/NH2(0.2) به ترتیب ۰,۳۶ و ۰,۲۸ بود که نشان دهنده کیفیت کریستالی بالای گونه‌های آماده شده است. مقدار پایین نسبت ID/IG برای MIL-53A عامل دار مربوط به گروه‌های عاملی سیلان و آمین است و نشان می‌دهد که با موفقیت به MIL-53A پیوند زده شده است. قله‌های مختلف در طیف رامان MIL-53A در ۶۲۶، ۸۵۷، ۱۱۳۴، ۱۴۲۱، و ۱۶۰۴ $cm^{-1}$ نشان داده شده است، که ناشی از حالت‌های ارتعاشی حلقه‌های بنزن و گروه‌های کربوکسیلات می‌باشند. به طور دقیق‌تر، این نوارها با ارتعاشات متقارن (s(C-O℧)) و نامتقارن (as(C-O℧)) گروه‌های کربوکسیل و همچنین ارتعاشات کششی پیوندهای بنزن C=C و C-H مرتبط هستند. پیک در ۸۵۷ $cm^{-1}$ به دلیل کشش C-O-Fe هشت وجهی FeO6 نشان دهنده تشکیل هماهنگی C-O-Fe است. پیوند گروه عاملی آمین یک اثر القایی مثبت (اثر + I) را بر روی MIL-53A عامل دار القا می‌کند که به عنوان دهنده الکترون عمل می‌کند و باعث جابه‌جایی هر دو پیک D و G به چپ می‌شود. علاوه بر این، شکل (۱۱) طیف رامان SFMOF/BM و کیتوسان را نشان می‌دهد[100].




شکل ۱۰ طیف FTIR: الف) MIL-53A، ب) MIL-53A/NH2(0.05، ج) MIL-53A/NH2(0.1، د) MIL-53A/NH2(0.2، ه) SFMOF/BM و f) کیتوسان [100]




شکل ۱۱ طیف رامان: الف) MIL-53A، ب) MIL-53A/NH2 (0.2)، ج) SFMOF/BM، و د) کیتوسان [100]




شکل ۱۲ آنالیز TGA ترکیبات MIL-53A، MIL-53A/NH2(0.2)، SFMOF/BM، و کیتوسان [100]

برای روشن کردن رفتارهای حرارتی و پایداری مواد، تجزیه و تحلیل TGA انجام شد. همان طور که در ترموگرام‌های نمایش داده شده در شکل (۱۲) نشان داده شده است، نمونه‌ها سه مرحله کاهش وزن را نشان می‌دهند[100]. اولین مورد زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل تبخیر ملکول‌های آب جذب شده است، در حالی که کاهش وزن بعدی بین ۱۰۰ تا ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل آزاد شدن ملوکول‌های باقی‌مانده DMF در منافذ قالب هستند. سومین و شدیدترین کاهش وزن از ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود و به تجزیه پیوندهای آلی ساختاری و گروه‌های آلی ترکیبات نسبت داده می‌شود که باعث فروپاشی قالب‌ها می‌شود. این داده‌ها از تجزیه و تحلیل ترموگراویمتری گزارش شده قبلی پیروی می‌کنند که نشان می‌دهد کامپوزیت‌ها پایداری حرارتی بالایی دارند. منحنی TGA کیتوسان نشان داد که اولین رویداد حرارتی به دلیل از دست دادن آبی است که ضعیف به

کیتوسان متصل شده است. رویداد حرارتی دوم به هر دو واکنش تجزیه و اکسیداسیون کیتوسان نسبت داده می‌شود. در مرحله آخر، کاهش وزن زیاد به دلیل فرایند دپلیمریزاسیون مشاهده می‌شود[100].

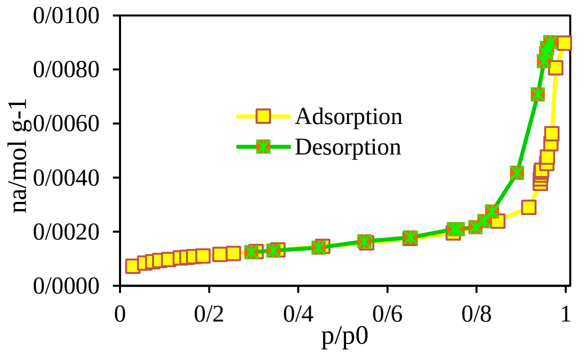
خواص بافتی MIL-53A، (0.2 MIL-53A/NH2)، و SFMOF/BM توسط جذب N2 مورد مطالعه قرار گرفت. مساحت سطح مواد با تئوری BET اندازه‌گیری می‌شود. جزئیات آنالیز BET در جدول (۱) خلاصه شده است. وجود حلقه‌ها در منحنی‌های ایزوترم جذب نیتروژن در شکل (۱۳) نشان داده شده است[100]. با توجه به الگوی منحنی‌های به دست آمده، ایزوترم‌های جذب مواد سنتز شده را می‌توان با نوع IV (طبق رده IUPAC) با حلقه‌های هیسترزیس H3 مطابقت داد. این نوع ایزوترم منعکس‌کننده ماهیت مزو متخلخل MOF هاست. سطح ویژه MIL-53A، MIL-53A/NH2(0.2) و SFMOF/BM به ترتیب برابر با ۱۷۷، ۹۰ و ۵۴ متر مربع بر گرم تشخیص داده شده است. واضح است که سطح ویژه و حجم منافذ کل MIL-53A نسبت به اصلاح کاهش یافته است [100].

## رنگزاها و طبقه‌بندی آنها

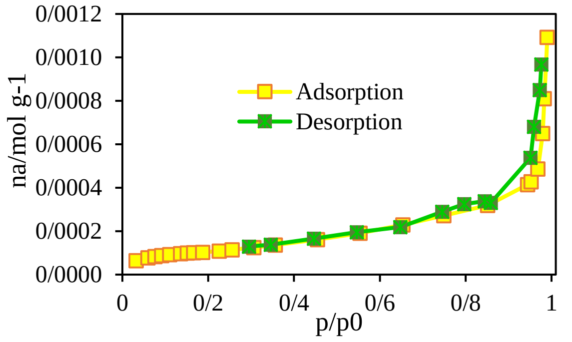
رنگزاها نقش مهمی در زندگی مردم دارند و از زمان‌های قدیم کاربرد دارند. در آن زمان، رنگزاهای نساجی از گیاهان، حشرات، قارچ‌ها و سایر منابع طبیعی تهیه می‌شدند. رنگزای مصنوعی اولیه در سال ۱۸۵۶ توسط ویلیام هنری پرکین سنتز و شناسایی شد. از آن زمان به بعد، ساخت بسیاری از رنگزاهای مصنوعی فعلی در دستور کار جوامع بشری قرار گرفت. رنگزاها بر اساس ساختار شیمیایی به گروه‌های مختلفی  شامل آزو، آنتراکینون یا فتالوسیانین، تری آریل متان و نظایر آن تقسیم‌بندی می‌شوند. رنگزاهای آزو نیز شامل مونوآزو، دیازو، تری آزو و پلی آزو، هستند. همچنین رنگزاها بر اساس کاربرد به گروه‌های دندانه‌ای، خمره‌ای، راکتیو، مستقیم و نظایر آن طبقه‌بندی می‌گردند. رنگزاها اولین آلاینده‌هایی هستند که در پساب شناسایی شدند این ترکیبات با مقادیر کمتر از 1 mg/L در آب دیده می‌شوند و کیفیت و شفافیت آب را تحت تأثیر قرار می‌دهند. برخی از رنگزاهای مصنوعی سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا هستند. تصفیه پساب به ویژه در مورد پساب‌های حاوی مقدار زیاد رنگزا بسیار مهم است [100-103]. شکل (۱۴) در مورد انواع رنگزاها می‌باشد که به مختصر آورده شده است.

جدول ۱ خواص تخلخل نمونه‌های آماده شده [100]

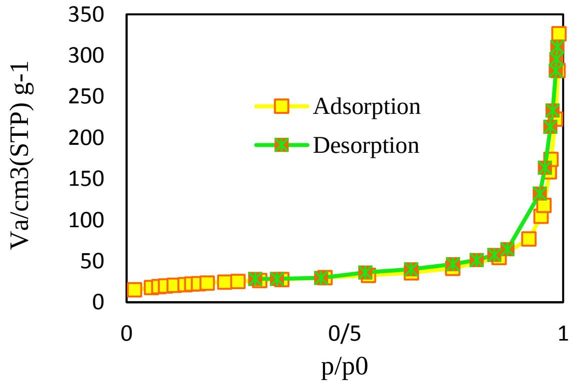
| Adsorbent | specific BET surface area (m2/g) | Langmuir Surface Area ($m^2/g$) | Total pore volume (cm3/g) |
|---|---|---|---|
| MIL-53A | 177 | 1989.160 | 0.056 |
| MIL-53A/NH2(0.2) | 90 | 111.170 | 0.299 |
| SFMOF/BM | 54 | 61.649 | 0.065 |




(a)

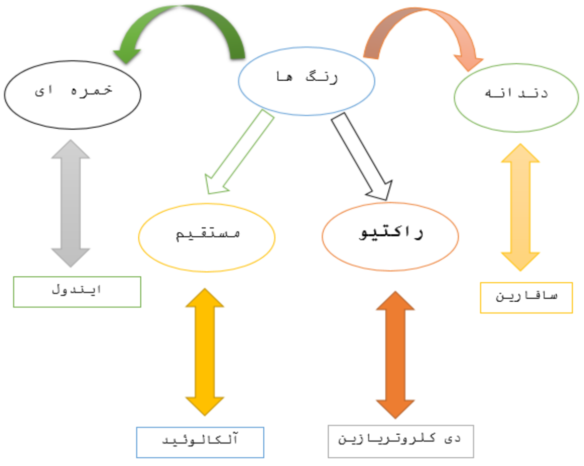



(b)




(C)

شکل ۱۳ تجزیه و تحلیل BET (a) MIL-53A، (b) MIL-53A/NH2 (0.2)، و (c) SFMOF/BM [100]




شکل ۱۴ انواع رنگزاها

## اثرات سمی رنگزاها

طبق گزارش سازمان جهانی بهداشت و یونیسف، در سال ۲۰۰۰ تقریبا ۷۰ تا ۸۰ درصد از کل بیماری‌ها در کشورهای در حال توسعه ناشی از آلاینده‌های مختلف آب است که عمدتا زنان و کودکان را تحت تأثیر قرار می‌دهند. وجود ترکیبات آلی رنگی در آب باعث کاهش نفوذ نور خورشید می‌شود و بر فعالیت فوتوسنتزی گیاهان آبزی تأثیر می‌گذارد [106]. اجزای مختلف رنگزاها مانند حلقه‌های آروماتیک و گروه‌های عاملی آمین عمدتا مسئول سمیت آنها هستند [105]. بیشتر رنگزاها برای همه موجودات زنده جهش‌زا، یا سرطان‌زا هستند و با اختلال در عملکرد کلیه، کبد، دستگاه تناسلی و سیستم عصبی مرکزی بدن انسان را تحت تأثیر قرار می‌دهند [101]. طبق برآورد سازمان ملل، از هر ده نفر، سه نفر دچار کمبود آب آشامیدنی تمیز هستند [108]. آب آشامیدنی آلوده سالانه باعث مرگ و میرهای زیادی می‌شود [107]. تنها ۳ درصد از آب‌های زیرزمینی به صورت خالص وجود دارد و می‌توان از آن برای مصارف شرب و خانگی استفاده کرد [104]. میزان آلاینده‌های مختلف از نوع جدید در محیط‌های هیدرولوژیکی و دسترسی به آب خالص به طور مداوم در حال کاهش است، به همین دلیل تا سال ۲۰۲۵ نیمی از جمعیت جهان در مناطق با کمبود آب آشامیدنی زندگی خواهند کرد، بنابراین برای جلوگیری از این مشکلات و اثرات سمی، اصلاح آب چالش برانگیزتر می‌شود [109].

## روش‌های حذف رنگزا از تصفیه پساب

چندین روش برای تصفیه پساب وجود دارد که می‌توان آنها را به صورت فرایندهای (i) فیزیکی (ii) شیمیایی و (iii) بیولوژیکی طبقه‌بندی کرد. روش‌های شیمیایی مانند ازنزنی، واکنش فنتون، تخریب الکتروشیمیایی، تابش فوتوشیمیایی، فرایند اکسیداسیون پیشرفته و غیره به طور کلی برای حذف آلاینده‌های مختلف استفاده می‌شود. در روش تابش فرابنفش از اشعه ماورای بنفش برای تخریب آلاینده‌ها در آب آلوده استفاده می‌شود. برای تصفیه پساب از عوامل اکسید کننده زیادی استفاده می‌شود که ملوکول رنگزا را به طور کامل به آب و دی اکسید کربن تبدیل می‌کند و با استفاده از کاتالیزور می‌توان سرعت اکسیداسیون را بیشتر افزایش داد. معرف فنتون آلاینده‌های محلول و نامحلول را از پساب‌ها حذف می‌کند، اما رنگزاهای دیسپرس و خمره‌ای را نمی‌توان با این روش از هم جدا کرد، زیرا فرایند زمان زیادی طول می‌کشد و لجن آهن بالایی تولید می‌کند. در روش تخریب الکتروشیمیایی از آندهای غیر محلول برای تصفیه پساب رنگزا استفاده می‌شود. روش‌های جداسازی آلاینده‌های شیمیایی از نظر تجاری کمتر کارامد هستند، زیرا این روش‌ها گران هستند، مصرف انرژی و تولید آلاینده‌های ثانویه سمی یک مشکل دور انداختن اضافی ایجاد می‌کند [110]. روش‌های حذف آلاینده‌های فیزیکی مانند جذب سطحی، اسمز معکوس، انعقاد یا لخته‌سازی، تابش، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، فیلتراسیون نانو یا اولترافیلتراسیون و غیره وجود دارد. همه این روش‌ها به مقدار کمتری از مواد شیمیایی نسبت به حذف آلاینده‌های بیولوژیکی یا شیمیایی نیاز دارند [111]. روش‌های اسمز معکوس سیستم تعیین شده با فشار است که در آن آب از یک غشای بسیار نازک عبور می‌کند که آلاینده‌ها را از یک طرف و آب را از طرف دیگر جدا می‌کند. روش پرتودهی از تابش برای حذف آلاینده‌ها از آب آلوده استفاده می‌کند و در سطح آزمایشگاهی مفید است. روش تبادل یونی آب تصفیه شده با کیفیت بالا تولید می‌کند اما برای آلاینده‌های انتخاب شده مؤثر است [112]. در میان روش‌های اصلاح، روش جذب، کارامد، سازگار با محیط زیست با کارکرد آسان و مقرون به صرفه است [113]. این فرایند می‌تواند تعدادی از آلاینده‌ها مانند مواد آلی، معدنی و بیولوژیکی از جمله ترکیبات محلول و غیر محلول را بدون تولید محصولات جانبی سمی از پساب حذف کند [114]. یک جاذب خوب باید دارای ویژگی‌های قابل توجهی مانند در دسترس بودن، هزینه کم، غیر خطرناک بودن، ظرفیت جذب بالا، مقاومت سایشی بالا و پایداری در شرایط محیطی مختلف باشد [115]. به منظور ایجاد یک جاذب ایدئال که معیارهای فوق را برآورده می‌کند، محققان بر روی جاذب‌های مختلف کم‌هزینه به‌ویژه از ضایعات کارخانه‌ها

تحقیق می‌کنند و تلاش دارند مکانیسم جذب آنها را بیابند. جاذب‌های گیاهی و کامپوزیت‌های آنها می‌توانند ترکیبات آلی و فلزات سنگین را با پیوند هیدروژن، تبادل یونی، کمپلکس، برهمکنش‌های π-π و غیره جذب کنند [116،117]. مکانیسم جذب به خواص جاذب و جاذب مانند ماهیت سطح، مکان‌های عملکردی روی سطح، رفتار متقابل ملوکول/یون‌های جاذب بستگی دارد [118]. اگر چه مقالات مختلفی در مورد جاذب‌های کم‌هزینه در گذشته برای حذف آلاینده‌ها گزارش شده است [119–122،101]، اما اکثر آنها یا بر روی یک آلاینده متمرکز هستند یا فاقد تجزیه و تحلیل عمیق تغییرات مختلف و تأثیر آنها بر جاذب هستند. در این مقاله مروری، هدف ما ارائه پیشرفت‌های اخیر در مورد جاذب‌های کامپوزیتی با حذف رنگزاهای مختلف از پساب‌هاست. تغییرات مختلف توسط تشکیل فیزیکی، شیمیایی و کامپوزیت و اثرات آنها بر سطح ویژه و تخلخل جاذب به طور انتقادی ارزیابی شده است.

## روش فیزیکی

این روش برای حذف آلاینده‌ها متشکل از برخی روش‌های حاوی فیلتراسیون غشایی، تعویض یون و جذب سطحی استفاده می‌شود. فیلتراسیون غشایی محدودیت‌هایی دارد و مسئله قابل تصور به دلیل رسوب غشایی است و بهترین روش حذف آلاینده‌ها فرایند جذب سطحی است و از مزایای آن می‌توان به ارزانی، سادگی، کارایی بالا، غیر سمی بودن و قیمت پایین برای تصفیه پساب اشاره کرد [123].

## روش شیمیایی

این سیستم شامل انعقاد، لخته‌سازی، ازن‌زنی، اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه الکتروشیمیایی و ته‌نشینی است. آنها برای حذف رنگزاها از پساب مؤثر و قدرتمند هستند، استفاده زیاد از مواد شیمیایی باعث ایجاد مشکلاتی در حذف لجن و آلودگی می‌شود و قیمت بالای این فرایند باعث شده است که کمتر مورد استفاده قرار گیرد [124-129].

## روش بیولوژیکی

فرایند بیولوژیکی برای تصفیه پساب ارزان است و دارای میکروارگانیسم‌هایی مانند جلبک، مخمرها و قارچ‌های رشته‌ای می‌باشد. خاصیت میکروارگانیسم بر اجزای دیواره سلولی (هتروپلی ساکاریدها و لیپیدها) و گروه‌های عاملی حاوی آمینو، هیدروکسیل، کربوکسیل، فسفات و غیره تأثیر می‌گذارد، تشکیل شوند و می‌توانند نیروهای جاذب سالمی بین رنگزاها و دیواره سلولی ایجاد کنند [130,131].

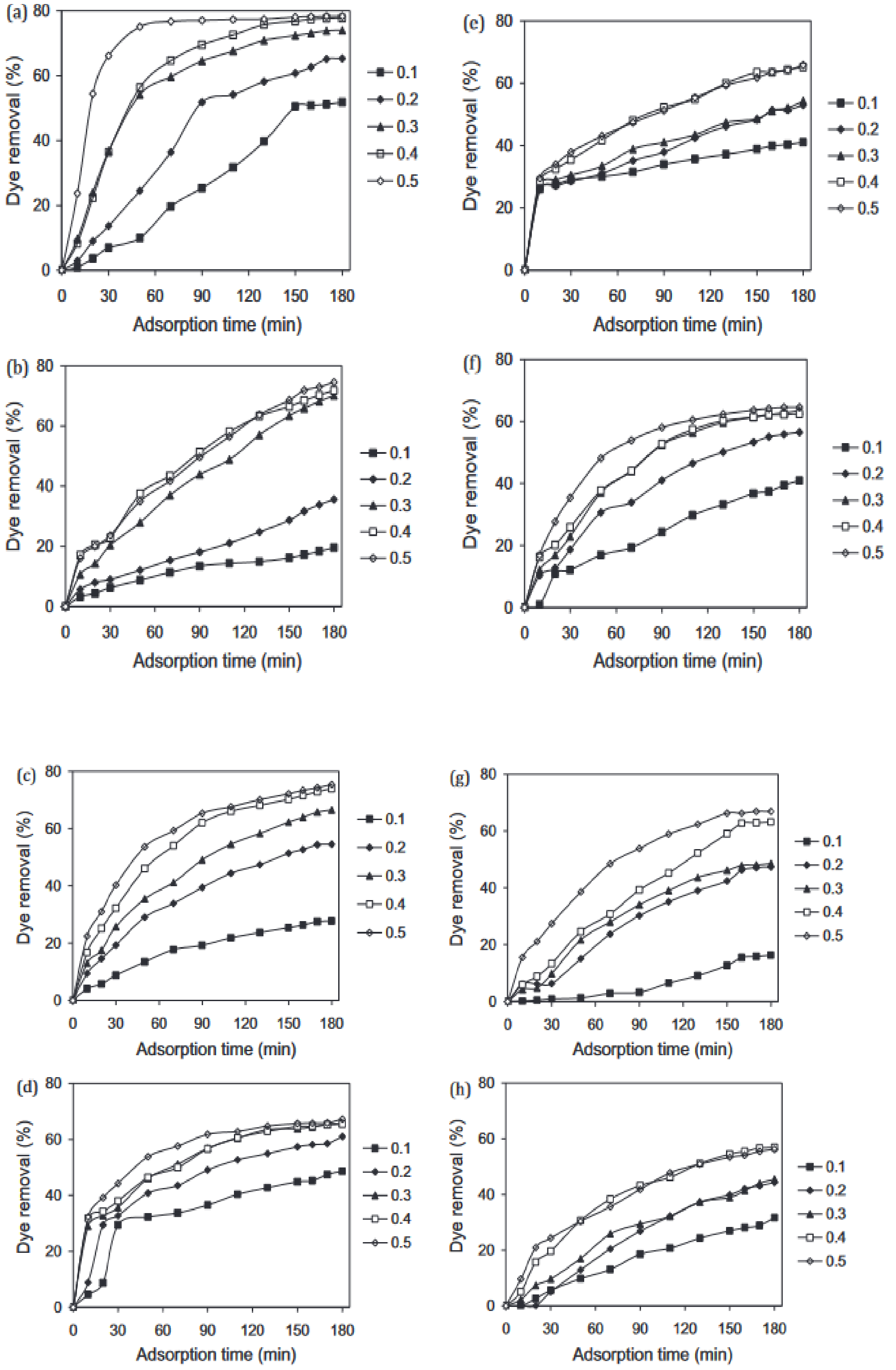
جدول (۲) مزایا و معایب حذف رنگزاها را نشان می‌دهد که در سه روش فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مشخص شده است و هر کدام دارای انواع مختلفی هستند که در جدول مشاهده می‌شود [132].

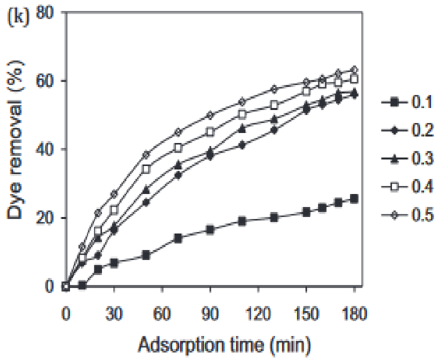
جدول ۲ مزایا و معایب روش‌های حذف رنگزاها [133]

| روش‌های حذف رنگزا | نوع | مزایا | معایب |
|---|---|---|---|
| ❖شیمیایی<br>❖<br>❖<br>❖ | ❖اکسیداسیون<br>❖الکتروشیمیایی | ❖ بسیار کارامد | ❖فراینده پیچیده |
| ❖فیزیکی<br>❖<br>❖<br>❖ | ❖جذب سطحی | ❖ فرایند سریع | ❖ تولید محصولات جانبی |
| ❖بیولوژیکی<br>❖<br>❖<br>❖ | ❖تخریب جلبک<br>❖تخریب آنزیم | ❖ ارزان , کارامد | ❖هزینه بالا و زیاد |

## عوامل مؤثر بر جذب سطحی کامپوزیت‌ها اثر دوز جاذب

نمودار حذف رنگزا (٪) در مقابل دوز جاذب MFN–آلژینات (g/L) در شکل (۱۵) نشان داده شده است. حذف رنگزا با دوز جاذب به دلیل افزایش سطح جاذب و در دسترس بودن مکان‌های جذب بیشتر افزایش می‌یابد. اما اگر ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم در هر گرم ماده بیان شود، با افزایش مقدار جاذب کاهش می‌یابد. این پدیده به هم‌پوشانی یا تجمع مکان‌های جذب نسبت داده شود که منجر به کاهش سطح کل جاذب در دسترس برای رنگزا و افزایش طول مسیر انتشار می‌شود [134,136].





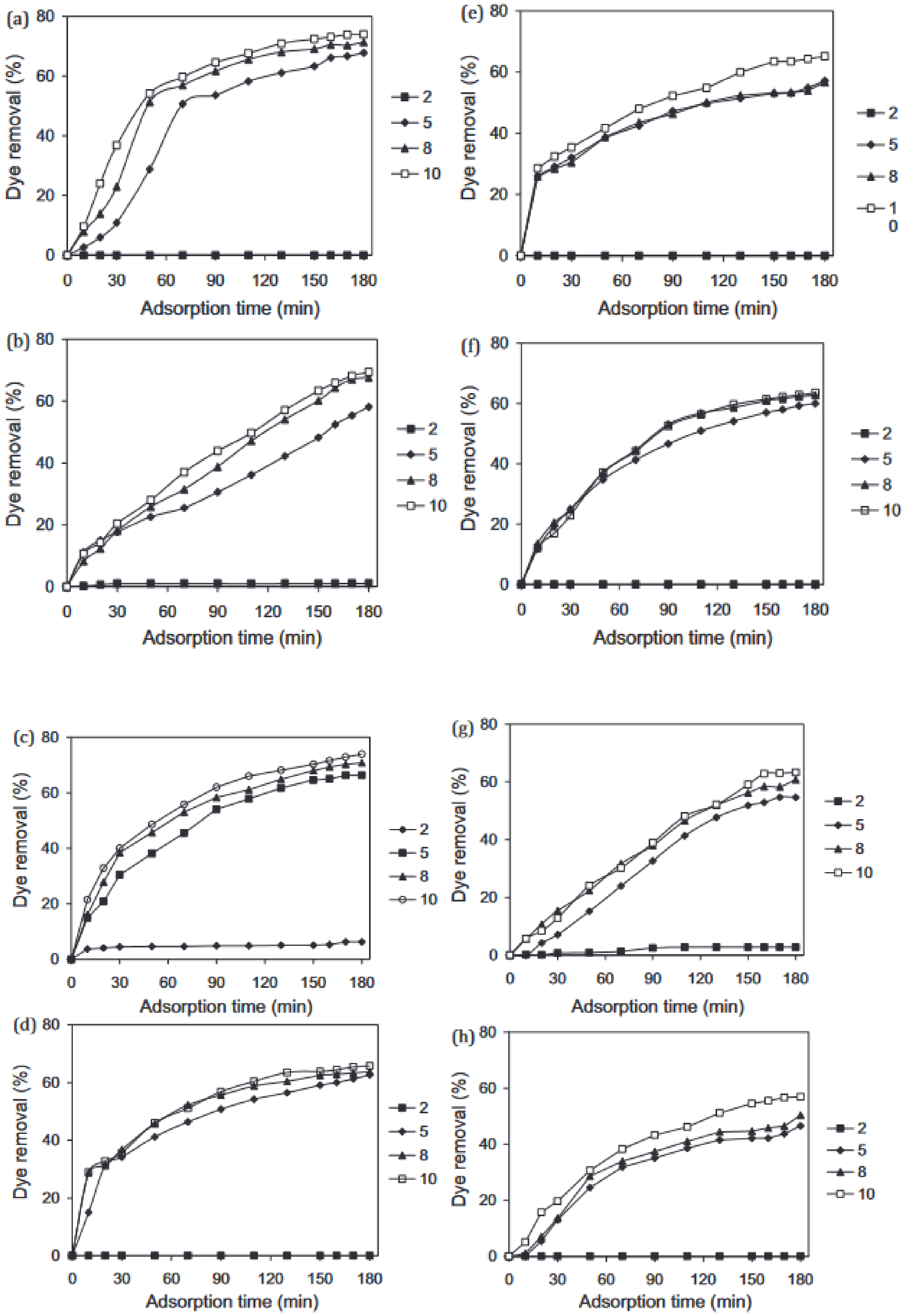

شکل ۱۵ اثر دوز جاذب (g) بر حذف رنگزا توسط MFN–آلژینات (a) BB9، (b)BB41 ، (c) BR18، (d) BB9،
[136]

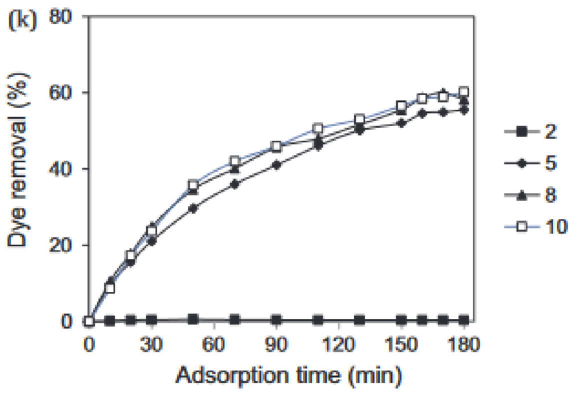
## اثر pH محلول

اثر pH اولیه بر حذف رنگزا توسط MFN–آلژینات در سیستم‌های یک جزئی و دوجزئی در شکل (۱۶) نشان داده شده است. ظرفیت جذب با افزایش pH افزایش می‌یابد. حداکثر جذب رنگزاهای اساسی در pH=8 رخ می‌دهد. MFN–آلژینات شامل گروه‌های عاملی مختلف مانند گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل هستند که تحت تأثیر pH محلول‌ها قرار می‌گیرند. بنابراین، در مقادیر pH مختلف جاذبه الکترواستاتیکی و همچنین خواص یونی و ساختار ملوکول‌های رنگزا و جاذب می‌تواند تغییر کند نقش مهمی در جذب رنگزا در pH=8 دارد، که به طور قابل توجهی بالا است جاذبه الکترواستاتیکی بین بار منفی وجود دارد .سطح جاذب به دلیل یونیزاسیون دارای گروه‌های عاملی می‌باشد که از ملوکول‌های رنگزای کاتیونی جاذب با بار مثبت افزایش سایت‌ها و بار منفی سایت‌ها کاهش می‌یابند. جذب رنگزاهای کاتیونی مورد حمایت قرار نمی‌گیرد. بنابراین، pH محلول تأثیر زیادی برای جذب رنگزاهای کاتیونی (BB9، BB41 و BR18) روی MFN–آلژینات با pH=8 دارد[136] .

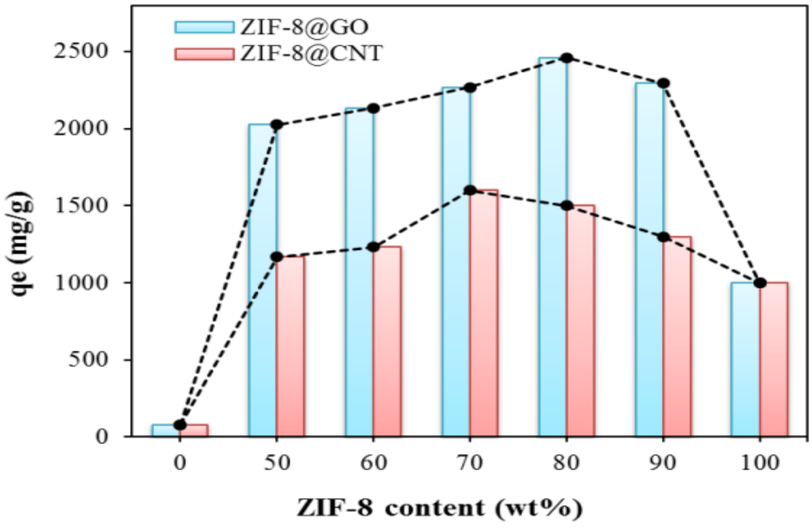
## نسبت تأثیر MOF بر ظرفیت جذب

در شکل (۱۷) نسبت تأثیر MOF بر ظرفیت جذب تعادلی مورد بررسی قرار گرفته است. نانوکامپوزیت‌های هیبریدی دارای ظرفیت جذب رنگزای بالاتری در مقایسه با گرافن و نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهند که در اینجا مقدار بهینه ۸۰ و ۷۰ درصد وزنی ZIF-8 به ترتیب ظرفیت جذب را در(ZIF-8@GO-4 و ZIF-8 @CNT-3)افزایش می‌دهند[136]. با توجه به تجزیه و تحلیل SEM، مکان‌های هسته‌زایی برای کریستال‌های ZIF-8 با افزایش مقدار MOF در نانوکامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد که منجر به پوشش سطحی زیرلایه‌ها می‌شود. همچنین منافذ جدیدی بین MOF ایجاد می‌شود که برای جذب ملوکول‌های آلاینده بسیار مفید است. با این حال، نانوذرات ZIF-8 در نسبت MOF بالا به دلیل رشد چند لایه روی سطوح GO و CNTها تجمع می‌یابند. بنابراین، ظرفیت جذب تعادلی با افزایش بیشتر محتوای MOF کاهش می‌یابد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که مکانیسم‌های برهمکنش برای جذب آلاینده‌های آلی به MOFها شامل برهمکنش‌های الکترواستاتیک، برهمکنش‌های اسید–باز لوئیس، برهم‌کنش‌های π-π و پیوند هیدروژنی است[135، 136]. ظرفیت جذب بالای نانوکامپوزیت‌های هیبریدی اساسا به دلیل ZIF-8 است که حاوی حلقه‌های ایمیدازول است. ساختار حلقه ایمیدازول متشکل از دو پیوند دوگانه و یک جفت الکترون از نیتروژن است که همگی بر روی سطح حلقه ایمیدازول برهمکنش‌های مسطح دارند [136,137]. بنابراین، حلقه‌های آروماتیک ایمیدازول هستند و حلقه‌های رنگزای مالاکیت سبز از طریق برهم‌کنش π-π تعامل دارد که در این تعامل، نانوکامپوزیت‌های هیبریدی می‌توانند رنگزای مالاکیت سبز با ظرفیت جذب بالا جذب کنند[136].

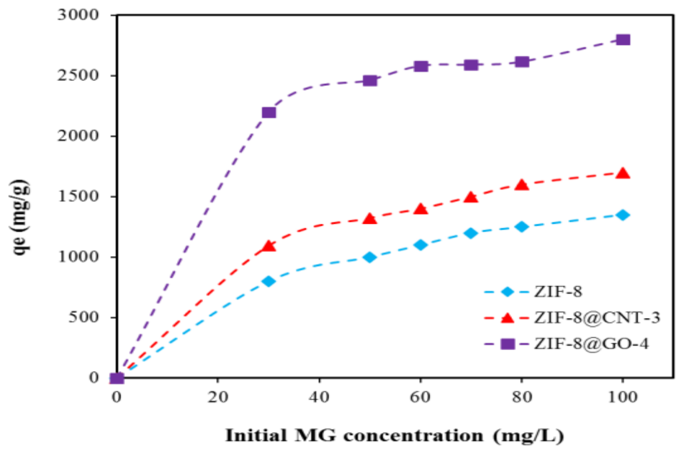

(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
Dye removal (%)
Adsorption time (min)
0
20
40
60
80
0
30
60
90
120
150
180
2
5
8
10




شکل ۱۶ اثر pH بر حذف رنگزا توسط MFN-آلژینات[136]




شکل ۱۷ نسبت تأثیر MOF برظرفیت جذب تعادلی رنگزا [138]




شکل ۱۸ تأثیر غلظت اولیه مالاکیت سبز بر کارایی فرایند جذب [138]

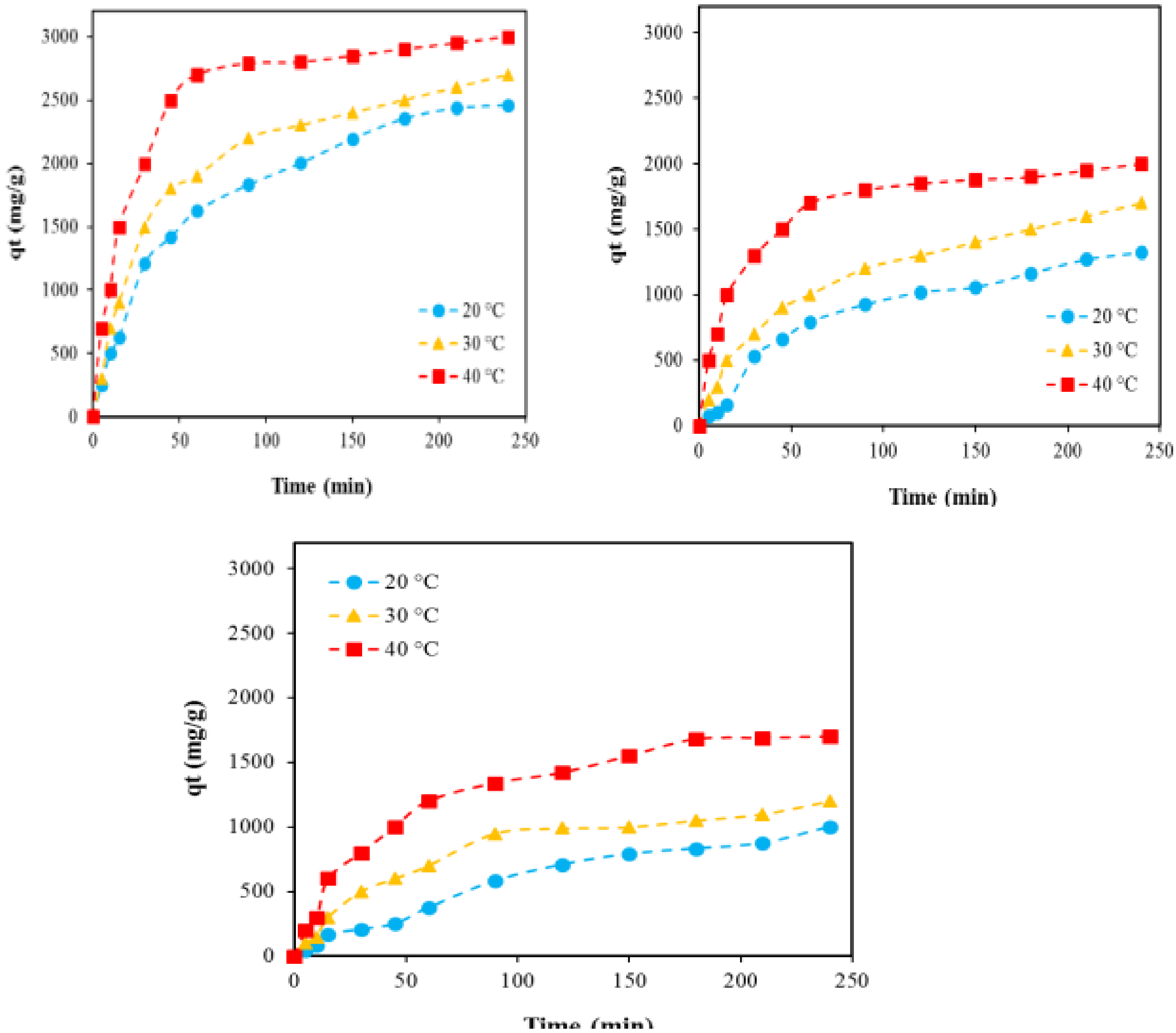
## اثر غلظت اولیه رنگزا

به منظور بررسی بیشتر فرایند جذب، اثر غلظت اولیه رنگزا با مقدار بهینه دوز، غلظت 100-50 میلی‌گرم در لیتر از مالاکیت سبز و pH محلول اولیه روی ۳,۵ تنظیم شد. رابطه بین مقدار تعادل مالاکیت سبز جذب شده در هر جرم جاذب و غلظت اولیه مالاکیت سبز در شکل (۱۸) نشان داده شده است [138]. نتایج

نشان می‌دهد که اگر مقدار جاذب ثابت بماند، مقدار رنگزا جذب شده روی MOF خالص و نانوکامپوزیت‌های ترکیبی با افزایش غلظت اولیه رنگزای محلول افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان با افزایش تعداد برخورد بین یون‌های رنگزا و جاذب‌ها توصیف کرد که با توجه به اینکه غلظت اولیه رنگزا بالاتر، نیروی محرکه گرادیان غلظت بیشتر می‌شود. هنگامی که غلظت اولیه مالاکیت سبز کم است، ملوکول‌های رنگزا به شدت روی جاذب‌ها جذب می‌شوند و فرایند جذب خیلی سریع به تعادل می‌رسد. به عبارت دیگر، نسبت تعداد اولیه ملوکول‌های رنگزا به مکان‌های جذب موجود کم و مستقل از غلظت اولیه می‌شود [138-140].

## اثر دما

شکل (۱۹) اثر دما را بر جذب مالاکیت سبز روی ۰,۰۰۳ گرم از هر جاذب در pH3.5 و غلظت اولیه رنگزا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر نشان می‌دهد. بدیهی است که ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد جذب یک فرایند گرماگیر است. این ممکن است به افزایش تحرک رنگزا از محلول به سمت سطح جاذب با افزایش دما مرتبط باشد. در دمای بالاتر، تعداد زیادی از ملوکول‌های مالاکیت سبز ممکن است انرژی کافی برای برهمکنش با مکان‌های فعال در سطح جاذب‌ها را به دست آورند [141,138].




شکل ۱۹ اثر دما بر مقدار جذب رنگزای مالاکیت سبز [138]

## روش انجام فرایند جذب سطحی

اندازه‌گیری جذب رنگزا با اختلاط انجام می‌شود و نانوذرات جاذب حاوی ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگی (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در pH = 2.1 می‌باشد. تغییر در جذب تمام نمونه‌های محلول در فواصل زمانی معینی در طول فرایند جذب کنترل و تعیین می گردد. در پایان آزمایش‌ها جذب، ذرات جاذب جدا و غلظت اولیه رنگزا تعیین می‌شود. نتایج با سینتیک جذب و ایزوترم تأیید می‌گردد. برای اندازه‌گیری جذب نمونه‌ها از اسپکتروفوتومتر UV-vis (پرکین-المر لامبدا ۲۵ اسپکتروفوتومتر) استفاده می‌شود. حداکثر طول موج مورد استفاده برای تعیین غلظت باقی‌مانده رنگزا در محلول با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV-Vis مشخص می‌گردد. محلول رنگزا با غلظت اولیه رنگزای ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۶۰ دقیقه. تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر حذف رنگزا با تماس ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگزا با نانوذرات جاذب در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۶۰ دقیقه انجام شده است. تأثیر نمک (۰.۰۲ مول) بر حذف رنگزا با تماس ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگزا (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با نانوذرات جاذب در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) برای ۶۰ دقیقه از نمک‌های مختلف ($NaHCO_3$، $Na_2CO_3$ و $Na_2SO_4$) مورد بررسی قرار گرفته است [142] .

## سینتیک جذب سطحی

در فرایند جذب آلاینده‌ها، سینتیک و مکانیسم‌ها اطلاعات مفیدی در مورد تعاملاتی که بین جاذب و جذب شونده، و همچنین عوامل مؤثر بر سرعت واکنش ارائه می‌دهد. سینتیک جذب وابسته به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب است. غالبا سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای برای بررسی فرایند جذب به کار گرفته می‌شود. انتخاب سیستم غالب بر فرایند با مقایسه ضریب همبستگی برای هر یک از مدل‌ها انجام می‌شود [۳۲-۲۷]. سینتیک جذب با استفاده از معادله شبه مرتبه اول [143]، معادله شبه مرتبه دوم [144] و نفوذ درون ذره‌ای تعیین شده است [147-145].

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، بر جذب به دلیل اختلاف غلظت بین سطح جاذب و محلول آلاینده استوار است. بنابراین، این فرایند تنها با ضریب انتقال جرم خارجی صورت می‌گیرد. معادله سرعت لاگرگرن اولین معادله سرعت برای جذب، در یک سیستم مایع/جامد بر اساس ظرفیت جامد است که ادامه آورده شده است. فرم خطی شده معادله به شرح زیر است:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t/2.303 \qquad (۱)$$

$q_e$(mg/g) مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه‌ی تعادل را نشان می‌دهد.

$q_t$ (mg/g) به مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان t اشاره دارد.

$k_1$ (min-1) نرخ ثابت تعادل معادله شبه مرتبه اول را نشان می‌دهد.

در معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم، میزان سرعت جذب، متناسب با مجذور سایت‌های خالی است و با انتگرال‌گیری از طرفین و اعمال شرایط مرزی زیر حاصل می‌شود.

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)\, t \qquad (۲)$$

$k_2$(g/mg.min) ثابت سرعت شبه مرتبه دوم را نشان می‌دهد.

بررسی نفوذ درون ذره‌ای توسط معادله زیر انجام می‌شود.

$$q_t = k_p t^{0.5} + I \qquad (۳)$$

I (mg/g) عرض از مبدأ و $k_p$ (mg.g-1.min-1/2) ثابت سرعت نفوذ درون جاذب را نشان می‌دهند.

I در مورد ضخامت لایه مرزی اطلاعات مفیدی می‌دهد: هرچه ضخامت بیشتر باشد، اثر لایه مرزی نیز بیشتر می‌شود. مطابق این مدل، اگر نفوذ درون ذره‌ای در فرایند جذب اتفاق بیافتد، نمودار جذب باید خطی باشد. اگر این خطوط از مبدأ عبور کنند، آن‌گاه نفوذ درون ذره‌ای مرحله کنترل سرعت است. ولی اگر خطوط از مبدأ عبور نکنند، نشان دهنده درجه‌ای از کنترل لایه مرزی است. همچنین اطلاعات حاصل می‌تواند نشان دهد که نفوذ درون ذره‌ای تنها مرحله کنترل کننده سرعت نیست، بلکه سرعت فرایند جذب می‌تواند وابسته به سایر مدل‌های سینتیکی جذب باشد. در جدول (۳)، مدل‌های سینتیکی برای بررسی فرایند جذب استفاده شده است. انتخاب سیستم غالب در فرایند با مقایسه ضریب همبستگی مدل‌ها انجام می‌گردد[148].

## ایزوترم جذب سطحی

ایزوترم جذب رابطه بین جرم رنگزای جذب شده در فاز جاذب و مایع غلظت رنگزا را مطالعه می‌کند [151-149]. چندین ایزوترم

مانند مدل‌های لانگمویر، فروندلیش و تمپکین با جزئیات مورد مطالعه قرار گرفتند [152-156].

مدل جذب لانگمویر ساده‌ترین مدل برای جذب تک لایه در محلول‌های مایع است، که بر اساس چندین فرضیه استوار است:

۱- جذب در مکان‌های خاص همگن جاذب انجام می‌شود.
۲- مکان‌های جذب موجود در جاذب یکسان هستند.
۳- هر یک از مکان‌های جذب قادر به جذب تنها یک ملوکول جذب شونده هستند.
۴- جاذب ظرفیت مشخص جهت جذب آلاینده دارد (در حالت تعادل، جذب به یک نقطه اشباع حاصل می‌رسد و دیگر جذب بیشتری نمی‌تواند ادامه یابد).
۵- همه مکان‌های جذب در جاذب دارای انرژی معادل هستند، یعنی جاذب‌ها از نظر ساختار یکسان هستند.

با وجود محدودیت‌ها، این مدل برای توصیف شرایط تعادل و رفتار جذبی سیستم‌های مختلف جاذب- جذب شونده مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرم خطی مدل ایزوترمی لانگمویر به صورت زیر است:

$$qe = q0KLCe/(1+KLCe) \quad (۴)$$

Ce (mg/L) غلظت تعادل آلاینده در محلول می‌باشد. (L/mg) KL به ثابت لانگمویر اشاره می‌کند. q0 (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب (q0 تعداد کل مکانهای جذب) و qe (mg/g) تعداد مکان‌هایی که توسط ماده جذب شده در غلظت Ce اشغال شده‌اند، را نشان می‌دهد.

مدل فروندلیش بر اساس فرضیه‌های زیر استوار است:
۱- جذب به صورت برگشت‌پذیر بر روی مکان‌های هتروژن انجام می‌شود.
۲- در این مدل امکان دارد بین ملوکول‌های جذب شده نیز برهمکنش وجود داشته باشد. یعنی این طور فرض می‌شود که که پس از پوشانده شدن سطح جاذب، گونه‌های جذب شونده اضافی، می‌توانند با لایه قبلی جذب شده برهمکنش داشته یاشند و بر روی آنها جای بگیرند.
۳- بر اساس این ایزوترم، انرژی جذب سطحی با افزایش پوشش سطح جاذب توسط جذب شونده به صورت نمایی کاهش می‌یابد.
۴- همچنین این مدل پیش‌بینی می‌کند که با افزایش غلظت اولیه رنگزا در محلول، میزان جذب رنگزا افزایش یابد. معادله فروندلیش به صورت زیر ارائه شده است:

$$\log qe = \log KF + (1/n) \log Ce \quad (۵)$$

جدول ۳ بررسی سینتیک جذب آلاینده‌های رنگی [148]

| رنگزا | مدل | شرایط بهینه |
|---|---|---|
| AR18 | شبه مرتبه اول | (qe)Exp =469, (qe)Cal=349 , k1=0.052, R2= 0.980 |
| DR31 | شبه مرتبه دوم | (qe)Exp =300, (qe)Cal=303 , k2=0.002, R2= 0.986 |
| DG6 | نفوذ درون ذره‌ای | kp =15, I=196, R2= 0.980 |
| DG6 & AR18 | شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای | (qe)Exp =176,183, (qe)Cal=53,45 , k1=0.043,0.044, k2=0.004,0.003 R2= 0.985,0.987, Kp=8,6, I=119,134, R2= 0.984,0.983 |
| DG6 & DR31 | شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای | (qe)Exp =118,179, (qe)Cal=82,28 , k1=0.059,0.043, k2=0.006,0.002, R2= 0.985,0.987, kp=4,11, I=101,88, R2= 0.989,0.983 |

KF(L/g) ثابت فروندلیش است و 1/n میزان شدت جذب را بیان می‌کند، مقادیر 1/n نشانگر نوع ایزوترم است. اگر غیر قابل برگشت‌پذیر باشد (0 = 1/n)، مطلوب(0<1/n<1) و نامطلوب (1/n >1) است. همچنین اگر n = 1 باشد، جذب به صورت خطی کاهش می‌یابد در واقع مستقل از غلظت می‌شود.

ایزوترم تمپکین برای تفسیر فعل و انفعالات بین جاذب و جذب شونده استفاده می‌شود. در این مدل با نادیده گرفتن غلظت‌های بسیار کم و یا بسیار زیاد آلاینده، گرمای جذب ملوکول‌های موجود در لایه، به طور خطی با پوشش سطح، به دلیل اثر متقابل جاذب–جذب شونده کاهش می‌یابد. معادله ایزوترم تمپکین به صورت زیر است:

$$qe = BTlnAT + BTlnCe \quad (۶)$$

b(j/mol) ثابت تمپکین (گرمای جذب ) است و A(L/g) ثابت ایزوترم تمپکین را نشان می‌دهد ( J/mol.K8.314) R ثابت عمومی گازها و T( K) دمای مطلق کلوین می‌باشد.

جدول (۴) نتایج بررسی ایزوترم جذب رنگزاها را نشان می‌دهد. پیروی جذب رنگزا از مدل ایزوترم لانگمویر به این معنی است که فرایند جذب به صورت تک‌لایه و در نواحی همگن از جاذب انجام شده است [157]. همچنین جدول (۵) ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف را نشان می‌دهد که برای مقایسه کارایی آنها استفاده می‌شود[158].

آلاینده با پتانسیل‌های شیمیایی تعیین می‌شود.

پارامترهای ترمودینامیکی از جمله تغییر در انرژی گیبس (ΔG)، آنتالپی(ΔH) و آنتروپی (ΔS) نشانگرهای واقعی برای کاربرد عملی فرایند جذب هستند و با توجه به مقادیر این پارامترها، فرایند به طور خود به خود رخ می‌دهد که در جدول۶ نشان داده شده است [158]. پتانسیل شیمیایی انرژی آزاد گیبس ( ΔG, J/mol)، آنتروپی (ΔS: J/mol K)، و آنتالپی (ΔH: J/mol) با استفاده از معادلات زیر به دست می‌آیند:

$$Kd = qe/Ce \quad (۷)$$

$$\text{Ln } Kd = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (۸)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (۹)$$

آزمایش‌های حذف رنگزا در دماهای مختلف انجام می‌شود. نمودار مقدار LnKd در مقابل 1//T رسم می‌گردد. مقدار منفی ΔG حذف رنگزا در جدول (۶) نشان می‌دهد جذب یک واکنش خود به خود و فیزیکی است. مقادیر مثبت ΔH و ΔS نیز به ترتیب بیانگر خواص گرماگیر جذب و افزایش بی نظمی رنگزا در سطح جاذب است [158].

جدول۴ بررسی ایزوترم‌های جذب آلاینده‌های رنگی [157]

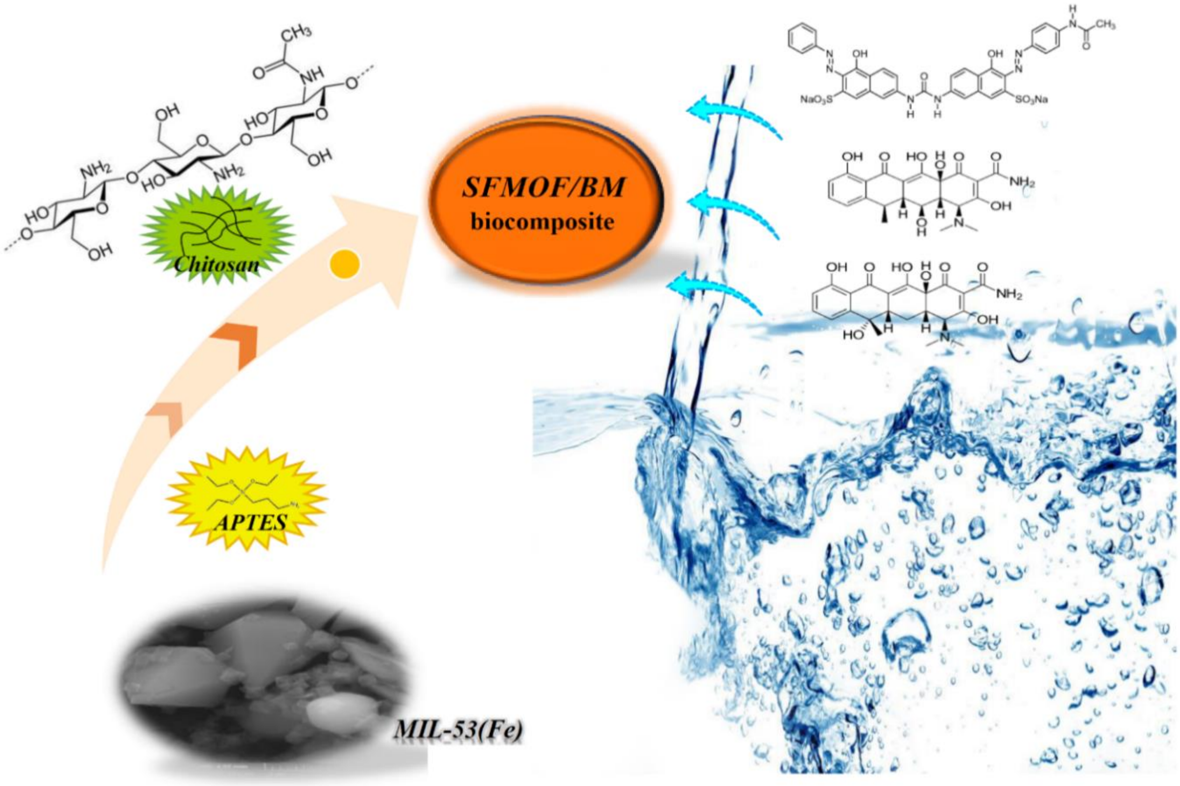
| qm(mg/g) | رنگزا | نانوکامپوزت |
|---|---|---|
| ۱۲ | کنگورد | خاکستر بادی باگاس |
| ۱۵۱٫۵ | اسید زرد ۱۷ | آلونیت کلسینه |
| ۱۱۶ | راکتیو زرد ۱۵ | کربن فعال |
| ۷۵٫۱ | سبز بازی ۴ | مواد کربنی |
| ۵۴٫۵۲ | کنگورد | نانوکامپوزیت کیتوسان/ مونتموریلونیت |
| ۶٫۷۰ | کنگورد | کربن فعال مزوپور |

جدول ۵ بررسی نانوکامپوزیت‌های مختلف برای حذف آلاینده‌های رنگی با ظرفیت جذب سطحی [158]

| رنگزا | مدل | شرایط بهینه |
|---|---|---|
| BV16 | لانگمویر | Q0=12.438 , KL=0.772 , $R^2$=0.997 |
| BV18 | فروندلیش | KF=4.053 , n= 3.117, $R^2$= 0.942 |
| BB41 | تمپکین | KT =1.713,BI=2.560, $R^2$= 0.996 |

جدول ۶ بررسی پارامترهای ترمودینامیکی رنگزاها [158]

| رنگزا | ΔH/kJ.mol$^{-1}$ | ΔS/J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ | ΔG/kJ.mol$^{-1}$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 298 K | 308K | 318K | 328 K |
| BV16 | 11.136 | -45.083 | -2.299 | -2.750 | -3.200 | -3.651 |
| BB41 | 5.903 | 17.488 | -1.261 | -1.700 | -2.139 | -2.578 |
| BR18 | 11.822 | 34.293 | 0.692 | 0.517 | 0.342 | 0.168 |




شکل ۲۰. جاذب زیست کامپوزیت توسعه یافته SFMOF/BM به عنوان یک جاذب امیدوارکننده برای حذف آلاینده‌های آلی (رنگزا و مواد دارویی)[100]

## نتیجه گیری

پساب‌های رنگزا در محیط آبی باعث آلودگی آب می‌شوند و برای جلوگیری از آلودگی، از روش‌های حذف رنگزا قبل از رها شدن در محیط استفاده می‌شوند. استفاده از رنگزا در صنایع باید طبق استانداردهای مجاز انجام شود تا باعث آلودگی آب و محیط زیست نشود. در این مقاله، مروری بر روش‌های مختلف با تأکید بر کارایی فرایند جذب انجام شده است. روش‌های رنگ‌بری ذکر شده برای حذف رنگزا، نشان می‌دهد که روش‌های شیمیایی اگرچه بسیار کارامد هستند، اما به دلیل اثرات مضر، نباید در فرایندهای حذف رنگزا به صورت تنها اجرا شوند. در بین تمام روش‌های حذف رنگزا، فرایند جذب سطحی (روش فیزیکی) یکی از بهترین روش‌ها برای حذف رنگزاست. پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی که شامل دوز جاذب، ظرفیت جذب تعادلی، غلظت اولیه رنگزا، pH محلول و دما می‌شود، برای فرایند بسیار مهم و ضروری هستند که در این مقاله با جزئیات بررسی شدند. محققان باید از جاذب‌های جدید برای حذف رنگزا استفاده کنند. انتخاب جاذب باید بر اساس سهولت در دسترس بودن، هزینه و قابلیت تجدید باشد. جاذب‌های زیست کامپوزیت توسعه یافته به دلیل ظرفیت جذب بالا، بازسازی آسان جاذب اشباع شده و قابلیت استفاده مجدد آن، می‌توان نتیجه گرفت که می‌توانند یک

جاذب امیدوارکننده برای کاربردهای تصفیه آب برای حذف آلاینده‌های آلی در نظر گرفته شود (شکل ۲۰)[100].

## تقدیر و تشکر

## مراجع


[1] C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob., S.K. Jeong, A.N. Grace, Bhatnagar, “A Role of nanomaterials in water treatment applications: A review ,” *Chemical Engineering Journal* , vol. 306, pp. 1116–1137, (2016).

[2] T.A. Dontsova, S.V. Nahirniak, I.M. Astrelin, “Metal oxide Nanomaterials and Nanocomposites of Ecological Purpose,” *Hindawi Journal of Nanomaterials,* vol. 2019, pp. 1–31,(2019).

[3] H. A. Alalwan., A. H. Alminshid., M.M. Mohammed., M. F. Mohammed, M. H. Shadhar, “ Reviewing of Using Nanomaterials for Wastewater Treatment,” *Pollution*, vol.8, pp. 995-1013(2022).

[4] I. Ielo, F. Giacobello, S. Sfameni, G. Rando, M. Galletta, V. Trovato, G. Rosace, M.R. Plutino, “ Nanostructured Surface Finishing and Coatings: Functional Properties and Applications ,” *Materials,* , vol. 14, pp.2733 (2021).

[5] T. AbouElmaaty, S.A. Abdeldayem, S.M. Ramadan, K. Sayed-Ahmed, M.R. Plutino , “ Coloration and Multi-Functionalization of Polypropylene Fabrics with Selenium Nanoparticles ,” *Polymers,* , vol. 13, pp. 2483(2021).

[6] T.A. Saleh , “ Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities ,” *Environmental Technology & Innovation*, vol.20, pp. 101067(2020).

[7] J. Liang, PP.J. Dijkstra, A.A. Poot, D.W. Grijpma, “ Hybrid Hydrogels Based on Methacrylate-Functionalized Gelatin (GelMA) and Synthetic Polymers ,” *Biomedical Materials & Devices*, vol. 10-2022 (2022).

[8] G. Rando, S. Sfameni, M. Galletta, D. Drommi, S. Cappello, M.R. Plutino, “ Functional Nanohybrids and Nanocomposites Development for the Removal of Environmental Pollutants and Bioremediation ,” *Molecules,* vol.27,pp. 4856(2022).

[9] U. Krishnan, M. Kaur, K. Singh, G. Kaur, P. Singh, M. Kuar, G. Kuar, M. Kumar, “ MoS2/Ag nanocomposites for electrochemical sensing and photocatalytic degradation of textile pollutant ,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30 , pp. 371121(2019).

[10] B. Jain, A.K. Singh, A. Hashmi, Al .Et , “ Surfactant-assisted cerium oxide and its catalytic activity towards Fenton process for non-degradable dye ,” *Advanced Composites and Hybrid Materials*, vol.3, pp.430–441 (2020).

[11] B. Ouadil , O. Cherkaoui , M. Safi , M. Zahouily, “ Surface modification of knit polyester fabric for mechanical, electrical and UV protection properties by coating with graphene oxide, graphene and graphene/silver nanocomposites ,” *Applied Surface Science*, vol.414, pp.292302(2017).

[12] L. Azfarniam, M. Norouzi, “ Multifunctional polyester fabric using a multicomponent treatment ,” *Fibers Polymer,* vol.17, pp.298–304 (2016).

[13] M. Sanei, A.R. Mahdavian, S. Torabi, H.S. Mobaraken, “ Efficient modification of nanosilica particles in preparation of anti-scratch transparent polyacrylic films through miniemulsion polymerization ,” *Polymer Bulletin* ,vol.74, pp.1879–1898 (2017).

[14] S. Karthik, P. Siva, K.S. Balu, R. Suriyaprabha, V. Rajendran, M. Maaza , “ Acalypha indicamediated green synthesis of ZnO nanostructures under differential thermal treatment: effect on textile coating, hydrophobicity, UV

resistance, and antibacterial activity ," *Advanced Powder Technology*,vol.28,pp.318494(2017).

[15] D. Demir, A. Vaseashta, N. Bölgen , " Recent Advances of Electrospinning and Multifunctional Electrospun Textile Materials for Chemical and Biological Protection ," *Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats*, pp.275-289 (2020).

[16] A. Sobhani-Nasab, S.M. Hosseinpour-Mashkani, M. Salavati-Niasari, H. Tarii, S. Bagheri, K. Saberyan, "Synthesis, characterization, and photovoltaic application of NiTiO3 nanostructures via two-step sol–gel method ," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol.26, pp.5735–5742 (2015).

[17] M. Magdalane, C., Kaviyarasu, K., Raja, A., Arularasu, M.V., Mola, G.T., Isaev, A.B., Al-Dhabi, N.A., Arasu, M.V., Jeyaraj, B., Kennedy, J., Maaza, M., " Photocatalytic decomposition effect of erbium doped cerium oxide nanostructures driven by visible light irradiation: investigation of cytotoxicity, antibacterial growth inhibition using catalyst ," *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*,vol.185,pp. 27582(2018).

[18] W. Huang, W. He, L. Long, et al , " Thermal degradation kinetics of flame-retardant glass-fiber-reinforced polyamide 6T composites based on bridged DOPO derivatives," *Polymer Bulletin*, vol.76, pp.2061–2080 (2019).

[19] K.B. Yazhini, H.G. Prabu, " Study on flame-retardant and UV-protection properties of cotton fabric functionalized with ppyZnOCNT nanocomposite ," *RSC Advances*, vol. 5 , pp. 490629(2015).

[20] S. Michałowski, E. Hebda, K. Pielichowski, " Thermal stability and flammability of polyurethane foams chemically reinforced with POSS ," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , vol.130, pp.155–163 (2017).

[21] D. Zhang, B.L. Williams, E.M. Becher, S.B. Shrestha, Z. Nasir, B.J. Lofink, V.H. Santos, H. Patel, X. Peng, L. Sun, " Flame retardant and hydrophobic cotton fabrics from intumescent coatings ," *Advanced Composite Hybrid Materials*, vol. 1, pp.177–184 (2018).

[22] A.R. Horrocks, B.K. Kandola, P.J. Davies, S. Zhang, S.A. Padbury, " Developments in flame retardant textiles—a review ," *Polymer Degradation and Stability*, vol.88,pp.312(2005).

[23] M. Xiong, Z. Ren,W. Liu, , " Fabrication of UV-resistant and superhydrophobic surface on cotton fabric by functionalized polyethyleneimine/SiO2 via layer-by-layer assembly and dip-coating ,"*Cellulose*, vol.26, pp.8951–8962 (2019).

[24] K. Han, M. Yu, " Study of the preparation and properties of UV-blocking fabrics of a PET/TiO2 nanocomposite prepared by in situ polycondensation ," *Applied Polymer Science* ,vol.100,pp.158893(2006).

[25] S. Lee, S.K. Obendorf, " Transport properties of layered fabric systems based on electrospun nanofibers ," *Fibers Polymer*, vol. 8, pp.501–506 (2007).

[26] V. Babaahmadi, M. Montazer, " Reduced graphene oxide/SnO2 nanocomposite on PET surface: synthesis, characterization and application as an electro-conductive and ultraviolet blocking textile ," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , vol.506, pp.50713(2016).

[27] R.K. Matharu, L. Ciric, M. Edirisinghe, " Nanocomposites: suitable alternatives as antimicrobial agents ," *Nanotechnology*,vol.29, pp.282001(2018.

[28] R. Liu, L. Hou, G. Yue, H. Li, J. Zhang, J. Liu, B. Miao, N. Wang, J. Bai, Z. Cui, T. Liu, Y. Zhao , " Progress of Fabrication and Applications of Electrospun Hierarchically Porous Nanofibers ," *Advanced. Fiber Materials*, vol.4, pp.604–630 (2022).

[29] Y.F. Goh, I. Shakir, R. Hussain, " Electrospun fibers for tissue engineering, drug delivery, and wound dressing ," *Journal of Materials Science* , vol.48, pp.3027–3054 (2013).

[30] S. Jambaladinni , J.S. Bhat, " Enhanced Structural, Optical, and Electrical Properties of PVP/ZnO Nanocomposites ," *Iranian Journal of Science and Technology, Transaction A: Science* , vol. 46, pp.333–342 (2022).

[31] A. Toncheva, D. Paneva, N. Manolova, I. Rashkov, "Electrospun poly(L-lactide) membranes containing a single drug or multiple drug system for antimicrobial wound dressings," *Macromolecular research*, vol. 19, pp.1310–1319 (2011).

[32] M.A. Ghavimi, A. Bani Shahabadi, S. Jarolmasjed , M.Y. Memar, S.M. Dizaj, S. Sharifi, " Nanofibrous asymmetric collagen/curcumin membrane containing aspirin-loaded PLGA nanoparticles for guided bone regeneration," *Scientific Reports*, vol.10, pp.18200 (2020).

[33] P. Uttayarat, S. Jetawattana, P. Suwanmala, J. Eamsiri, T. Tangthong, S. Pongpat , " Antimicrobial electrospun silk fibroin mats with silver nanoparticles for wound dressing application," *Fibers and Polymers*, vol. 13,pp. 999–1006 (2012).

[34] Li, Z., Wang, L., Chen, S., Feng, C., Chen, S., Yin, N., Yang, J., Wang, H., Xu, Y., "Facilely green synthesis of silver nanoparticles into bacterial cellulose," *Cellulose*, vol. 22, pp.373–383 (2015).

[35] Li, Ll., Wang, Lm., Xu, Y., Lv, L.X., "Preparation of gentamicin-loaded electrospun coating on titanium implants and a study of their properties in vitro," *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery* , Vol.132, pp.897–903 (2012).

[36] J.S. Narayanan, C. Anjalidevi , V. Dharuman , " Nonenzymatic glucose sensing at ruthenium dioxide–poly(vinyl chloride)–Nafion composite electrode," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol.17, pp.937–947 (2013).

[37] D. Ragupathy, J.J. Park, S.C. Lee, J.C. Kim, P. Gomathi, M.K. Kim, S.M. Lee, H.D. Ghim, A. Rajendran, S.H. Lee, K.M. Jeon, " Electrochemical grafting of poly(2,5-dimethoxy aniline) onto multiwalled carbon nanotubes nanocomposite modified electrode and electrocatalytic oxidation of ascorbic acid," *Macromolecular Research*, vol.19, pp.764–769 (2011).

[38] H. Ishida, S. Campbell, J. Blackwell, " General approach to nanocomposite preparation," *Chemistry of Materials* ,vol.12 ,pp.12607(2000).

[39] H. Aguilar-Bolados, M.A. Lopez-Manchado, J. Brasero, F. Avile´s, M. Yazdani-Pedram, "Effect of the morphology of thermally reduced graphite oxide on the mechanical and electrical properties of natural rubber nanocomposites," *Composites Part B: Engineering* ,vol.87, pp.3506(2016).

[40] Y. Zare, " Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* , Vol. 84,pp.15864(2016).

[41] J.K. Pandey, R.K. Raghunatha , K.A Pratheep, , R.P. Singh, "An overview on the degradability of polymer nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability* , Vol.88,pp.23450(2005).

[42] D.R. Paul, L.M. Robeson, " Polymer nanotechnology: nanocomposites," Polymer ,vol.49,pp.3187204(2008).

[43] S. Behrens, I. Appel, “ Magnetic nanocomposites,” *Current Research in Biotechnology* , vol. 39, pp.8996(2016).

[44] Y. Zhang, S. Gong, Q. Zhang, P. Ming, S. Wan, J. Peng, L. Jiang, Q. Cheng, “ Graphene-based artificial nacre nanocomposites,” *Chemical Society Reviews* , vol.45,237895(2016).

[45] S. Coiai, E. Passaglia, F. Cicogna, S. Javarone, M. Onor, W. Oberhauser, A. Pucci, P. Minei, G. Lasilli, “ Humidity-responsive fluorescent polymer nanocomposites,” Conferenza di Dipartimento, p.28-30,(2019).

[46] R.D. Farahani, M. Dube´, D. Therriault, “Three-dimensional printing of multifunctional nanocomposites: manufacturing techniques and applications,” *Advanced Materials* , vol.28, p.5794821(2016).

[47] S. Komarneni, “ Nanocomposites,” *Journal of Materials Chemistry*, vol.2, p.121930(1992).

[48] W. Barthlott, C. Neinhuis, “ Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces,” *Planta*, vol.202,p.18(1997).

[49] C. Wu, T.W. Kim, F. Li, T. Guo, “ Wearable electricity generators fabricated utilizing transparent electronic textiles based on polyester/Ag nanowires/graphene coreshell nanocomposites,” *ACS Nano*, vol.10, p.644957(2016).

[50] W. Fu, E. Zhao, X. Ren, A. Magasinski, G. Yushin, “ Hierarchical fabric decorated with carbon nanowire/metal oxide nanocomposites for 1.6V wearable aqueous supercapacitors,” *Advanced Energy Materials*, vol. 8,p. 1703454(2018).

[51] Y. Zare, I. Shabani , “Polymer/metal nanocomposites for biomedical applications,” *Materials Science and Engineering: C,* vol.60,p.195203(2016).

[52] S.T. Rajan, V.A Thampi, K.S. Kesavan, B. Subramanian, “ Surface functionalization and antibacterial activity of biomedical textiles with metal oxides-carbon nanocomposites,” *Ceramics International*, vol.45(5), pp.521017(2019).

[53] F. Rault, S. Giraud, F. Salaün , “ Flame Retardant/Resistant Based Nanocomposites in Textile,” *Flame Retardants,* pp.131-165 (2015).

[54] N.F. Attia, M.S. Morsy, “ Facile synthesis of novel nanocomposite as antibacterial and flame retardant material for textile fabrics,” *Materials Chemistry and Physics* , vol. 180, p. 36472(2016).

[55] A. Khataee, P. Gholami, D. Kalderis, E. Pachatouridou, M. Konsolakis, “ Preparation of novel CeO2-biochar nanocomposite for sonocatalytic degradation of a textile dye,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.41, p.50313(2018).

[56] H. Mittal, M. Khanuja , “ Optimization of MoSe2 nanostructure by surface modification using conducting polymer for degradation of cationic and anionic dye: Photocatalysis mechanism, reaction kinetics and intermediate product study,” *Dyes and Pigments* , vol.175 , p.108109(2020).

[57] S.Gnanam, V.Rajendran, ,“Facile sol-gel preparation of Cd-doped cerium oxide (CeO2) nanoparticles and their photocatalytic activities ,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 735,p. 1854-1862(2018).

[58] M.A. Miankafshe, T. Bashir, N.K. Persson , “ S The role and importance of surface modification of polyester fabrics by chitosan and hexadecylpyridinium chloride for the electrical and electro-thermal performance of graphene-modified smart textiles,” *New Journal of Chemistry* , vol.43,p.6643-6658(2019).

[59] L.Azfarniam, M. Norouzi , “Multifunctional polyester fabric using a multicomponent treatment,” *Fibers and Polymers*, vol. 17, p.298-30 (2016).

[60] H.M. Ahmed, M.M. Abdellatif, S. Ibrahim, F.H.H. Abdellatif , " Mini-emulsified copolymer/silica nanocomposite as effective binder and self-cleaning for textiles coating ," *Progress in Organic Coatings* , vol. 129,p.528, (2019).

[61] S. Karthik, P. Siva, K.S. Balu, R. Suriyaprabha , V. Rajendran , M. Maaza , " Acalypha indicamediated green synthesis of ZnO nanostructures under differential thermal treatment: effect on textile coating, hydrophobicity, UV resistance, and antibacterial activity ," *Advanced Powder Technology*, vol. 28, p.318494(2017).

[62] N. Bo¨lgen, A. Vaseashta , " Nanocomposites of electrospun polymeric materials as protective textiles against chemical and biological hazards ," *Advanced nanotechnologies for detection and defence against CBRN agents*, p. 2538(2018).

[63] S.K. Lakhera, H.Y. Hafeez, P. Veluswamy, V. Ganesh, A. Khan, H. Ikeda, B. Nappolian, " Enhanced photocatalytic degradation and hydrogen production activity of in situ grown TiO2 coupled NiTiO3 nanocomposites ," *Applied Surface Science,* vol.449,p.7908(2018).

[64] R.S. Das, S.K. Warkhade, A.Kumar, A. Wankhade, "Graphene oxide-based zirconium oxide nanocomposite for enhanced visible light-driven photocatalytic activity, " Research on Chemical Intermediates , vol.45, p.1689–1705 (2019).

[65] J . Vasiljevic , M. Colovi ˇ c, I. Jerman, B. Simon ´ ciˇ c, A. Dem ˇ sar, Y. Samaki, M. Sobak, E. Sest, B. Golija, M. Leskovsek, V. Bukosek, J. Medved, M. Barbalini, G. Malucelli, S. Bolka , " In situ prepared polyamide 6/ ˇ DOPO-derivative nanocomposite for melt-spinning of flame retardant textile filaments ," *Polymer Degradation and Stability*,Vol.166, p.509(2019).

[66] M.M. A.b.d. El-Hady, A. Farouk, S. Sharaf , Flame retardancy and UV protection of cotton based fabrics using nano ZnO and polycarboxylic acids , "Carbohydrate polymers, vol. 92, p. 00-406( 2013).

[67] D.Tabuani, F.Bellucci, A.Terenzi, G.Camino , "Flame retarded Thermoplastic Polyurethane (TPU) for cable jacketing application," *Polymer degradation and Stability*, vol.97, p. 2594-2601(2012).

[68] N. Dhineshbabu, P. Manivasakan, A. Karthik, V. Rajendran, " Hydrophobicity, flame retardancy and antibacterial properties of cotton fabrics functionalised with MgO/methyl silicate nanocomposites," *RSC Advances*, vol.4 , p.3216173(2014).

[69] S. Zhang, A.R. Horrocks , "A review of flame retardant polypropylene fibres, " Progress in Polymer Science, vol.28, p. 1517-1538(2003).

[70] M.Tian, X. Tang, L. Qu, S. Zhu, X. Guo, G. Han, " Robust ultraviolet blocking cotton fabric modified with chitosan/graphene nanocomposites ," *Materials Letters*, vol.145, p.3403(2015).

[71] M.M. Ghobashy , "Combined ultrasonic and gamma-irradiation to prepare TiO2@ PET-g-PAAc fabric composite for self-cleaning application, "Ultrasonics Sonochemistry, vol.37, p.529-535(2017).

[72] Y. Li, Y. Zou, Y. Hou, "Fabrication and UV-blocking property of nano-ZnO assembled cotton fibers via a two-step hydrothermal method," *Cellulose*, vol.18 , p. 1643-169(2011).

[73] N.M. Mahmoodi, S. Soltani-Gordefaramarzi, ' ' Dye Removal from Single and Quaternary Systems Using Surface Modified Nanoparticles: Isotherm and Kinetics Studies" , Progress In Color, Colorants And Coatings, vol.9 , pp.85–97(2016).

[74] R.D. Kale, T .Potdar, P. Kane, R. Singh , "Nanocomposite polyester fabric based on graphene/titanium dioxide for conducting and UV protection functionality," *Graphene Technology*, vol. 3, p. 35-48(2018).

[75] S. K. Shukla, N. B. Singh, R.P. Rastogi, " Efficient ammonia sensing over zinc oxide /polyaniline nanocomposite" *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, vol.20, pp.319–324(2013).

[76] L. Duan, H. Li, X. Wang, C. Wang , " Fabrication of novel magnetic nanocomposite with a number of adsorption sites for the removal of dye ," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 78, pp.17–22(2015).

[77] M.Cantarella, R. Sanz, M. A. Buccheri, L. Romano, V. Privitera , " PMMA/TiO2 nanotubes composites for photocatalytic removal of organic compounds and bacteria from water," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 42, pp.58–61(2016).

[78] P. Meneghetti, S. Qutubuddin , " Synthesis, thermal properties and applications of polymer–clay nanocomposites," *Thermochimica Acta*, vol. 442, pp.74–77(2006).

[79] A.Cobut, H. Sehaqui , L. A. Berglund , " Cellulose nanocomposites by melt compounding of TEMPO-treated wood fibers in thermoplastic starch matrix ," *BioRes Scientia*, vol. 9, pp.3276–3289(2014).

[80] Y. Wan, C. Wu, G. Xiong, G. Zuo, J. Jin, K. Ren, Y. Zhu, Z. Wang, H. Luo, " Mechanical properties and cytotoxicity of nanoplate-like hydroxyapatite/polylactide nanocomposites prepared by intercalation technique ," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 47, pp. 29–37(2015).

[81] S. N. Magonov, D. H. Reneker, " Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy ," *Annual Review of Materials Research*, vol. 27, pp.175–222(1997).

[82] S. L. Kim, F. Fornasiero, H. G. Park, J. B. E. In, E. Meshot, G. Giraldo, M. Stadermann, M. Fireman, J. Shan, C. P. Grigoropoulos, " Fabrication of flexible, aligned carbon nanotube/polymer composite membranes by in-situ polymerization ," *Journal of Membrane Science*, vol.460, pp.91–98(2014).

[83] M.Bahmanyar, S. Sedaghat, A. Ramazani , H. Baniasadi, , " Preparation of ethylene vinyl acetate copolymer/graphene oxide nanocomposite films via solution casting method and determination of the mechanical properties ," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 54, pp.218–222(2015).

[84] J. R.Capadona, O. V. Den Berg, L. A. Capadona, M. Schroeter, S. J. Rowan, D. J. Tyler, C. Weder , " A versatile approach for the processing of polymer nanocomposites with self-assembled nanofibre templates ," *Nature Nanotechnology*, vol. 29, pp.765–769(2007).

[85] Y. Yu, S. Zhihuai, S. Chen, C. Bian, W. Chen, G. Xue , " Facile synthesis of polyaniline–sodium alginate nanofibers ," *Langmuir*, vol.22,pp.3899–905(2006).

[86] N.M.Mahmoodi , " Magnetic ferrite nanoparticle–alginate composite: Synthesis, characterizationand binary system dye removal ," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* , vol.44 , pp.322–330(2013).

[87] S. Zahi, M. Hashim, A.R. Daud, " Synthesis, magnetic properties and microstruc-ture of Ni–Zn ferrite by sol–gel technique ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , vol.308,pp.177–82(2007).

[88] N.C.Thomas, "The early history of spectroscopy" , *Journal of Chemical Education - ACS Publications*, vol.68(8), pp.631(1991).

[89] S. Maensiri , C Masingboon, B Boonchom, S. Eraphin , "A simple route to synthesize nickel ferrite (NiFe2O4) nanoparticles using egg white" , *Scripta Materialia*, vol.56, pp.797–800(2007).

[90] M. Mouallem -Bahout, S. Bertrand, O. Pena, " Synthesis and characterization of Zn1xNixFe 2O 4 spinels prepared by a citrate precursor ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol.178,pp.1080–6(2005).

[91] V.A.M.Brabers , " Infrared spectra of cubic and tetragonal manganese ferrites ," *physica status solidi* , vol. 33, pp.563–72(1969).

[92] S.Hafner, Z. Krist, " Order/disorder and I.R-absorption. IV. The absorption of some metal oxides with spinel structure (Ordnung/unordnung und ultrarotabsorp-tion IV, die absorption einiger metalloxyde mit spinellstruktur) ," *Scripta Materialia*, vol.115,pp.331–58(1961).

[93] R.D.Waldron, " Infrared spectra of ferrites," *Physical Review Journals*, vol.99,pp.1727–35(1955).

[94] S.M. Goodman, R. Bura, A.B. Dichiara, " Facile impregnation of graphene into porous wood filters for the dynamic removal and recovery of dyes from aqueous solution ," *ACS Applied Nano Materials*, vol.1 , pp. 5682–5690(2018).

[95] J. He, W. Ma J. He, J. Zhao, J.C. Yu, " Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H2O2/FeOOH ," *Applied Catalysis B: Environmental*,vol.39, pp.211–220(2002).

[96] N.M. Mahmoodi, "Photocatalytic degradation of dyes using carbon nanotube and titania nanoparticle," *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 224, p.1612, (2013).

[97] K.S. Low, C.K. Lee , " Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes," *Bioresource Technology*, vol.12 ,pp.121–125(1997).

[98] H.L. Chiang, C.P. Huang, P.C. Chiang, " The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment ," *Chemosphere*,vol. 47 , pp.257–265(2002).

[99] B. Hayati, N.M. Mahmoodi, " Modification of activated carbon by the alkaline treatment to remove the dyes from wastewater: mechanism, isotherm and kinetic ," *Desalination and Water Treatment*, vol.47, pp.322–333(2012).

[100] M. Allahbakhshi, N.M. Mahmoodi, M. Mosaferi , H. Kazemian, H. Aslani , " Synthesis of functionalized metal-organic framework metal-organic framework (MIL-53)/Chitosan for removing dye and pharmaceuticals ," *Surfaces and Interfaces*,vol.35 , p.102471(2022).

[101] P.K. Malik, " Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36 ," *Dyes Pigments* , vol.56,pp.239–249(2003).

[102] S. Senthilkumaar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P.R. Varadarajan, C.V. Subburaam, " Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste ,"*Bioresource Technology*,vol.97, pp.1618–1625(2006).

[103] P. Duran, J. Tartaj, F. Rubio, C. Moure, O. Pena, , " Synthesis and sintering behavior of spinel-type CoxNiMn 2xO 4 ($0.2 \leq x \leq 1.2$) prepared by the ethylene glycol–metal nitrate polymerized complex process ," *Ceramics International*, vol. 31, pp. 599-610(2005).

[104] E.R. Trotman, " Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers (Sixth Edition) ," *Edward Arnold, A Division of Hodder* , pp.600(1991).

[105] A.B. dos Santos, F.J. Cervantes, R.E. Yaya-Beas, J.B. van Lier, " Effect of redox mediator, AQDS, on the decolorization of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor ," *Enzyme and Microbial Technology*, vol.33, pp. 942-951(2003).

[106] K. Golka, S. Kopps, Z.W. Myslak, " Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability ," *Toxicology Letters,* vol.151,pp. 203-210(2004).

[107] C. O'Neill, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D. Lourenco, H.M. Pinheiro, W. Delee, " Color in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: a review ," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol.74, pp.1009-1018(1999).

[108] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu, " Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review ," *Environmental Pollution,* vol.252, pp.352–365(2019).

[109] C.I.Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, " The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review ," *Dyes Pigments*,vol.58, pp.179–196(2003).

[110] Y.Dai, Q. Sun, W. Wang, L. Lu, M. Liu, J. Li, S. Yang, Y. Sun, K. Zhang, J. Xu, " Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: a review ," *Chemosphere,* vol. 211, pp.235–253(2018).

[111] L. Joseph, B.M. Jun, J.R.V. Flora, C.M. Park, Y. Yoon, " Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: a review ," *Chemosphere,* vol. 229,p.142–159(2019).

[112] P. Senthil Kumar, G. Janet Joshiba, C.C. Femina, P. Varshini, S. Priyadharshini, M.S. Arun Karthick, R. Jothirani, " A critical review on recent developments in the low-cost adsorption of dyes from wastewater ," *Desalination and Water Treatment,* Vol.172,p.395–416(2019).

[113] N.A.Khan, B.N. Bhadra, S.H. Jhung, " Heteropoly acid-loaded ionic liquid@ metal- organic frameworks: effective and reusable adsorbents for the desulfurization of a liquid model fuel ," *Chemical Engineering Journal,* vol.334, p.2215–2221(2018).

[114] V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau, " Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review ," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, p.4676–4697(2018).

[115] Q.U. Ain, M.U. Farooq, M.I. Jalees, " Application of magnetic graphene oxide for water purification: heavy metals removal and disinfection ," *Journal of Water Process Engineering,* vol.33, p. 101044(2020).

[116] M. Hassan, R. Naidu, J. Du, Y. Liu, F. Qi, " Critical review of magnetic biosorbents: their preparation, application, and regeneration for wastewater treatment ," *Science of The Total Environment,* Vol.702, p.134(2020).

[117] Z. Shamsollahi, A. Partovinia, " Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: a critical review ," *Journal of Environmental Management,* vol.246, pp.314–323(2019).

[118] H.N. Tran, H.C. Nguyen, S.H. Woo, T.V. Nguyen, S. Vigneswaran, A. Hosseini- Bandegharaei, J. Rinklebe, A. Kumar Sarmah, A. Ivanets, G.L. Dotto , T.T. Bui, R. S. Juang, H.P. Chao, " Removal of various contaminants from water by renewable lignocellulose-derived biosorbents: a comprehensive and critical review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*,vol.49, pp.2155–2219(2019).

[119] S.I. Siddiqui, O. Manzoor, M. Mohsin, S.A. Chaudhry, " Nigella sativa seed based nanocomposite-MnO2/BC: an antibacterial material for photocatalytic degradation, and adsorptive removal of Methylene blue from water ," *Environmental Research*,vol.171, pp. 328–340(2019).

[120] K.S.Bharathi, S.T. Ramesh, " Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review ," *Applied Water Science* , vol.3, pp.773–790(2013).

[121] I .Ali, M. Asim, T.A. Khan , "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, " Journal of environmental management, vol. 113, p.170-183(2012).

[122] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, "Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review, " *Chemical engineering journal*, vol.157, p. 277-296(2010).

[123] I. Anastopoulos, I. Pashalidis, A.G. Orfanos, I.D. Manariotis, T. Tatarchuk, L. Sellaoui, A. Bonilla-Petriciolet, A. Mittal , A. Nú˜nez-Delgado, " Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste) waters by various adsorbents. A review ," *Journal of Environmental Management*,vol.261, p.110236(2020).

[124] S. Kahramann, O. Yasilada, " Industrial and agricultural wastes for laccase production by White Rot fungi," *Folia Microbiologica*, vol.46, pp. 133 – 136(2001).

[125] R. Wenqian, J. Hu, J. Qi, Y. Hou, C. Zhou, X. Wei, " Removal of dyes from wastewater by nanomaterials: A review ," *Advanced Materials Letters*, vol.10, pp. 09-20(2019).

[126] H. Horitsu, M. Takada, E. Idaka, M. Tomoyeda, T. Ogawa, " Degradation of p-Aminoazobenzene byBacillus subtilis ," *European journal of applied microbiology and biotechnology*, vol.4, pp. 217–224 (1977).

[127] X. Xiao, C.C. Xu, Y.M. Wu, P.J. Cai, W.W. Li, D.L. Du, H.Q. Yu, " Biodecolorization of Naphthol Green B dye by Shewanella oneidensis MR-1 under anaerobic conditions ," *Bioresource Technology*, vol. 110, p. 86(2012).

[128] J. Lin, X. Zhang, Z. Li, L. Lei, " Biodegradation of Reactive blue 13 in a two-stage anaerobic/aerobic fluidized beds system with a Pseudomonas sp. Isolate ," *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 34(2010).

[129] H. Wang, X.W. Zheng, J.Q. Su, Y. Tian, X.J. Xiong, T.L. Zheng, " Biological decolorization of the reactive dyes Reactive Black 5 by a novel isolated bacterial strain Enterobacter sp. EC3 ," *Journal of Hazardous Materials*, vol.171, p. 654(2009).

[130] H.Chen, H. Xu, T.M. Heinze, C.E. Cerniglia, " Decolorization of water and oil-soluble azo dyes by Lactobacillus acidophilus and Lactobacillus fermentum ," *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, vol.36, p.1459(2009).

[131] C. I.Pearce, R. Christie, C. Boothman, H.V. Canstein, J.T. Guthrie, J.R. Lloyd, " Reactive azo dye reduction by Shewanella strain J18 14 ," *Biotechnology and Bioengineering*, vol.95, p.692(2006).

[132] J. Sanchez-Martin, J. Beltran-Heredia, C. Solera-Hernandez, " Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials ," *Journal of Environmental Management*, vol. 91, p.2051(2010).

[133] N. Ahmad, J. Anae, M.Z. Khan, S. Sabir, X.J. Yang, V. Kumar Thakur, P. Campo, F. Coulon, " Visible light-conducting polymer nanocomposites as efficient photocatalysts for the treatment of organic pollutants in wastewater ," *Journal of Environmental Management* , vol. 295, P. 113362(2021).

[134] G. Crini, P.M. Badot, " Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature ," *Progress in Polymer Science*, vol.33, PP.399–447(2008).

[135] Z. Hasan, S.H. Jhung, " Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions ," *Journal of Hazardous Materials* , vol.283, pp. 329-339(2015).

[136] B.Hayati, , N.M. Mahmoodi, A.Maleki, “Dendrimer–titania nanocomposite: synthesis and dye-removal capacity”, *Research on Chemical Intermediates*,vol.41, p.3743–3757 (2015).

[ 137] S.M.Liao, Q.S. Du, J.Z. Meng, Z.W. Pang, R.B. Huang, “ The multiple roles of histidine in protein interactions ,” *Chemistry Central Journal*, vol. 7, p. 44(2013).

[138] J. Abdi, M. Vossoughi, Mahmoodi, N.M. Alemzadeh, I., “ Synthesis of metalorganic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal ,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 326, pp.1145-1158(2017).

[139] G.Z. Kyzas, D.N. Bikiaris, A.C. Mitropoulos, “ Chitosan adsorbents for dye removal: a review, ” *Polymer international*, vol.66, p. 1800-1811 (2017).

[140] N.M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, F. Mazaheri, “ Single and binary system dye removal from colored textile wastewater by a dendrimer as a polymeric nanoarchitecture: equilibrium and kinetics ,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol.55, pp. 4660-4668(2010).

[141] N.M.Mahmoodi, F. Najafi, “ Synthesis, amine functionalization and dye removal ability of titania/silica nano-hybrid ,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 156, pp. 153-160(2012).

[142] K.K.H. Choy, J.F. Porter, G. McKay, “ Langmuir Isotherm Models Applied to the Multicomponent Sorption of Acid Dyes from Effluent onto Activated Carbon ,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol.45, p. 575(2000).

[143] S.K. Lagergren, “ About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances ,” *Vetenskapsakad. Handingarl*, vol.24, pp.1-39(1898).

[144] Y.S.Ho, “ Adsorption of Heavy Metals From Waste Streams by Peat,The University of Birmingham ,” *Birmingham, UK*, (1995) (Ph.D. Thesis).

[145] A. Ozcan, A.S. Ozcan, “ Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite ,” *Journal of Hazardous Materials*, vol.125, p. 252(2005).

[146] B.S Inbaraj, N. Sulochana, “Use of jackfruit peel carbon (JPC) for adsorption of rhodamine-B, a basic dye from aqueous solution”, Indian Journal of Chemical Technology, vol.13, p. 17-23(2006).

[147] W.J. Weber, J.C. Morris, Sanit, “ Kinetics of adsorption on carbon from solution ,” *Journal of the Sanitary Engineering Division*,vol.89, pp.31(1963).

[148] N.M. Mahmoodi, “ Dendrimer functionalized nanoarchitecture: Synthesis and binary system dye removal ,” Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 45, p. 2008-2020(2014).

[149] M. Ugˇurlu, “ Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite ,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.119 , pp.276(2009).

[150] E. Demirbas, M. Kobya, S. Oncel, S., Sencan, “ Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies ,” *Bioresource Technology*, vol.84, pp.291(2002).

[151] N.K. Amin, “ Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith ,” *Desalination* , vol.223, pp.152-161(2008).

[152] I. Langmuir, “ The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum ,” *Journal of the American chemical society*,vol. 40, pp. 1361-1403(1918).

[153] I. Langmuir, " The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. liquids.1 ," *Journal of the American chemical society* ,39 (1917) 1848-1906.

[154] I. Langmuir, " The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids ," *Journal of the American chemical society*, vol.38, pp.2221-2295(1916).

[155] N.M.Mahmoodi, " Synthesis of core–shell magnetic adsorbent nanoparticle and selectivity analysis for binary system dye removal ," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* , vol.20, pp.2050–2058(2014).

[156] K. Mishra, T. Arockiadoss, S. Ramaprabhu, " Study of removal of azo dye by functunalized multi walled carbon nanotubes ," *Chemical Engineering Journal*, Vol.162, pp. 70-80(2010).

[157] A. Afkhami, R. Moosavi, " Adsorption Removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solution by maghemite nanoparticles ," *Journal of Hazardous Materials,* vol.174, pp.398-403(2010).

[158] N.M Mahmoodi, " Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Dye Removal Using Alginate in Binary Systems," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, p. 2802-2811(2011).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 3, 2023. (77-94)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

# 3D modeling of fatigue effect in Ionic Polymer Metal Composites

Reaserch Article

Arezoo Kharaji[1], Nadia Naghvi[2], Hojat Zamyad[3]

DOI: 10.22067/jmme.2023.78161.1069

## 1-Introduction

IPMC material (Ionic Polymer Metal Composite) consists of an ionic polymer with anionic groups that are in balance with mobile cations dissolved in water (or other solvent). Metal-ionic polymer composites (IPMCs) are a group of electroactive polymers that, due to their special structure, are a suitable option for use as sensors and soft actuators with low excitation voltage. An IPMC tape consists of a polymer layer covered with two metallic conductive layers. IPMC is a material that converts mechanical movement into electrical signals (in sensing mode) and electrical signals into physical deformation (in operating mode). The behavior of matter is mainly explained by two phenomena of electromechanical and mechanoelectric transfer. In electromechanical transmission, electrical energy is converted into mechanical energy, and in mechanoelectric transmission, mechanical energy is converted into electrical energy.

## 2- Experimental

### *2-1- Polymer structure*

IPMC electroactive polymers consist of a perfluorinated ion exchange membrane, chemically combined with noble metals such as gold, palladium, platinum, and silver. Nafion is the first polymer of synthetic polymers with ionic properties, which are called ionomers. The unique ionic properties of Nafion are the result of the combination of perfluorovinyl ether groups that end in sulfonate groups on a tetrafluoroethylene (PTFE) skeleton. Nafion has attracted much attention in proton exchange membranes due to its excellent thermal and mechanical stability.

### *2-2- Ionic current*

In the operating mode, the migration of hydrated cations in the polymer structure, which is caused by the application of an electrical signal, causes the mechanical movement of IPMC. In other words, IPMC consists of a polymer branch that is attached to anionic groups and a solvent with mobile cations. The perceptual model is shown in figure (1). When a voltage is applied to the IPMC electrodes, the flow of cations (or ion current) will occur due to the generated electric field. In the case of IPMCs with a water solvent, the migration of cations also moves water molecules (due to the change in osmotic pressure and the swelling of the polymer near the cathode and its compression near the anode) along with it; which in turn leads to bending of the material towards the anode.

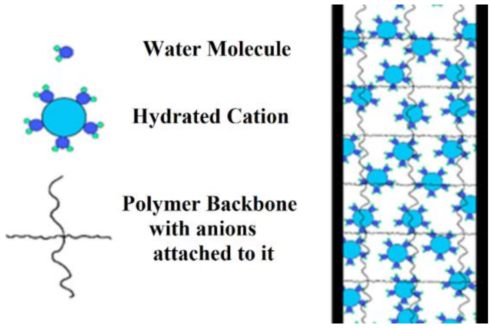



**Fig1. Perceptual model of IPMC water**

### *2-3- Electric effect of electrodes*

The conducted studies indicate that the current of the electrodes has an effect on the behavior of the electromechanical transfer, and the electrodes significantly affect the load dynamics and the operating performance of the IPMC. To consider the electrode in the model, the ionic current in the polymer is coupled to the electric current in the electrodes. Contrary to the previous physical models, the electrodes are not ideal but have electrical conductivity with a limited transfer coefficient. Although the electrode effect is better understood in the case of electromechanical (current resistive) transmission, the basic physics is the same for both types of transmission. The equation describes the ion flow in the polymer part of IPMC. In the case of electrodes, the differential form of Ohm's law for current density is equation:

*Manuscript received: August 10, 2022, Revised December 26, 2022, Accepted, October 1, 2023.

[1] MSc student, Department of Electrical Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad.

[2] Corresponding Author. Associate Professor, Department of Electrical Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad.
**Email**: Nn.Naghavi@gmail.Com.

[3] Ph.D. student, Department of Electrical Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad.

$$\sigma \Delta V = -j \quad (1)$$

Where $\phi$ is the electrical conductivity of the electrodes, V and j is the electrical potential and current density in the electrodes, respectively.

## 3- Back relxation in IPMCs

The phenomenon of back relaxation observed in IPMC beams stimulated by applying DC voltage is due to the presence of non-hydrated molecules in the polymer network. Therefore, since the hydrated cations move from the anode electrode to the cathode electrode, they simultaneously transfer some free water molecules to the cathode as additional mass. Now, it is decided that first, to understand the bending behavior of these materials, we modeled an IPMC strip and by getting some details from solving the physical equations related to each area, we were able to extend the model to three-dimensional space.

## 4- Methodology

### *4-1- Physico-chemical equations*

As a result of the deformation, the voltage between the two electrodes is induced throughout the polymer. The main cause of both mechanoelectric and electromechanical phenomena (although they are the opposite) is the induced ion current and as a result the generation of non-zero charges in the vicinity of the electrodes. The ion current in the polymer is calculated from the Nernst-Planck equation:

$$\partial C/\partial t + \nabla.(D\nabla C - z\mu F C \nabla \phi - \mu C \Delta V \Delta P) = 0 \quad (2)$$

where C is cation concentration, $\mu$cation mobility, D diffusion constant, F Faraday constant, Z charge number, $\Delta V$ molar volume (which is a measure to quantify the hydrophilicity of cations), P is the solvent pressure and electric potential in the polymer. It should be noted that the electric potential $\phi$ inside the polymer and the electric potential V in the electrodes are two different variables. The dynamic coefficient can be expressed as equation (3):

$$\mu = D/RT \quad (3)$$

In this relationship, R is the gas constant and T is the absolute temperature. Equation (2) is the main relationship that governs the explanation of the transfer phenomenon in IPMC material. In addition to time, this relationship is also affected by field gradients such as electric potential gradient, concentration gradient and solvent pressure gradient. These gradients exist in both types of transitions. The potential gradient is explained by the Poisson equation (relation (3)).

$$-\nabla^2 \phi = {}^{\rho}/_{\varepsilon} \quad (4)$$

$$\rho = F(C - C_0) \quad (5)$$

The cation concentration is obtained from equation (6), while the anion concentration depends on the local volume tension.

## 5- IPMC 3D modeling and results

The model for the involved beam is prepared. The geometry of the created model has been designed and implemented in dimensions of 28.5 mm, 0.45 mm and 5 mm. The dimensions of the beam are considered with the aim of validating the results of 3D simulation with practical test data, similar to the sample of Naqvi and her colleagues. In this geometry, 2.5 mm of the length is considered to apply voltage in a fixed clamp.

It is necessary to solve partial differential equations in meshing software or to create a mesh design in material geometry. It is very important to achieve logical and correct results of mesh selection, as well as the non-dependence of the results on the number of elements and the type of meshing (in other words, reaching a model independent of the mesh).

The single-ended beam simulated in this research has been excited under the application of direct voltage with an amplitude of 3.5 volts and for a duration of 140 seconds. Figure 2 clearly shows the changes in the components of the force acting on the boundary between the polymer and the electrode.

According to the gradient color spectrum in Figure 3, it can be seen that the highest stress is applied to the IPMC beam in the red areas close to the clamp and the lowest stress is applied to the blue areas (tip of the beam).

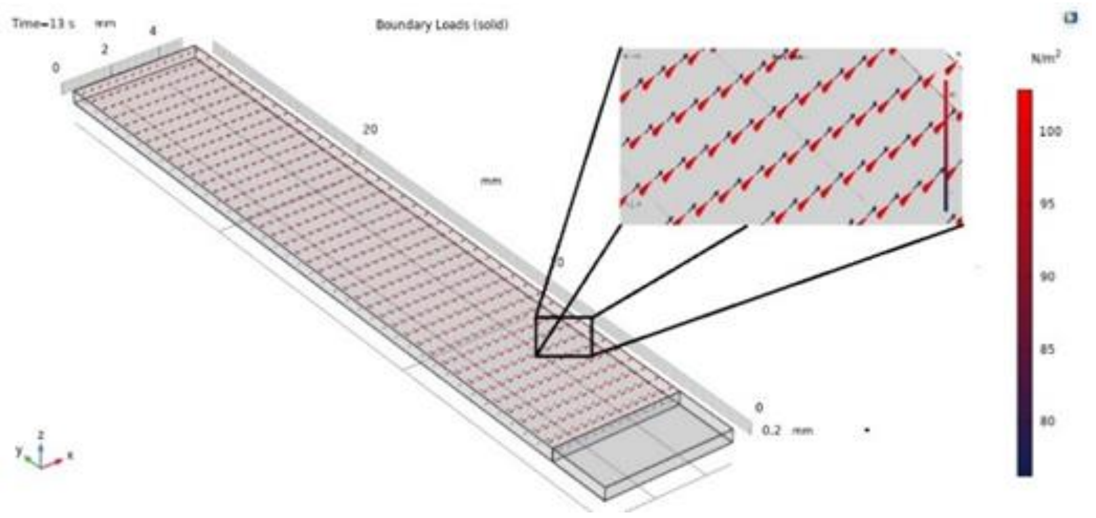



**Fig 2. IPMC beam body forces. Forces acting on the upper(arrow) and lower (cone) electrode boundaries with the polymer.(By applying DC voltage with a range of 3.5 volts for a period of 140 seconds.)**

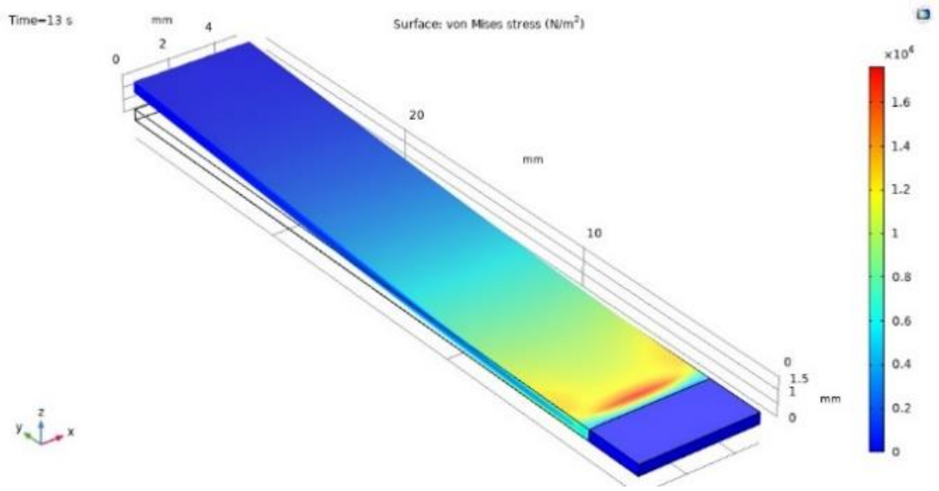



**Fig 3. Stress distribution in IPMC. (By applying direct electrical stimulation with an amplitude of 3.5 volts for a period of 140 seconds.)**

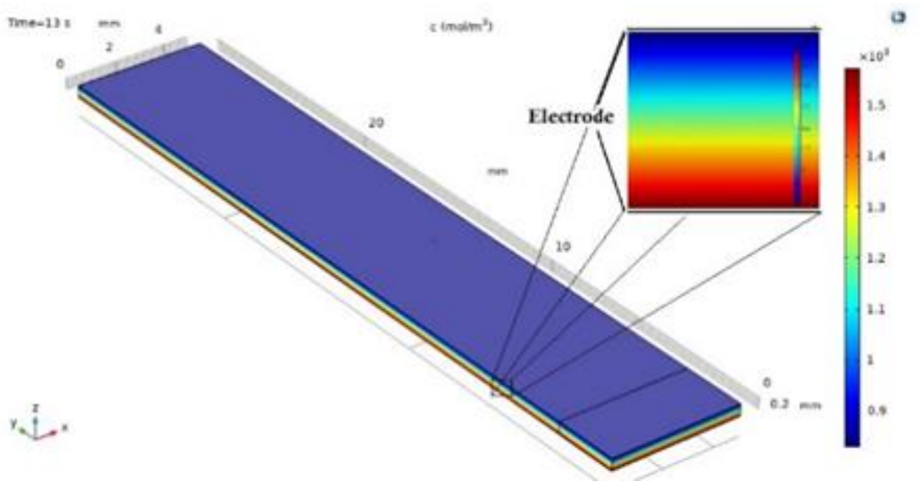



**Fig 4. Concentration gradient in the polymer regions of the IPMC composite (by applying direct electrical stimulation with an amplitude of 3.5 V a period of 140 seconds)**

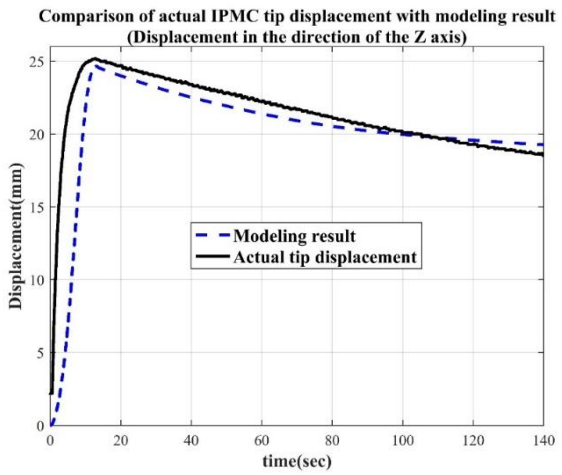



**Fig 5. Comparison of IPMC tip displacement in Back-Relaxation state with a similar sample modeled in Comsol multi-physics software (by appliying of 3.5v DC excitation for 140s)**

Figure 4 shows the result of Nafion concentration changes after IPMC stimulation. According to these concentration changes, IPMC swelling occurs in the red area of this figure. It should be noted that the concentration gradient is exactly the opposite of the potential gradient in polymer regions.

The most important result of this modeling is the displacement analysis of IPMC beam tip. In Figure 8, the data obtained the displacement of modeled and real IPMC beam tip as a result of different applied physics

The conformity of the data obtained from the modeling with the real sample under direct voltage of 3.5 V indicates the success of the designed model. Based on the criteria mentioned in relation (11), there is a 93% agreement between the IPMC modeling data and the real sample.

In this regard, it represents the displacement resulting from modeling,d displacement of the real sample, I time step, and n the total number of recorded time steps.

$$\text{Fitting}(\%) = 100 - \frac{\sum_{i=1}^{n} \left| \frac{\hat{d}_i - d_i}{d_i} \right|}{n} \tag{11}$$

Comparison of IPMC tip displacement in the post-relaxation state (by applying DC voltage with an amplitude of 3.5 V in a period of 140 seconds) with the same sample modeled in Comsol multi-physics software.

**6- Conclusion**

The phenomenon back relaxation observed in Excited IPMC strips by applying DC voltage is due to the presence of non-hydrated molecules in the polymer network. Therefore, as the hydrated cations move from the anode to the cathode, they simultaneously transfer some free water molecules to the cathode as additional mass, and if the excitation voltage is DC, due to static equilibrium, It is expected the IPMC remains at the end of the activity and does not go back (i.e. the state before stimulation and bending), but in fact the IPMC strip bends back and as a result shows the phenomenon of Back Relaxation. The purpose of this modeling was to predict the rate of return of IPMC to Back Relaxation state. According to the reported results, the model can be extended to other geometries with different electrode dimensions and polymer thickness. The described model is capable of predicting all types of IPMCs by having the mechanical, chemical and electrical properties of the polymer part in addition to moving other components such as changes in concentration, changes in potential, changes in boundary forces, and the amount of stress on any point of the geometry. Definitely, considering the costs of preparing an IPMC strip, using this model will be very economical in terms of time and cost, and it will prevent the wastage of healthy samples as well as the preparation of accurate data recording hardware from this material.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۴، ۳، ۱۴۰۱. (۷۷-۹۴)

انجمن آهن و فولاد ایران

مهندسی متالورژی و مواد

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

دانشگاه فردوسی مشهد

# مدل‌سازی سه‌بعدی اثر خستگی در کامپوزیت‌های پلیمری فلزی یونی*

مقاله پژوهشی

آرزو خراجی[۱]　　نادیا نقوی[۲]　　حجت زامیاد[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2023.78161.1069

**چکیده** *کامپوزیت‌های پلیمری فلزی-یونی (IPMC) مواد هوشمندی هستند که ساختارشان شامل دو بخش فلزی و الاستومری است. از نظر کاربردی در دسته پلیمرهای الکترواکتیو قرار می‌گیرند که گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان سنسور و عملگرهای نرم با ولتاژ تحریک اندک هستند. در کاربرد به عنوان عملگر، خمش IPMC علاوه بر ولتاژ تحریک، متأثر از عوامل ذاتی و محیطی است. پیش‌بینی «اثر پس‌آرامش» چالشی جدی در به کارگیری عملی IPMC است. اصطلاح اثر پس‌آرامش برای کاهش تدریجی خمش IPMC و بازگشت آن به طرف کاتد، تحت تحریک با ولتاژ ثابت به کار می‌رود. در این پژوهش برای اولین بار، اثر پس‌آرامش در رفتار خمشی IPMC در فضای سه‌بعدی با نرم‌افزار Comsol مدل‌سازی شده است. مقایسه نتایج با داده‌های آزمایش عملی، حاکی از دقت ۹۳ درصدی مدل‌سازی در پیش‌بینی جابه‌جایی است که سایر اطلاعات مهم عملکردی مانند تغییرات غلظت و توزیع تنش در ماده را نیز تأیید می‌کند. استفاده از این مدل برای پیش‌بینی رفتار IPMC، در مقایسه با انجام آزمایش‌های عملی، از لحاظ وقت و هزینه بسیار مقرون به صرفه خواهد بود.*

**واژه‌های کلیدی** مواد هوشمند، IPMC، اثر پس‌آرامش، Comsol، مدل‌سازی چندفیزیکی.

# 3D Modeling of Fatigue Effect in Ionic Metal Polymer Composites

Arezoo Kharaji　　Nadia Naghavi　　Hojat Zamyad

**Abstract** *Ionic Polymer Metal Composites (IPMC) are smart materials that consist of two parts, metal, and elastomer. Functionally, IPMCs are a group of electroactive polymers that, due to their special structure, are a suitable option for use as sensors and soft actuators with low excitation voltage. When used as an actuator, in addition to the excitation voltage, IPMC bending is affected by intrinsic and environmental factors. One of the serious challenges in the practical application of IPMC is the prediction of the "Back-Relaxation effect". The term back-relaxation effect is a term used for the gradual reduction of IPMC bending and return to the cathode side under constant voltage excitation. In this research, the effect of back-relaxation on the bending behavior of IPMC has been modeled in three dimensions with Comsol software, for the first time. The comparison of the results with the practical test data indicates high accuracy of 93% of the modeling in predicting displacement, which also confirms other important performance information such as concentration changes and stress distribution in the material. Using this model to predict IPMC behavior will be very cost-effective in terms of time and cost compared to practical tests.*

**Key Words** Smart Material, Ionic Polymer Metal Composite (IPMC), Back-Relaxation effect, Comsol, Multiphysics

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۵/۱۹و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۷/۹ می‌باشد.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه برق، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه برق، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۳) دانشجوی دکتری، گروه برق، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

**Email**: Nn.Naghavi@gamil.com

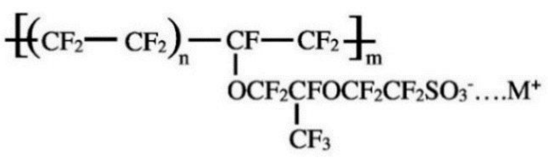
## مقدمه

کامپوزیت فلزی پلیمری–یونی ( Ionic Polymer Metal Composite) IPMC از یک پلیمر یونی با گروه‌های آنیونی تشکیل شده است که با کاتیون‌های متحرک محلول در آب (یا حلال دیگر) در تعادل هستند. کامپوزیت‌های پلیمری فلزی–یونی (IPMCها) گروهی از پلیمرهای الکترواکتیو هستند که به دلیل ساختار ویژه خود، گزینه مناسبی برای استفاده به‌عنوان سنسور و عملگرهای نرم با ولتاژ تحریک اندک هستند. یک نوار IPMC، از یک لایه پلیمری پوشیده شده با دو لایه رسانای فلزی تشکیل می‌شود. IPMC ماده‌ای است که حرکت مکانیکی را به سیگنال‌های الکتریکی (در حالت حسگری) و سیگنال الکتریکی را به تغییر شکل فیزیکی (در حالت عملگری) تبدیل می‌کند. رفتار ماده در غالب دو پدیده انتقال الکترومکانیکی و مکانوالکتریکی توضیح داده می‌شود. در انتقال الکترومکانیکی انرژی الکتریکی به مکانیکی و در انتقال مکانوالکتریکی انرژی مکانیکی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود [1,2].

روش پیشنهادی این مطالعه بر اساس حرکات رفت و برگشتی سریع مولکول‌های آب آزاد در غشای نفیون بین آند و کاتد است. برای درک رفتار خمشی مواد IPMC ابتدا یک نوار در فضای دوبعدی مدل‌سازی شده است تا با دریافت نکات کلی و جزئی از حل معادلات فیزیکی مربوط به هر ناحیه بتوان مدل را به فضای سه‌بعدی تعمیم داد. هدف از شبیه‌سازی نوار IPMC در اصل مشاهده تغییرات غلظت به صورت تصویر متحرک در نواحی مختلف ماده و نیز تجمع بار الکتریکی است در سطح الکترودها ایجاد خواهد شد؛ زیرا قطعا در فضای دوبعدی بعد سوم که مربوط به سطوح الکترودهاست قابل مشاهده نخواهد بود.

## ساختار پلیمر

پلیمرهای الکترواکتیو IPMC از یک غشای تبادل یونی پرفلورینه تشکیل شده، که از نظر شیمیایی با فلزی نجیب مانند طلا، پالادیوم، پلاتین و نقره ترکیب شده‌اند. در شکل ۱) یک ساختار شیمیایی معمول از پلیمرهای یونی (نفیون) مورد استفاده در ساخت این مواد هوشمند نشان داده شده است. در این شکل، n مقداری بین ۵ و۱۱ دارد و m تقریبا برابر ۱ (و شمارنده یون +Li ، +Na، +H و ...) است. یکی از خواص جالب این ماده توانایی آن در جذب مقادیر زیادی حلال‌های قطبی (مانند آب) است. یک پلیمر یونی پرفلورینه، Nafion معروف است که در اواخر دهه ۱۹۶۰ کشف شد و در اوایل دهه ۱۹۷۰ با فرمول شیمیایی C7HF13O5S.C3F7 به ثبت رسید [1]. نفیون اولین پلیمر از دسته پلیمرهای مصنوعی با خواص یونی است، که به آنها آینومر می‌گویند. خواص یونی منحصر به فرد نفیون نتیجه ترکیب گروه‌های پرفلوروووینیل‌اتر است که به گروه‌های سولفونات بر روی اسکلتی از ترافلوئوروواتیلن (Polytetrafluoroethylene) (PTFE) خاتمه می‌یابند. نفیون به دلیل پایداری حرارتی و مکانیکی عالی، در غشاهای تبادل پروتون توجه زیادی را به خود جلب کرده است [1-3].



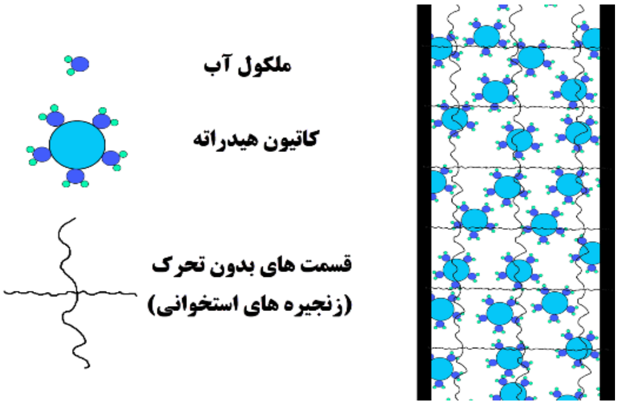

شکل ۱ ساختار مولکولی شیمیایی Nafion (برگرفته از [1])

## جریان یونی در پلیمر

در حالت عملگری، کوچ کاتیون‌های هیدراته شده در ساختار پلیمر که ناشی از اعمال سیگنال الکتریکی است باعث حرکت مکانیکی IPMC می‌شود [4-1]. به عبارت بهتر IPMC شامل یک شاخه پلیمری است که به گروه‌های آنیونی و یک حلال دارای کاتیون‌های متحرک متصل‌اند. مدل ادراکی در شکل (۲) نمایش داده شده است. زمانی که ولتاژی به الکترودهای IPMC اعمال می‌شود بر اثر میدان الکتریکی ایجاد شده، شارش کاتیون‌ها (یا جریان یونی) رخ خواهد داد. در مورد IPMCهای با حلال آب کوچ کاتیون‌ها مولکول‌های آب را نیز (به علت تغییر فشار اسمزی و تورم پلیمر در نزدیکی کاتد و فشردگی آن در نزدیکی آند) همراه با خود جابه‌جا می‌کند؛ که به نوبه خود منجر به خمیدگی ماده به سمت آند می‌شود [12].

در این پژوهش، شبیه‌سازی یک نوار عملگر IPMC (Actuator) ارائه شده است. به منظور تعریف مشخصات نوار IPMC در حالت عملگری شبیه‌سازی نیروهای تغییر شکل-دهنده و خارج صفحه‌ای بر روی نوار IPMC انجام شده است. تا کنون مجموعه‌ای از معادلات اساسی (شامل معادلات شار یونی در پلیمر، الاستیسیته خطی و اثر الکتریکی الکترودها) برای

هر دو پدیده ارائه و آنالیز شده است [1,2]. میدان الکتریکی اعمالی یون‌های متحرک را درون غشای پلیمری جابه‌جا می‌کند. در نتیجه، جریان الکترواسمزی در داخل پلیمر ظاهر می‌شود و متعاقبا حرکت و تغییر شکل در عملگر اتفاق می‌افتد [2].




شکل ۲ مدل مفهومی IPMC (برگفته از [13])

علی‌رغم مزایا و ویژگی‌های امیدوارکننده کامپوزیت پلیمر–فلز یونی (IPMC)، این ماده هوشمند دارای معایبی است که باید تا حدامکان برای بهبود عملکرد آن برطرف گردند. همان-طور که توضیح داده شد یکی از محدودیت‌های IPMC، پدیده پس‌آرامش است که در زمان بازگشت این ماده به حالت استراحت اتفاق می‌افتد. پدیده بازگشت به حالت استراحت (Back Relaxation) مشاهده شده در نوارهای با آرایش پایه IPMC که با ولتاژ DC تحریک شده‌اند، به دلیل وجود کاتیون-های غیرهیدراته در شبکه پلیمری است. بنابراین، از آنجا که کاتیون‌های هیدراته از سمت الکترود آند به سمت الکترود کاتد در حرکت‌اند، به طور هم زمان برخی مولکول‌های آزاد آب را، به عنوان جرم اضافی، به سمت کاتد منتقل می‌کنند، و اگر ولتاژ تحریک DC باشد، به علت تعادل استاتیک انتظار می‌رود IPMC در نقطه انتهایی فعالیت خودش بماند و به عقب (یعنی حال قبل از تحریک و خمش) برنگردد، اما در واقع نوار IPMC به عقب خمیده می‌شود و در نتیجه پدیده Back Relaxation را از خود نشان می‌دهد. پیش از این برای از بین بردن این رفتار راهکارهای مختلفی ارائه شده است. از جمله چندین تکنیک مبتنی بر استفاده از یک حلقه کنترل بازخورد برای کاهش اثر پس‌آرامش پیشنهاد شده است. با این حال، این تکنیک‌ها تنها زمانی مؤثر هستند که جابه‌جایی خمشی IPMC کوچک باشد [1-6]. تا کنون در زمینه مدل‌سازی فیزیک پدیده انتقال الکترومکانیکی IPMC تلاش‌های قابل‌توجهی انجام شده است.

یک روش طبقه‌بندی مدل‌های موجود، آشنایی با نحوه توصیف فیزیک مسئله است [1]. دسته اول مدل‌های ارتباط‌دهنده بین جابه‌جایی و جریان که تقریبا به طور تجربی شکل گرفته‌اند، اغلب بر اساس توضیح مدار معادل الکتریکی است. دسته دوم مدل‌ها، شار یونی درون مواد را در نظر می‌گیرند [1-5]. به‌طورکلی مدل‌های حالت عملگری IPMC که تحریک الکتریکی خارجی را به تغییر شکل مکانیکی مواد مرتبط می‌سازند، می‌توان در سه گروه کلی مدل‌های جعبه‌سیاه، جعبه-خاکستری و جعبه‌سفید دسته‌بندی نمود [1]. مدل‌های جعبه‌سیاه رابطه مستقیمی بین ورودی–خروجی سیستم نمایش می‌دهند که می‌تواند با استفاده از معادلات جبری، اطلاعات و داده‌های آزمایش و بدون دانش قبلی راجع به فیزیک مسئله ایجاد شود [1]. مدل‌های جعبه‌سفید برای هر قسمت از مدل، مفهومی فراهم می‌آورد و رفتار میکروسکوپی یک سیستم را با استفاده از مدل‌های منحصر به زیرشاخه‌های فرایند اصلی شرح می‌دهد. به بیان دیگر مسئله را به مسائل ریز می‌شکنند. مدل‌های جعبه‌سفید برای عملگر IPMC، انتقال الکترومکانیکی را از طریق فرایندهای مکانیکی، الکتریکی، شیمیایی شرح می‌دهد. در مقایسه با سایر مدل‌ها، دستیابی به این مدل دشوارتر است و برای کاربردهای مهندسی به‌ندرت استفاده می‌شود [1]. مدل‌های جعبه‌خاکستری بر درک فیزیک‌هایی حاکم بر رفتار سیستم استوارند و بخش‌های نامشخص را با استفاده از مدل‌های تجربی جبران می‌سازد. بنابراین این مدل‌ها ترکیبی از مدل‌های جعبه‌سیاه و جعبه‌سفید هستند. مدل‌های جعبه‌خاکستری به‌سادگی از نقطه‌نظر شناسایی سیستم یک مصالحه بین نیازهای اساسی مدل برای درک سیستم برقرار می‌کند [1]. با توجه به اینکه شبیه‌سازی رفتار IPMC نیازمند مطالعه دقیق و یافتن ارتباطی بین خواص مکانیکی و شیمیایی فلز و پلیمر در صورت اعمال میدان الکتریکی است، تمرکز این مقاله روی مدل‌های تحلیلی (از انواع مدل‌های جعبه‌سفید) [1] است. هم‌چنین چون تفاوت جنس، خواص مکانوالکتریکی و شیمیایی در الکترودها و نفیون و شرایط مرزی بین دو ماده نیازمند حل میکروسکوپی معادلات اساسی مشترک است، از میان انواع مدل‌های تحلیلی به مدل‌های فیزیکی و شبیه‌سازی رفتار IPMC با استفاده از نرم‌افزار کامسول که اساس حلگرهای (Solver) آن بر پایه روش‌های المان محدود (Finit Elemnt Methode) است، می‌پردازد [1,3]. نرم‌افزار چندفیزیکی کامسول یک مجموعه کامل شبیه‌سازی است که می‌تواند معادلات دیفرانسیل سیستم‌های غیرخطی را توسط مشتق‌های جزئی به روش اجزای

محدود (FEM) در فضاهای یک، دو و سه‌بعدی حل نماید. این نرم‌افزار می‌تواند در حضور چالش‌هایی نظیر میدان‌های الکترومغناطیسی، کشش، دینامیک سیالات و دینامیک گاز به خوبی راهگشا باشد. کامسول همچنین فرصت حل مسئله با فرمول‌های ریاضی (در فرم معادلات) و فیزیک (انتخاب مدل فیزیکی) را به کاربر می‌دهد. بدیهی است، در هر مسئله یک سیستم معادلات حل خواهد شد اما تفاوت فقط در نحوه استفاده از سیستم‌های فیزیکی نهفته‌است. می‌توان از معادلات از پیش تعریف شده برای اکثر پدیده‌ها در علوم و فناوری، مانند انواع روش‌های انتقال حرارت، برق، تئوری الاستیسیته، نفوذ و انتشار مولکولی، انتقال جرم، انتشار موج و جریان سیال استفاده کرد.

در ادامه بنا بر آنچه گفته شد، ابتدا در بخش روش تحقیق، مروری بر معادلات حاکم بر فیزیک IPMC و نحوه مدل‌سازی کامپوزیت در حالت سه‌بعدی را با جزئیات بررسی خواهیم کرد. سپس نتایج حاصل از شبیه‌سازی را به صورت گرافیکی در قالب نرخ تغییرات غلظت، تنش، نیروهای بدنه، تغییرات جابه‌جایی نسبت به زمان، تحت تحریک ولتاژی بررسی کرده و از نظر کمی نتایج حاصل از مقایسه جابه‌جایی نوک IPMC را با داده‌های ثبت شده از آزمایش عملی ارزیابی می‌نماییم.

## اثر الکتریکی الکترودها

مطالعات انجام شده حاکی از آن است که جریان الکترودها روی رفتار انتقال الکترومکانیکی تأثیرگذار است و الکترودها به طور قابل توجهی بر دینامیک بار و عملکرد عملگری IPMC تأثیر می‌گذارند. برای در نظر گرفتن الکترود در مدل، جریان یونی در پلیمر با جریان الکتریکی در الکترودها کوپل می‌شود. برخلاف مدل‌های فیزیکی پیشین، الکترودها ایدئال نیستند اما از هدایت الکتریکی با ضریب انتقال محدود برخوردار هستند. اگرچه اثر الکترود در مورد انتقال الکترومکانیکی (مقاوم در برابر جریان) بیشتر قابل درک است، اما فیزیک پایه برای هر دو نوع انتقال یکسان است. معادله (۱) جریان یونی را در بخش پلیمری IPMC توصیف می‌کند. در مورد الکترودها، شکل دیفرانسیلی قانون اهم برای چگالی جریان به صورت رابطه (۱) است [2]:

$$\sigma \Delta V = -j \qquad (۱)$$

که در آن $\phi$ هدایت الکتریکی الکتر ها ا ست، V و j به ترتیب پتانسیل الکتریکی و چگالی جر یان در الکترود ها ا ست [1].

## عوامل مؤثر بر رفتار IPMC

به طور کلی عوامل مختلفی رفتار IPMC را در هر دو حالت سنسوری و عملگری تحت تأثیر قرار می‌دهند که می‌توان آنها را در دو دسته کلی عوامل ذاتی و محیطی قرار داد. تأثیرگذاری همین عوامل است که سبب می‌شود مدل‌های خطی انعطاف-پذیری کافی برای مدل‌سازی رفتار IPMC را نداشته باشند و رفتار ورودی و خروجی در این پلیمر تنها با استفاده از مدل‌های غیرخطی قابل مدل‌سازی و پیش‌بینی باشد. آزمایش‌های انجام شده بر روی IPMC نشان می‌دهد، میزان خمش در حالت عملگری و درک جابه‌جایی سنسوری این ماده تحت تأثیر عواملی قرار دارد که متناسب با کاربرد مورد نظر در ساخت این ماده باید در نظر گرفته شود. از این پارامترهای مؤثر که عمدتا متأثر از نحوه ساخت IPMC هستند، اصطلاحا تحت عنوان عوامل ذاتی نام یاد می‌کنیم. مهم‌ترین عوامل ذاتی عبارتند از:

۱. نوع یون‌های لایه پلیمری (غلظت بالاتر منجر به پایداری خمش می‌شود).
۲. ضخامت یون‌های لایه پلیمری (هرچه ضخامت بیشتر انعطاف و خمش بیشتر).
۳. ابعاد نوار IPMC (نسبت طول به عرض، طول بیشتر سبب خمش بیشتر می‌شود ولی برای عرض برعکس است).
۴. جنس الکترودهای پوشاننده لایه پلیمری و ضخامت آنها.
۵. فاکتور خستگی (ویژگی‌ای از ماده که باعث می‌شود جابه‌جایی به مرور کمتر شود).
۶. پسماند.

## ویژگی‌ها و کاربردهای IPMC

IPMCها به دلیل سبکی، انعطاف‌پذیری، نرمی، سازگاری با محیط یونی داخل بدن و شباهت رفتاری با رفتار عضلات بدن از جمله مواد پرکاربرد و مورد مطالعه در علوم مهندسی و خصوصا مهندسی پزشکی به شمار می‌روند و تحت عنوان ماهیچه‌های مصنوعی نیز شناخته می‌شوند [1].

به علت انعطاف‌پذیری بسیار خوب و اعمال نیروی نسبتا زیاد (نیرویی نزدیک به ۴۰ برابر وزن خود) این مواد در مقابل اعمال ولتاژ بسیار کم و عکس‌العمل بسیار سریع آنها (در کسری

از ثانیه) در ساخت ماهیچه‌های مصنوعی کاربرد دارند. مطابق توضیحات ارائه شده ویژگی‌های منحصر به فرد IPMC باعث شده در کاربردهای گوناگون صنعتی و پزشکی مورد توجه باشد که به برخی از آنها اشاره شد. در این قسمت به طور خاص مهم‌ترین کاربردهای پزشکی به تفکیک مورد بررسی قرار می-گیرد [27,28].

## کاربردهای پزشکی IPMC در حالت عملگر

IPMCها به دلیل انطباق زیاد، ولتاژ فعال‌سازی پایین، توانایی کار در شرایط محیطی مختلف و سهولت ساخت و سفارشی سازی، نویدبخش فعال‌سازی، سنجش و برداشت انرژی در رباتیک نرم، مهندسی زیست پزشکی، ذخیره انرژی و حتی کاربردهای فضایی هستند [3-27].

از مهم‌ترین دغدغه‌های استفاده از ابزارآلات پزشکی محرک در تشخیص و درمان بیماری‌های داخلی بدن انسان سازگاری با محیط الکترولیتی بدن، تأمین انرژی لازم و ابعاد قابل تغییر برای ایجاد حرکت دل‌خواه در عنصر محرک مورد نظر است. همین مسئله باعث شده IPMCها به دلیل تطابق با محیط الکترولیتی بدن، ولتاژ کاری کم و امکان استفاده با ابعاد مختلف یکی از بهترین گزینه‌ها به عنوان یک اکچویتر باشند.

۱. ماهیچه‌های کمک‌رسان قلبی (بطن مصنوعی)
۲. عضلات صاف و اسفنکتری مصنوعی
۳. اصلاح عیوب انکساری چشم
۴. پروتزهای مایو الکتریک دست
۵. استفاده به عنوان دریچه دستگاه تحویل هدفمند دارو به صورت بی‌سیم
۶. انگشت مصنوعی [27].

## بیان مسئله اثر خستگی در IPMCها

پدیده بازگشت به حالت استراحت (Back Relaxation) مشاهده شده در تیر IPMC که با اعمال ولتاژ DC تحریک شده‌اند، به دلیل وجود ملکول‌های غیرهیدارته در شبکه پلیمری است. بنابراین، از آنجا که کاتیون‌های هیدراته از سمت الکترود آند به سمت الکترود کاتد در حرکت‌اند، به طور هم‌زمان برخی مولکول‌های آزاد آب را، به عنوان جرم اضافی، به سمت کاتد منتقل می‌کنند، و اگر ولتاژ تحریک DC باشد، به علت تعادل استاتیک انتظار می‌رود IPMC در نقطه انتهایی فعالیت خودش بماند و به عقب (یعنی حال قبل از تحریک و خمش) برنگردد، اما در واقع نوار IPMC به عقب خمیده می‌شود و در نتیجه پدیده Back Relaxation را از خود نشان می‌دهد. حال تصمیم بر آن است که ابتدا برای درک رفتار خمشی این مواد یک نوار IPMC را مشابه [2] مدل‌سازی نموده و با دریافت نکات جزئی از حل معادلات فیزیکی مربوط به هر ناحیه توانستیم مدل را به فضای سه‌بعدی تعمیم دهیم.

## روش تحقیق

### معادلات فیزیکی-شیمیایی

برخلاف انتقال مکانوالکتریک در انتقال الکترومکانیک، تحت تأثیر اعمال اختلاف ولتاژ به الکترودها IPMC دچار تغییر شکل و بخش آزاد تیر از انتها شروع به خمیدگی می‌کند. آنچه حائز اهمیت است این است که علت اصلی هر دو پدیده مکانوالکتریکی و الکترومکانیکی جریان یونی القاشده و در نتیجه توزیع بار غیرمتقارن در مجاورت الکترودهاست. جریان یونی در پلیمر از معادله نرنست‌پلانک طبق رابطه (۲) محاسبه می‌شود [1,2]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla.(D\nabla C - z\mu FC\nabla\phi - \mu C\Delta V\Delta P) = 0 \qquad (۲)$$

که در آن C غلظت کاتیون، μ قابلیت تحرک (Mobility) کاتیون، D ثابت انتشار، F ثابت فارادی، Z عدد بار، ΔV حجم مولی (که معیاری برای کمیت‌سنجی آب‌دوستی کاتیون‌ها به شمار می‌رود)، P. فشار حلال و ϕ پتانسیل الکتریکی در پلیمر است. لازم به ذکر است که پتانسیل الکتریکی ϕ در داخل پلیمر و پتانسیل الکتریکی V در الکترودها دو متغیر متفاوتند. ضریب پویایی μ را می‌توان به‌صورت رابطه (۳) بیان کرد [1,2]:

$$\mu = \frac{D}{RT} \qquad (۳)$$

در این رابطه R ثابت گازها و T دمای مطلق است. معادله (۲) رابطه اصلی حاکم بر توضیح پدیده انتقال در ماده IPMC است. این رابطه علاوه بر زمان تحت تأثیر گرادیان‌های میدانی نظیر گرادیان پتانسیل الکتریکی ∇ϕ، گرادیان غلظت ∇C و گرادیان فشار حلال ΔP نیز است. این گرادیان‌ها در هر دو نوع انتقال وجود دارند. گرادیان پتانسیل ϕ با معادله پوآسون (رابطه (۳)) توضیح داده می‌شود. در روابط (۴) و (۵) ρ چگالی شارژ، $C_0$ غلظت آنیون و متغیر ε ثابت گذردهی مطلق مؤثر است که می‌توان آن را به صورت $\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$ نوشت که در آن $\varepsilon_0$

ضریب گذردهی خلأ و برابر مقدار (F/m)۱۰۱۲×۸/۸۵ است. که در آن $C_0$ غلظت اولیه کاتیون یا آنیون است [1,2]:

$$-\nabla^2\phi = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (۴)$$

$$\rho = F(C - C_0) \quad (۵)$$

غلظت کاتیون از رابطه (۶) به دست می‌آ ید، در حالی که غلظت آنیون وابسته به کشش حجمی محلی است [1,2].

$$\frac{dV}{} = \nabla.u \quad (۶)$$

در رابطه (۶) u بردار جابه‌جایی محلی است. مقدار مثبت کشش حجم محلی نشانگر افزایش حجم محلی و منفی بودن آن به معنای کاهش حجم است. تغییرات حجم در ماتریس پلیمر غلظت آنیون‌ها را به عنوان بخش بدون تحرک پلیمر تحت تأثیر قرار می‌دهد. از این رو متغیر غلظت آنیون $C_a$ با رابطه (۷) تعریف می‌شود و $C_0$ غلظت اولیه کاتیون/آنیون است [1,2].

$$C_a = C_0(1 - dV) \quad (۷)$$

برای یک IPMC با ضخامت ۰/۴۵ میلی‌متر، با ضریب گذردهی مؤثر دی الکتریک ۰/۲mF/mو غلظت اولیه کاتیون ۱۲۰۰ mol/m3 است. افت پتانسیل ۱ ولت در این ناحیه باریک منجر به ایجاد گرادیان تقریبا برابر با ۱۰۶ ولت بر متر می‌شود. با در نظر گرفتن کشش IPMC خم شده در حدود ۱٪، با مدول یانگ ۲۰۰ مگاپاسکال و نسبت پواسون ۰/۴۹، فشار را می‌توان ۳/۵ مگاپاسکال برآورد کرد. این تخمین گرادیان فشار به صورت قراردادی در محدوده ۱۰۶ × ۳/۵ مطرح می‌شود. اگر عبارات $F\nabla\phi$ و $\Delta V\nabla P$ در رابطه (۱) مقایسه شوند، با توجه به اینکه ثابت فارادی و $\Delta V$ به ترتیب برابر مقادیر ۹۶۴۸۵(C/mol) و (m3/mol)۱۰-۶×۶ است، می‌توان مشاهده کرد که گرادیان ولتاژ به‌صورت رابطه (۸) است [1,2]:

$$|F\nabla\phi| \gg |\Delta V\nabla P| \quad (۸)$$

بنابراین، بخش سوم شار شکل مکانیکی $\mu C\Delta V\nabla P$ در محاسبات انتقال الکترومکانیکی در نظر گرفته نمی شود. علاوه بر این، همان طور که توضیح داده شد، چگالی بار با نیرو های بدنه در ماده مرتبط است، یعنی [1,2]:

$$F = f(\rho) = g(C) \quad (۹)$$

بنابراین فرآیند کوپلینگ، فعل و انفعال بین بخش بدون تحرک و حلال را توصیف می‌کند و عبارت گرادیان فشار قابل چشم‌پوشی است. پس معادله نرنست‌پلانک در مورد عملگر الکترومکانیکی به صورت زیر استفاده می‌شود [1,2]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla.(D\nabla C - z\mu FC\nabla\square) = 0 \quad (۱۰)$$

لازم به ذکر است که برای اکثر محاسبات عملی تقریب $C_a = C_0$ کاملا منطقی است. فقط در موارد انتقال مکانوالکتریکی، که ترم‌های مربوط به شار بسیار کوچک هستند، باید از رابطه (۷) استفاده شود. این ساده‌سازی‌ها مفاهیم معناداری دارند، یعنی محاسبه سیستم PNP (پوآسون نرنست پلانک) از مدل الاستیک خطی جدا می‌شود.

## پیاده سازی مدل IPMC در سه‌بعد

مدل انتقال الکترومکانیکی با روش FEM ( Finit Element Methode) حل شده است. به‌منظور محاسبه فیزیک‌های مدل، سیستم معادلات پوآسون، نرنست‌پلانک و فرم دیفرانسیلی قانون اهم به‌طور هم‌زمان حل شده است. برای انجام این کار، شرایط مرزی مناسب تعریف شده و مدل با نرم‌افزار المان محدود کامسول پیاده‌سازی می‌گردد. معادلات PNP در ناحیه پلیمری حل شده و چگالی جریان الکتریکی در نواحی الکترودی پیاده-سازی شده‌اند. حل این معادلات با انتخاب فیزیک‌های مربوطه انجام خواهد گرفت [1,2].

از آنجا که در نسخه‌های جدید نرم‌افزار کامسول امکال شکل‌دهی حجمی (Extrude) مدل دوبعدی به فضای سه‌بعدی در اختیار کاربر قرار گرفته است. پس از بررسی حالت دوبعدی، برای شبیه‌سازی نوار IPMC در فضای سه‌بعدی دو روش پیش‌روست:

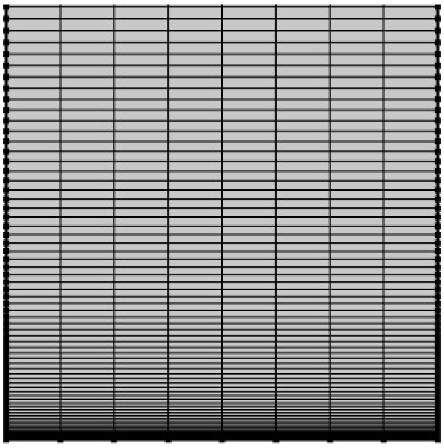
۱. از ابتدا در فضای سه‌بعدی، تعریف هندسه نوار IPMC و سپس تحلیل معادلات مربوطه انجام شود.

۲. پس از آنکه مدل دوبعدی به نتیجه رسید، با گسترش دادن یا به نوعی حجم بخشیدن به هندسه دوبعدی تعریف شده، مدل به فضای سه‌بعدی انتقال یابد و تحلیل شود.

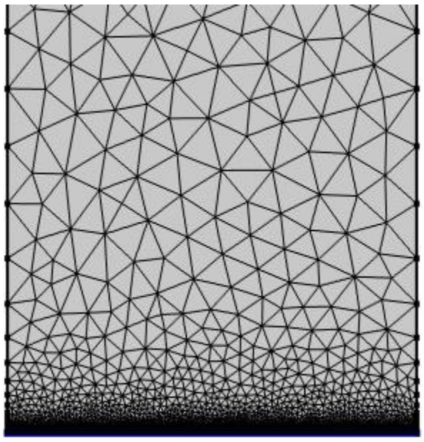
از این دو روش، روش اول به دلیل امکان مشاهده سطوح الکترودها و آماده‌سازی هندسه برای محاسبات المان محدود به منظور انجام شبیه‌سازی انتخاب می‌شود.

مدل برای تیر یک سر درگیر تهیه و بررسی شده است. هندسه مدل ایجاد شده در ابعاد ۲۸/۵mm، ۰/۴۵mm و ۵mm طراحی و پیاده‌سازی گردیده است. مقادیر ابعاد تیر با هدف اعتبارسنجی نتایج شبیه‌سازی سه‌بعدی با داده‌های آزمایش عملی، مشابه نمونه نقوی و همکارانش در [1] در نظر گرفته شده است. در این هندسه ۲/۵ mm از طول تیر جهت اعمال ولتاژ در یک گیره ثابت در نظر گرفته شده است. در نواحی الکترودی از فیزیک Electric Currents برای اعمال ولتاژ تحریک خارجی و اثر الکتریکی الکترودها و در نواحی (بخش داخل گیره و بخش آزاد) پلیمری از فیزیک Transport of Diluted Species برای پیاده‌سازی معادلات فیزیکی-شیمیایی استفاده شده است [27]. هم‌چنین فیزیک Sold Mechanics جهت محاسبه جابه‌جایی ناشی از اعمال نیروهای الکترواستاتیکی و فیزیک General Form of PDE برای حل معادلات دیفرانسیل مورد استفاده در مدل به کار گرفته شده است [13]. برای حل معادلات دیفرانسیل مشتقات جزئی در نرم‌افزار مش‌بندی یا ایجاد یک طرح شبکه‌ای در هندسه ماده ضروری است. در دستیابی به نتایج منطقی و صحیح انتخاب مش و نیز عدم وابستگی نتایج به تعداد المان‌ها و نوع مش بندی (اصطلاحا رسیدن به مدل مستقل از مش) بسیار حائز اهمیت است [1]. انتخاب مش به میزان زیادی وابسته به آن است که کوپل (جفت شدن) جریان الکتریکی/شاریونی بر اساس قضیه راموشاکلی است یا قانون گاوس [13]. برای مورد اول به انتگرال‌گیری روی کل ناحیه نیاز است که در نرم‌افزار چند فیزیکی کامسول می‌توان آن را فقط در مش‌های مثلثی محاسبه کرد. در مورد کوپل مبتنی بر قانون گاوس، مش‌های نگاشت (Mapping)، مورد استفاده قرار می‌گیرد. مزیت مش نگاشت در مقایسه با مش مثلثی، کنترل بیشتر بر اندازه و توزیع عناصر است. صرف نظر از انتخاب، مش در نزدیکی مرزهای الکترود و نفیون به علت تغییر زیاد غلظت $\nabla C$ و گرادیان پتانسیل □$\nabla$ باید مش‌بندی مناسب باشد. نمونه مش‌های مثلثی و نگاشت در شکل (۳) نمایش داده شده است [13,27]. مش‌های نگاشت به صورت مکعب و مش‌های دو بعدی مثلثی در حالت سه‌بعدی به صورت هرم چهاروجهی (Tethrahedral) می‌شود.

به‌منظور انجام حل معادلات روی فیزیک‌های مدل از دو مطالعه وابسته به زمان به‌گونه‌ای که بخش اول تحلیل اثر الکتریکی الکترودها، فرایندهای الکتروشیمیایی و بخش دوم به‌منظور تحلیل معادلات ارتعاش مکانیکی، اعمال نیروی الکترواستاتیک و پیش‌بینی جابه‌جایی را انجام دهد از دو مطالعه وابسته به زمان استفاده شده است. در این مقاله مطابق با [2] ثابت انتشار D، ۱۰−۱۱× ۰/۷، ضریب گذردهی الکتریکی ε، ۱۰۳× ۰/۲، مدول یانگ E، ۴۱MPa و ضریب پوآسون ۰/۴۹ در نظر گرفته شده است. تمامی پارامترها و مشخصات ماده IPMC به استناد [1] مقداردهی شده‌اند.



(الف)

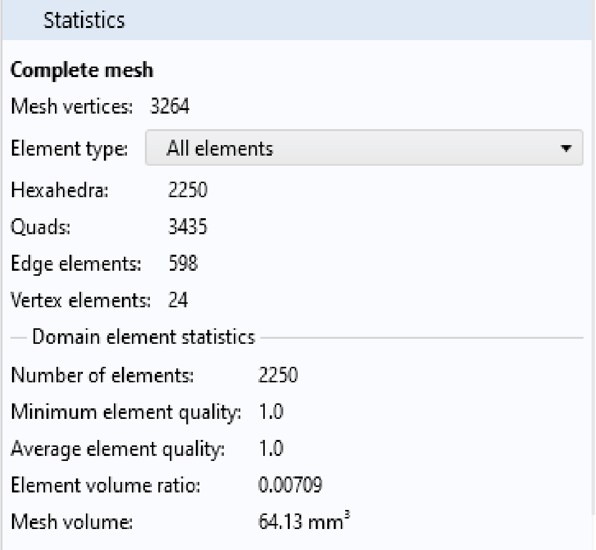


(ب)

شکل ۳ نمونه‌هایی از مش‌بندی در نرم‌افزار کامسول برگرفته از [13] الف) مش نگاشت و ب) مش مثلثی

## نتایج

با توجه به آنکه کوچک کردن ابعاد و افزایش تعداد المان‌های مش‌بندی بسته به مشخصات پردازنده و حافظه رایانه امکان‌پذیر است، ملاک قابل پذیرش بودن مش‌بندی با توجه به میزان پارامترهای آماری نظیر Average element quality قابل ارزیابی است. این پارامتر ویژگی بهینه بودن مش را با نمایش مقداری بین ۰ و ۱ تبیین می‌کند. این مقدار هرچه به ۱ نزدیک‌تر باشد، به مش ایدئال نزدیک‌تر است. مش‌بندی بهینه با استفاده از کمترین تعداد المان، تنظیم نرخ رشد مناسب بین المان‌های مجاور، تأمین حد قابل قبولی از فاکتورهای آماری تنظیم مش در نرم‌افزار و... محقق می‌شود. (شکل ۴). لازم به ذکر است که کاهش ابعاد مش لزوما نشان‌دهنده کیفیت مطلوب مش‌بندی و افزایش دقت محاسبات نیست. بلکه ملاک تشکیل مشی است که بتوان به نحو مطلوب مدل را به مقدار بهینه نزدیک و نزدیک‌تر کرد و از واگرایی تخمین در روش های گسسته‌سازی ریاضی جلوگیری نمود.




شکل ۴ ارزیابی مش‌بندی

تیر یک سر درگیر شبیه‌سازی شده در این پژوهش، تحت اعمال ولتاژ مستقیم با دامنه ۳/۵ ولت و به مدت زمان ۱۴۰ ثانیه تحریک شده است.

در شکل (۵) به وضوح تغییرات مؤلفه‌های نیروی وارد بر مرز میان پلیمر و الکترود مشاهده می‌گردد. در مدل دو دسته نیروی مرزی دیده می‌شود. پیکان‌ها نشانگر نیروهای مرزی ناشی از اعمال نیرو الکترواستاتیک در مرز الکترود بالایی و پلیمر است و مخروط‌ها نمایانگر نیروهای مرزی ناشی از میدان الکترواستاتیک به حدفاصل الکترود پایینی و پلیمر است.

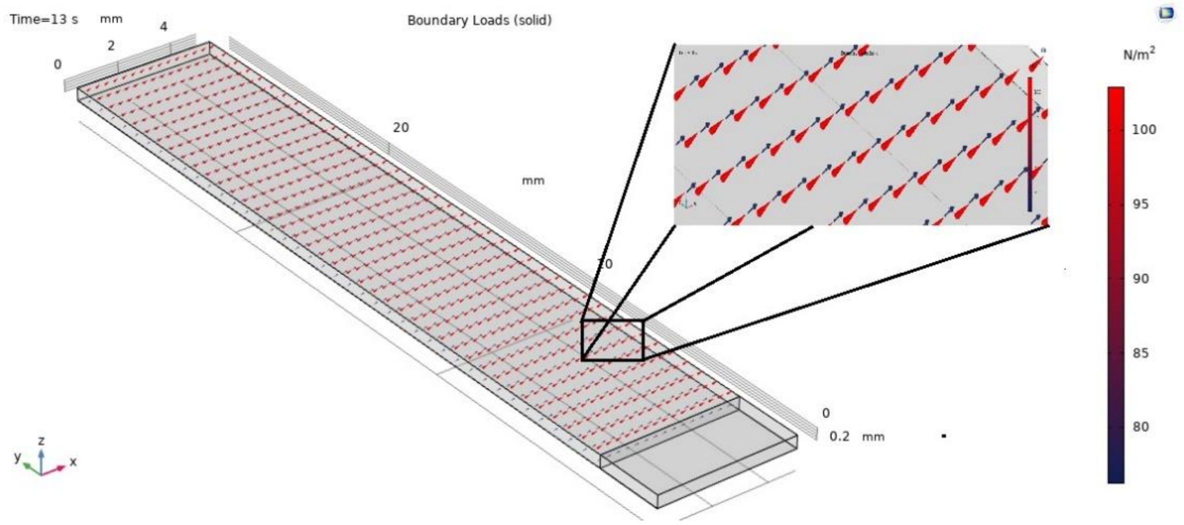
با توجه به طیف رنگ گرادیانی در شکل (۶) می‌توان دریافت که بیشترین تنش وارد به تیر IPMC در نواحی قرمزرنگ نزدیک به گیره و کمترین تنش به نواحی آبی رنگ (نوک تیر) اعمال می‌گردد. از ناحیه مهارشده در گیره به دلیل ثابت بودن صرف نظر شده است.

شکل (۷) نتیجه تغییرات غلظت نفیون پس از تحریک IPMC را نشان می‌دهد. همان طور که در بزرگ‌نمایی این شکل دیده می‌شود در نمودار تغییرات غلظت نواحی الکترودی بی-رنگ هستند. با توجه به این تغییرات غلظت، تورم IPMC در ناحیه قرمزرنگ این شکل رخ می‌دهد. لازم به‌ذکر است گرادیان غلظتی دقیقا معکوس گرادیان پتانسیل در نواحی پلیمری است.

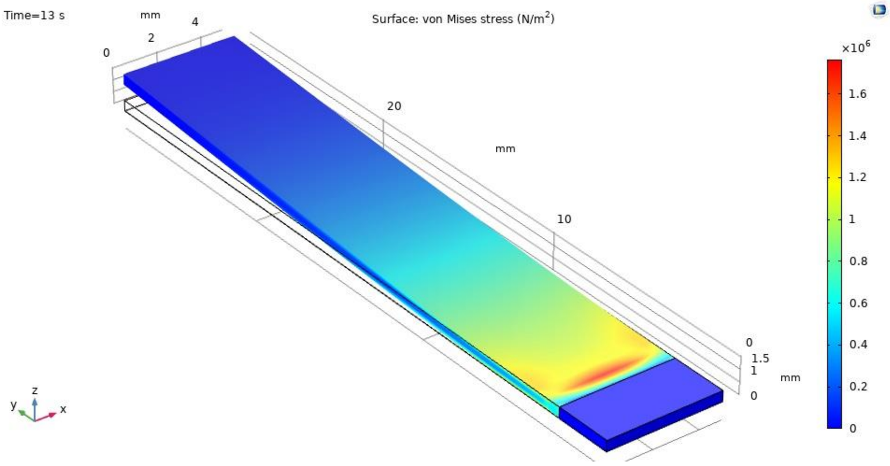
مهم‌ترین نتیجه این مدل‌سازی، تحلیل جابه‌جایی نوک تیر IPMC است. در شکل (۸) داده‌های حاصل از اعمال فیزیک-های مختلف روی جابه‌جایی تیر IPMC مدل‌سازی شده و نمونه واقعی [21] با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. انطباق داده‌های حاصل از مدل‌سازی با نمونه مشابه واقعی تحت ولتاژ مستقیم ۳/۵ ولت نشان‌دهنده موفقیت‌آمیز بودن مدل طراحی شده است. بر مبنای معیار ذکر شده در رابطه (۱۱) بین داده‌های مدل‌سازی IPMC و نمونه واقعی انطباق ۹۳ درصدی وجود دارد [1].

$$\text{Fitting}(\%) = 100 - \frac{\sum_{i=1}^{n} \left|\frac{\hat{d}_i - d_i}{d_i}\right|}{n} \qquad (۱۱)$$

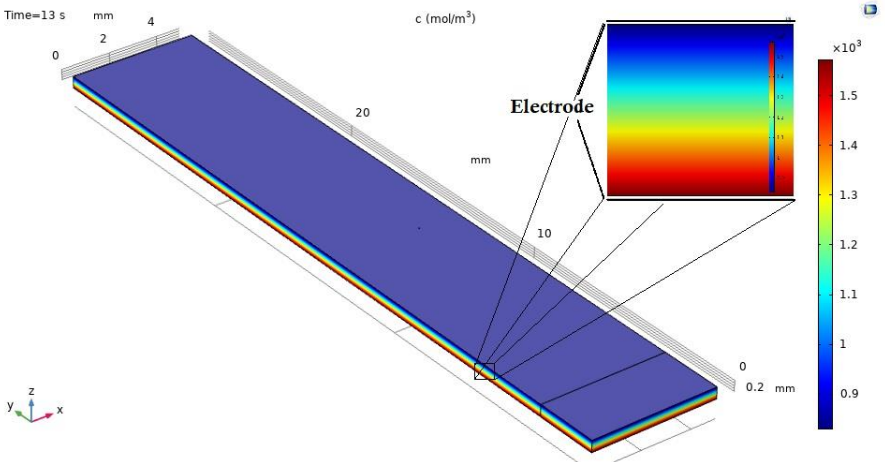
در این رابطه $\hat{d}$ معرف جابه‌جایی حاصل از مدل‌سازی، $d$ جابه‌جایی نمونه واقعی، $i$ گام‌زمانی و $n$ تعداد کل گام‌های زمانی ثبت شده است.



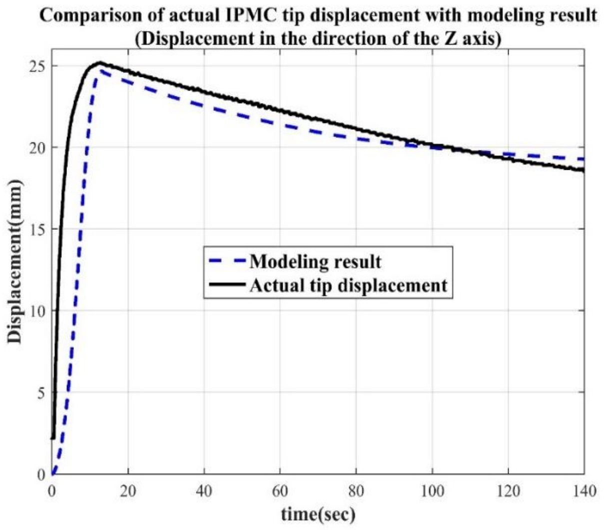

شکل ۵ نیروهای بدنه تیرIPMC . نیروهای وارد بر مرز الکترود بالا (پیکان) و پایین (مخروط) با پلیمر (تحت اعمال ولتاژ DC با دامنه ۳/۵ ولت در مدت زمان ۱۴۰ ثانیه)




شکل ۶ توزیع تنش در IPMC . (تحت تحریک الکتریکی مستقیم با دامنه ۳/۵ ولت در مدت زمان ۱۴۰ ثانیه)




شکل ۷ گرادیان غلظت در نواحی پلیمری کامپوزیت IPMC (تحت تحریک الکتریکی مستقیم با دامنه ۳/۵ ولت در مدت زمان ۱۴۰ ثانیه)




شکل ۸ مقایسه جابه‌جایی نوک IPMC در حالت پس‌آرامش (تحت اعمال ولتاژ DC با دامنه ۳/۵ ولت در مدت زمان ۱۴۰ ثانیه) با نمونه مشابه مدل‌سازی‌شده در نرم‌افزار چند فیزیکی کامسول

## نتیجه‌گیری

پدیده بازگشت به حالت استراحت (Back Relaxation) مشاهده شده در نوارهای با آرایش پایه IPMC که با اعمال ولتاژ DC تحریک شده‌اند، به دلیل وجود مولکول‌های غیرهیداراته در شبکه پلیمری است. بنابراین، از آنجا که کاتیون‌های هیدراته از سمت الکترود آند به سمت الکترود کاتد در حرکت‌اند، به‌طور هم‌زمان برخی مولکول‌های آزاد آب را، به‌عنوان جرم اضافی، به سمت کاتد منتقل می‌کنند، و اگر ولتاژ تحریک DC باشد، به علت تعادل استاتیک انتظار می‌رود IPMC در نقطه انتهایی فعالیت خودش بماند و به عقب (یعنی حالت قبل از تحریک و خمش) برنگردد، اما در واقع نوار IPMC به عقب خمیده می‌شود و در نتیجه پدیده Back Relaxation را از خود نشان می‌دهد. هدف این مدل‌سازی پیش‌بینی میزان بازگشت IPMC به حالت پس‌آرامش بود. با توجه به نتایج گزارش شده در بخش چهارم و انطباق قابل قبول مدل با واقعیت، می‌توان مدل سه‌بعدی IPMC را به هندسه‌های دیگر با ابعاد الکترود و ضخامت پلیمر گوناگون نیز تعمیم داد. مدل توصیف‌شده قادر است علاوه بر جابه‌جایی مؤلفه‌های دیگری نظیر تغییرات غلظت، تغییرات پتانسیل، تغییرات نیروهای مرزی، و میزان تنش وارد بر هر نقطه از هندسه، انواع IPMC را با در دست داشتن خواص مکانیکی، شیمیایی و الکتریکی بخش پلیمری پیش‌بینی نماید. قطعا با توجه به هزینه‌های تهیه یک تیر IPMC استفاده از این مدل از لحاظ وقت و هزینه بسیار مقرون به صرفه خواهد بود و مانع از هدررفت نمونه‌های سالم و نیز تهیه سخت‌افزار دقیق ثبت داده از این ماده خواهد شد.

## تقدیر و تشکر

## مراجع

[1] M. Shahinpoor, Fundamentals of ionic polymer metal composites (IPMCs). 2015.

[2] D. Pugal, “Physics based model of ionic polymer-metal composite electromechanical and mechanoelectrical transduction”. University of Nevada, Reno. 2012.

[3] W. G. Grot, Nafion® membrane and its applications. In Electrochemistry in Industry. Springer, Boston, MA. pp. 73-87 1982.

[4] A. Kusoglu, A. Z. Weber, “ New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers. Chemical reviews,” vol. 117, no.3, pp. 987-1104. 2017.

[5] S. Church, Del. firm installs fuel cell. The News Journal, 6, B7. 2006.

[6] C. Heitner-Wirguin, “Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure,” properties and applications. *Journal of membrane Science*, vol. 120, no.1, pp.1-33. 1996.

[7] N. D. N. Chi, T. D. Quang, J. I. Yoon, and K. K. Ahn, “Identification of ionic polymer metal composite actuator employing fuzzy NARX model and Particle Swam Optimization,” *in Proc. IEEE Int. Conf. Control, Autom. Syst.*

*(ICCAS)*, pp. 1857–1861, Oct. 2011.

[8] M. Annabestani and N. Naghavi, “Nonlinear identification of IPMC actuators based on ANFIS–NARX paradigm,” *Sens. Actuators A, Phys.*, vol. 209, pp. 140–148, Mar. 2014.

[9] M. Shahinpoor, “Ionic polymer–conductor composites as biomimetic sensors, robotic actuators and artificial muscles—A review,” *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 14–16, pp. 2343–2353, 2003.

[10]M. Annabestani and N. Naghavi, “Non-uniform deformation and curvature identification of ionic polymer metal composite actuators,” *J. Intell. Mater. Syst. Struct*., vol. 26, no. 5, pp. 582–598, 2014.

[11]J. Brufau-Penella, J. Sá¡nchez-Martín, and M. Puig-Vidal, “Piezoelectric polymer model validation applied to mm size micro-robot I-SWARM (intelligent swarm),” *Proc. SPIE*, vol. 6166, p. 61660Q, Mar. 2006.

[12]R. Dong and Y. Tan, “A model based predictive compensation for ionic polymer metal composite sensors for displacement measurement,” *Sens. Actuators A, Phys*., vol. 224, pp. 43–49, Apr. 2015.

[13]A. G. Zuquello, M. C.Saccardo, R.Gonçalves, K. A.Tozzi, R. Barbosa, L. A.Hirano, & C. H. Scuracchio, PI controller for IPMC actuators based on Nafion®/PT using machine vision for feedback response at different relative humidities. Materials Research, 25. (2022).

[14]M. Annabestani, M. H. Sayad, P. Esmaeili-Dokht & M. Fardmanesh, “ Toward a High-Performance Ionic Soft Actuator: A Disturbance-Aided Method for Elimination of Back Relaxation of Pattern-Free Ipmc Actuators,”

[15]A. G. Zuquello, M. C. Saccardo, R. Gonçalves, K. A.Tozzi, R. Barbosa, L. A.Hirano, & C.H. Scuracchio, “ PI controller for IPMC actuators based on Nafion®/PT using machine vision for feedback response at different relative humidities,” Materials Research.25. (2022).

[16]A. M. Arnold, J. Su, & E. M. Sabolsky, “ Influence of environmental conditions and voltage application on the electromechanical performance of Nafion-Pt IPMC actuators,” *Smart Materials and Structures.* vol. 31, no.11, 115031. 2022,

[17]M. Zhang, M. Wang, X. Zhang, C. Zhang, Li, M., & Yu, S. “ Fabrication of a multilayered SGO/macroporous Nafion-based IPMC with enhanced actuation performance,”Sensors and Actuators B: Chemical.356, 131319. (2022).

[18]G. Yin, M. Yu, X. Tong, Y. Wu, C. Tian & Y. Li, (2022), “ Fabrication and performance analysis of high-performance cylindrical ionic polymer-metal composite actuators with various diameters,” Smart Materials and Structures, 31(11), 115003.

[19]W. MohdIsa, A. Hunt and S. H. HosseinNia , ”Sensing and Self-Sensing Actuation Methods for Ionic Polymer–Metal Composite (IPMC): A Review”. *Sensors*, vol. 19, no. 18, 3967, 2019.

[20]H. Zamyad, and N. Naghavi, “Behavior identification of IPMC actuators using Laguerre-MLP network with consideration of ambient temperature and humidity effects on their performance”. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 67, no. 11, 2723-2732, 2018.

[21]H. Zamyad, N. Naghavi, R. Godaz, & R. Monsefi, “ A recurrent neural network–based model for predicting bending behavior of ionic polymer–metal composite actuators,” *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 31, no. 17, pp. 1973-1985, 2020.

[22]H. Zamyad, N.Naghavi, & H. Barmaki, " A combined fuzzy logic and artificial neural network approach for non-linear identification of IPMC actuators with hysteresis modification," *Expert Systems*, vol. 35, no.4, e12283, 2018.

[23]P. AziziHariri, A. H.Ebrahimi, Zamyad & S. Sahebian, " Bending Movement Analysis of Soft Actuators Fabricated with Silicone-Ethanol," Carbon Fabric Composites.

[24]K. Sadeghipour, R. Salomon, & S. Neogi, " Development of a novel electrochemically active membrane and'smart'material based vibration sensor/damper," *Smart Materials and Structures*, vol. 1, no. 2, pp.172. 1992.

[25]K. Asaka & K. Oguro, "Bending of polyelectrolyte membrane platinum composites by electric stimuli: Part II. Response kinetics". Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 480, vol. 1-2, pp.186-198, 2000.

[26]M. Porfiri, "Charge dynamics in ionic polymer metal composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no.10, 104915, 2008.

[27]Z. Chen, &X. Tan, "A Control-Oriented and Physics-Based Model for Ionic Polymer--Metal Composite Actuators". *IEEE/ASME Transactions On Mechatronics*, vol. 13, no. 5, pp.519-529, 2008.

[28]B. J. Akle, W. Habchi, T. Wallmersperger, E. J. Akle, & D. J. Leo, "High surface area electrodes in ionic polymer transducers: numerical and experimental investigations of the electro-chemical behavior," Journal of Applied Physics, vol. 109, no. 7, pp. 074509, 2011.

[29]H. Zamyad, N. Naghavi, and H. Barmaki, "A combined fuzzy logic and artificial neural network approach for nonlinear identification of IPMC actuators with hysteresis modification," *Expert System*, vol. 35, no, 4, pp.e12283., 2018.

[30]Y. Bar-Cohen, "Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles: reality, potential, and challenges (Vol. 136, pp. 1-765)". Bellingham, WA: SPIE press, 2004.

[31]R. Dong, and Y. Tan, "A model based predictive compensation for ionic polymer metal composite sensors for displacement measurement," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 224, pp.43-49, 2015.

[32]M. Shahinpoor and K. J. Kim, "Ionic polymer–metal composites: IV. Industrial and medical applications". *Smart materials and structures*, vol. 14, no, 1, pp.197, 2004.

[33]R. Dong & Y. Tan "A model based predictive compensation for ionic polymer metal composite sensors for displacement measurement". *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 224, pp. 43-49, 2015.

[34]D. Pugal , K. Jung ,A. Aabloo, K.J. Kim , " Ionic polymer-metal composite mechanoelectrical transduction: review and perspectives," *Polym Int*, vol. 59, no.3. pp.:279–289. 2010.

[35]C. Jo, D. Pugal, Oh I-K, K.J. Kim , K. Asaka " Recent advances in ionic polymer-metal composite actuators and their modeling and applications," *Prog Polym Sci*, vol. 38, no. 7, pp.1037–1066. 2013.

[36]A. Punning ,K.J Kim , V. Palmre , F. Vidal ,C. Plesse , N. Festin ,A. Maziz , K. Asaka , T. Sugino , G. Alici et al " Ionic electroactive polymer artificial muscles in space applications," Sci Rep 4:6913(2014).

[37]M. Annabestani, M. Maymandi-Nejad, and N. Naghavi. "Restraining IPMC back relaxation in large bending displacements: applying non-feedback local Gaussian disturbance by patterned electrodes." *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 63, no. 4, pp.1689-1695, 2016.

[۳۸] م. محمودنژاد، ۱۳۹۸، هفته چهارم دوره جامع آموزش عمومی کامسول- مش بندی در کامسول.

[39]H. Zamyad, & N. Naghavi " Behavior identification of IPMC actuators using Laguerre-MLP network with consideration of ambient temperature and humidity effects on their performance," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement,* vol. 67, no. 11, pp. 2723-2732, 2018.

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

# The Effect of LDPE Presence in Grain Boundaries on HDPE/CNT Nanocomposite with Segregate Structure on Electrical Conductivity and Mechanical Properties

Research Article

Reyhaneh.Rezania[1], Samaneh.Sahebian[2], Abolfazl.Babakhani[3]

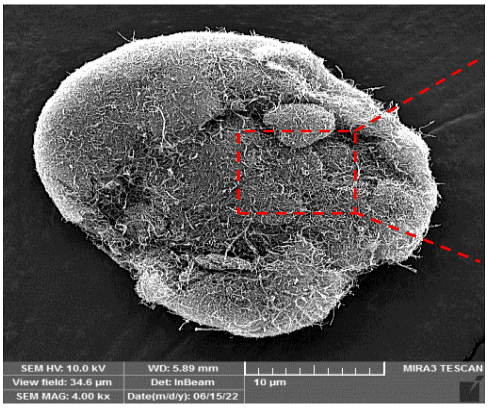
DOI: 10.22067/jmme.2023.79715.1087

## 1. Introduction

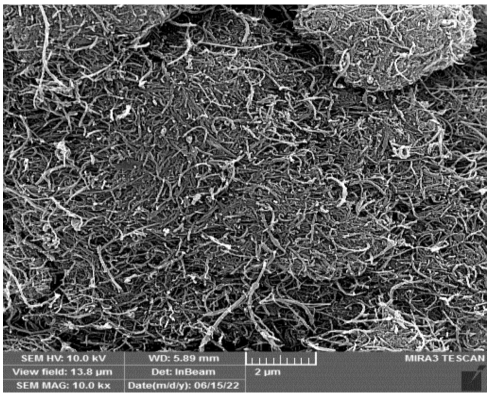
Nowadays, humans are significantly exposed to the radiation of electromagnetic waves. Tools such as TV antenna, microwave, X-ray, light and heat, cosmic rays, wireless remote-control units, radio frequency interference, electronic equipment such as laptops, mobile phones, etc., are capable of producing electromagnetic waves in a wide range of Frequency. Radiation of electromagnetic waves can cause noise pollution, heat or breakdown of electrical equipment. In addition, the radiation of electromagnetic waves has harmful effects on human health. Conductive polymer composites (CPC) have favorable electrical conductivity, electromagnetic interference shielding effect, ease of manufacturing, flexibility in design, suitable corrosion resistance and low density, compared to metal protective materials. This category is considered in the field of protection against electromagnetic wave .In segregated composite, a conductive phase is coated on the surface of polymer granules. This non-uniform distribution causes a low percolation threshold in CPCs, but in these structures, the surface separation of the conductive filler prevents the diffusion of filler between the polymer granules and also the conductive fillers accumulate on the granule surface, which will be one of the factors of mechanical properties drop. Adding a small amount of low molecular weight polymer while adding conductive fillers increases the adhesion of the conductive phase and polymer granules.

## 2- Materials

Multi-walled carbon nanotube powder (MWCNT) prepared by Vera Carbon Nanomaterials Company, high molecular weight polyethylene powder (HDPE) HD 52505 UV grade prepared from petrochemical jam and low molecular weight polyethylene powder (LDPE), LFI2575 grade prepared from Ariassol Polymer Company was used. Results Composite specimens were produced by mixer milling of HDPE powder and 0.5, 3, 2, 1, 4, and 6 percent by weight, of CNT powder. Nanocomposite samples featuring a segregated structure were fabricated by using hot press machine operating at a temperature of 122 degrees Celsius under a pressure of 16 tons. Subsequently, 1 wt. % LDPE was added to the composite powders to explore the variation of conductivity within the segregated structure.




(a)



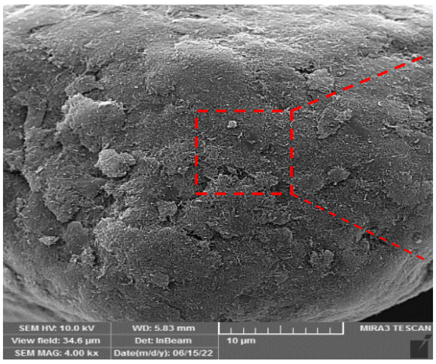

(b)

*Manuscript received: November 28, 2022, Revised July 30, 2022, Accepted, September 27, 2022.

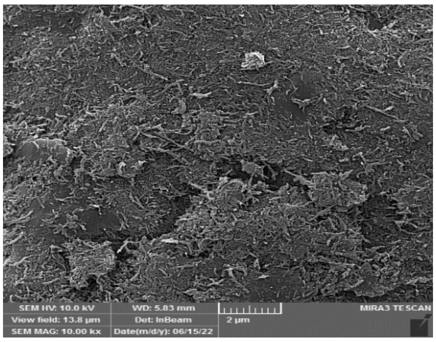
[1] M.sc Student Department of material science and engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran.

[2] Corresponding Author. Assistant professor, Department of Material science and Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran. **Email:** s.sahebian@um.ac.ir

[3] Professor, Department of material science and engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran.



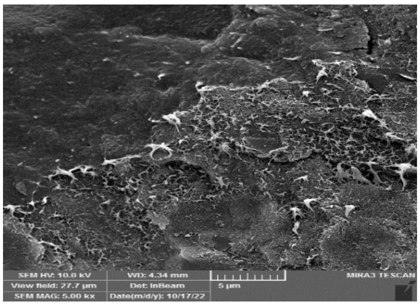
(c)



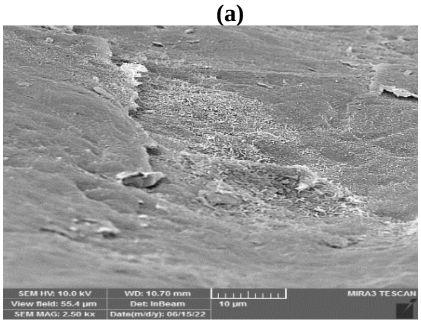
(d)

**Fig 1. Composite powder scanning electron microscope pictures: a and b) H-4CNT c and d) L-4CNT**

The HDPE/MWCNT and HDPE/LDPE/MWCNT composites were named as H-xCNT and L-xCNT, respectively. In which the variable x denotes the weight percentage of CNT in the structure, accompanied by the incorporation of 1 weight percent of the LDPE phase.



**(a)**

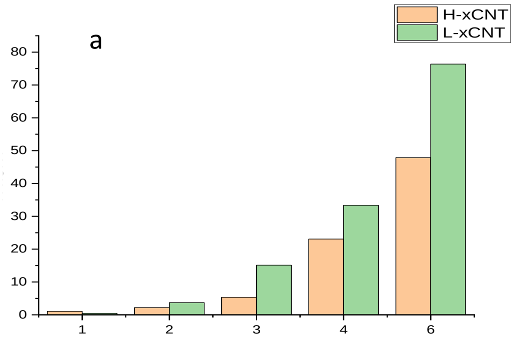


**(b)**

**Fig 2. Fracture surface images: a) H-2CNT, b) L-2CNT.**

The FESEM images of composite powders (Figure 1) is presented the coating of polymer granules by CNT and also CNT bundle in some areas. By increasing the weight percentage of CNT in the structure, the uniformity of the carbon nanotube coating on the surface of the granules is observed. As seen in Figure 2, the fracture surface of the composite samples show the formation of segregated structure, in which the carbon nanotubes have created a conductive path around the polymer granules.

The local melting of the LDPE phase during the processing of the composite sample causes the creation of a fluid phase between the CNTs and improves the adhesion of the conductive phase, improves the conductive paths, and also reduces the structural defects such as micro cracks and holes, and improves the conductivity and mechanical properties as well. If LDPE phase is added to the structure with a high percentage of weight, it will act as a diluent in the interface between the two phases of HDPE and MWCNT and will cause better adhesion of these two phases and ultimately improve the mechanical properties and conductivity in the structure (Fig. 3).



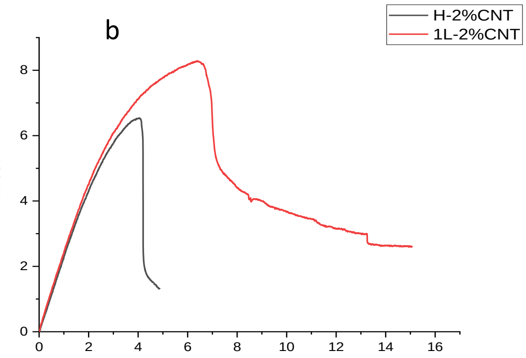




**Fig 3. a) Conductivity changes of isolated HDPE/CNT structures in the presence and absence of LDPE in terms of carbon nanotube weight percentage, b) Stress-strain curve of two H-2CNT and L-2CNT composites**

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۴، ۳، ۱۴۰۱. (۹۵-۱۰۸)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

# تاثیر حضور LDPE در مرزدانه بر رسانایی الکتریکی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت HDPE/CNT با ساختار جدایش یافته*

مقاله پژوهشی

ریحانه رضانیا[۱] سمانه صاحبیان[۲] ابوالفضل باباخانی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2023.79715.1087

**چکیده** *نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری رسانا انتخاب مناسبی به عنوان یک ماده رسانا هستند. کامپوزیت‌های پلیمری رسانا با ساختار جدایش یافته، آستانه نفوذ کمتری از کامپوزیت‌های رندوم دارند، زیرا ذرات به جای توزیع تصادفی در کل سیستم، تنها در سطح مشترک ذرات -زمینه پلیمری قرار دارند. در این پژوهش، به منظور دستیابی به رسانایی قابل توجه در درصدهای وزنی کم فاز رسانا، نانوکامپوزیت های CNT/HDPE با ساختار جدایش یافته به روش اختلاط در حالت خشک تولید شدند. به منظور بهبود خواص مکانیکی، فاز پلیمری دوم، که دارای وزن مولکولی کمتر از پلیمر اول است، به این کامپوزیت‌ها، اضافه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، وجود CNTها را در مرزهای گرانول‌های پلیمری تایید کرد. میزان رسانایی در یک درصد وزنی فاز CNT در کامپوزیت فاقد فاز پلیمری دوم S/m ۱/۰۴۹۱ و در کامپوزیت دارای فاز پلیمری دوم S/m ۰/۴۵۱۸ و حدآستانه در حضور فاز LDPE برابر Vol٪ ۰/۰۷۹۹۹ و در صورت عدم وجود این فاز برابر Vol ٪ ۰/۰۷۹۹۰ گزارش شد. نتایج آزمون کشش نیز بهبود خواص مکانیکی را در کامپوزیت L-2CNT نسبت به H-2CNT نشان داد .تنش تسلیم و کرنش شکست در حضور فاز LDPE به ترتیب ۲۶/۱۱٪ و ۲۰۸/۶۲٪ درصد افزایش داشته است.*

**واژه‌های کلیدی** ساختار سگرگیت، پلی اتیلن با دانسیته بالا، نانولوله کربنی، رسانایی، خواص مکانیکی.

# The Effect of LDPE Presence in Grain Boundaries on HDPE/CNT Nanocomposite with Segregate Structure on Electrical Conductivity and Mechanical Properties

Reyhaneh.Rezania Samaneh.Sahebian Abolfazl.Babakhani

**Abstract** *Conductive polymer matrix nanocomposites are suitable choice as a conductive material. Conductive polymer composites with segregated structure has lower percolation threshold than random composites. Reinforcement in Segregated structure composites are only located at polymers matrix particles interface instead of being distributed randomly throughout the system. In this study, HDPE/CNT nanocomposites with segregated structure were fabricated by dry mixing method in order to achieve significant conductivity at low weight percentage of conductive phase, due to improvement of mechanical properties, the second polymer phase, which a lower molecular weight polymer matrix, was added to composites structure. SEM images confirms that the presence of CNTs at polymer granules boundaries. The conductivity in 1%wt of CNT phase for composite without second polymer phase equal 1.0491 S/m and composite with second polymer phase was 0.4518 S/m and In case of LDPE phase, the threshold was reported as 0.07999 Vol% and in the absence of this phase as 0.07999 Vol%. Tensile test results also show that improved mechanical properties for L-2CNT composite compared to H-2CNT. The yield stress and fracture strain in the presence of LDPE phase have increased by 26.11% and 208.62%, respectively.*

**Keywords** Segregate structure, High density polyethylene, Carbon nanotube, Conductivity, Mechanical properties.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۹/۷و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۷/۱ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، گرایش شناسایی و انتخاب مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

**Email:** s.sahebian@um.ac.ir

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

**مقدمه**

در زندگی روزمره، انسان‌ها، به‌طور قابل‌توجهی در معرض تابش امواج الکترومغناطیس قرار دارند. ابزارهایی چون آنتن تلویزیون، مایکروویو، اشعه ایکس، نور وگرما، پرتوهای کیهانی، واحدهای کنترل از راه دور بی سیم، تداخل فرکانس رادیویی، تجهیزات الکترونیکی نظیر لپ‌تاپ، تلفن همراه و غیره قابلیت تولید امواج الکترومغناطیس را در گستره بزرگی از فرکانس ایجاد می‌کنند [1,2]. بیشتر مشکلات ناشی از انرژی در دامنه فرکانس رادیویی است که از حدود ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱ گیگاهرتز می‌باشد. تابش‌های امواج الکترومغناطیس (مانند تابش‌های فرکانس بالا) می‌تواند سبب ایجاد آلودگی‌های صوتی، حرارتی و یا خرابی تجهیزات الکتریکی شوند. علاوه براین، تابش امواج مذکور تاثیرات زیان‌باری بر سلامتی انسان‌ها دارد [7-2]. در پژوهش صورت گرفته توسط ژانگ (Lu Zhang) نشان داده شد که امواج الکترومغناطیس منتشر شده با فرکانس ۳۰۲ مگاهرتز توسط گوشی‌های همراه زمان پاسخگویی مغز را به کارهای ساده افزایش می‌دهد [7].

از آنجایی که امواج الکترومغناطیس دارای میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی هستند، ماده جاذب امواج بایستی قابلیت جذب هر دو نوع موج الکتریکی و مغناطیسی را دارا باشد. امواج الکترومغناطیس کاربردهای زیادی در ناحیه بسامد گیگاهرتز در تلفن همراه، شبکه ارتباطات، سامانه‌های رادار و غیره را دارد، بنابراین محافظت در برابر امواج در این محدوده، برای بشر اهمیت بیشتری پیدا کرده است. سازگاری الکترومغناطیسی (Electromagnetic Compatibility) (EMC) از رشته های علمی و مهندسی است و به طراحی و کار سیستم‌های الکترونیکی و دستگاه‌های الکتریکی به گونه‌ای که مقادیر خاصی از تداخل الکترومغناطیسی (Electromagnetic Interference) (EMI) را ایمن سازد، مرتبط می‌شود. نانوکامپوزیت‌های حاوی مواد رسانای الکتریسیته، دسته‌ای از مواد مناسب برای کاربرد در مواد جاذب امواج هستند. کامپوزیت‌های پلیمری رسانای الکتریکی (CPC) (Conductive Polymer Composites)، به دلیل نفوذ فوق‌العاده کم، هدایت الکتریکی مطلوب، اثر محافظتی تداخل الکترومغناطیسی، سهولت ساخت، انعطاف‌پذیری در طراحی، مقاومت مناسب در برابر خوردگی و چگالی کم، نسبت به مواد محافظ فلزی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [4-6] و [8-10].

از نانولوله‌های کربنی، کربن سیاه، گرافن و سایر آلوتروپ-های کربنی به عنوان پرکننده‌های رسانا در این دسته ازکامپوزیت-ها استفاده می‌شود [10]. در کامپوزیت‌هایی با توزیع رندوم مقدار پرکننده رسانای بیشتر از ۱۰ درصد وزنی برای محافظت در برابر امواج نیاز است تا از جنبه تجاری قابل استفاده باشد [6]. لازم به ذکر است که در مواد CPC با افزایش مقدار پرکننده رسانا به مقدار بحرانی، انتقال عایق / رسانا مشاهده می‌شود و رسانایی الکتریکی به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد، این کسر حجمی بحرانی به عنوان آستانه نفوذ (Percolation threshold) ($\varphi_c$) تعریف می‌شود [10].

در کامپوزیت با ساختار جدایش یافته (Segregated conductive polymer composite)، فاز رسانا به صورت پوشش بر سطح گرانول‌های پلیمری زمینه پوشش داده می‌شود. این نحوه توزیع غیریکنواخت سبب ایجاد آستانه نفوذ کم در CPC ها است که در آن پرکننده رسانا در نواحی بین گرانول‌های پلیمری قرار می‌گیرد تا مسیرهای رسانا تشکیل شود [6,9-11]. سه روش اصلی برای تهیه کامپوزیت سگرگیت (s-CPC) وجود دارد که شامل (الف) اختلاط خشک یا محلول: پلیمرهای استفاده شده در این روش ساخت بایستی ویسکوزیته مذاب نسبتا زیادی داشته باشند تا شبکه‌های رسانا را در هنگام قالب‌گیری فشرده گرم حفظ نموده و میزان پرکننده به دلیل مشکلات پردازش نمی‌تواند به مقادیر نسبتا بالایی برسد (معمولا کمتر از ۱۰ درصد وزنی). (ب) فناوری لاتکس: مزیت این روش، توزیع مناسب پرکننده‌های رسانا در سطوح ذرات لاتکس، در مقایسه با مواد تهیه شده از طریق مخلوط کردن خشک یا محلول، است. (پ) روش‌های ترکیب ذوب: ترکیب مذاب از نظر تجاری جذاب‌ترین و جالب-ترین روش برای تولید s-CPC است زیرا نرخ تولید انبوه را با کاهش هزینه‌های تولید بدست می‌آورد. با این حال، تنظیم شبکه-های رسانای جدا شده در ترکیبات پلیمری در مقایسه با سایر روش‌ها دشوار است [12]. به دلیل ساختار ویژه کامپوزیت با ساختار جدایش یافته، در صورتی که موج الکترومغناطیس با کامپوزیت برخورد کند در داخل گرانول‌های پلیمری به دام افتاده و در اثر برخوردهای متعدد موج با جداره‌ها استهلاک انرژی موج اتفاق می‌افتد.

ساختار جدایش یافته کامپوزیت‌های رسانای پلی‌لاکتیک اسید (polylactic acid) (PLA) با عملکرد محافظ تداخل

الکترومغناطیسی (EMI) و خواص مکانیکی مطلوب به روش قالب‌گیری تزریقی از PLLA (L-lactid acid poly)، پلی‌لاکتیک اسید کریستالیت استریوکامپلکس (PLASC) ( poly (lactic acid) stereocomplex crystallite) و نانولوله‌کربنی چندجداره (MWCNT) (Multiwalled carbon nanotubes) با آستانه نفوذ پذیری ۰/۴۴ درصد حجمی به روش اختلاط در حالت خشک، ساخته شد [5]. یو (Yu) و همکارانش از روش اکستروژن فاز جامد (SPE) (solid-phase extrusion)، برای ساخت کامپوزیت‌های جدایش یافته نانولوله‌کربنی (CNT) ( carbon nanotubes)/ پلی (فلوراید وینیلیدین) ( poly(vinylidene fluoride)) با خواص مکانیکی مطلوب استفاده کردند که در نهایت منجر به آستانه نفوذ پذیری ۰/۰۹ درصد حجمی شد [6].

در ساختارهای جدایش یافته، تفکیک سطحی پرکننده رسانا از نفوذ بین گرانول‌های پلیمر جلوگیری می‌کند و همچنین پرکننده‌های رسانا به صورت تجمعی بر روی سطح گرانول‌ها قرار دارد که از عوامل افت خواص مکانیکی خواهد بود. علاوه براین به سبب اینکه در حین فرآوری ساخت نمونه‌های کامپوزیتی، چگالش کامل نمونه به سبب دما و فشار کم، به منظور جلوگیری از نفوذ پلیمر در لایه پوششی فاز رسانا، میکروحفرات در ساختار بسیار مشهود بوده و عوامل ذکر شده سبب افت قابل ملاحظه خواص مکانیکی در کنار رسانایی بسیار خوب این دسته از ساختارها می‌شود [6,10,11]. در کامپوزیت UHMWPE/CNT ساخته شده توسط یو (Yu) و همکاران افت خواص مکانیکی در ساختار کامپوزیت جدایش یافته مشاهده شد. نقص ساختار، مانند حفرات و ترک‌ها در امتداد مسیرهای CNT در کامپوزیت‌های دارای ساختار تفکیک شده معمول، مانع انتقال تنش شده و در نتیجه افت عملکرد مکانیکی را سبب می‌شود [9]. در کامپوزیت NR/MWCNTR (Natural Rubber/ nanotubes prior to ultrasonication in order to get carboxylated MWCNTs) ساخته شده به روش فناوری لاتکس، شبکه نانولوله کربنی تشکیل شده در اطراف ذرات لاستیک، ماتریس NR را به واحدهای کوچک تقسیم کرده و ساختار سلولی را ایجاد می‌کند. ساختار سلولی (به دلیل محصور بودن لاستیک در داخل شبکه‌ها) در کامپوزیت NR/ MWCNTR تقویت کنندگی فوق‌العاده‌ای را ایجاد می‌کند [8]. اضافه کردن مقدار کمی پلیمر با وزن مولکولی کم به عنوان فازی با سیالیت بالا در هنگام بارگذاری پرکننده‌های رسانا به طور قابل توجهی باعث افزایش چسبندگی سطحی از طریق توزیع مابین زنجیره‌های پلیمری، می‌شود. مطالعات نشان می دهد که در مقایسه با ساختارهای جدایش یافته معمول، میکرو ترک های کمی در لایه‌های رسانا وجود دارند [12].

امروزه تحقیقاتی در زمینه کامپوزیت های رسانای الکتریکی جاذب موج الکترومغناطیس صورت گرفته است. با این حال، به دلیل پیچیدگی کنترل فرآیند، تشکیل شبکه رسانای جدا شده پایدار در سطح مشترک مخلوط‌های پلیمری، دشوار است. همچنین استفاده از پلیمری با وزن مولکولی کمتر از پلیمر زمینه، در ساختار کامپوزیت‌های جدایش یافته به منظور بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت، در کنار خاصیت جذب و رسانایی بالا، با چالش‌هایی همراه است. در این مقاله از پلی اتیلن با چگالی زیاد و تقویت کننده نانولوله کربنی برای ساخت کامپوزیت رسانای جدایش یافته به روش قالب‌گیری فشاری استفاده شد. به منظور بهبود خواص کامپوزیت ساخته‌شده از پلی‌اتیلن با چگالی کم در فصل مشترک استفاده شد و تاثیر آن بر میزان رسانایی و خواص مکانیکی ساختار مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش تحقیق

### مواد

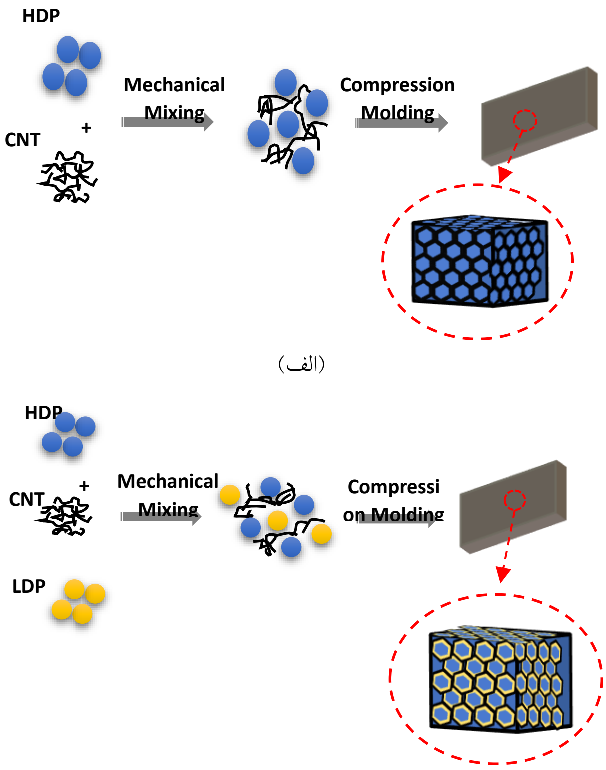
پودر نانولوله کربنی چندجداره (MWCNT) ( Purity: 99%,Diameter:40-60mm,Regular Length:5-10μm) تهیه شده از شرکت نانو مواد کربنی ویرا، پودر پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بالا (HDPE) (گرید HD 52505 UV ، دانسیته ۰/۹۵۲ $gr/cm^3$، نرخ جریان مذاب ۵ gr/10min) تهیه شده از پتروشیمی جم و پودر پلی‌اتیلن با وزن مولکولی کم (LDPE)، گرید LFI2575 با نقطه ذوب ۱۱۳/۷°C و دانسیته ۰/۹۲۶ $gr/cm^3$ تهیه شده از شرکت پلیمر آریاساسول استفاده شد.

### تهیه نانو کامپوزیت HDPE/MWCNT

در ابتدا پودر HDPE (High Density Poly Ethylene) با مقادیر متغیر ۰/۵، ۱،۲،۳، ۴و۶ در صد وزنی از پودرCNT برای ساخت نمونه‌های کامپوزیتی ا ستفاده شد. پودر کامپوزیتی با ا ستفاده از دستگاه میکسرمیل Retsch ساخت ایران مدل NARYA-BM25 مخلوط شده (که جنس جار و گلوله‌های این د ستگاه از جنس

فولاد زنگ نزن است) و با دستگاه پرس گرم در محدوده دمایی ۱۲۲ درجه سانتی گراد و فشار ۱۶ تن نمونه سازی انجام شد.

در ادامه مقدار ۱ درصد وزنی LDPE ( Low Density Poly Ethylene) مشابه روند قبل، به پودرهای کامپوزیتی افزوده شد تا تغییرات رسانایی و خواص مکانیکی در ساختار جدایش یافته مورد بررسی قرار گیرد. (دمای فراوری کامپوزیت، بالاتر از دمای ذوب LDPE و پایین‌تر از دمای ذوب HDPE انتخاب شد تا در حین فراوری، فاز LDPE ذوب شده و در مرز چسبندگی را ایجاد نماید و فاز HDPE در حالت جامد باقی‌بماند تا ساختار جدایش-یافته حفظ شود). در شکل (۱) شماتیک نحوه ساخت نمونه‌های کامپوزیتی با ساختار جدایش یافته نمایش داده شده است. در این پژوهش کامپوزیت HDPE/MWCNT به صورت H-xCNT وکامپوزیت HDPE/LDPE/MWCNT به صورت L-xCNT نامگذاری شده‌است که x درصد وزنی CNT در ساختار است و ۱ درصد وزنی فاز LDPE، به ساختار اضافه شده‌است.




(الف)

(ب)

شکل ۱ شماتیک نحوه ساخت کامپوزیت: (الف) H-xCNT و (ب) L-xCNT

## مشخصه یابی

### بررسی ریزساختار

به منظور بررسی توپوگرافی سطح گرانول‌های پوشش داده‌شده با MWCNT و همچنین سطح شکست نمونه‌ها از FE-SEM ساخت شرکت LEO – Germany مدل VP استفاده شد. به منظور بررسی سطح شکست نمونه‌ها ابتدا در نیتروژن مایع قرارگرفت تا سطح شکست نمونه‌ها و تشکیل مسیر رسانا راحت تر مشاهده شود.

### رسانایی الکتریکی

مقاومت الکتریکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از دستگاه پروب چهار سر مجهز به الکترومتر ساخت شرکت Keithley مدل ۲۴۵۰، با دقت ۰/۵ میلی اهم اندازه گیری شد. در نهایت، مقاومت الکتریکی به رسانایی برحسب s/m تبدیل شده و برای هر یک از نمونه‌ها داده‌های بدست آمده از تمامی نقاط سطح میانگین‌گیری شده و داده اصلی به عنوان رسانایی کل نمونه معرفی شده است. این دستگاه قادر است مقاومت الکتریکی در محدوده ۰/۵ میلی اهم تا ۱۰۰ اهم را اندازه گیری کند. مقادیر مقاومت بدست آمده با استفاده از رابطه (۱) به رسانایی تبدیل شد:

$$\sigma = \frac{l}{R_e W t} \qquad (۱)$$

در این رابطه σ، l، $R_e$، w و t به ترتیب ر سانایی، طول، مقاومت، عرض و ضخامت نمونه می‌باشد.

### خواص مکانیکی

برای ر سم منحنی تنش –کرنش نمونه‌های کامپوزیتی از د ستگاه ک شش zwick z250 با تغییر لود سل (Load Cell) با ظرفیت ۲۰۰ کیلوگرم با فک‌های پنوماتیک ساخت کشور آلمان ا ستفاده شد. نمونه‌ی کامپوزیتی بر ا ساس ا ستاندارد ت ست ک شش به صورت دمبلی تهیه و با نرخ کرنش ۰/۵ mm/min و با ۳ بار تکرار، تحت آزمون کشش قرار گرفت.

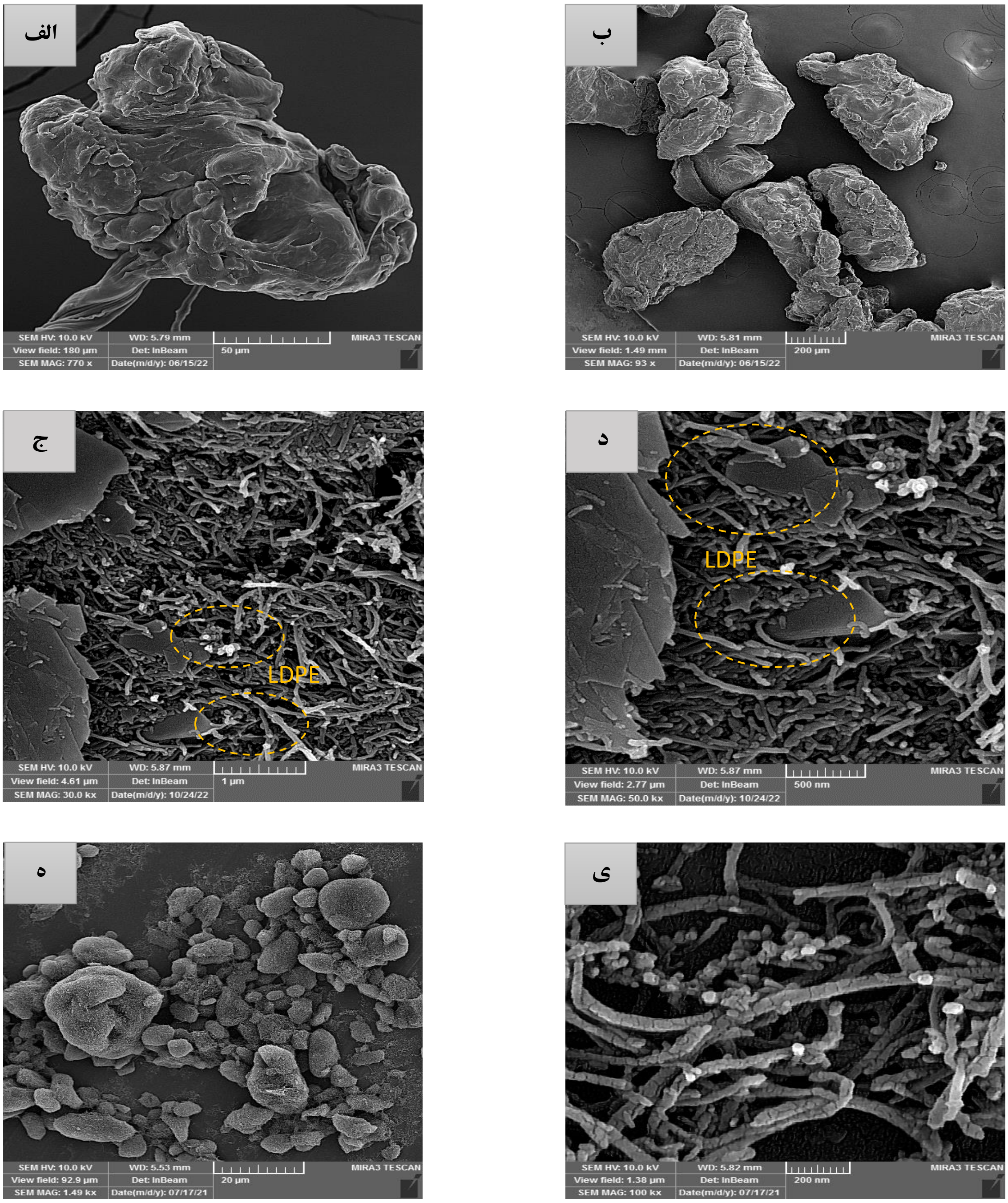
## نتایج و بحث

### میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی

توپوگرافی سـطح پودر HDPE، LDPE+CNT و MWCNT تو سط میکرو سکوپ الکترونی ?شر میدانی مورد برر سی قرار

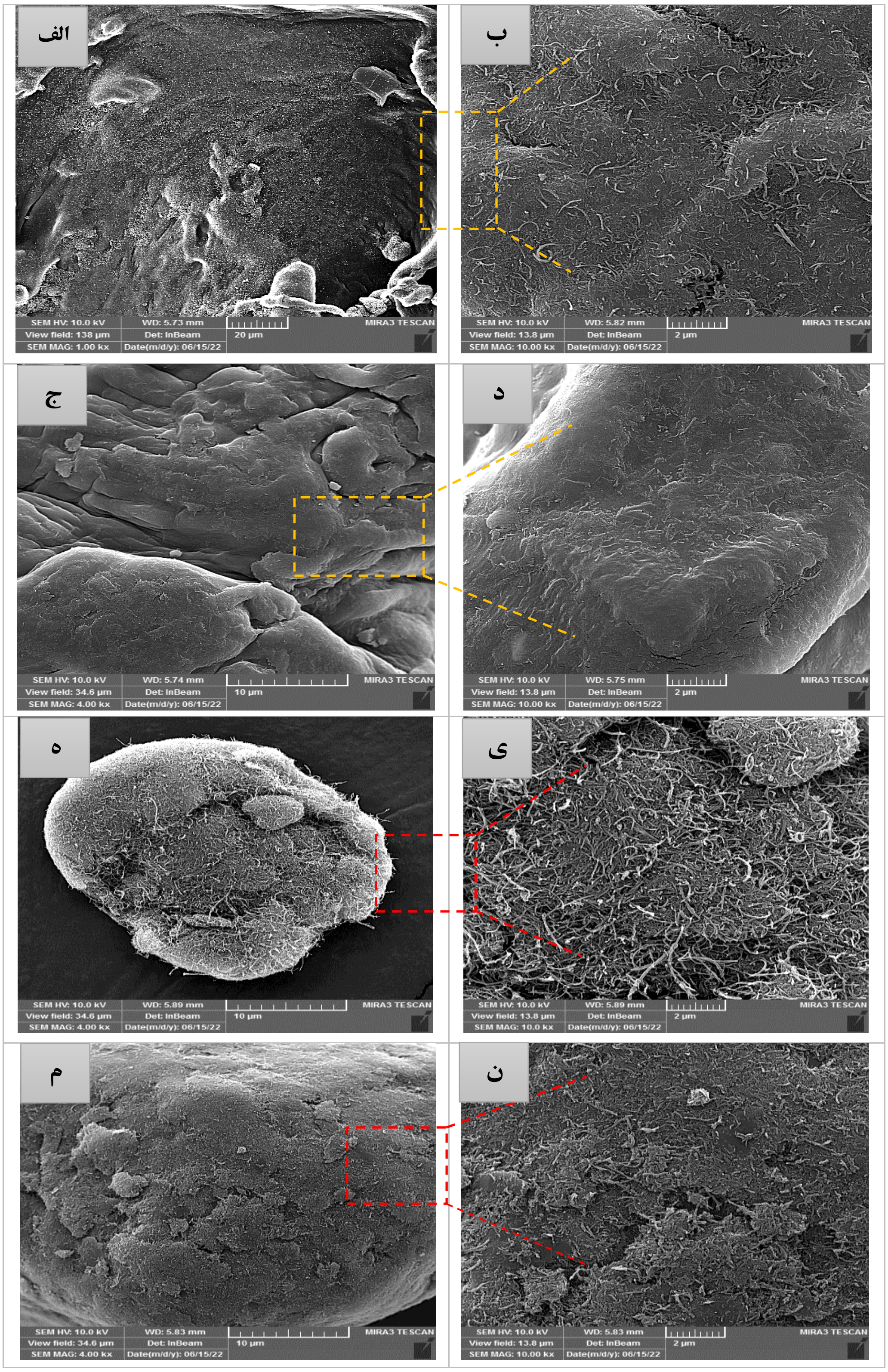
گرفت. که در شکل (۲) نشان داده شده است. ناهمواری های سطح گرانول‌های HDPE، پوشش دهی بهتر آنها را توسط CNT، فراهم می‌کند.

برای تشخیص LDPE و HDPE در تصاویر میکروسکوپی، تصویر نمونه‌ی میکس شده از مخلوط پودر LDPE+MWCNT در شکل (۲-ج-د) نشان داده شده است. اختلاط این دو پودر موجب شده که LDPE در بین توده های تجمع یافته نانولوله های کربنی به دام بیفتد و کاملا در بین نانولوله های کربنی قرار بگیرد. اندازه‌ی پودر HDPE بعد از میکس ۱۰۰-۲۰ میکرون و پودر LDPE پس از میکس ۲-۰/۵ میکرون اندازه گیری شده است.




شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی نشرمیدانی پودر (الف و ب) HDPE، (ج و د) LDPE+CNT، (ه و ی) MWCNT در دو بزرگ نمایی مختلف

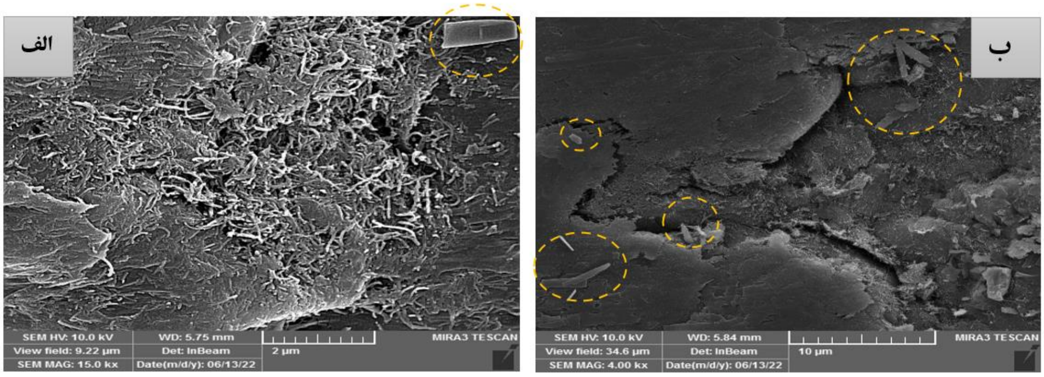
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرکامپوزیت H-0.5CNT، H-4CNT، L-0.5CNT و L-4CNT در شـــکل (۳) نشان داده شده است. آنچه در این تصاویر مشاهده می شود، پوشش دهی گرانول‌های پلیمری توسط CNT صورت گرفته و همچنین در بعضی نواحی تجمع CNT مشاهده می شود. با افزایش درصد وزنی CNT در ساختار، یکنواختی پوشش نانولوله کربنی بر سطح گرانول‌ها مشاهده می‌شود.



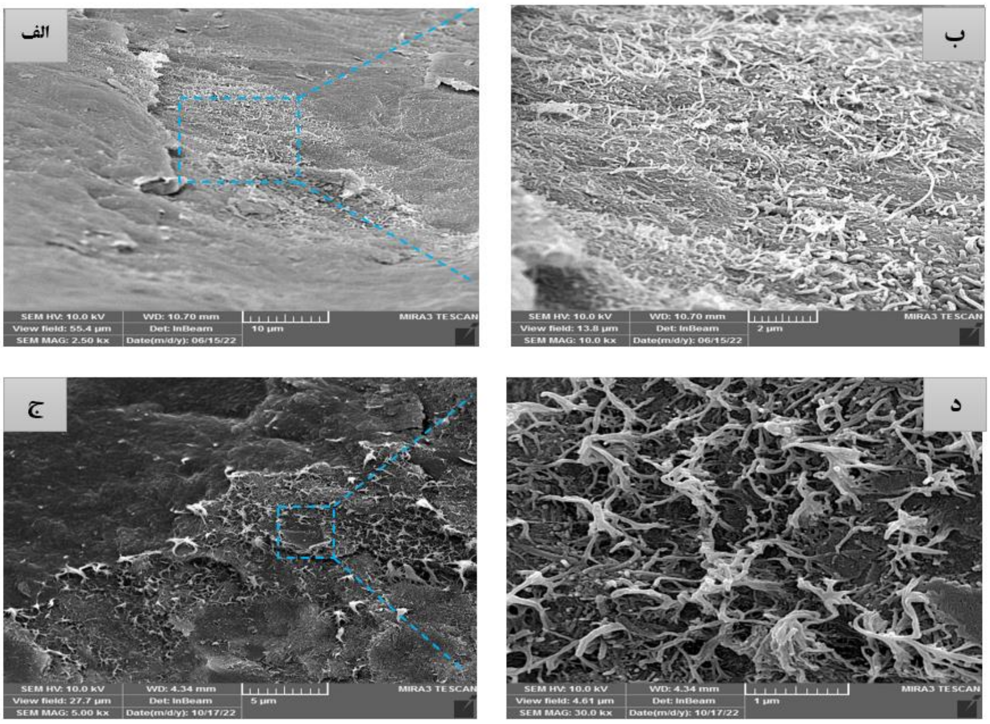

شکل ۳ تصاویرمیکروسکوپ الکترونی روبشی پودر کامپوزیت: (الف و ب) H-0.5CNT (ج و د) L-0.5CNT، (ه و ی) H-4CNT، (م و ن) L-4CNT

در شکل (۴) تصویر FESEM از پودر L-0.5CNT و L-4CNT را نشان می‌دهد که حضور فاز LDPE در ساختار مشهود است. همانطور که از تصاویر مشخص است، LDPE در بین توده‌های CNT به دام افتاده است.

شکل (۵) تصاویر سطح شکست نمونه‌های H-xCNT و L-xCNT در ۲ درصد وزنی CNT را نشان می‌دهد. در این تصاویر تشکیل ساختار جدایش یافته مشاهده می‌شود که درآن نانولوله‌ی کربنی مسیری رسانا را در اطراف گرانول‌های پلیمری ایجاد کرده‌اند. ذوب موضعی فاز LDPE در حین فراوری نمونه کامپوزیتی موجب ایجاد فازی سیال در بین CNT ها شده و باعث بهبود چسبندگی فاز رسانا و بهبود مسیرهای رسانا و در نهایت بهبود رسانایی ماده شده است. براساس این تصاویر، در کامپوزیت فاقد LDPE، نقص ساختار، مانند حفرات و ترک‌ها در امتداد مسیرهای CNT (به دلیل چسبندگی ضعیف بین HDPE و CNT) مانع انتقال تنش شده و در نتیجه افت عملکرد مکانیکی را سبب می‌شود. حضور فاز LDPE در ساختار موجب بهبود چسبندگی بین دو فاز HDPE و CNT شده است (زیرا در دمای فراوری انتخاب شده، فاز LDPE ذوب شده و فاز HDPE بدون تغییر باقی می ماند) و در نتیجه انتقال تنش به خوبی صورت می گیرد.




شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف)L-0.5CNT و (ب)L-4CNT در دو بزرگنمایی مختلف




شکل ۵ تصاویر سطح شکست : الف و ب) H-2CNT، ج و د) L-2CNT در دو بزرگنمایی مختلف

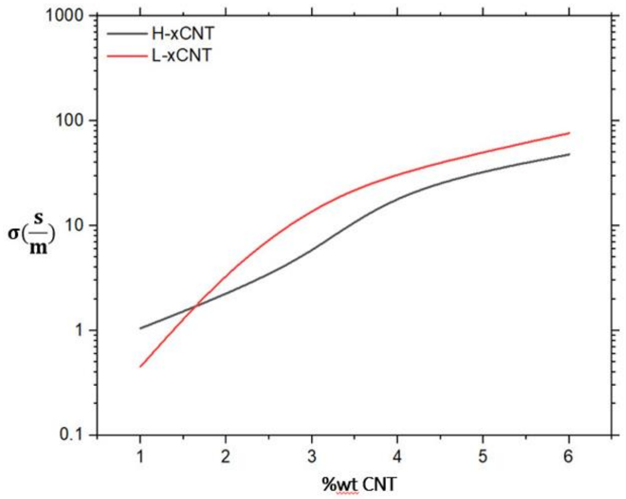
## رسانایی

نتایج رسانایی نمونه‌های کامپوزیتی به منظور اثبات ایجاد ساختار جدایش یافته در شکل (۶–الف، ب) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش درصدوزنی MWCNT در ساختار، میزان رسانایی در هر دو ساختار کامپوزیتی افزایش یافته‌است. دلیل روند افزایشی رسانایی و مقدار قابل توجه آن در مقادیر درصد وزنی کم نانولوله کربنی، افزایش مسیرهای رسانا در نواحی بین گرانول‌های پلیمری است. با افزایش فاز LDPE در فصل مشترک گرانول‌های پلیمری، تقریبا روند افزایشی بهبود رسانایی مشاهده می‌شود زیرا افزودن مقدار ۱ درصد وزنی LDPE به ساختار جدایش یافته تنها به عنوان تسهیل‌گر فرایند عمل کرده و به دلیل دمای بالا در طی فرایند نمونه سازی، ذوب موضعی فاز LDPE اتفاق می افتد و موجب چسبندگی بهتر بین CNTها شده و به ایجاد و توسعه کانال های رسانا در ساختار کمک می کند. در صورتی که این فاز با درصد وزنی بالا به ساختار اضافه شود به عنوان یک ماده رقیق کننده در سطح مشترک بین دو فاز HDPE و MWCNT بوده و موجب چسبندگی بهتر این دو فاز و در نهایت بهبود خواص مکانیکی و افت رسانایی در ساختار خواهد شد (زیرا امکان نفوذ فاز رسانا به داخل گرانول‌های زمینه را فراهم خواهد کرد). افزایش یک درصد وزنی پلی‌اتیلن با چگالی کم سبب انفصال شبکه به هم پیوسته نانولوله کربنی نشده است. علت آن را در روند افزایشی رسانایی با حضور فاز LDPE در مرزدانه می‌توان مشاهده کرد.

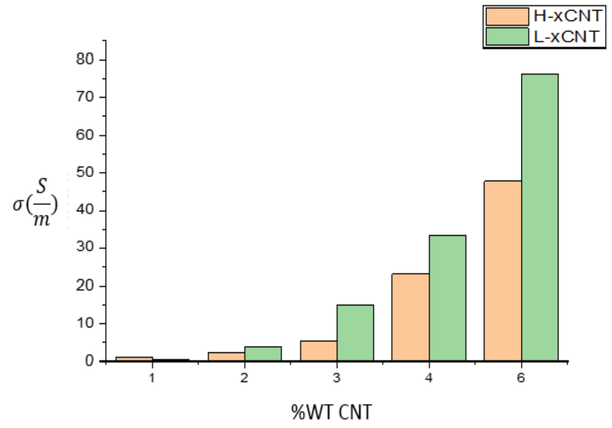
حدآستانه کامپوزیت در حـضور ۱ در صد وزنی LDPE به میزان ۰/۱۱۳ ٪ افزایش دا شته ا ست. رفتار ر سانایی الکتریکی کامپوزیت‌های زمینه پلیمری رســانا با اســتفاده از رابطه‌ی (۲) توصیف می شود:

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t \qquad (۲)$$

در این رابطه $\sigma$ رسانایی در $\varphi$ درصد حجمی از فاز رسانا، $\sigma_0$ رسانایی ذاتی فاز رسانا، $\varphi_c$ حد آستانه که در آن گذار نارسانا/رسانا رخ میدهد و t عددی است مرتبط با ابعاد شبکه ی رسانا در کامپوزیت زمینه پلیمری رسانا. از لحاظ تئوری، در این مدل t=۲ و t=۱/۳ به ترتیب نشان دهنده شبکه رسانای سه بعدی و دو بعدی می‌باشند. حد آستانه ۰/۰۷۹۹۰ درصد حجمی برای کامپوزیت H-xCNT و۰/۰۷۹۹۹ درصد حجمی برای کامپوزیت L-xCNT به دست آمد. مقدار t برای کامپوزیت H-xCNT برابر ۲/۴۵ و برای کامپوزیت L-xCNT برابر ۲/۶۱ بدست آمد.




(الف)




(ب)

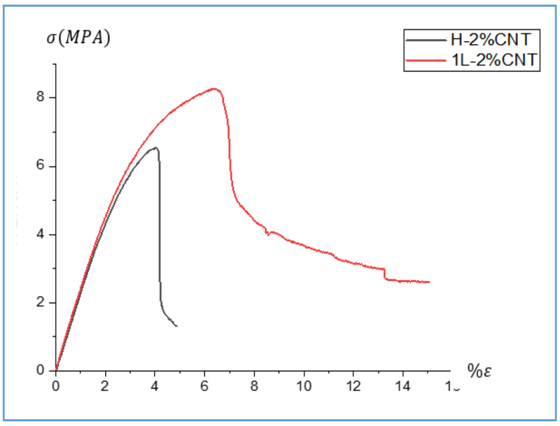
شکل ۶ تغییرات رسانایی ساختارهای جدایش یافته HDPE/CNT در حضور و عدم حضور LDPE بر حسب درصد وزنی نانولوله کربنی. (الف) نمودار رسانایی کامپوزیت‌ها، (ب) نمودار ستونی جهت مقایسه

حداکثر رسانایی و حدآستانه در ساختارهای جدایش یافته تحت تاثیر عوامل مختلفی مانند جنس زمینه پلیمری، پرکننده رسانا و روش نمونه سازی است. در جدول (۱–الف) مقایسه حداکثر رسانایی و حدآستانه در ساختار فاقد فاز پلیمری دوم و ساختارهای دارای فاز پلیمری دوم (جدول ۱–ب) در پژوهشهای سایر محققین نشان داده شده است. با توجه به داده های جدول حضور LDPE رسانایی مطلوبی را در ساختار جدایش یافته نانوکامپوزیتی ایجاد نموده است. نتایج نشان می‌دهد که نوع و مقدار فاز های بکار رفته در تهیه کامپوزیت جدایش یافته در این پژوهش، توانسته است رسانایی مطلوبی ایجاد کند.

جدول ۱ مقایسه رسانایی (الف) در ساختار کامپوزیتی فاقد فاز پلیمری دوم،
(ب) در ساختار کامپوزیتی دارای فار پلیمری دوم

| منبع | حدآستانه Vol% | رسانایی S/m | روش ساخت | پرکننده | ماتریس پلیمری |
|---|---|---|---|---|---|
| مطالعه پیش رو | 0.07990 | 1.0491@1 Wt% | COMPRESSION MOLDING | MWCNT | HDPE |
| [6] | 0.14 | 9@1 Wt% | COMPRESSION MOLDING | CNT | PVDF |
| [9] | - | 7@1 Wt% | COMPRESSION MOLDING | CNT | UHMWPE |
| [4] | 0.013 | 1.24@1 Wt% | HOT COMPACTION | CNT | PE |
| [3] | 0.48 | 0.1@1 Wt% | MELT MIXING | MWCNT | PTT |

| منبع | حدآستانه | رسانایی S/m | روش ساخت | پرکننده | ماتریس پلیمری |
|---|---|---|---|---|---|
| مطالعه پیش رو | 0.07999 Vol% | 0.4518@1 Wt% | COMPRESSION MOLDING | MWCNT | HDPE - LDPE |
| [10] | 0.08 Wt% | 0.31@1 Wt% | COMPRESSION MOLDING | CNT | LPP- PE |
| [11] | 0.13 Vol% | $10^{-3}$@1 Wt% | INJECTION MOLDING | CNT | UHMWPE - PP |
| [5] | 0.44 Vol% | $10^{-1}$@1 Wt% | INJECTION MOLDING | MWCNT | PLLA - PDLA |




شکل ۷ منحنی تنش- کرنش دو کامپوزیت H-2CNT و L-2CNT

## خواص مکانیکی

منحنی تنش- کرنش دو کامپوزیت H-2CNT و L-2CNT در شکل (۷) نشان داده شده است. با توجه به مقادیر استحکام تسلیم، استحکام کششی، کرنش شکست، مدول یانگ و چقرمگی دو کامپوزیت که در جدول (۲) مقایسه شده است می‌توان نتیجه گرفت که با اضافه شدن فاز پلیمری دوم (مقدار ۱ درصد LDPE) به ساختار کامپوزیت، این فاز موجب بهبود خواص مکانیکی در ساختار شده است، زیرا با قرار گرفتن در بین فاز HDPE و CNT، در طی فراوری کامپوزیت، به دلیل افزایش دما از دمای ذوب LDPE، این فاز ذوب و بین دو فاز HDPE و CNT چسبندگی مطلوبی ایجاد می کند و در نتیجه نواقص ساختاری مانند میکروترک‌ها و حفرات را در ساختار کاهش می‌دهد. با توجه به شکل میزان کرنش شکست به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است، که نشان دهنده کاهش میزان عیوب ناشی از عدم نفوذ در طی فرایند فشارش گرم می‌باشد. علاوه براین ذوب موضعی LDPE در مرز سبب افزایش انسجام ساختار در فصل مشترک شده است. روند افزایشی چقرمگی شکست نیز نشان از بهبود مقاومت ماده در برابر شکست می‌باشد.

جدول ۲ مقایسه پارامترهای تست کشش دو کامپوزیت H-2CNT و L-2CNT

| | E (MPA) | $\sigma_y$ (MPA) | $\sigma_F$ (MPA) | $\%\varepsilon_F$ | $U_t$ ($^N/_{m^3}$ $\times 10^4$) |
|---|---|---|---|---|---|
| H - 2CNT | 226 | 6.51 | 1.31 | 4.87 | 18.127 |
| L - 2CNT | 243.78 | 8.21 | 2.6 | 15.03 | 68.365 |

## نتیجه گیری

در این پژوهش، کامپوزیت زمینه پلی‌اتیلن با دانسیته بالا/ نانولوله کربنی با ساختار جدایش یافته در درصدهای وزنی مختلف از فاز رسانا تولید شد. در ساختار جدایش یافته، CNTها در مرز بین گرانول‌ها به صورت انتخابی توزیع گردید که موجب ایجاد مسیرهای رسانا در ساختار شد. افزودن مقدار ۱ درصد وزنی LDPE به ساختار جدایش یافته تنها به عنوان یک تسهیل‌گر فرایند عمل کرده و به دلیل دمای بالا در طی فرایند نمونه سازی،

ذوب موضعی فاز LDPE در فصل مشترک HDPE/CNT اتفاق افتاده است که موجب چسبندگی بهتر CNT/CNT و بهبود و توسعه کانال‌های رسانا و در نهایت بهبود رسانایی شده است. علاوه بر این حضور این فاز در ساختار به دلیل بهبود چسبندگی دو فاز HDPE و CNT و حذف عیوب و نواقص ساختاری، موجب بهبود خواص مکانیکی در ساختار شده است. تنش تسلیم و کرنش در حضور فاز LDPE به ترتیب ۲۶/۱۱ ٪ و ۲۰۸/۶۲٪ درصد افزایش داشته است. حد آستانه نانوکامپوزیت در حضور LDPE به میزان ۰/۱۱۳ ٪ درصد افزایش یافته است. در نتیجه می‌توان گفت افزودن ۱ درصدوزنی LDPE به ساختار با هدف بهبود خواص مکانیکی در ساختارهای جدایش یافته، بهبود رسانایی را نیز به همراه داشته است در صورتی که اگر مقادیر بیشتری از این فاز به ساختار اضافه شود به دلیل فراهم شدن امکان نفوذ CNT به داخل گرانول‌های زمینه، در ایجاد کانال‌های رسانا اختلال ایجاد خواهد شد.

## تقدیر و تشکر

## مراجع


[1] K. B. Cheng, S. Ramakrishna and K.C. Lee , " Electromagnetic shielding effectiveness of copper/glass fiber knitted fabric reinforced polypropylene composites ," *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, vol. 31, no.10, pp. 1039-1045, 2000.

[2] P. Verma, P. Saini, R. S. Malik, V. and Choudhary, " Excellent electromagnetic interference shielding and mechanical properties of high loading carbon-nanotubes/polymer composites designed using melt recirculation equipped twin-screw extruder ," *Carbon*, vol. 89, pp. 308-317, 2015.

[3] A. Gupta and V. Choudhary, " Electromagnetic interference shielding behavior of poly (trimethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites ," *Composites Science and Technology*, vol. 71, no.13, pp. 1563-1568, 2011.

[4] L. Ch , D. X. Jia, Ch. H. Yan, X. Cui, X. Jiang, Zh. M. Jib and al. et , " Electrically conductive and electromagnetic interference shielding of polyethylene composites with devisable carbon nanotube networks ," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3(36), pp. 9369-9378, 2015.

[5] F. Ren, Zh. Li, L. Xu, Zh. Sun, P. Ren, D. Yan and Zh. Li, "Large-scale preparation of segregated PLA/carbon nanotube composite with high efficient electromagnetic interference shielding and favourable mechanical properties," *Composites Part B: Engineering*, vol. 155, pp. 405-413, 2018.

[6] W. Ch. Yu, T. Wang, G. Q. Zhang, Z. G. Wang, H. M. Yin, D. X. Yan, J. Zh. Xu and Zh. M. Li, " Largely enhanced mechanical property of segregated carbon nanotube/poly (vinylidene fluoride) composites with high electromagnetic interference shielding performance ," *Composites Science and Technology*, vol. 167, pp. 260-267, 2018.

[7] L. Zhang, N. T. Alvarez, M. Zhang, M. Haase, R. Malik, D. Mast and V. Shanov, " Preparation and characterization of graphene paper for electromagnetic interference shielding ," *Carbon*, vol. 82, pp. 353-359, 2015.

[8] N. George, G. A. Varghese and R. Joseph, " Improved mechanical and barrier properties of Natural rubber-Multiwalled carbon nanotube composites with segregated network structure ," *Materials Today: Proceedings*, vol. 9, pp. 13-20, 2019.

[9] W. Ch. Yu, G. Q. Zhang, Y. H. Liu, L. Xu, D. X. Yan, H. D. Huang, J. H. Tang , J. Zh. Xu and Zh. M. Li , " Selective electromagnetic interference shielding performance and superior mechanical strength of conductive

polymer composites with oriented segregated conductive networks , “ *Chemical Engineering Journal*, vol. 373, pp. 556-564, 2019.

[10] Sh. Zhang, H. Deng, Q. Zhang and Q. Fu , “ Formation of conductive networks with both segregated and double-percolated characteristic in conductive polymer composites with balanced properties ,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6(9), pp. 6835-6844, 2014.

[11] W. Zhai, Sh. Zhao, Y. Wang, G. Zheng, K. Dai, Ch. Liu and, Ch. Shen , “ Segregated conductive polymer composite with synergistically electrical and mechanical properties ,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 105, pp. 68-77, 2018.

[12] H. Pang, L. Xu, D. X. Yan and Z. M. Li, “Conductive polymer composites with segregated structures,” *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 11, pp. 1908-1933, 2014.

# CONTENTS


**Investigation the Effect of Ageing on Microstructure and Hardness of $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ High Entropy Alloy** 1
Ebrahim Yousefi - Masumeh Seifollahi - Seyed Mahdi Abbasi

**Investigating the Microstructure and Mechanical Properties of Cu-5Zn Alloy Nanocomposite Reinforced with Carbon Nanotubes** 17
Mohammad Alipour

**Development of Polycaprolactone/zinc Oxide Nanoparticles/Chitosan Scaffolds for Skin Tissue Engineering and Improving its Mechanical Properties** 29
Fatemezahra Kasaeian – Narges Johari

**Removal of Organic Pollutants from Colored Wastewater using Nanocomposite Adsorbents** 43
Ali Hosseinian Naeini - Mohammadreza Kalaei - Omid Moradi
Niyaz Mohammad Mahmoodi

**3D Modeling of Fatigue Effect in Ionic Metal Polymer Composites** 77
Arezoo Kharaji - Nadia Naghavi - Hojat Zamyad

**The Effect of LDPE Presence in Grain Boundaries on HDPE/CNT Nanocomposite with Segregate Structure on Electrical Conductivity and Mechanical Properties** 95
Reyhaneh.Rezania - Samaneh.Sahebian - Abolfazl.Babakhani

# JOURNAL OF METALLORGICAL AND MATERIALS ENGINEERING FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

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

**Editorial Board:**

| | | |
|---|---|---|
| **R. Azari khosroshahi** | Associate Professor | Sahand University of Technology |
| **R. Bagheri** | Professor | Sharif University of Technology |
| **J. Javadpour** | Professor | Iran University of Science & Technology |
| **A. Haerian Ardakani** | Professor | Sadjad University of Technology |
| **M. Haddad Sabzevar** | Professor | Ferdowsi University of Mashhad |
| **S. M. Zebarjad** | Professor | Shiraz University |
| **S. A. Sajjadi** | Professor | Ferdowsi University of Mashhad |
| **M. Salehi** | Professor | Isfahan University of Technology |
| **M. R. Torroghinejad** | Associate Professor | Isfahan University of Technology |
| **H. Arabi** | Professor | Iran University of Science & Technology |
| **M. Kashefi Torbati** | Professor | Ferdowsi University of Mashhad |
| **A. R. Kiani Rashid** | Professor | Ferdowsi University of Mashhad |
| **M. Mazinani** | Associate Professor | Ferdowsi University of Mashhad |
| **J. Vahdati Khaki** | Professor | Ferdowsi University of Mashhad |
| **Dr. Jinyang Li** | Associate Professor | Applied Chemistry, Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan, China |
| **Dr. Ionela Poenita Birloaga** | Associate professor | Chemical Engineering at University of L'Aquila |
| **Dr. Masoud Sakaki** | Postdoctoral Researcher | University of Duisburg-Essen, Germany |
| **Dr. Hossein Shalchian** | Postdoctoral Researcher | Laboratory of Integrated Treatment of Industrial Waste and Wastewater, University of L'Aquila, Italy |
| **Dr. Farhad Saba** | Postdoctoral Researcher | School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai,China |

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

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

*ISSN 2008 -7462*

Ferdowsi University
of Mashhad

# JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

**Investigation the Effect of Ageing on Microstructure and Hardness of $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ High Entropy Alloy** 1
Ebrahim Yousefi - Masumeh Seifollahi
Seyed Mahdi Abbasi

**Investigating the Microstructure and Mechanical Properties of Cu-5Zn Alloy Nanocomposite Reinforced with Carbon Nanotubes** 17
Mohammad Alipour

**Development of Polycaprolactone/zinc Oxide Nanoparticles/Chitosan Scaffolds for Skin Tissue Engineering and Improving its Mechanical Properties** 29
Fatemezahra Kasaeian - Narges Johari

**Removal of Organic Pollutants from Colored Wastewater using Nanocomposite Adsorbents** 43
Ali Hosseinian Naeini - Mohammadreza Kalaei Omid Moradi - Niyaz Mohammad Mahmoodi

**3D Modeling of Fatigue Effect in Ionic Metal Polymer Composites** 77
Arezoo Kharaji - Nadia Naghavi - Hojat Zamyad

**The Effect of LDPE Presence in Grain Boundaries on HDPE/CNT Nanocomposite with Segregate Structure on Electrical Conductivity and Mechanical Properties** 95
Reyhaneh.Rezania - Samaneh.Sahebian
Abolfazl.Babakhani

Serial No. 31

Vol. 34, No. 3
Autumn 2023