ISSN 2008 - 7462

دانشگاه فردوسی مشهد

نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

فصلنامه

شماره پیاپی: ۳۲

نشریه مهندسی متالورژی و مواد
شماره پیاپی: ۳۲
سال ۳۴، شماره ۴، ۱۴۰۲

بررسی رفتار سایشی نانوکامپوزیت زمینه آلیاژ Cu-5Zn تقویت شده با نانولوله های کربنی ۱
محمد علی پور

بررسی قابلیت پوشش‌دهی SiC توسط فرآیندهای APS و HVOF از طریق روکش کاری نیکل-فسفر بر پودر اولیه ۱۷
پژمان زمانی مقدم - ضیاء والفی - مسعود میرجانی

اثر پارامترهای فرآیند بر فاز و ریزساختار مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn-O تهیه‌شده از طریق روش سنتز احتراقی در محلول ۳۱
لعیا آگاه - سحر ملازاده بیدختی - قاسم براتی دربند - جلیل وحدتی خاکی

بهبود سطح آلیاژ منیزیم AZ31 با غشاء نانوکامپوزیت (پلیمر- سرامیک) در مهندسی بافت ۴۵
فرزاد سلیمانی

بررسی حضور LDPE بر خواص مکانیکی و رسانایی الکتریکی کامپوزیت سگرگیت CB/HDPE ۵۹
سید مهران تیموری - سمانه صاحبیان سقی - سید عبدالکریم سجادی

توصیف رفتار سیلان و تغییرات اندازه دانه و ساختار فولاد API-5CT-L80 در فرآیند تغییر شکل داغ ۷۱
حمیدرضا رضایی آشتیانی - حمید احمدی - غلامرضا ابراهیمی
محمد حیدری

سال ۳۴، شماره۴
زمستان، 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 رفتار سایشی نانوکامپوزیت زمینه آلیاژ Cu-5Zn تقویت شده با نانولوله های کربنی ۱

محمد علی پور

بررسی قابلیت پوشش‌دهی SiC توسط فرآیندهای APS و HVOF از طریق روکش‌کاری نیکل-فسفر بر پودر اولیه ۱۷

پژمان زمانی مقدم - ضیاء والفی - مسعود میرجانی

اثر پارامترهای فرآیند بر فاز و ریزساختار مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn-O تهیه‌شده از طریق روش سنتز احتراقی در محلول ۳۱

لعیا آگاه - سحر ملازاده بیدختی - قاسم براتی دربند - جلیل وحدتی خاکی

بهبود سطح آلیاژ منیزیم AZ31 با غشاء نانوکامپوزیت (پلیمر- سرامیک) در مهندسی بافت ۴۵

فرزاد سلیمانی

بررسی حضور LDPE بر خواص مکانیکی و رسانایی الکتریکی کامپوزیت سگرگیت CB/HDPE ۵۹

سید مهران تیموری - سمانه صاحبیان سقی - سید عبدالکریم سجادی

توصیف رفتار سیلان و تغییرات اندازه دانه و ساختار فولاد API-5CT-L80 در فرآیند تغییر شکل داغ ۷۱

حمیدرضا رضایی آشتیانی - حمید احمدی - غلامرضا ابراهیمی - محمد حیدری

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 4. 2023. (1-16)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Investigating the Wear Behavior of Nanocomposite Based on Cu-5Zn Alloy Reinforced with Carbon Nanotubes

Research Article

Mohammad Alipour[1]

DOI: 10.22067/jmme.2023.80885.1103

1- Introduction

Considering the extraordinary mechanical properties of carbon nanotubes and its lubrication ability, a number of research works have been carried out to investigate the relative properties of copper composites with carbon material reinforcement. Guiderdoni and his colleagues have studied the hardness, friction and wear of copper nanocomposites with reinforcement. Investigated carbon nanotube with double wall. It has been observed that the hardness of nanocomposites is 50% higher than pure copper. A lower friction coefficient at a lower wear rate was obtained for nanocomposites by 4 and 20 times, respectively, compared to pure copper. The carbon materials formed during the tests were mixed with mechanical layers, which reduced the wear rate and friction coefficient. Lin and his colleagues investigated the wear properties of copper composites with carbon nanotube reinforcement by conducting wear tests. Composites with 10%-15% weight percentage of carbon nanotubes can reduce wear rate and friction coefficient. After adding carbon nanotube to the composite, the amount of plastic deformation decreased during the wear test. This research investigated the wear behavior of Cu-Zn/CNT nanocomposites and the copper-zinc nanocomposite was made by powder metallurgy and forging process. Wear test based on pin on disc method based on G99 standard, friction and wear parameters under different loads and also different sliding speed have been studied and discussed. The reason for using Cu-5Zn alloy is that this alloy is known as gilded brass (with 5% zinc). Gilding rice is the most used in the gold and jewelry industry for making golden coatings. The malleability of this brass is like copper, but its strength is greater; At the same time, it has poor machinability. Very little research has been done on gilding rice. The aim of this research is to improve the mechanical and wear properties of this series of copper alloys using carbon nanotubes.

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 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 electron microscope images of carbon nanotubes before coating and after annealing with nickel. As shown in Figure 1-A, the carbon nanotubes are in cluster form, and in order to break the clusters, they were subjected to ultrasonic waves for 30 minutes in ethanol solution. Ultrasonic waves disperse the carbon nanoplates inside the ethanol.

Figure 1-b shows the SEM image of carbon nanotubes coated with nickel by electrolysis method, in which nickel is coated on the outer walls of carbon nanotubes. The main purpose of creating a nickel coating on carbon nanotubes is to improve the connection between carbon nanotubes and the copper-zinc alloy base. Effective charge transfer

*Manuscript received: January 31, 2023, Revised. May 28, 2023, Accepted, August 29, 2023.

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

from metal substrate to carbon nanotubes creates strong nanocomposite and improves mechanical properties.

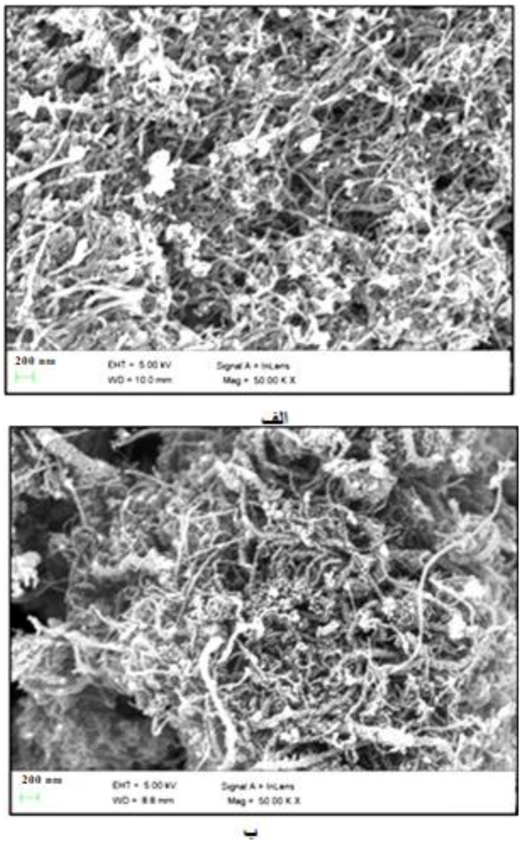


Fig. 1 Scanning electron images of (a) as received and (b) nickel coated carbon nanotubes.

Figure 2 shows the coefficient of friction of copper-zinc alloy and its nanocomposites at a sliding speed of 0.3 m/s. In this test, by increasing the sliding speed, the sliding distance of 5940 meters and the load of 5 Newtons were kept constant for all wear tests. It was observed that with the increase of the sliding speed, the friction coefficient increased for all materials, including copper-zinc alloy and nanocomposites. The coefficient of friction for the nanocomposite with 0.75% by weight of uncoated and coated carbon nanotubes increased from 0.15 to 0.25 and from 0.21 to 0.32, respectively, when the sliding speed changed from 0.3 m/s to 0.9 m/s.

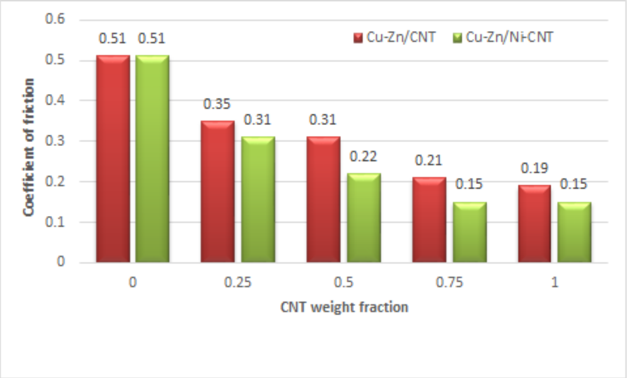


Fig 2 Coefficient of friction of uncoated and nickel coatedCNTbased copper nanocomposites at sliding speed of 0.3 m s−1.

Figure 3 shows the effect of uncoated and nickel-coated carbon nanotubes on the wear rate of copper-zinc nanocomposites. Figure 4 shows the wear rate of nanocomposites coated with carbon nanotubes. In variable loads of 5 newtons and 25 newtons, the sliding speed and distance were kept constant with values of 0.3 m/s and 5940 m, respectively. The estimated wear rate for copper-zinc base alloy was 65*10-5 mm3/m3. While for the nanocomposite with 0.75% by weight of uncoated carbon nanotubes, it was equal to 19*10-5 mm3/m for a load of 5 Newtons. When the load increases from 5 N to 25 N, the wear rate for copper-zinc base alloy is 85*10-5 mm3/m and for nanocomposites with 0.75% by weight of carbon nanotubes without nickel coating, it is 28*10-5 mm3 /m was obtained.

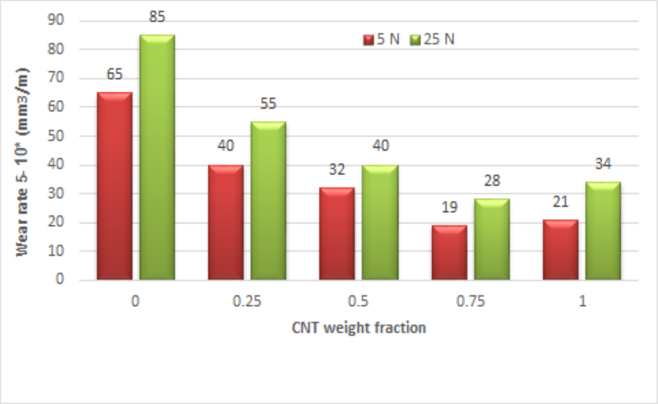


Fig 3 Wear rate of uncoatedCNT/Cu nanocomposites at fixed sliding speed of 0.3 m s−1.

4- Conclusion

- Copper-zinc nanocomposites reinforced with carbon nanotubes coated with nickel and without nickel coating were successfully prepared using the primary process of powder metallurgy and pressing was used as a secondary process.
- By increasing the content of carbon nanotubes, the coefficient of friction of copper-zinc nanocomposites reinforced with carbon nanotubes coated with nickel and without nickel coating decreased.
- The decrease in the friction coefficient of copper nanocomposites compared to copper-zinc base alloy is related to the lubrication effect of carbon nanotubes.
- The amount of wear for both nanocomposites reinforced with nickel coating and without coating decreased with the increase of carbon nanotubes. The low wear rate of these nanocomposites is related to the high hardness and the limitation of wax flow by carbon nanotubes.
- With increasing load from 5 newtons to 25 newtons and wear speed from 0.3 m/s to 0.9 m/s, the wear rate of copper-zinc nanocomposites reinforced with carbon nanotubes with nickel coating and without coating has increased.
- Factors such as adhesion, flaking and oxidative wear are effective in examining the wear levels of copper-zinc base alloy and its nanocomposites.

مهندسی متالورژی و مواد
https://jmme.um.ac.ir/
انجمن آهن و فولاد ایران
دانشگاه فردوسی مشهد

بررسی رفتار سایشی نانوکامپوزیت زمینه آلیاژ Cu-5Zn تقویت شده با نانولوله های کربنی*

مقاله پژوهشی

محمد علی پور[۱]

DOI: 10.22067/jmme.2023.80885.1103

چکیده در تحقیق حاضر، نانوکامپوزیت های زمینه آلیاژی مس-روی با فاز تقویت کننده نانو لوله های کربنی مورد مطالعه قرار گرفت. نانو لوله های کربنی در هر دو حالت بدون پوشش و با پوشش نیکل، به عنوان تقویت کننده نانوکامپوزیت مس-روی مورد استفاده قرار گرفتند. نانوکامپوزیت‌ها با درصدهای مختلف از نانو لوله های کربنی (۱-۰,۲۵ در صد وزنی) با استفاده از امواج التراسونیک، آسیاب گلوله ای، زینتر تهیه شدند. برای بررسی ساختاری و مورفولوژی نانوکامپوزیت‌ها و پراکندگی نانو لوله های کربنی از SEM استفاده شد. اثر نانو لوله های کربنی بر خواصی همچون اصطکاک و سایش نانوکامپوزیت های مس با استفاده از روش استاندارد ASTM-G99 بررسی شد. ضریب اصطکاک نانوکامپوزیت های تقویت شده با ۱٪ وزنی فاز تقویت کننده نانو لوله های کربنی بدون پوشش و با پوشش نیکل در مقایسه با آلیاژ پایه مس-روی کاهش پیدا کرده و به طور مشابهی، میزان سایش نانوکامپوزیت ها با افزایش تقویت کننده نانولوله های کربنی نیز کاهش یافته است. پایین بودن ضریب اصطکاک و میزان سایش، به پراکندگی یکنواخت نانو لوله های کربنی و تشکیل لایه روانکار از کربن بر روی سطح نانوکامپوزیت در طی مراحل سایش مربوط است.

واژه‌های کلیدی نانولوله های کربنی، مس، اصطکاک و سایش، نانوکامپوزیت.

Investigating the Wear Behavior of Nanocomposite Based on Cu-5Zn Alloy Reinforced with Carbon Nanotubes

Mohammad Alipour

Abstract *In the present work we report the development of carbon nanotube reinforced copper-zinc alloy nanocomposites. The carbon nanotubes were used in both uncoated and nickel coated conditions to reinforce copper matrix. The nanocomposites with different carbon nanotubes (0.25 to 1.0) weight percentage were developed using a combination of ultrasonication, ball milling and sintering processes. The developed nanocomposites were subjected to microstructural characterization using scanning and transmission electron microscopes to observe the dispersion of carbon nanotubes. The effect of carbon nanotubes on friction and wear properties of copper nanocomposites were studied using pin on disc testing rig as per ASTM G99 standard. The coefficient of friction of both 1 wt% uncoated and nickel coated carbon nanotubes reinforced nanocomposites was found when compared to copper-zinc alloy. Similarly the wear rate of nanocomposites were found to decrease with the incoporation of carbon nanotubes. The low coefficient of friction and wear rate were attributed to uniform dispersion of carbon nanotubes and formation of carbonaceous layer on the surface of nanocomposites during dry sliding wear.*

Key Words Carbon Nanotubes, Copper, Friction and wear, Nanocomposites.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱۱/۱۱ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۶/۷ می‌باشد.

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

مقدمه

حوزه نانو مواد، توجه و تمرکز بسیاری از دانشمندان و مهندسان را در سراسر جهان به خود معطوف کرده است. به این به ترتیب با توجه به اینکه این مواد انعطاف پذیری بالایی دارند خواص ممتازی جهت سنتز مواد نانویی جدید را از خود نشان می دهند. مواد نانو ساختار ابعاد ذرات کوچکتر از 100 نانومتر دارند [1,2]. در این پژوهش نانولوله های کربنی مورد بررسی قرار گرفته است. در سال1991، سامیو لیجیما (SumioIijima) از شرکت NEC سنتز ساختارکربن سوزنی شکل را گزارش کرد. مطالعات میکروسکوپ الکترونی بر روی ساختار سوزنی نشان داد که هر سوزنها شامل لوله‌های گرافیتی است که تعداد آنها بین 50 –2 عدد است. لوله‌های گرافیتی با استفاده از تخلیه قوس با گاز آرگون سنتز شدند و کربن‌ها در انتهای الکترود منفی رشد کردند. نانولوله‌های کربن به صورت ورقه گرافنی به شکل لوله با قطر نانومتری تشکیل شده اند [6-3]. معمولا نانو لوله‌های کربنی به دو شکل یافت می شوند: نانو لوله های تک دیواره (SWCNTs) که به شکل لوله ای تک دیواره است و نانو لوله های چند دیواره (MWCNTs): که دارای لایه گرافن اضافی به دور نانو لوله تک دیواره هستند. نانو لوله های کربنی دارای استحکام فوق العاده‌ای از 63 GPa و مدول یانگ 1 TPa می‌باشند که در افزایش ظرفیت تحمل بار زمینه مفید هستند. طول عمر و ظرفیت الکتریکی آن حدود 1000 برابر بیشتر از فلز مس است که در حال حاضر کاربرد زیادی در صنایع الکترونیکی دارد [8-6]. با توجه به قابلیت‌های گسترده نانو لوله های کربنی در کامپوزیت‌ها، آن را برای کاربردهای مکانیکی، الکتریکی و حرارتی امکان پذیر ساخته است [13-9]. سامال کرپی (Sammalkorpi) و همکارانش [12] با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی و نظریه پیوستگی، حفره¬های مربوط به نقص در مدول یانگ و استحکام کششی نانو لوله های کربن را بررسی کردند. کاربرد نانو لوله های کربنی به عنوان فاز تقویت کننده در نانوکامپوزیت‌ها و با توجه به بهبود سختی، استحکام و چقرمگی کامپوزیت‌ها، توجه زیادی از دانشمندان را به خود جلب نموده است. زمینه های فلزی مورد استفاده عبارتند از آلومینیوم و مس [17-14] منیزیم [18]، نیکل [19] و تیتانیم [20]. این نانوکامپوزیت‌ها با روش‌های مختلفی از جمله متالورژی پودر،ریخته گری، اسپری حرارتی، رسوب دهی الکتریکی ساخته شده‌اند [20]. وو(Wu) و همکارانش [21] کامپوزیت‌های AA 6061/CNT را با روش پودر نیمه جامد جهت بهبود پراکندگی نانولوله‌های کربنی تهیه کردند. پراکندگی نانولوله‌های کربنی وابسته به مدت زمان آلیاژسازی مکانیکی است. اما با این وجود، تشکیل Al4C3 و کاهش قابلیت انعطاف‌پذیری کامپوزیت را مشاهده کردند. Chen و همکارانش [22] کامپوزیت‌های Cu/CNT با استفاده از روش متالوژی پودر و تقویت کننده نانولوله های کربنی با پوشش نیکل تهیه کردند. سختی کامپوزیت¬های Cu/CNT با افزایش کسر حجمی نانو لوله های کربنی افزایش یافت. باکشی (Bakshi) و همکارانش [23] نانوکامپوزیت Al-Si/MWCNT با استفاده از روش اسپری گاز سرد تهیه نمودند. آنها با استفاده از روش تعیین ساختار نانویی، مدول الاستیک که در محدوده 40-120 GPa برای کامپوزیت نامبرده با پوشش به ضخامت 500 میکرون و سطوح شکسته یکنواختی از نانو لوله های کربنی در زمینه مس تهیه کردند. در این تحقیق مدول کمتر مربوط به مکان هایی با تخلل زیاد و مدول بالا مربوط به مکان هایی با سیلسیم زیاد می باشد. Chen و همکارانش [24] کامپوزیتNi/CNT را با استفاده از روش الکترولیز تهیه نموده و خواص سایشی آن را مورد بررسی قرار دادند و کاهشی در ضریب اصطکاک با افزایش بار از 10 نیوتن به 30 نیوتن مشاهده کردند. روش متالورژی پودر برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها با مخلوط و آماده¬سازی پودرفلز با نانو لوله‌های کرینی و با فشرده سازی آن ودر صورت لزوم از فرایندهای ثانویه مانند اکستروژن یا آهنگری استفاده شد. برخلاف سایر تکنیک¬های تولید، متالورژی پودر دارای مزایای متفاوتی مانند حذف ماشین کاری، سرعت بالای تولید، تولید اشکال پیچیده و تغییرات گسترده در ترکیبات می باشد. در حال حاضر مس به عنوان زمینه¬ای برای مواد کربنی از جمله گرافیت و گرافن به کار برده شده و نانولوله‌های کربنی به عنوان مواد خود روان‌کار ترجیح داده می شوند. این امر عمدتا سبب هدایت الکتریکی و حرارتی بالای و ضریب اصطکاک پایین برای فلز مس شده که بدلیل قابلیت روانکاری نانولوله‌ها می‌باشد. بسیاری از این کامپوزیت¬ها با روش متالورژی پودر تهیه شده‌اند [25].

با در نظر گرفتن خواص مکانیکی فوق العاده نانولوله‌های کربنی و توانایی روانکاری آن، تعدادی از کارهای تحقیقاتی برای بررسی خواص نسبی کامپوزیت مس با تقویت کننده مواد کربنی انجام شده است.گویدردونی (Guiderdoni) و همکارانش [26]

سختی، اصطکاک و سایش نانوکامپوزیت های مس را با تقویت کننده نانولوله کربنی با دیواره دو جداره بررسی کردند. مشاهده شده است که سختی نانوکامپوزیت ها 50% بیشتر از مس خالص است. ضریب اصطکاک پایین تر در سرعت پایین¬تر سایش به ترتیب 4 و 20 برابر به ترتیب نسبت به مس خالص برای نانوکامپوزیت ها بدست آمد. مواد کربنی تشکیل شده در طول آزمایش‌ها با لایه‌های مکانیکی مخلوط شده که باعث کاهش سرعت سایش و ضریب اصطکاک شده است. Lin و همکارانش [27] خواص سایشی کامپوزیت¬های مس با تقویت کننده نانو لوله کربنی با انجام آزمایش سایش را بررسی کردند. کامپوزیت‌های با 15%-10% درصد وزنی نانولوله کربنی می‌تواند نرخ سایش و ضریب اصطکاک را کاهش دهد. بعد از اضافه کردن نانولوله کربنی به کامپوزیت، میزان تغییر شکل پلاستیک در طی آزمون سایش کاهش یافت. با افزایش سرعت لغزش، میزان سایش با توجه به تشکیل فیلم کربن روانکاری بر روی سطح کاهش می یابد. در کار دیگری هانگ (Huang) و همکارانش [28] خواص سایشی کامپوزیت‌ها با تقویت کننده نانومتری در زمینه مس را بررسی کردند که میزان سایش زمینه مس با تقویت کننده نانو لوله کربن 90%، نسبت به مس خالص کمتر می باشد. این به شکل گیری فیلم روان کننده جامد روی سطح سایش کامپوزیت مربوط می شود. در طول آزمون سایش، نانولوله های کربن از زمینه مس جدا شده و سپس بر روی سطح سایش یک لایه روان کننده جامد تشکیل می¬دهند. با توجه به رفتار تقویتی و روانکاری نانو لوله¬های کربنی، این تحقیق به بررسی رفتار سایشی نانوکامپوزیت های Cu-Zn/CNT پرداخته است و نانوکامپوزیت مس–روی با روش متالوژی پودر و فرایند آهنگری ساخته شد. آزمون سایش بر اساس روش پین بر روی دیسک بر اساس استاندارد G99، پارامترهای اصطکاک و سایش در بارهای مختلف و همچنین سرعت لغزش متفاوت مورد مطالعه و بحث قرار گرفته است.

دلیل استفاده از آلیاژ Cu-5Zn، این آلیاژ معروف به برنج طلاکاری (با ۵ درصد روی) می باشد. برنج طلاکاری بیشترین کاربرد را در صنعت طلا و جواهرسازی برای ساخت روکش‌های طلایی رنگ دارد. شکل‌پذیری این برنج مانند مس است اما استحکام آن بیشتر است؛ در ضمن قابلیت ماشینکاری ضعیفی دارد. تحقیقات خیلی کمی بر روی برنج طلاکاری انجام شده است. هدف از این پژوهش بهبود خواص مکانیکی و سایشی این سری از آلیاژهای مس با استفاده از نانولوله های کربنی می باشد.

روش تحقیق

مواد و روش‌ها

نانو لوله های کربنی با طول 5-10 میکرومتر، قطر خارجی 30-50 نانومتر، قطر داخلی 5-10 نانومتر و خلوص> 95٪ که با روش (CVD) بخار رسوب شیمیایی تهیه شده بودند مورد استفاده قرارگرفتند. پودر آلیاژی مس–روی با ترکیب ۹۵ درصد مس و ۵ درصد روی، اندازه ذرات 2-10 میکرومتر و درصد خلوص> 99.5% از شرکت Chemie. Pvt. Ltd. India خریداری شد. برای جلوگیری از تشکیل کلوخه ها که در اثر تجمع نانو لوله های کربنی به وجود می آید، محلول به مدت 30 دقیقه در محلول اتانول در معرض امواج آلتراسونیک قرار داده شد. نانو لوله¬های کربنی با پوششی از نیکل تهیه شدند. خلاصه–ای از فرایندهای ارائه شده به شرح زیر است. برای شروع از محلول HNO3 (68%) جهت اصلاح سطح استفاده شد. پوشش الکتریکی نیکل در حمام نیکل که حاوی نمک‌های مختلف بود در حدود 30 دقیقه انجام شد. نانو لوله های کربنی بدون پوشش و با پوشش نیکل با پودر مس–روی در محلول اتانول تحت امواج آلتراسونیک هم زده شدند. بعد از 60 دقیقه دوغاب نانوکامپوزیت در داخل کوره در دمای 50 درجه سانتیگراد خشک شد. کامپوزیت‌ها با غلظت‌های متفاوتی از نانولوله های کربنی بدون پوشش و با پوشش نیکل (0.25، 0.5، 0.75 و 1) تحت فرآیند آسیاب مکانیکی تحت اتمسفر گاز آرگون قرار گرفتند که از گلوله ضد زنگ فولادی برای آسیاب کردن نمونه‌ها استفاده شد. پارامترهای انتخابی برای آسیاب گلوله‌ای عبارتند از:نسبت گلوله به پودر 10 به 1، سرعت 200 دور بر دقیقه و زمان 60 دقیقه.

در زمان آسـیاب کردن نمونه ها، یک وقفه متناوب 5 دقیقه‌ای در هر15 دقیقه به منظور جلوگیری از جوش سـرد ذرات و افزایش دمای پودرها اعمال شـد. فشـرده سازی سـرد پودرهای مخلوط شده با استفاده از دستگاه پرس هیدرولیکی با فشار 400 مگاپاسکال برای 5 دقیقه انجام شد. پودر مس–روی و نانوکامپوزیت (نمونه‌های آماده شـده) تحت فرآیند زینتر در کوره الکتریکی در دمای 850 درجه سـانتیگراد به مدت 120 دقیقه تحت اتمسفر کنترل شده، قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها بعد از اتمام زینتر از کوره خارج شـده و تحت فرایند آهنگری قرار گرفتند. اعمال فشـار جانبی بر روی نمونه‌ها در دمای محیط، تا دستیابی به ضخامتی 8 میلی‌متر ادامه داشت. نمونه اولیه استوانه

ای به قطر 15 میلی متر و ارتفاع 20 میلی متر می باشد که بعد از اعمال فشار جانبی به ضخامت حدود 8 میلی متر و طول حدود 30 میلی متر می رسد.

آزمون و مشخصات

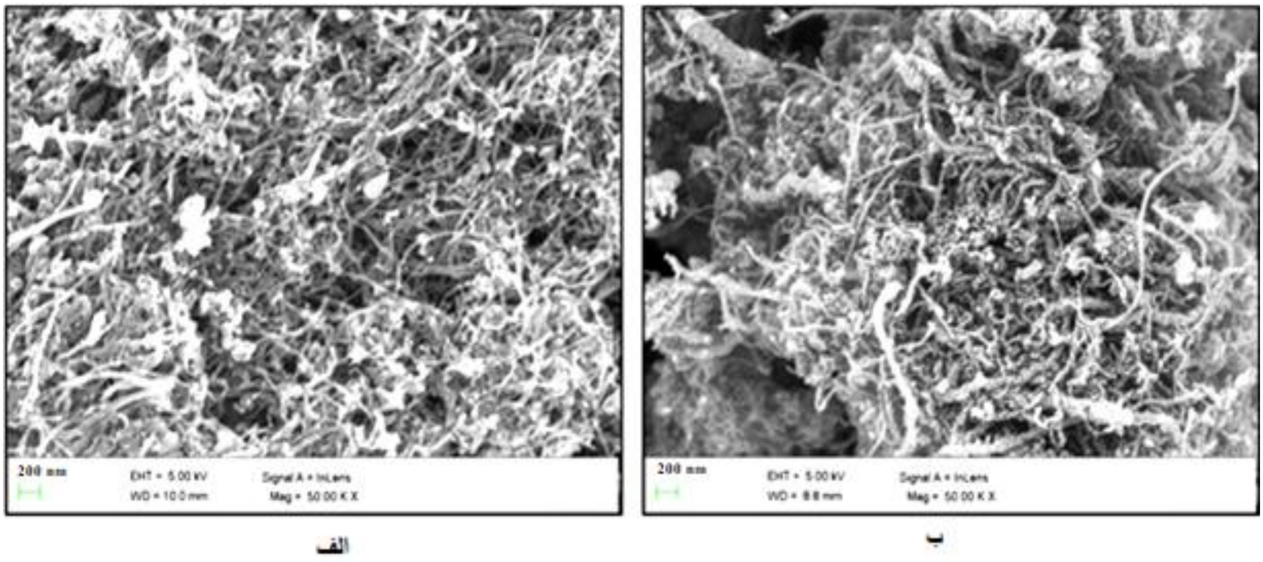
پراکندگی نانو لوله‌های کربنی با پوشش و بدون پوشش نیکل در زمینه آلیاژی مس-روی با استفاده از میکروسکوپ های SEM مدل SEM-TESCAN MIRA3-FEG مورد بررسی قرار گرفت. اثرات افزایش نانولوله‌های کربنی بر روی نانوکامپوزیت با آزمون سایش لغزشی با استفاده از روش پین بر روی دیسک بر اساس روش استاندارد ASTM G99 مطالعه شد. آزمون‌های سایش لغزشی تحت شرایط محیطی (در جه حرارت 24 در جه سانتیگراد، رطوبت 50٪) با سرعت لغزش متغیر از 0.3 تا 0.9 متر بر ثانیه برای مسافت لغز شی 5940 متر و تحت بارهای ۵ و ۲۵ نیوتن انجام شد. در ضمن، میزان سایش نمونه ها با استفاده از کاهش وزن نمونه ها در شرایط مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج و بحث

مطالعات ریزساختاری

در شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو لوله های کربنی قبل از پوششو بعد از ژوشش دهی با نیکل نشان داده است. همانطور که در شکل (۱-الف) نشان داده شده است، نانو لو له های کربنی در فرم خوشه ای قرار دار ند و به منظور شکستن خو شه ها، به مدت 30 دقیقه در محلول اتانول، تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفتند. امواج آلتراسونیک باعث پراکندگی نانولوه های کربنی در داخل اتانول می شوند.

شکل (۱-ب) تصویر SEM از نانولوله های کربنی پو شش داده شده با نیکل با روش الکترولیز را نشان می‌دهد که در آن نیکل بر روی دیواره های خارجی نانولوله‌های کربنی پوشیده شده است. هدف اصلی ایجاد پوشش نیکل بر روی نانولوله های کربنی، بهبود اتصال بین نانولوله های کربنی و زمینه آلیاژ مس-روی است. انتقال بار موثر از زمینه فلز به نانولوله های کربنی باعث ایجاد نانوکامپوزیت قوی و بهبود خواص مکانیکی می شود. لازم است نانولوله های کربنی با زمینه برای انتقال بهتر بار، پیوند خوبی داشته باشند. علاوه بر این، زاویه تر شوندگی بین نانولوله‌های کربنی و زمینه با پوشش دهی با فلز نیکل بهبود یافت. دو جاردین (Dujardin) و همکاران [29] دریافتند که عامل تعیین کننده برای زاویه تر شوندگی کشش سطحی است.



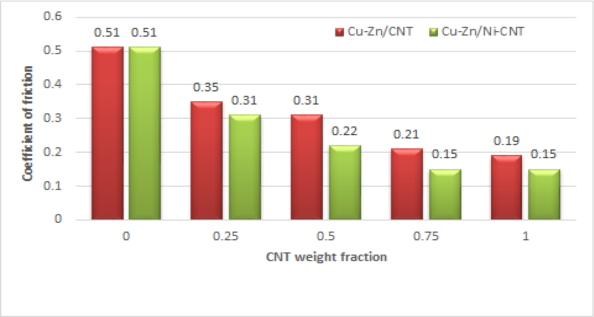
شکل ۱ عکس‌های میکروسکوپ الکترونی: (الف) نانو لوله‌های کربنی پایه و (ب) پوشش داده شده

مطالعه ضرایب اصطکاک

اثر تقویت کننده

شکل (۲) اثر مقدار متفاوت نانولوله های کربنی با پوشش نیکل و بدون آن بر روی ضرایب اصطکاک نانوکامپوزیت‌های مس–روی نشان داده شده است. در اینجا مسافت لغزشی و مقدار نیروی اعمالی به ترتیب 5940 متر و 5 نیوتن انتخاب شد. مشاهدات حاکی از آن است که نانوکامپوزیت‌ها با نانو لوله‌های کربنی بدون پوشش و پوشش نیکل در مقایسه با آلیاژ پایه مس–روی ضریب اصطکاک کمتری دارد.

کاهش در ضریب اصطکاک کامپوزیت با 1 درصد وزنی نانو لوله کربنی بدون پوشش نیکل و با پوشش نیکل در مقایسه با آلیاژ پایه به ترتیب 60.41 ٪ و 70.83 ٪ بدست آمد و این عمدتا به دلیل پراکندگی یکنواخت نانو لوله های کربنی می باشد. نانو لوله‌های کربنی به صورت همگن به خاطر عملیات پرس پراکنده شده‌اند. از آن جایی‌که فرایند پرس موجب شکستن کلوخه‌های نانو لوله‌های کربنی شده است در نتیجه نانو لوله‌های کربنی در زمینه مس به‌صورت یکنواخت پراکنده شده‌اند. در ضمن کاهش در ضریب اصطکاک در نانوکامپوزیت‌های مس–روی در مقایسه با مس–روی پایه عمدتا منجر به روانکاری به‌علت وجود نانولوله‌های کربنی شده است. در طول آزمون سایشی نانو لوله‌های کربنی در تماس با سطح مقطع دیسک بوده است. مقدار لایه روانکاری مبتنی بر نانولوله‌های کربن بستگی به درصد نانو لوله‌های کربنی دارد. مقدار لایه روانکاری با افزایش درصد نانو لوله کربنی در نانوکامپوزیت‌ها افزایش می یابد. بنابراین کمترین ضریب اصطکاک برای نانوکامپوزیت‌ها با بیشترین مقدار درصد وزنی نانو لوله¬های کربنی (0.75 درصد) مشاهده شده است. در آلیاژ پایه، میزان کرنش خمیری بالا بوده و میزان چسبندگی دانه‌ها با سطح دیسک بالا بوده که موجب بالا رفتن ضریب اصطکاک برای آلیاژ پایه شده است. شکل (۲) همچنین نشان می دهد که ضریب اصطکاک در نانوکامپوزیت با 1 درصد وزنی نانولوله کربنی نسبت به ۰,۷۵درصد نانولوله کربنی ثابت بوده است. می‌توان علت احتمالی این پدیده در نانوکامپوزیت تقویت شده با 1 درصد وزنی نانو لوله کربنی را تجمع نانو لوله‌های کربنی در زمینه و کاهش اثر روانکاری مربوطه دانست [30,31].



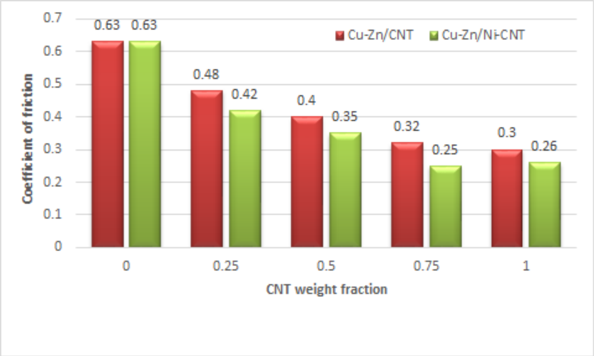
شکل ۲ ضریب اصطکاک نانوکامپوزیت تقویت شده با نانو لوله‌های پوشش داده شده با نیکل و بدون نیکل در سرعت سایش 0.3 متر بر ثانیه

اثر سرعت لغزشی

شکل (۲) و (۳) ضریب اصطکاک آلیاژ مس–روی و نانوکامپوزیت های آن را در دو سرعت لغزش 0.3 و 0.9 متر بر ثانیه را نشان می دهد. در این آزمون با افزایش سرعت لغزش از 0.3 تا 0.9 متر بر ثانیه، مسافت لغزشی 5940 متر و میزان بار 5 نیوتن برای تمام آزمون‌های سایشی ثابت نگه داشته شد. مشاهده شد که با افزایش سرعت لغزشی، ضریب اصطکاک برای تمام مواد از جمله آلیاژ مس–روی و نانوکامپوزیت ها افزایش یافته است. ضریب اصطکاک برای نانوکامپوزیت با 0.75 درصد وزنی نانولوله¬های کربنی بدون پوشش و با پوشش به ترتیب از 0.15 به 0.25 و از 0.21 به 0.32 زمانی‌که سرعت لغزش از 0.3 متر بر ثانیه به 0.9 متر بر ثانیه تغییر کرد، افزایش یافت.

علت احتمالی افزایش ضریب اصطکاک در آلیاژ پایه و نانوکامپوزیت ها با افزایش سرعت لغزشی از 0.3 متر بر ثانیه به 0.9 متر بر ثانیه، فرآیند اکسیداسیون است. هنگامی که سرعت لغزش افزایش می‌یابد دمای بین نمونه و سطح مقطع دیسک در طول آزمون سایشی نیز افزایش خواهد یافت. این افزایش دما در محل اتصال آلیاژ پایه و نانو لوله‌های کربنی می تواند منجر به اکسیداسیون سطوح تماس نمونه با سطح مقطع دیسک شود. با افزایش سرعت سایشی، لایه اکسیدی که روی سطح نمونه تشکیل شده است، تمایل به شکستن دارند که موجب سایش در بدنه نانوکامپوزیت می¬شود. این پدیده قالب در این مورد منجر به افزایش ضریب اصطکاک در سرعت سایشی بالاتر می شود [32,33] دلیل دوم افزایش ضریب اصطکاک این است که با افزایش سرعت لغزشی، کرنش مومسایی در آلیاژ پایه و نانوکامپوزیت های آن در طی آزمون‌های لغزشی افزایش یافته است که احتمال چسبندگی بین نمونه ها و سطح مقطع را افزایش می دهد. اما در سرعت پایین سایشی، حضور نانو لوله‌های کربنی

در نانوکامپوزیت‌ها موجب کاهش کرنش مومسانی خواهد شد که ضریب اصطکاک کاهش می یابد. اما در سرعت لغزش بالاتر، کرنش مومسانی با افزایش چسبندگی موضعی افزایش خواهد یافت. بنابراین در سرعت لغزشی بیشتر، ضریب اصطکاک در آلیاژ پایه و نانوکامپوزیت های آن بیشتر می‌شود [34,35].

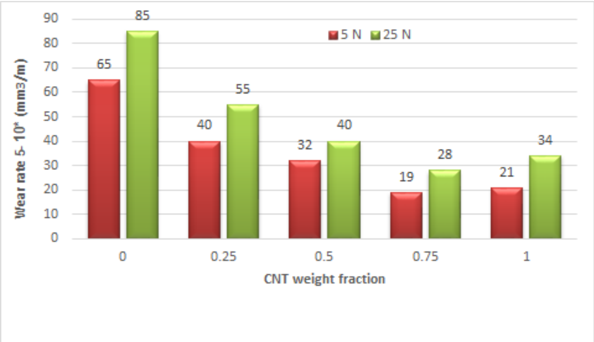


شکل ۳ ضریب اصطکاک نانوکامپوزیت تقویت شده با نانو لوله‌های پوشش داده شده با نیکل و بدون نیکل در سرعت سایش 0.9 متر بر ثانیه

رفتار سایشی

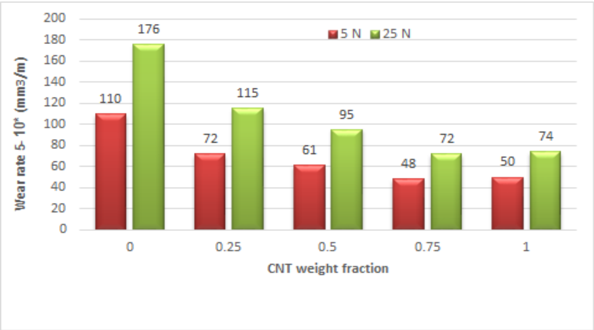
اثر فاز تقویتی

شکل (۴) تا (۷) اثر نانولوله کربنی بدون پوشش و با پوشش نیکل بر روی میزان سایش نانوکامپوزیت های زمینه مس–روی را نشان داده است. برای شکل (۴) سرعت سایش نانوکامپوزیت‌ها با نانولوله‌های کربنی پوشش داده شده را نشان می‌دهد. در بارهای متغییر 5 نیوتن و 25 نیوتن، سرعت و فاصله لغزشی به ترتیب با مقادیر 0.3 متر بر ثانیه و 5940 متر ثابت نگه داشته شد. سرعت سایش تخمینی برای آلیاژ پایه مس–روی$65*10^{-5}$ mm^3/m بدست آمد. در حالی‌که برای نانوکامپوزیت با 0.75 درصد وزنی نانو لوله‌های کربنی بدون پوشش برابر با 19*10-5 mm3/m برای بار 5 نیوتن بدست آمد. هنگامی که بار از 5 نیوتن به 25 نیوتن افزایش می یابد، سرعت سایش برای آلیاژ پایه مس– روی$85*10^{-}$ ^{5} mm^3/m و برای نانوکامپوزیت¬های با 0.75 درصد وزنی نانو لوله‌های کربنی بدون پوشش نیکل $28*10^{-5}$ mm^3/m بدست آمد. کاهش شکل (۵) سرعت سایش نانوکامپوزیت‌ها با نانو لوله‌های کربنی پوشش داده شده با نیکل را در بار 5 نیوتن , 25 نیوتن و سرعت سایشی و فاصله سایشی به ترتیب برابر با 0.3 متر بر ثانیه و 5940 متر نشان داده است. سرعت سایش تخمینی برای آلیاژ پایه مس–روی $65*10^{-5}$mm^3/m بدست آمد در حالی که برای نانوکامپوزیت با 0.75 درصد وزنی نانولوله‌های کربنی پوشش داده شده با نیکل /$18*10^{-5}$ mm^3 برای بار 5 نیوتن بدست آمد. هنگامی که بار از 5 نیوتن تا 25 نیوتن افزایش یافت، سرعت سایشی برای آلیاژ پایه مس–روی $85*10^{-5}$ mm^3/m است در حالی‌که سرعت سایشی برای نانوکامپوزیت تقویت شده با 0.75 درصد وزنی نانو لوله‌های کربنی با پوشش نیکل، $22*10^{-5}$ mm^3/m بدست آمد.

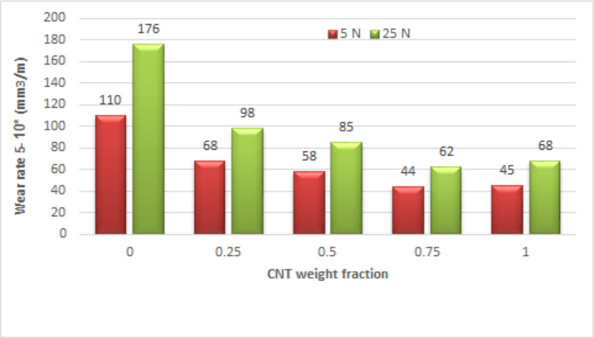


شکل ۴ نرخ سایش نانوکامپوزیت تقویت شده با نانو لوله‌های پوشش داده نشده در سرعت سایش 0.3 متر بر ثانیه

شکل ۵ نرخ سایش نانوکامپوزیت تقویت شده با نانو لوله‌های پوشش داده شده با نیکل در سرعت سایش 0.3 متر بر ثانیه



شکل ۶ نرخ سایش نانوکامپوزیت تقویت شده با نانو لوله‌های پوشش داده نشده در سرعت سایش 0.9 متر بر ثانیه



شکل ۷ نرخ سایش نانوکامپوزیت تقویت شده با نانو لوله‌های پوشش داده شده با نیکل در سرعت سایش 0.9 متر بر ثانیه.

علاوه بر این به علت سختی بالای نانو لوله‌های کربنی، جریان مومسانی زمینه در طول سایش لغزشی محدود می‌شود. هرچه قدر میزان مقدار نانو لوله‌های کربنی بیشتر باشد کرنش برشی بیشتری برای جریان مومسانی از زمینه در نانوکامپوزیت مربوط به آن لازم است. محدودیت ناشی از نانو لوله¬های کربنی این است که چرا نانوکامپوزیت‌ها نسبت به آلیاژ پایه مس–روی سایش کمتری دارند. مقاومت به سایش با افزایش محتوای نانو لوله‌های کربنی و پراکندگی بهتر آن در زمینه فلز مس افزایش می یابد. با این حال درنانوکامپوزیت با 1 درصد وزنی نانو لوله کربنی بدون پوشش و با پوشش نیکل، نرخ سایش افزایش جزئی یافته است. افزایش نرخ سایش این نانوکامپوزیت¬ها می تواند به علت ایجاد کلوخه¬های نانولوله های کربنی باشد. کلوخه ای شدن نانولوله های کربنی یک ناحیه ضعیف در زمینه مس–روی ایجاد می کنند که موجب کاهش میکروسختی می‌شود. علاوه بر این، عدم وجود لایه کربن روان کننده، تماس فلز با فلز را افزایش داده و به علت سختی ضعیف و لایه روانکاری ناکافی، زبری‌های سطح مقطع به راحتی به سطح نانوکامپوزیت نفوذ کرده که منجر به افزایش میزان سایش شده است [30].

اثر سرعت لغزشی

اثر سرعت لغزشی بر میزان سایش آلیاژ پایه مس–روی و نانوکامپوزیت های آن در شکل‌های (۶) و (۷) در سرعت‌های لغزشی 0.3 و 0.9 متر بر ثانیه نشان داده شده است. برای تمام آزمون‌های لغزشی فاصله 5940 متر ثابت نگه داشته شد. با افزایش سرعت لغزشی همه مواد از جمله مس–روی و نانوکامپوزیت‌های آن افزایش در نرخ سایش دیده شد. برای بار 5 نیوتن، بیشترین نرخ سایشی برای آلیاژ پایه مس–روی $110*10^{-5}$ mm^3/m مشاهده شد در حالی‌که کمترین نرخ سایشی $48*10^{-5}$ mm^3/m برای نانوکامپوزیت با 0.75 درصد نانو لوله کربنی بدست آمد. نرخ سایش برای بار 25 نیوتن و سرعت 0.9 متر بر ثانیه، برای آلیاژ پایه مس–روی $176*10^{-5}$ mm^3/m بدست آمد در حالی‌که برای نانوکامپوزیت با 0.75 درصد نانو لوله کربنی با پوشش نیکل، نرخ سایشی $72*10^{-5}$ mm^3/m بدست آمد. برای هر دو مقدار بار گذاری بالاتر و پایین‌تر، نرخ سایش برای آلیاژ پایه مس–روی به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از نانوکامپوزیت بود. علاوه بر این می‌توان مشاهده کرد که نرخ سایش برای آلیاژ پایه مس–روی در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانو لوله‌های کربنی بدون پوشش و با پوشش نیکل کلا افزایش یافته است. با توجه به افزایش نانو لوله‌های کربنی، میزان سایش در مقایسه با آلیاژ پایه مس–روی کاهش می یابد.

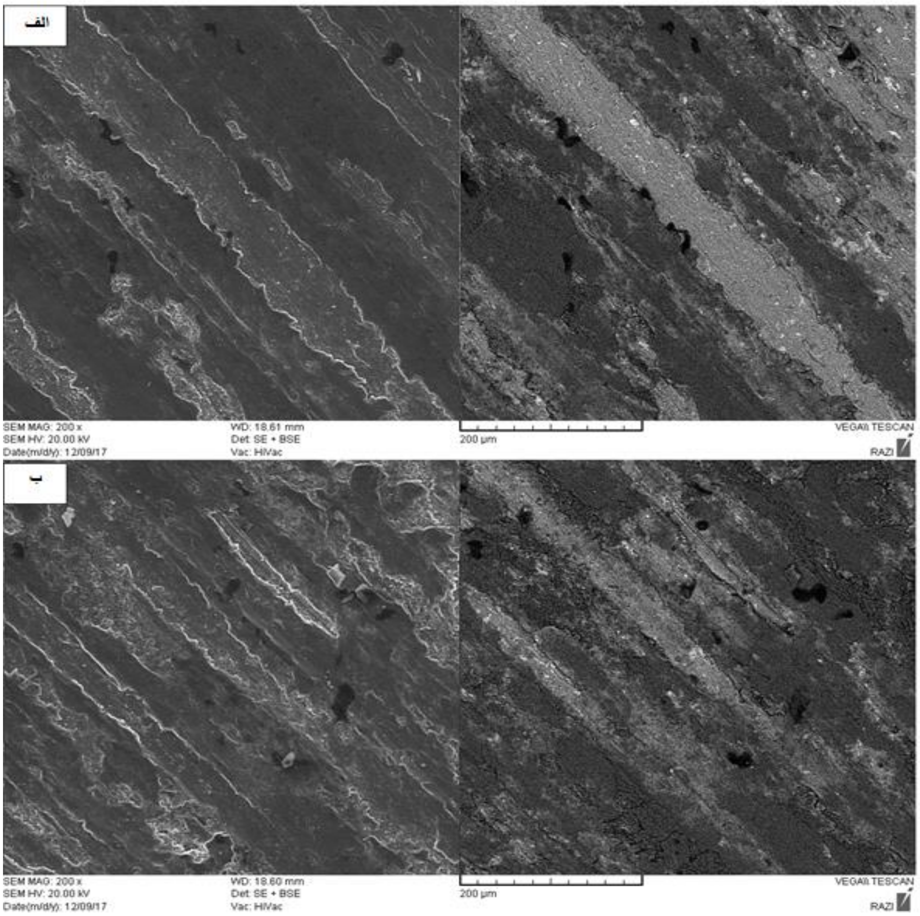
تحقیقات انجام شده نشان داده¬اند که نرخ سایش به میزان بار اعمال شده وابسته است. بنابراین اگر بار یا فشار روی مس و نانوکامپوزیت ها از 5 نیوتن به 25 نیوتن افزایش یابد، نرخ سایش نیز به صورت خطی افزایش می یابد. در میزان بار بالاتر، زبری¬های سطح مقطع به سطح آلیاژ مس–روی و نانوکامپوزیت ها نفوذ کرده که منجر به افزایش سرعت حذف مواد می شود. با این حال میزان سایش نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با آلیاژ پایه مس–روی کمتر بوده که به علت وجود نانو لوله–های کربنی می‌باشد که موجب کاهش نرخ سایش به علت خاصیت روانکاری در سطح مشترک شده است.

آنالیز سطوح سایش

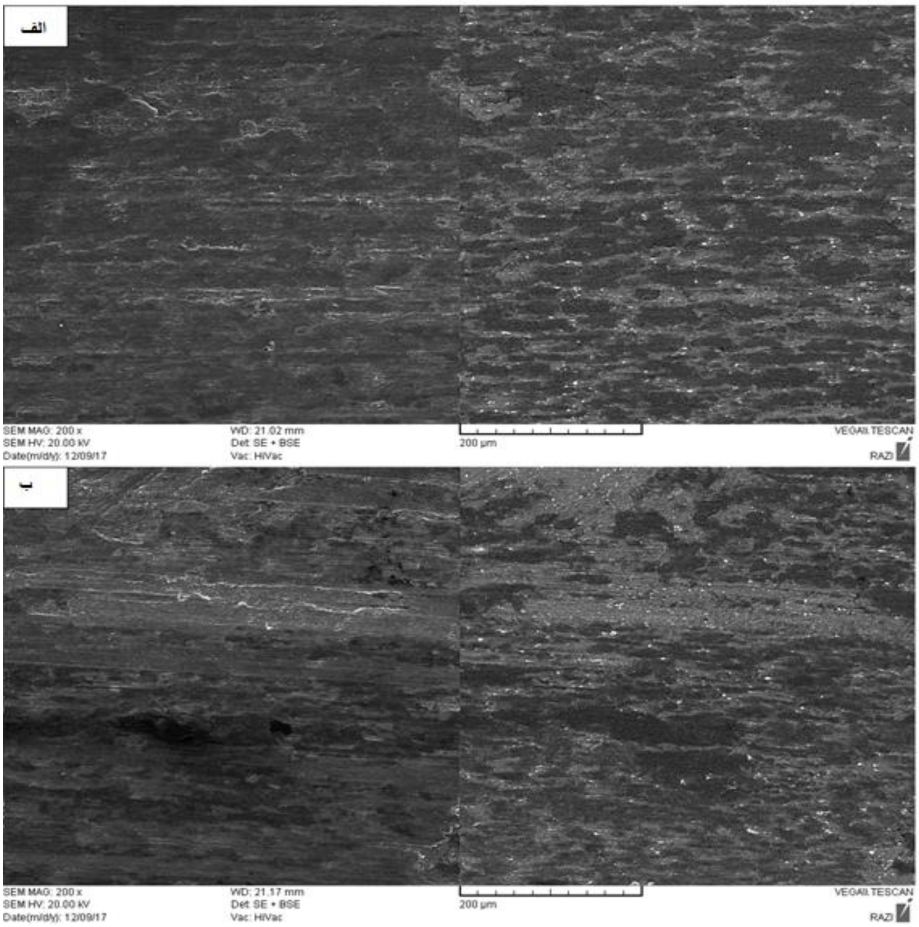
شکل‌های (۸) تا (۱۰) نشان دهنده تصویر SEM از سطح سایش آلیاژ پایه مس–روی و نانوکامپوزیت‌های آن در دو بار مختلف و سرعت لغزش ثابت 0.3 متر بر ثانیه و فاصله لغزشی 5940 متر است. در شکل (۸) تصویر SEM از سطح آلیاژ پایه مس–روی که در آن شیارهایی در بار کم 5 نیوتن دیده شده در حالی‌که تغییر توده مومسانی با شیارهایی در بار 25 نیوتن دیده شده است که این تغییر شکل (توده مومسانی) موجب شکست در سطح مس در بار بیشتر شده است. کرنش برشی تولید شده در طی سایش به سطح مس منتقل شده و باعث ایجاد ترک‌هایی کوچک زیر سطحی و شیارهای کوچک در آلیاژ پایه مس–روی شده است. شیارها در هر دو بار پیوسته و موازی با جهت سایشی بوده و سبب نفوذ زبری‌های سخت سطح مقطع دیسک به زمینه نرم

مس–روی شده که منجر به افزایش سایش شده است. با افزایش بار از 5 نیوتن به 25 نیوتن، عمق سایشی افزایش یافته و در عین حال در گستره وسیعی جدا شدن لایه از سطح دیده می‌شود. شکل (۹)، تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوکامپوزیت‌های حاوی 0.25 درصد وزنی نانو لوله‌های کربنی را در بارهای مختلف 5 نیوتن و 25 نیوتن و سرعت لغزش ثابت 0.3 متر بر ثانیه و مسافت لغزش 5940 متر نشان می¬دهد. سطح سایش از میکروشیارها و مقدار کمی از تغییر شکل مومسانی در نانوکامپوزیت 0.25 درصد وزنی نانو لوله‌های کربنی در بارهای 5 نیوتن و 25 نیوتن درشکل (۹) نشان داده شده است.

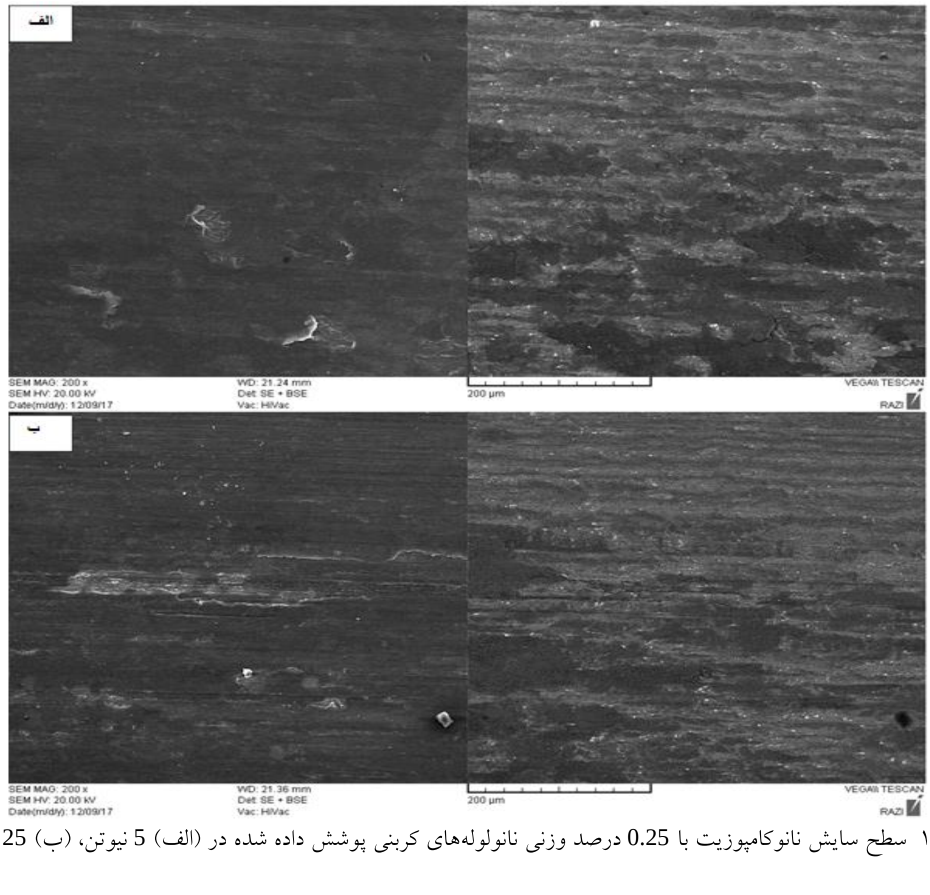
شکل (۱۰) سطوح سایش یافته نانوکامپوزیت‌های حاوی 0.25 درصد وزنی نانو لوله‌های کربنی با پوشش نیکل در بارهای مختلف 25 نیوتن و 5 نیوتن نشان داده است. مشاهده می شود که سطح نانوکامپوزیت‌ها با پوشش نیکل نسبت به بدون پوشش نیکل با تقویت کننده نانو لوله¬کربنی کاملا صاف است. این امرعمدتا به دلیل پیوند مشترک بین نانولوله ها با پوشش نیکل و زمینه است که به شدت مقاومت در برابر تغییر شکل مومسانی و میکروشیارها را ازخود نشان داده است. علاوه بر این در نانوکامپوزیت های مس–روی، شیارهای سایشی مشاهده شده اما عمق و عرض آن شیارها به اندازه آلیاژ پایه مس–روی نیست. این عمدتا به دلیل خواص انتقال بار نانو لوله‌های کربنی مربوط است که به زمینه در بارهای بالاتر کمک کرده است. علاوه بر افزایش محتوای نانو لوله‌های کربنی، محدودیت تغییر شکل مومسانی یا جریان زمینه افزایش یافته و همچنین مقاومت در برابر کشش، در طی آزمون سایشی، می تواند به علت وجود پیوند مشترک بین نانولوله‌ها با پوشش نیکل و زمینه باشد. باتوجه به این اتصال خوب، میزان کشش نانو لوله‌ها حداقل بوده که در سطوح نسبتا صاف نانوکامپوزیت ها منعکس شده است. از این رو در سطح نانوکامپوزیت ها، ویژگی‌هایی همچون شیارهای پوششی خوب و حداقل میزان جدایش لایه از سطوح بارگذاری در بارهای پایین تر دیده شده است [36,37].



شکل ۸ سطح سایش آلیاژ پایه مس–روی در: (الف) 5 نیوتن، (ب) 25 نیوتن.



شکل ۹ سطح سایش نانوکامپوزیت با 0.25 درصد وزنی نانولوله‌های کربنی پوشش داده نشده در (الف) 5 نیوتن، (ب) 25 نیوتن

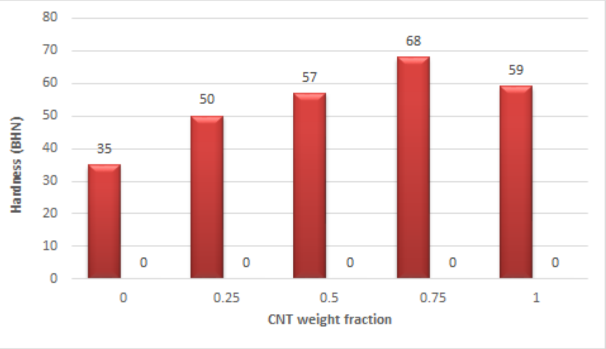


شکل ۱۰ سطح سایش نانوکامپوزیت با 0.25 درصد وزنی نانولوله‌های کربنی پوشش داده شده در (الف) 5 نیوتن، (ب) 25 نیوتن

در نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانو لوله هایی با پوشش نیکل 0.25 و 0.75 مشاهده شده است که محصولات سایشی در نانوکامپوزیت‌های ذکر شده در مقایسه با آلیاژ پایه مس–روی و نانوکامپوزیت‌هایی با نانولوله‌های کربنی بدون پوشش بسیار کمتر است. این به سختی زیاد نانوکامپوزیت‌های مس با تقویت کننده نانو متری با پوشش نیکل مربوط می‌باشد.

بر روی سطح سایش نمونه تقویت شده با نانولوله های کربنی تشکیل فیلم روان کننده مشاهده شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب نانو لوله‌های کربنی با پوشش نیکل و بدون پوشش، می‌تواند مقاومت سایشی را در مقایسه آلیاژ پایه مس–روی افزایش دهد [38-43]. نیروهای چسبنده قوی در سطوح تماس موجب تشکیل ناهمواری‌های برشی و محصولات سایشی درهر دو نانوکامپوزیت شده است.

بدین ترتیب مکانیسم سایشی در نانوکامپوزیت‌ها عمدتا دو نوع هستند: اولین مکانیزم غالب، سایش پلاستیکی است، که شامل پوسته شدن و دومین مکانیزم، سایش چسبنده و حرارتی مانند سایش اکسایشی و تشکیل لایه‌های اکسیدی می‌باشد.



شکل ۱۱ سختی نانوکامپوزیت تقویت شده با نانو لوله‌های کربنی پوشش داده شده با نیکل در درصدهای مختلف نانولوله

شکل (۱۱) نتایج سختی سنجی نمونه های مختلف را نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می کنید با افزایش میزان درصد نانولوله های کربنی سختی افزایش یافته است. در ۱ درصد وزنی بدلیل کلوخه ای شدن نانولوله های کربنی در ساختار، سختی کاهش می یابد. این نتایج کاملا منطبق بر نتایج تست سایش می باشد.

نتیجه گیری

نتایج بدست آمده به شرح زیر است:

۱. نانوکامپوزیت‌های مس–روی تقویت شده با نانو لوله‌های کربنی پوشش داده شده با نیکل و بدون پوشش نیکل، با استفاده ازفرآیند اولیه متالورژی پودر به طور موفقیت آمیز تهیه شد و پرس به عنوان فرآیند ثانویه مورد استفاده قرار گرفت.

۲. با افزایش محتوای نانو لوله‌های کربنی، ضریب اصطکاک نانوکامپوزیت‌های مس–روی تقویت شده با نانو لوله‌های کربنی پوشش داده شده با نیکل و بدون پوشش نیکل کاهش یافت.

۳. کاهش در ضریب اصطکاک نانوکامپوزیت‌های مس در مقایسه با آلیاژ پایه مس–روی مربوط به اثر روانکاری نانو لوله‌های کربنی می باشد.

۴. میزان سایش برای هر دو نانوکامپوزیت تقویت شده با پوشش نیکل و بدون پوشش، با افزایش میزان نانو لوله‌های کربنی کاهش پیدا کرد. نرخ سایش کم این نانوکامپوزیت‌ها، به سختی بالا و محدودیت جریان مومسانی توسط نانو لوله‌های کربنی مربوط می شود.

۵. با افزایش بار از 5 نیوتن به 25 نیوتن و سرعت سایش از 0.3 متر بر ثانیه به 0.9 متر بر ثانیه، نرخ سایش نانوکامپوزیت¬های مس–روی تقویت شده با نانو لوله‌های کربنی با پوشش نیکل و بدون پوشش افزایش یافته است.

۶. در بررسی سطوح سایش عواملی مانند چسبندگی، پوسته شدن و سایش اکسایشی در آلیاژ پایه مس–روی و نانوکامپوزیت‌های آن تاثیر گذار است.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] F. Rikhtegar, S. Shabestari, H. Saghafian, "Investigation of microstructure and mechanical properties of Al2024-CNT nanocomposite produced by flake powder metallurgy process", *In Persian, Journal of Science and Technology*

of Composites, Vol. 4, No. 1, pp. 91-100, 2017.

[2] S. Mirzamohammadi, H. Khorsand, M. Aliofkhazraei, "Mechanical behavior of Ni-Al2O3 nanocomposite coatings electroplated in the precence of organic compounds", *In Persian, Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 4, No. 3, pp. 245-254, 2017.

[3] M. Dinulović, B. Rašu, "Dielectric modeling of multiphase composites", *Composite Structures*, Vol. 93, Issue 12, pp. 3209- 3215, 2011.

[4] Neha Arora, N.N. Sharma, " Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review ", *Diamond and Related Materials*, Vol. 50, pp. 135-150, 2014.

[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", *Zeitschrift für Physik / D: Atoms, molecules and clusters*, Vol. 27, pp. 93-96, 1993.

[9] J.P.Lu, "Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes", Physical Review Letters, Vol. 79, pp. 1297- 1300, 1997.

[10] M.M.J.Treacy, T.W.Ebbesen and J.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 and 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, Li 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 and 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. China*, 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. China*, 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", *Materials Science and Technology*, 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", *Journal of Alloys and Compounds.*, 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", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 580, pp.

527-532, 2013.

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

[19] H. R. A.Ram, P. G.Koppad, K. T.Kashyap, "Nanoindentation studies on MWCNT/aluminum alloy 6061 nanocomposites", *Materials Science and Engineering: 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", *Materials Science 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", *Tribology Letters*, 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", *Materials Science and Engineering: 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, Issue 2, pp. 2216-2222, 2019.

[25] S.A.N.Mehrabani, A.T.Tabrizi, H.Aghajani and 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 A.Tabrizi, 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] C.B.Lin, Z.Chang, Y. H.Tunga, K. Ko, "Manufacturing and tribological properties of copper matrix/carbon nanotubes composites", *Wear*, Vol. 270, pp 382-394, 2011.

[28] Z.Huang, Z.Zheng, S.Zhao, S.Dong, P.Luo, L.Chen, "Copper matrix composites reinforced by aligned carbon nanotubes: Mechanical and tribological properties", *Materials and Design*, Vol. 133, pp 570-578, 2017.

[29] E.Dujardin, T. W.Ebbesen, H.Hiura and K.Taigaki, "Capillarity and wetting of carbon nanotubes", *Science*, Vol. 265, pp 1850-1852, 1994.

[30] K.Rajkumar, S.Aravindan, "Tribological characteristics of copper-nano carbon crystalline composites", *In: Tyagi, R., Davim, J.P. (Eds.): Processing techniques and tribological behaviour of composite materials. IGI Global, Hershey*, pp. 107-125, 2015.

[31] P.Manikandan, R.Sieh, A.Elayaperumal, H. R.Le, S. Basu, "Micro/Nanostructure and tribological characteristics of pressureless sintered carbon nanotubes reinforced aluminium matrix composites", *Journal of Nanomaterials*, Article ID 9843019, 2016.

[32] K. Rajkumar, S. Aravindan., “Tribological performance of microwave sintered copper–TiC–graphite hybrid composites", *Tribology International*, Vol. 44, no. 4, PP. 347-358, 2011.

[33] C. S.Ramesh, N.Ahmed, M. A.Mujeebu, M. Z.Abdullah, "Development and performance analysis of novel cast copper–SiC–Gr hybrid composites", *Materials and Design*, Vol. 30(6), pp. 1957-1965, 2009.

[34] C. A. V.Kumar, J. S.Rajadurai, "Influence of rutile (TiO2) content on wear and microhardness characteristics of aluminium-based hybrid composites synthesized by powder metallurgy", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 26, pp 63-73, 2016.

[35] G.Gautam, N Kumar, A.Mohan, R. K.Gautam, S.Mohan, "Tribology and surface topography of tri-aluminide reinforced composites", *Tribology International*, Vol. 97, pp 49-58, 2016.

[36] 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", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 26, pp 3170-3182, 2016.

[37] Jalal Jafari, Mohammad Kazem Besharati Givi & Mohsen Barmouz," Mechanical and microstructural characterization of Cu/CNT nanocomposite layers fabricated via friction stir processing", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 78, pp. 199-209, 2015.

[38] M.Ruiz-Andrés, A.Conde, de J.,Damborenea, I.García, "Wear behavior of aluminum alloys at slow sliding speeds", *Tribology Transactions*, Vol. 58, pp. 955-962, 2015.

[39] K. R.Kumar, K. M.Mohanasundaram, G.Arumaikkannu, R.Subramanian, "Analysis of parameters influencing wear and frictional behavior of aluminum–fly ash composites", *Tribology Transactions*, Vol. 55, pp 723-729, 2012.

[40] K.Rajkumar, S.Aravindan, "Tribological studies on microwave sintered copper carbon nanotube composites", *Wear*, Vol. 270, pp 613-621, 2011.

[41] B.Chen, J.Yang, Q Zhang, H.Huang, H. Li, H.Tang, C.Li, "Tribological properties of copper-based composites with copper coated NbSe2 and CNT", *Materials and Design*, Vol. 75, pp. 24-31, 2015.

[42] C. H Guiderdoni, C.Estournes, A.Peigney, A. Weibel, V.Turq, C. H.Laurent, "The preparation of double-walled carbon nanotube/Cu composites by spark plasma sintering and their hardness and friction properties", *Carbon*, Vol. 49, pp 4535-4543, 2011.

[43] S. R.Dong, J. P.Tu, X. B.Zhang, "An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 313, pp 83-87, 2001.

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Investigating the Ability of Coating the SiC by APS and HVOF Processes through the Nickel-Phosphorus Cladding on the Primary Powder

Research Article

PejmanZamaniMoghadam[1], Zia Valefi[2], MasoudMirjani[3]

DOI: 10.22067/jmme.2023.81846.1107

1- Introduction

Silicon carbide (SiC), despite its excellent tribological characteristics and wear resistance in corrosive and harsh environments, there are still no significant studies on its deposition by thermal spraying. SiC strongly oxidizes and decomposes at temperatures of 2400 to 2500℃ (before reaching the melting temperature). This feature makes silicon carbide coating difficult during thermal spraying. One idea for coating the SiC particles by thermal spraying process is to protect them with a metal clad. Although nickel electroless has been used to increase the wettability of carbide nanoparticles in metal matrix composites, so far no research has been done on the use of this process to produce silicon carbide micron powder coated with nickel for thermal spraying.

The high-velocity oxygen-fuel (HVOF) process is commonly used to create metal matrix composite coatings. The HVOF process uses the combination of oxygen with compressed air along with gas fuel or liquid fuel to create temperatures of 2400-3200℃. The special design of the chamber has led to the formation of an ultrasonic flame in which the injected powders can reach speeds of 700-800 m/s and form a coating after reaching the substrate. In some applications, despite the occurrence of severe thermal decomposition, atmospheric plasma spraying (APS) process is used to apply composite coatings on metal surfaces.

The aim of this research is to protect silicon carbide particles during HVOF and APS processes using SiC powder particles coated with nickel. A cobalt-based alloy is also added to the SiC(Ni) powder mixture to increase the spray ability of the coating.

2- Experimental Study

The SiC powders had a high purity of 99%, a particle size of -45+15 µm and a theoretical density of 3.2 g/cm^3. Degreasing of the powder was done by ultrasonic cleaning in acetone. The powders were sensitized and activated by tin chloride ($SnCl_2$) and palladium chloride ($PdCl_2$) solutions, respectively.In order to cover the activated powder particles, nickel electroless bath composition according to Table 1 was used.Temperature and pH during the electroless plating process were 85℃ and 4.5, respectively.

Table 1- nickel electroless bath composition

Compound	Content
$NiSO_4.6H_2O$	10 g/l
NaH_2PO_2	1:1
NaOH	10 ml/l
$C_2H_8N_2$	1:3

In roughen the powder particles, a solution containing 100 ml/l HF and 2 g/l NaF was used for 10 minutes.Four different samples were coated according to Table 2.

Table 2- coated samples in the nickel electroless bath

Sample	Roughening	Plating time
1	No	5 min
2	No	10 min
3	Yes	5 min
4	Yes	10 min

The SiC(Ni) powder and 70 vol.% cobalt mixture was used for coating by HVOF (JP-5000 torch) and APS (F4 gun) processes. The substrates used for coating were simple carbon steel with a thickness of 10 mm and a diameter of 25 mm.

To identify SiC powder phases, X-ray diffraction analysis was performed. The data obtained from XRD were analyzed by Xpert high score plus software. Metallographic samples were prepared according to ASTM E1920. From the morphology and cross section of the metallographic samples, scanning electron microscopic images using the TESCAN VEGA3

*Manuscript received: April 6, 2023, Revised. July 28, 2023, Accepted, October 20, 2023.

[1] Corresponding author: Ph.D. student, Faculty of Material and Manufacturing Technologies, MalekAshtar University of Technology. **Email**: pejmanzamani33@yahoo.com.
[2] Associate Professor, Faculty of Material and Manufacturing Technologies, MalekAshtar University of Technology.
[3] M.Sc. Faculty of Material and Manufacturing Technologies, MalekAshtar University of Technology.

microscope were prepared. Also, to determine the chemical composition of different phases, EDS elemental distribution analysis was also performed on the powders. The SEM images were used to measure the thickness of Ni-P coating created on SiC particles. Hardness test was evaluated using a Vickers indenter with a load of 300 g on the polished cross-section of the coatings.

3-Result and discussion

The SEM images of powder morphology of the samples 1 and 2 are shown in Figure 1. EDS analysis showed that the white phases contain 92.9 wt.% of nickel and 1.7 wt.% phosphorus.In the sample 1, a significant part of the SiC powders do not have a coating. Although with the increase of time from 5 to 10 minutes in the sample 2, more nickel was deposited from the solution, but a uniform coating was not formed on the SiC particles.

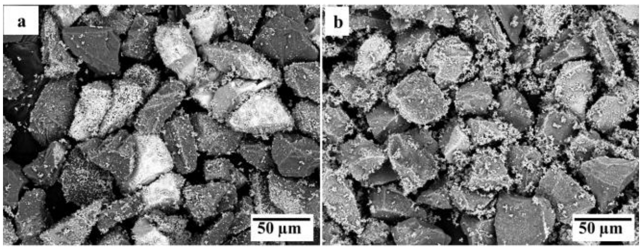


Figure 1- SEM of powder morphology: a) sample 1, b) sample 2

SEM images of powder morphology of the samples 3 and 4 are shown in Figure 2. As can be seen from Figure 2a, a continuous Ni-P coating is formed on sample 3 powder. Increasing the electroless plating time from 5 to 10 minutes has resulted in cracks in the coating (Figure 2b).

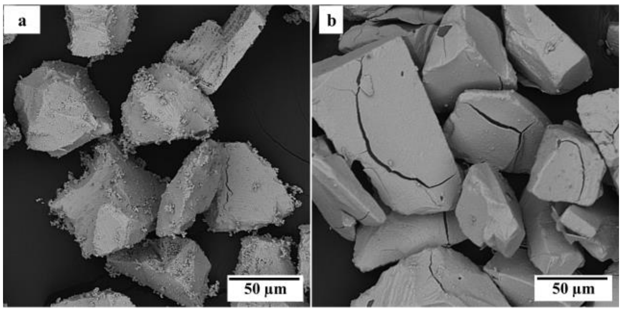


Figure 2- SEM images of powder morphology: a) sample 3, b) sample 4

The thickness of the Ni-P coating in sample 3 was measured to be about 1 to 3 micrometers (Figure 3).

Figure 4 shows the image of SiC(Ni)-Co created by the HVOF process.The volume percent of SiC particles was calculated as 20±3. On the other hand, the SiC particles observed in the microstructure have smaller dimensions than the original powder, which is due to the thermal decomposition of its external surfaces, but due to the high speed of the HVOF flame, its central core remains.Considering that the amount of SiCin the initial composite powder was 30 vol.%, it can be concluded that about 10% of it was oxidized or decomposed during the HVOF process. However, a significant volume fraction of SiC reinforcing particles contributes to the HVOF coating.

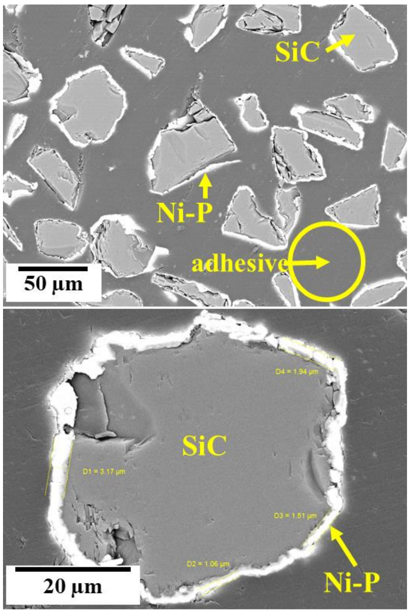


Figure 3- SEM image of the polished cross-section of powder sample 3.

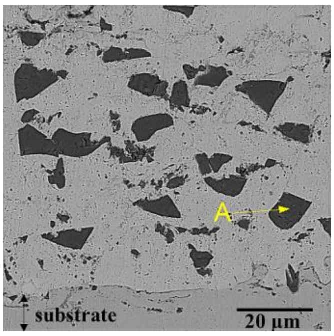


Figure 4- Cross section of SiC(Ni)-Co coating created by HVOF process (A: SiC)

The cross-sectional hardness of SiC(Ni)-Co coatings created by APS and HVOF processes was measured as 460±30 and 570±40, respectively. The hardness of the pure cobalt coating created by the HVOF process was also obtained as 480 ± 30.The higher hardness of the composite coating by HVOF compared to the pure type is due to the SiC reinforcing particles. As a result, the protection of SiC particles and its participation in metal-based composite coatings has a significant effect on increasing the hardness of the coating.For functional evaluation, wear test is suggested.

4- Conclusion

- Roughening of the primary SiC particles and then their electroless plating in 5 minutes resulted in the continuous Ni-P coating.
- Ni-P coating led to the protection of SiC particles during HVOF spraying, while it was not able to protect SiC particles during APS.
- The hardness of the HVOF-sprayed SiC(Ni)-Co coating with a significant contribution of silicon carbide led to an increase in hardness by 110 $HV_{0.3}$ compared to the APS SiC(Ni)-Co coating with a small contribution of silicon carbide.

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

بررسی قابلیت پوشش‌دهی SiC توسط فرآیندهای APS و HVOF از طریق روکش‌کاری نیکل-فسفر بر پودر اولیه*

پژمان زمانی مقدم[۱] ضیاء والفی[۲] مسعود میرجانی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2023.81846.1107

چکیده در این تحقیق، از پودر کاربید سیلیسیم (SiC) با اندازه ذرات ۳۰ تا ۴۵ میکرومتر و مورفولوژی نامنظم، جهت پوشش‌دهی در حمام الکترولس نیکل استفاده شد. تاثیر پارامترهای خشن‌سازی سطح ذرات در محلول اسیدی و زمان فرآیند الکترولس بر یکنواختی و ضخامت پوشش Ni-P روی ذرات SiC مورد بررسی قرار گرفت. پودر کامپوزیتی SiC(Ni)-70vol.%Co توسط فرآیندهای پاشش سوخت‌اکسیژن سرعت بالا (HVOF) و پاشش پلاسمای اتمسفری (APS) روی زیرلایه‌هایی از جنس فولاد ساده کربنی پوشش‌دهی شد. پودر کامپوزیتی از مخلوط مکانیکی پودر کبالت با پودر کاربید سیلیسیم روکش‌شده SiC(Ni) به دست آمد. ریزساختار سطح مقطع و مورفولوژی ذرات پودر و پوشش‌های متناظر توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. نتایج نشان دادند که آماده‌سازی سطحی پودر SiC توسط خشن‌سازی ذرات با محلول HF/NaF و زمان الکترولس ۵ دقیقه منجر به تشکیل روکش پیوسته و یکنواخت Ni-P با ضخامت ۱ الی ۳ میکرومتر روی ذرات SiC شد. روکش الکترولس نیکل طی پاشش حرارتی توسط HVOF به خوبی از ذرات SiC در برابر تجزیه و اکسیداسیون محافظت کرد و به عنوان یک حامل منجر به قرارگیری و توزیع SiC در پوشش کامپوزیتی SiC(Ni)-Co گردید. در فرآیند APS به دلیل دمای بسیار بالای جت پلاسما و تجزیه حرارتی، ذرات SiC در ریزساختار پوشش مشارکت بسیار کمی داشتند. میکرو سختی دو پوشش نامبرده به ترتیب ۴۰ ± ۵۷۰ و ۳۰ ± ۴۶۰ $HV_{0.3}$ اندازه‌گیری شد که این تفاوت ناشی از تاثیر توزیع چشمگیر SiC در پوشش HVOF بود.

واژه‌های کلیدی کاربید سیلیسیم، Ni-P، پاشش حرارتی، HVOF، APS.

Investigating the Ability of Coating the SiC by APS and HVOF Processes through the Nickel-Phosphorus Cladding on the Primary Powder

Pejman Zamani Moghadam Zia Valefi Masoud Mirjani

Abstract *In this research, silicon carbide (SiC) powder with a particle size of 30 to 45 micrometers and an irregular morphology was used for coating in an electroless nickel bath. The effect of particle surface roughening parameters in an acidic solution and electroless process time on uniformity and thickness of Ni-P coating on the SiC particles was investigated. SiC(Ni)-70vol.%Co blended powder was coated on simple carbon steel substrates by high-velocity oxy-fuel (HVOF) and atmospheric plasma spraying (APS) processes. The composite powder was obtained from the mechanical blending of cobalt powder with coated silicon carbide SiC(Ni) powder. The microstructure and morphology of powder particles and corresponding coatings were investigated by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the surface preparation of SiC powder by roughening the particles with HF/NaF solution and electroless time of 5 minutes led to the formation of a continuous and uniform Ni-P coating with a thickness of 1-3 micrometers on the SiC particles. Electroless nickel coating during thermal spraying by HVOF protected SiC particles against decomposition and oxidation and as a carrier led to the placement and distribution of SiC in SiC(Ni)-Co composite coating. In the APS process, due to the very high temperature of the plasma jet and thermal decomposition, SiC particles was insignificantly contributed to the coating microstructure. The micro-hardness of two mentioned coatings was measured as 570±40 and 460±30 $HV_{0.3}$, respectively, and this difference was due to the effect of the significant distribution of SiC in the HVOF coating.*

Key Words Silicon carbide, Ni-P, Thermal spray, HVOF, APS.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۱/۱۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۷/۲ می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول، دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، تهران.

Email: pejmanzamani33@yahoo.com

(۲) دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، تهران.

(۳) محقق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، تهران.

مقدمه

امروزه، پوشش‌های بر پایه‌ی کاربید کروم، کاربید تنگستن و کاربید سیلیسیم بیشترین استفاده را برای افزایش سختی و مقاومت به فرسایش اجزای فلزی در صنایع مختلف دارند. متداول‌ترین روش ایجاد پوشش‌های کاربید کروم و کاربید تنگستن فرآیندهای پاشش حرارتی هستند اما پوشش‌دهی کاربید سیلیسیم عمدتا توسط فرآیندهای رسوب‌دهی فاز بخار انجام می‌شود [1-4]. علی رغم ویژگی‌های تریبولوژیکی و مقاومت به سایش عالی ماده کاربید سیلیسیم در محیط‌های خورنده و خشن، هنوز مطالعات قابل توجهی در زمینه ایجاد آن توسط فرآیندهای پاشش حرارتی وجود ندارد. ماده کاربید سیلیسیم در دماهای ۲۴۰۰ تا ۲۵۰۰°C (پیش از رسیدن به دمای ذوب) به شدت اکسید و تجزیه می‌شود. این ویژگی، پوشش-دهی کاربید سیلیسیم را در طی پاشش حرارتی دشوار می‌سازد. با این وجود، با توجه به دارا بودن ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی و شیمیایی عالی، ماده کاربید سیلیسیم همواره برای کاربردهای پاشش حرارتی جذاب بوده است. اثبات شده است که طی پاشش حرارتی ذرات کاربید سیلیسیم به شدت دچار کربن‌زدایی (Decarburization) ناشی از اکسیداسیون و تبخیر ناشی از تجزیه حرارتی (Thermal decomposition) قرار شده و در عمل لایه‌نشانی آن توسط فرآیند پاشش حرارتی امکان‌پذیر نیست [5-7].

یک ایده جهت پوشش‌دهی ذرات کاربید سیلیسیم توسط فرآیند پاشش حرارتی حفاظت از آن‌ها توسط یک پوشش فلزی است. اگرچه از الکترولس نیکل برای افزایش خاصیت ترشوندگی نانوذرات کاربیدی در ترکیب‌های زمینه فلزی استفاده شده است [8,9]، اما تاکنون تحقیقی در زمینه استفاده از این فرآیند جهت تولید پودر میکرونی کاربید سیلیسیم روکش شده با نیکل برای پاشش حرارتی انجام نشده است. اخیرا در سال ۲۰۲۳، روستی (Rossetti) و همکاران [10] به روکش‌کاری ذرات الماس توسط الکترولس Ni-P و سپس اعمال آن توسط فرآیند پاشش هوا اکسیژن سرعت بالا (HVAF) (High-velocity air fuel) پرداخته‌اند [10].

آبکاری الکترولس نیکل، روشی برای ایجاد پوشش نیکل بدون اعمال جریان خارجی است و الکترون مورد نیاز توسط واکنش‌های شیمیایی درون حمام تامین می‌شود. در فرآیند الکترولس، یون‌های فلزی و عامل احیاکننده تنها در حضور کاتالیزور با یکدیگر واکنش داده و در نتیجه برای شروع واکنش احیاء، زیرلایه باید فعال باشد و یا سطح زیرلایه توسط کاتالیزورهای مناسب فعال شود. در حمام‌های الکترولس نیکل، عامل احیاکننده، منبع تامین الکترون برای احیاء نمک‌های فلزی بوده و می‌تواند هیپوفسفیت، فرمالدئید، بوروهیدرید یا آمینوبوران باشد [11].

از آنجا که واکنش‌های الکترولس حتما باید در حضور کاتالیزور انجام شوند بنابراین برای تشکیل پوشش، ماده پایه از نظر کاتالیتیکی باید فعال باشد. برای مواد غیرفلزی لازم است که جوانه‌های فعال کاتالیتیکی ذاتی بر روی سطح آنها و پیش از وارد کردن به داخل حمام الکترولس رسوب داده شود. به این منظور پس از حساس‌کردن پایه در محلول کلرورقلع، سطح در معرض محلول کلرورپالادیم قرار می‌گیرد تا اتم‌های پالادیم فلزی بر روی سطح، جوانه بزنند. در این مرحله، امکان آبکاری ماده پایه وجود دارد. فلز نیکل یک کاتالیست برای رسوب‌گذاری بعدی فرآیند الکترولس نیکل است [12].

پال (Pal) و همکاران [13] به ایجاد روکش نیکل بر ذرات کاربید سیلیسیم (۱ تا ۳ میکرومتر) از طریق فرآیند الکترولس به منظور افزودن آن به آلیاژ Sn–3.0Ag–0.5Cu پرداختند. با افزودن ۱ درصد از ترکیب SiC (Ni) به زمینه فلزی، مقدار میکروسختی آن تا ۲۵٪ افزایش یافت [13].

حیدرزاده و همکاران [14] به بهینه‌سازی درصد افزایش وزن طی آبکاری الکترولس نیکل روی ذرات کاربید سیلیسیم پرداختند. آنها سه پودر کاربید سیلیسیم در ابعاد متوسط ۱۰ و ۸۰ میکرومتر و همچنین مخلوط‌شان را با استفاده از استون شست‌و شو کردند. نتایج آزمایش‌های میکروسکوپی روی ترکیب حاصل نشان دادند که بهترین پوشش در شرایطی حاصل شد که دمای حمام، pH و ابعاد ذرات کاربید سیلیسیم به ترتیب ۵۰ درجه سانتی‌گراد، ۸ و ۸۰ میکرومتر بودند [14].

تقیان و همکاران [15] جهت افزایش ترشوندگی و توزیع بهتر ذرات تقویت کننده در داخل مذاب با هدف تولید ترکیب‌های زمینه فلزی، به پوشش‌دهی نسبتا یکنواخت نیکل بر ذرات کاربید سیلیسیم پرداختند. بررسی تاثیر آماده‌سازی سطح ذرات و زمان فرآیند آبکاری الکترولس بر ایجاد یک لایه پیوسته

و یکنواخت Ni-P روی ذرات میکرونی کاربید سیلیسیم جهت ایجاد قابلیت پاشش حرارتی به پژوهش‌های بیشتری نیاز دارد.

فرآیند پاشش سوخت اکسیژن سرعت بالا (HVOF) (High Velocity Oxy Fuel) به طور معمول برای ایجاد پوشش‌های ترکیبی زمینه فلزی استفاده می‌شود. فرآیند HVOF، از ترکیب اکسیژن با هوای فشرده به همراه سوخت گاز یا سوخت مایع برای ایجاد دماهای ۲۴۰۰–۳۲۰۰ سانتی‌گراد استفاده می‌کند. طراحی خاص محفظه منجر به تشکیل شعله مافوق صوت شده که پودرهای تزریق شده در آن می‌توانند به سرعت‌های ۷۰۰–۸۰۰ m/s دست یابند و پس از برخورد به زیرلایه پوشش تشکیل دهند [16-18]. در برخی کاربردهای خاص، علی رغم رخداد تجزیه حرارتی شدید، از فرآیند پاشش پلاسمای اتمسفری (APS) (Atmospheric Plasma Spraying) برای اعمال پوشش‌های ترکیبی زمینه فلزی استفاده می‌شود [19].

هدف از این تحقیق، محافظت از ذرات کاربید سیلیسیم طی پاشش حرارتی و بهینه‌سازی پارامترهای ایجاد پوشش برپایه کاربید سیلیسیم بوسیله فرآیندهایHVOF و APS با استفاده از ذرات پودر SiC روکش شده با نیکل ((SiC(Ni)) است. پودر مورد نظر از راسب شدن لایه نیکل–فسفر با ضخامت ۱ تا ۳ میکرومتر روی ذرات پودر کاربید سیلیسیم در محلول شیمیایی طی فرآیند آبکاری الکترولس حاصل می‌شود. یک آلیاژ پایه کبالت نیز جهت افزایش قابلیت پاشش، بهبود چقرمگی شکست و استحکام هم‌چسبی پوشش به ترکیب پودر SiC(Ni) به صورت مخلوط افزوده می‌شود.

مواد و روش تحقیق

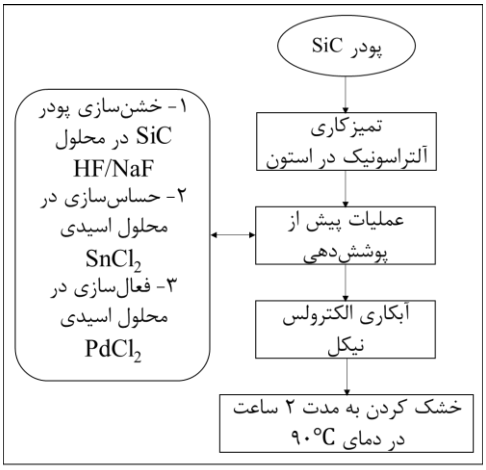
کاربید سیلیسیم (SiC) مورد استفاده دارای خلوص بالای ۹۹٪، اندازه ذرات ۱۵+۴۵m µ- و چگالی تئوری ۳/۲ g/cm^3 بود. چربی‌زدایی پودر توسط تمیزکاری آلتراسونیک (دستگاه SONIC 6MX با حجم دو لیتر) در استون به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. عملیات حساس‌سازی و فعال‌سازی پودرها به ترتیب توسط محلول کلرید قلع ($SnCl_2$) و کلرید پالادیوم ($PdCl_2$) انجام شد. پودرها پس از هرکدام از مراحل حساس‌سازی و فعال‌سازی، توسط آب مقطر شست‌وشو شدند. جهت پوشش-دهی ذرات پودر فعال شده از ترکیب حمام الکترولس نیکل مطابق با جدول (۱) استفاده شد. در این حمام، سولفات نیکل ($NiSO_4.6H_2O$) به عنوان منبع نیکل، هیپوفسفیت سدیم (NaH_2PO_2) به عنوان عامل احیاگر، هیدروکسید سدیم (NaOH) برای تنظیم pH و کمپلکس کننده $C_2H_8N_2$ استفاده شدند. دما و pH طی فرآیند آبکاری الکترولس به ترتیب ۸۵ °C و ۴/۵ بودند. جهت خشن‌سازی ذرات پودر از محلول شامل HF $mL.L^{-1}$ ۱۰۰ و NaF $g.L^{-1}$ ۲ به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد. تمامی مراحل روی همزن با دور ۲۵۰ rpm انجام شدند. چهار نمونه مختلف مطابق با جدول (۲) پوشش‌دهی شدند. روند آبکاری الکترولس پودرهای SiC در شکل (۱) نشان داده شده است. وزن پودرها قبل و بعد از پوشش‌دهی توسط یک ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ اندازه‌گیری و میزان Ni-P رسوب‌دهی شده محاسبه شد. از مخلوط پودر SiC(Ni) بهینه (دارای روکش Ni-P پیوسته و یکنواخت) و ۷۰ درصد حجمی کبالت جهت پوشش‌دهی توسط فرآیندهای HVOF و APS استفاده شد.

جدول ۱ ترکیب حمام آبکاری الکترولس نیکل

ماده	مقدار
$NiSO_4.6H_2O$	۱۰ گرم بر لیتر
NaH_2PO_2	به نسبت ۱ به ۱ با سولفات نیکل
NaOH	۱۰ مولار
$C_2H_8N_2$	به نسبت ۱ به ۳ با سولفات نیکل

جدول ۲ نمونه‌های پوشش‌دهی توسط آبکاری الکترولس

نمونه	خشن‌سازی پودر	زمان آبکاری
نمونه ۱	ندارد	۵ دقیقه
نمونه ۲	ندارد	۱۰ دقیقه
نمونه ۳	دارد	۵ دقیقه
نمونه ۴	دارد	۱۰ دقیقه

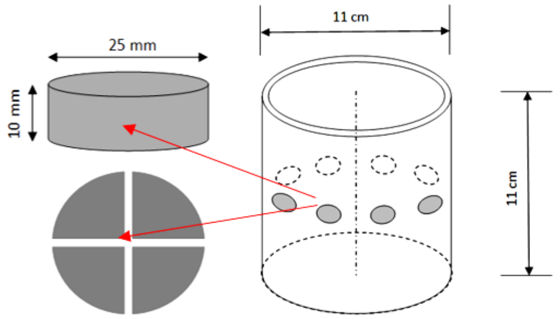


شکل ۱ روند آبکاری الکترولس نیکل روی پودر SiC.

از فرآیند HVOF مجهز به مشعل JP-5000 برای پوشش‌دهی پودرهای کامپوزیتی استفاده شد. این دستگاه از ترکیب اکسیژن (با نرخ ۹۰۰ l/min) با سوخت مایع کروزن (با نرخ ۴۰۰ ml/min) با فاصله پاشش ۳۵ cm استفاده شد. طی پوشش‌دهی زیرلایه توسط گاز نیتروژن خنک‌کاری شد. فرآیند APS مجهز به تفنگ F4 با نرخ گاز هیدروژن ۱۲ و آرگون ۶۵ (Standard Liters Per Minute) SLPM با فاصله پاشش ۱۲ cm به کار گرفته شد. تفنگ پلاسما یک وسیله خنک‌شونده با آب است که دارای یک محفظه با انتهای باز می‌باشد که در آن پلاسما تشکیل می‌شود. در این دستگاه کلیه‌ی پارامترهای پوشش‌دهی به صورت کامپیوتری قابل کنترل و اعمال می‌باشند. همچنین برای انتقال ذرات پودر از منبع تغذیه به جت پلاسما، از گاز آرگون به عنوان گاز حامل استفاده شد.

زیرلایه‌های مورد استفاده جهت پوشش‌دهی، فولاد ساده کربنی با ضخامت ۱۰ و قطر ۲۵ mm بودند. جهت نگهداری نمونه های زیرلایه تهیه شده به منظور انجام پاشش پلاسمایی، از یک فیکسچر به شکل استوانه توخالی، با قطر ۱۱ سانتیمتر که در آن ۸ نمونه زیرلایه قرار می گیرند، استفاده گردید (شکل ۲). قبل از پوشش‌دهی، عملیات ذره‌پاشی با ذرات آلومینا مش ۳۶ جهت افزایش زبری روی سطح زیرلایه‌ها انجام شد. زبری میانگین سطح زیرلایه‌ها پس از عملیات ذره‌پاشی حدود ۸ تا ۹ میکرومتر بود. مقادیر زبری توسط دستگاه زبری‌سنج سوزنی مدل Mitutoyo SJ-210 اندازه‌گیری شد. جهت تمیز کردن و چربی‌گیری، سطح زیرلایه‌ها قبل از پوشش‌دهی با استون شست‌وشو شد.

برای شناسایی فازهای پودر SiC، آنالیز پراش‌سنجی اشعه ایکس با تابش CuKα با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم در زوایای (2Θ) ۱۰–۹۰° انجام شد. داده‌های حاصل از آنالیز XRD توسط نرم افزار Xpert high score plus تحلیل شد.



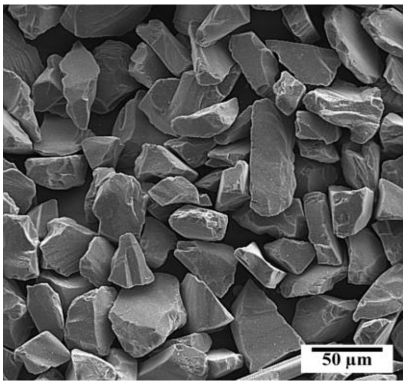
شکل ۲ شماتیک از: (الف) فیکسچر و (ب) زیرلایه مورد استفاده در پاشش حرارتی

آماده‌سازی نمونه‌های متالوگرافی مطابق با ASTM E1920 انجام شد. از مورفولوژی و سطح مقطع نمونه‌های متالوگرافی، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل TESCAN VEGA3 تهیه گردید. همچنین به منظور تعیین ترکیب شیمیایی فازهای مختلف، آنالیز توزیع عناصر EDS نیز روی پودرها انجام شد. از تصاویر SEM جهت ضخامت‌سنجی پوشش Ni-P ایجاد شده روی ذرات SiC استفاده شد. آزمون سختی با استفاده از فرورونده ویکرز با بار ۳۰۰ گرم روی سطح مقطع پولیش شده پوشش‌ها انجام شد. تعداد ۵ آزمایش سختی با فاصله قابل توجه در مرکز پوشش‌ها انجام و میانگین اندازه‌گیری‌ها گزارش شد.

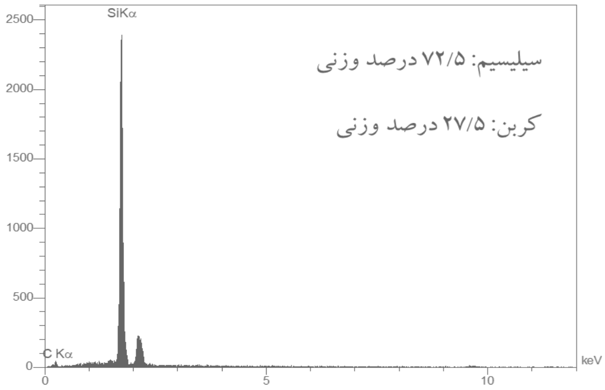
نتایج و بحث

تصویر الکترون‌های ثانویه از پودر SiC اولیه در شکل (۳) آورده شده است. مورفولوژی ذرات نامنظم و گوشه‌دار است. در شکل (۳) فقط یک فاز تیره رنگ مشاهده می‌شود که بر اساس آنالیز EDS انجام شده در شکل (۴) شامل ۷۲/۵ درصد وزنی سیلیسیم و ۲۷/۵ درصد وزنی کربن می‌باشد. فازیابی الگوی XRD ارائه شده در شکل (۵) نشان داد که تنها فاز موجود در پودر، α-SiC است.

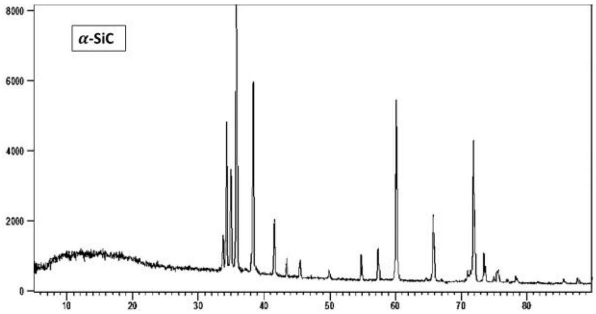
تصاویر SEM از مورفولوژی پودر نمونه‌های (۱) و (۲) (پودرهای آبکاری شده در زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه بدون عملیات خشن‌سازی اولیه) در شکل (۶) آورده شده‌اند. آنالیز EDS مطابق با طیف ارائه شده در شکل (۷) نشان داد که فازهای سفید رنگ شامل ۹۲/۹ درصد وزنی نیکل و ۷/۱ درصد وزنی فسفر می‌باشد. بنابراین، در تحقیق حاضر پوشش آبکاری الکترولس Ni-P در دسته‌بندی فسفر متوسط قرار می‌گیرد [11]. در نمونه (۱) بخش قابل توجهی از پودرهای SiC دارای پوشش نیستند. اگرچه با افزایش زمان از ۵ به ۱۰ دقیقه در نمونه (۲) مقدار نیکل بیشتری از محلول رسوب کرده است اما پوشش یکنواختی روی ذرات SiC تشکیل نشده است. شکل (۸)، تصویر سطح مقطع از نمونه (۲) نشان می‌دهد که عملیات آبکاری الکترولس منجر به رسوب‌دهی پوشش فلزی یکنواخت روی پودر SiC نشده است. در نتیجه به منظور افزایش رسوب لایه Ni-P، ذرات SiC پیش از فرآیند آبکاری الکترولس تحت عملیات خشن‌سازی قرار گرفتند.



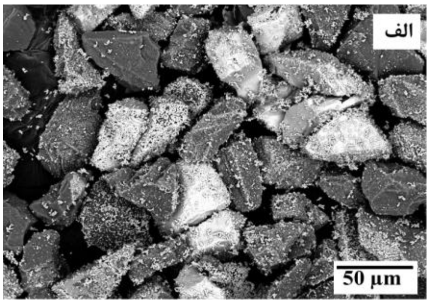
شکل ۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی از پودر SiC

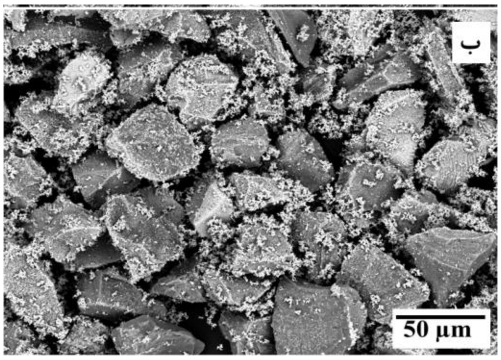


شکل ۴ آنالیز EDS پودر SiC

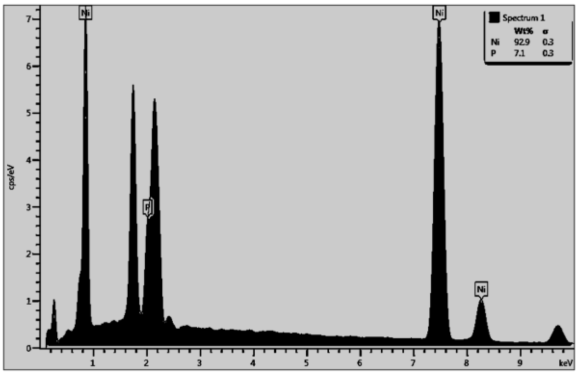


شکل ۵ الگوی XRD پودر SiC

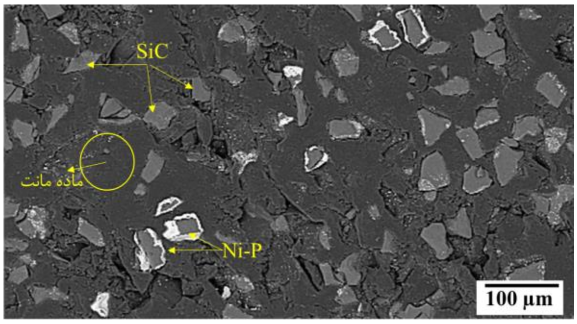




شکل ۶ تصاویر میکروسکوپی مورفولوژی پودر: (الف) نمونه ۱ (پودر آبکاری شده به مدت ۵ دقیقه بدون عملیات خشن‌سازی)، (ب) نمونه ۲ (پودر آبکاری شده به مدت ۱۰ دقیقه بدون عملیات خشن‌سازی)



شکل ۷ آنالیز EDS از پوشش آبکاری الکترولس Ni-P.



شکل ۸ تصویر میکروسکوپی سطح مقطع پولیش شده پودر نمونه ۲

واکنش کلی احیاء یون نیکل توسط هیپوفسفیت را می‌توان به صورت رابطه (۱) نوشت [11]:

$$3Na_2PO_2 + 3H_2O + NiSO_4 \rightarrow 3NaH_2PO_3 + H_2SO_4 + 2H_2 + Ni \quad (۱)$$

واکنش فوق را میتوان بصورت رابطه (۲) نیز فرموله کرد:

$$2H_2PO_2^{-} + Ni^{++} + 2H_2O \rightarrow 2H_2PO_3^{-} + H_2 + 2H^{+} + Ni \quad (۲)$$

و با تغییراتی بصورت رابطه (۳) ارائه داد:

$Ni^{++} + H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow Ni + H_2PO_3 + 2H^+$ (۳)

در این تحقیق، تمامی این واکنش‌ها روی سطح فعال از نظر کاتالیتیکی و با اعمال انرژی خارجی یعنی گرم کردن محلول در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد صورت گرفت. علاوه بر تشکیل نیکل فلزی، مقداری هیدروژن مولکولی نیز تولید می-شود. جدای از این تغییرات، تشکیل یون‌های H^+ منجر به اسیدی شدن بیشتر حمام می‌شود. ضمن اینکه یون‌های اورتوفسفیت $H_2PO_3^-$ نیز تشکیل می‌شوند [11].

ماهیت واکنش‌های جزئی درگیر هنگامی که یون‌های نیکل بوسیله عمل احیاء به کمک هیپوفسفیت سدیم در محلول راسب می‌شوند هنوز به طور کامل شناخته نشده است. طبق مطالعات انجام شده، واکنش‌های جزئی فرایند بصورت روابط (۴) تا (۹) ارائه شده‌اند [11]:

$H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H^+ + HPO_3^- + 2H_{ads}$ (۴)

$Ni^{++} + 2H_{ads} \rightarrow Ni + 2H_2$ (۵)

$2H_{ads} \rightarrow H$ (۶)

$H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + H_2$ (۷)

$H_2PO_2^- + H_{ads} \rightarrow H_2O + OH^- + P$ (۸)

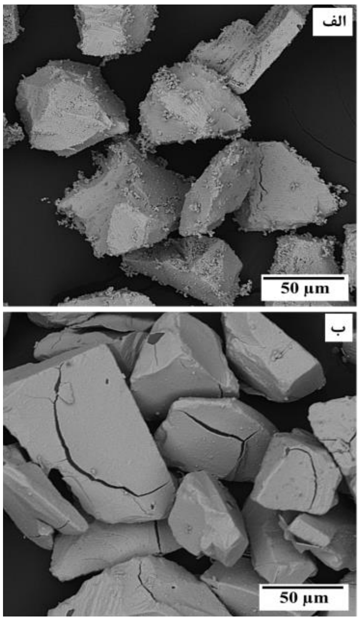
$3H_2PO_2^- \rightarrow H_2PO_3^- + 2OH^- + 2P + H_2O$ (۹)

تمامی مراحل فوق در واکنش‌های احیاء به طور همزمان رخ می‌دهند. سرعت این واکنش‌ها به عوامل مختلف حمام نظیر pH، دما و ترکیب شیمیایی آن بستگی دارد. پوشش‌های الکترولس نیکل بدست آمده از حمام‌های بر پایه هیپوفسفیت سدیم بصورت آلیاژ Ni-P هستند که بصورت متداول دارای ۳ الی ۱۳ درصد وزنی فسفر هستند. در صورتیکه pH کاهش یابد واکنش‌های رابطه (۸) و (۹) به سمت تشکیل بیشتر فسفر در پوشش میل می‌کنند در حالیکه واکنش‌های رابطه (۳) و (۵) به سمت کاهش نیکل پیشروی می‌کنند. پس کاهش pH منجر به کاهش سرعت رسوب‌دهی Ni-P می‌شود. ضمن اینکه مقدار فسفر موجود در پوشش نیز افزایش می‌یابد. بنابراین برای تولید هر نمونه از محلول تازه استفاده گردید.

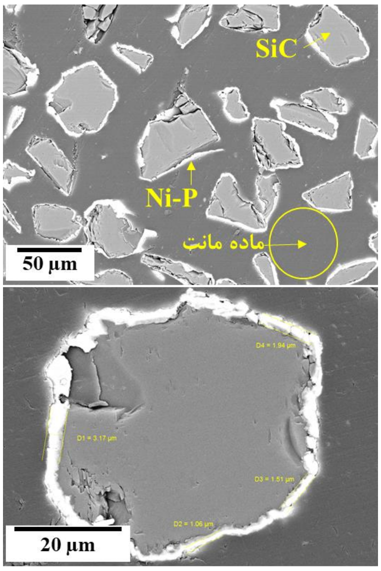
از طرف دیگر واکنش‌های الکترولس فوق باید در حضور کاتالیزور انجام شوند؛ بنابراین برای تشکیل پوشش، لازم است پودر کاربید سیلیسیم از نظر کاتالیتیکی فعال باشد. در نتیجه می‌بایست جوانه‌های فعال کاتالیتیکی روی سطح ذرات پیش از وارد کردن به داخل حمام الکترولس رسوب داده شود. به این منظور پس از حساس‌کردن ذرات پودر در محلول کلرورقلع، در معرض محلول کلروپالادیم قرار می‌گیرد تا جوانه‌زنی اتم‌های پالادیم فلزی روی سطح ذرات، تشکیل شود. پس از مرحله فعال‌سازی، امکان آبکاری الکترولس Ni-P ذرات SiC وجود دارد. هدف خشن‌سازی، افزایش سطح کاتالیتیک ذرات بود.

تصاویر SEM از مورفولوژی پودر نمونه‌های (۳) و (۴) (پودرهای آبکاری شده در زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه با عملیات خشن‌سازی اولیه) در شکل (۹) آورده شده‌اند. همانطور که از شکل (۹- الف) مشاهده می‌شود، یک پوشش Ni-P پیوسته روی پودر نمونه (۳) تشکیل شده است. افزایش زمان آبکاری الکترولس از ۵ به ۱۰ دقیقه منجر به ایجاد ترک در پوشش شده است (شکل ۹ ب). دیویس [20] گزارش کرد که پوشش‌های آبکاری الکترولس Ni-P با فسفر متوسط (۷-۹ درصد وزنی) دارای تنش‌های کششی هستند. بنابراین، افزایش زمان آبکاری از ۵ به ۱۰ دقیقه منجر به افزایش ضخامت پوشش و درنتیجه تشدید تنش‌های کششی در پوشش Ni-P می‌گردد. می‌توان نوشت تنش‌های کششی و همچنین جذب هیدروژن دلیل ایجاد ترک در نمونه ۴ هستند. همچنین پودر SiC اولیه به دلیل مورفولوژی نامنظم و گوشه‌دار، دارای لبه‌های تیز و در نتیجه نواحی تمرکز تنش زیادی است. از این نتیجه می‌توان گفت عملیات خشن‌سازی تاثیر چشمگیری بر تشکیل یک لایه پیوسته Ni-P روی ذرات SiC دارد اما افزایش ضخامت منجر به ترک خوردن پوشش می‌گردد. پس انجام عملیات خشن‌سازی ذرات کاربیدی توسط محلول HF/NaF و سپس آبکاری در زمان ۵ دقیقه منجر به تشکیل یک پوشش Ni-P پیوسته می‌گردد.

ضخامت پوشش Ni-P در نمونه (۳) حدود ۱ تا ۳ میکرومتر اندازه‌گیری شد (شکل ۱۰). میزان افزایش وزن هر نمونه پس از پوشش‌دهی محاسبه و در جدول (۳) گزارش شد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه (۱) دارای کمترین افزایش وزن و نمونه (۴) دارای بیشترین افزایش هستند. این داده‌ها با مشاهدات میکروسکوپی مطابقت دارند.



شکل ۹ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از مورفولوژی پودر: (الف) نمونه ۳ (پودر آبکاری شده به مدت ۵ دقیقه با عملیات خشن‌سازی)، (ب) نمونه ۴ (پودر آبکاری شده به مدت ۱۰ دقیقه با عملیات خشن‌سازی)



شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپی الکترونی از سطح مقطع پولیش شده پودر نمونه ۳ (پودر)

جدول ۳ داده‌های وزن نمونه‌ها (گرم) قبل و بعد از پوشش‌دهی

نمونه	وزن قبل از پوشش-دهی	وزن بعد از پوشش-دهی	افزایش وزن
نمونه ۱	۱۰/۰۰۰۰	۱۰/۹۵۰۰	۰/۹۵۰۰
نمونه ۲	۱۰/۰۰۰۰	۱۱/۱۰۰۰	۱/۱۰۰۰
نمونه ۳	۱۰/۰۰۰۰	۱۲/۵۵۰۰	۲/۵۵۰۰
نمونه ۴	۱۰/۰۰۰۰	۱۳/۷۵۰۰	۳/۷۵۰۰

با توجه به نتایج فوق، از پودر شماره ۳ (شکل ۹-الف و ۱۰) جهت پاشش حرارتی استفاده شد.

شکل (۱۱)، سطح مقطع زیرلایه فولادی را پس از اعمال پودر SiC خالص توسط فرآیند APS نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، پوشش SiC روی زیرلایه تشکیل نشده است.

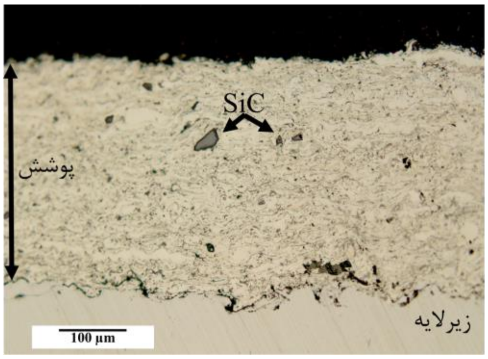
شکل ۱۱ پوشش‌دهی پودر خالص SiC توسط فرآیند APS.

داویا و لی [21] به بررسی ترمودینامیکی تجزیه کاربید سیلیسیم در دماها و فشارهای مختلف پرداختند. دیاگرام فازی SiC نشان می‌دهد که واکنش تجزیه SiC→Si+C در دمای حدود ۲۸۰۰ کلوین تحت فشار محیط اتفاق می‌افتد [21]. در نتیجه استفاده از فرآیند پاشش پلاسمایی با دمای جت ۱۳۰۰۰-۵۰۰۰ کلوین احتمال تجزیه SiC را بیشتر می‌کند. هانل و همکاران [22] یک مدل چهار مرحله‌ای برای تشکیل لایه بین SiC و اکسیژن توصیف کردند. در نتیجه طی اکسیداسیون امکان کربن‌زدایی و تجزیه کامل SiC به فازهای گازی SiO، CO_2 و C وجود دارد [22]. گالبرانسن و همکاران [23] اکسیداسیون SiC در دمای ۱۲۰۰ تا ۱۸۰۰ کلوین را مورد بررسی قرار دادند و بیان کردند که در دمای ۱۴۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین SiO_2 (g) گونه گازی غالب است. همچنین در دمای ۱۸۰۰ کلوین SiO (g) گونه گازی غالب است [23]. کانگ و همکاران [24] ذرات SiC با ابعاد کمتر از ۴۵ میکرومتر را در جت پاشش پلاسمای اتمسفری تزریق کردند و سپس از ذرات جمع‌آوری شده پس از پاشش تصویر میکروسکوپی تهیه کردند. حفرات ایجاد شده روی سطح ذرات نشان داد که SiC طی پاشش پلاسمایی دچار تجزیه جزئی می‌گردد.

برای ایجاد قابلیت پوشش‌دهی، پودر SiC با پودر کبالت ترکیب شده و ترکیب SiC(Ni)-Co توسط فرآیند APS اعمال گردید. شکل (۱۲)، تصویر سطح مقطع پوشش SiC(Ni)-Co را نشان می‌دهد. اکسید، تخلخل، ذره ذوب نشده و اسپلت (ذرات پهن شده) در ساختار پوشش‌ها مشاهده می‌شوند. این ویژگی‌ها

ماهیت پوشش‌های ایجاد شده توسط فرآیندهای پاشش حرارتی محسوب می‌شوند. برای فهم چگونگی تشکیل ریزساختار این پوشش‌ها، اتفاقات متوالی طی رسوب یک ذره روی زیرلایه و انجماد آن دنبال می‌شوند. بر اساس اصول پاشش حرارتی، در این فرآیند از انرژی حرارتی یک مشعل برای خمیری کردن و پرتاب ذرات با سرعت بالا روی زیرلایه استفاده می‌شود. ذرات پودری تزریق‌شده به داخل مشعل، طی گذر از میان آن خمیری شده و با سرعت زیاد به سمت زیرلایه پرتاب می‌شوند. ذرات ذوب شده یا گرم شده به سطح زیرلایه، که برای بهبود چسبندگی زبر شده است، برخورد می‌کنند. این ذرات به وسیله نیروی ضربه‌ای، وابسته به دما، سرعت و وضعیت اکسیداسیون طی پاشش با درجه پهن شوندگی مختلفی، با سرعت سرد شدن بسیار زیاد (حدود 10^3 k/s) روی سطح منجمد می‌شوند. نرخ سرمایش بالا به دلیل اختلاف بسیار زیاد دمای ذرات و زیرلایه است. مکانیزم چسبندگی ذرات به زیرلایه و در ادامه مکانیزم هم‌چسبی ذرات به یکدیگر قفل‌شوندگی مکانیکی حین انجماد می‌باشد. در ادامه ذرات ذوب شده یا گرم شده به طور پیوسته روی ذراتی که قبلا منجمد شده‌اند، رسوب کرده و پوششی با مورفولوژی لایه لایه، تشکیل می‌دهند [25,26]. بنابراین، اکسیدهای مشاهده شده در ریزساختار پوشش‌ها ناشی از اکسیداسیون طی پاشش حرارتی هستند. هرگونه عدم هم‌چسبی و ترشوندگی منجر به ایجاد فضاهای خالی (تخلخل) در پوشش‌های پاشش حرارتی می‌گردد. بنابراین، ذرات ذوب نشده می‌توانند منشاء تخلخل باشند. در شکل (۱۲)، نواحی تیره رنگ با شکل نامنظم، همان ذرات SiC روکش شده توسط الکترولس نیکل هستند که به مقدار کمی در پوشش حضور دارند. به نظر می‌رسد بخش زیادی از ذرات SiC که در قسمت داغ جت پلاسما قرار گرفته‌اند، تجزیه شده ولی ذراتی که از نواحی سردتر عبور کرده‌اند، در ساختار پوشش مشارکت دارند.

شکل (۱۳) تصویر SiC(Ni)-Co ایجاد شده توسط فرآیند HVOF را نشان می‌دهد. در مقایسه با پوشش APS، مقدار بسیار بیشتری ذرات SiC در پوشش مشارکت دارند که دلیل دمای کمتر مشعل HVOF نسبت به جت پلاسما و در نتیجه تجزیه کمتر ذرات SiC است. شکل (۱۳) پایین مربوط به آنالیز تصویر پوشش کامپوزیتی ایجاد شده توسط HVOF است. مقدار حجمی ذرات SiC ۳ ± ۲۰ درصد محاسبه شد. از طرفی ذرات SiC مشاهده شده در ریزساختار دارای ابعادی کمتر از پودر اولیه هستند که به دلیل تجزیه حرارتی سطوح خارجی آن است اما به دلیل سرعت زیاد شعله HVOF بخش هسته مرکزی آن باقی مانده است. روستی و همکاران [10] نیز کاهش ابعاد ذرات الماس روکش شده با نیکل الکترولس را طی پاشش HVAF گزارش کردند.

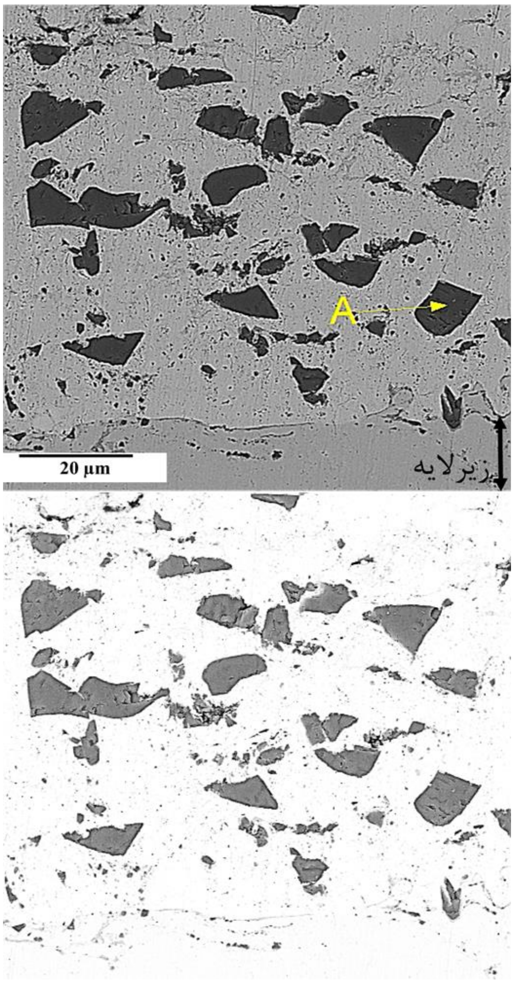


شکل ۱۲ تصویر سطح مقطع پوشش SiC(Ni)-Co ایجاد شده توسط فرآیند APS.

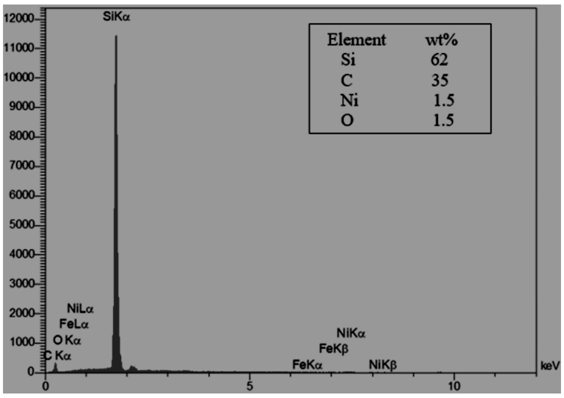
با توجه به اینکه میزان کاربید سیلیسیم در پودر کامپوزیتی اولیه ۳۰ درصد حجمی بود، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که حدود ۱۰ درصد آن طی فرآیند HVOF اکسید و یا تجزیه شده است. با این حال کسر حجمی قابل توجهی از ذرات تقویت کننده SiC در پوشش HVOF مشارکت دارند. مطابق با آنالیز EDS در شکل (۱۴)، مقدار Si، C، Ni و O در نقطه نشان داده شده (A) در شکل (۴-۱۳)، به ترتیب ۶۲، ۳۵، ۱/۵ و ۱/۵ درصد وزنی است. حضور اکسیژن، نشان دهنده وقوع اکسیداسیون در ذرات طی پاشش حرارتی است. آنالیز توزیع عناصر Si و Co در شکل (۱۵) اثبات می‌کند که ذرات تیره رنگ در ریزساختار، پودرهای کاربید سیلیسیم هستند.

سختی سطح مقطع پوشش های SiC(Ni)-Co ایجاد شده توسط فرآیندهای APS و HVOF به ترتیب ۳۰±۴۶۰ و ۴۰±۵۷۰ اندازه‌گیری شد. سختی پوشش کبالت خالص ایجاد شده توسط فرآیند HVOF نیز ۳۰±۴۸۰ به دست آمد. جهت مقایسه بهتر، نمودار ستونی سختی پوشش‌ها در شکل ۱۶ آورده شده است. سختی بالاتر پوشش HVOF کبالت خالص در مقایسه با پوشش APS ناشی از ریزساختار متراکم‌تر آن است [27]. سختی بالاتر پوشش HVOF کامپوزیتی در مقایسه با پوشش HVOF خالص ناشی از حضور ذرات تقویت کننده SiC است. در نتیجه، محافظت از ذرات SiC و مشارکت آن در پوشش‌های کامپوزیتی زمینه فلزی، تاثیر چشمگیری در افزایش

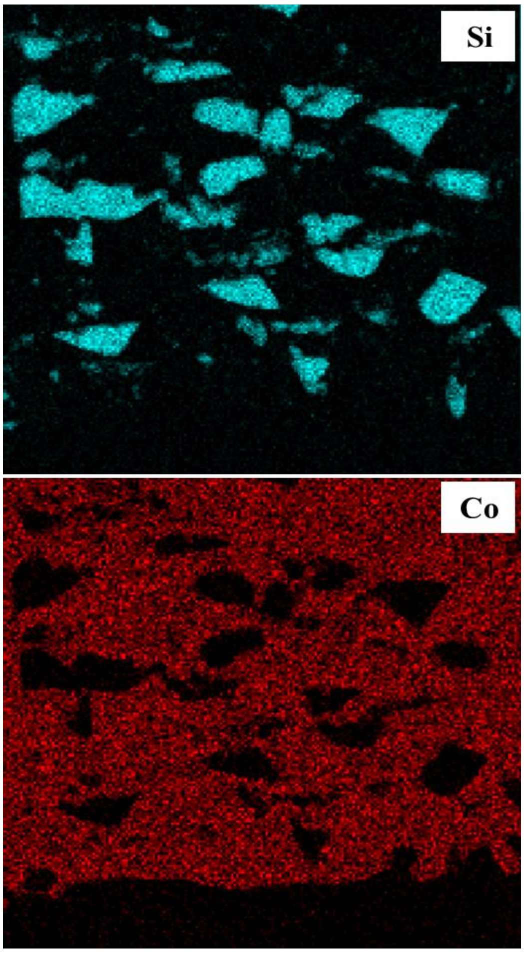
سختی پوشش دارد. برای ارزیابی عملکردی، انجام تست سایش پیشنهاد می‌شود.



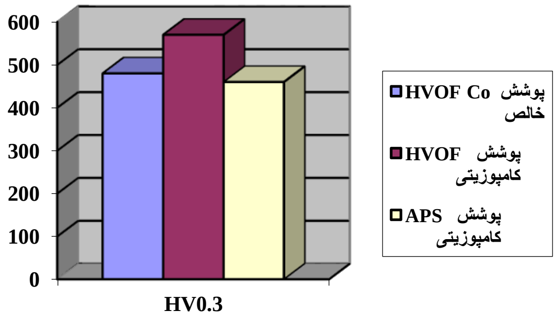
شکل ۱۳ سطح مقطع پوشش SiC(Ni)-Co ایجاد شده توسط فرآیند HVOF (شکل سمت پایین به آنالیز تصویر جهت تفکیک ذرات کاربید سیلیسیم از زمینه فلزی مربوط است)



شکل ۱۴ آنالیز ترکیب شیمیایی EDS از نقطه A در شکل قبل



شکل ۱۵ آنالیز نقشه توزیع عناصر Si و Co از سطح مقطع پوشش SiC(Ni)-Co



شکل ۱۶ مقایسه ریزسختی پوشش‌های خالص Co و کامپوزیتی -SiC(Ni) Co ایجاد شده توسط فرآیندهای HVOF و APS

نتیجه‌گیری

۱. خشن‌سازی ذرات SiC اولیه و سپس آبکاری الکترولس آن‌ها در زمان ۵ دقیقه منجر به ایجاد یک پوشش Ni-P پیوسته به ضخامت ۱ تا ۳ میکرومتر گردید.

۲. روکش Ni-P منجر بـه حفاظت از ذرات SiC طی پاشـش HVOF گردید. ذرات SiC در پوشش کـامپوزیتی -SiC(Ni) Co ایجاد شده توسط HVOF مشارکت چشمگیری (حـدود ۲۰ درصد حجمی) داشتند.

۳. روکش Ni-P قادر به حفاظت از ذرات SiC طی پاشش APS نبود. ذرات SiC در پوشـش کـامپوزیتی SiC(Ni)-Co ایجـاد شده توسط APS مشارکت بسیار کمی داشتند.

۴. سختی پوشش HVOF SiC(Ni)-Co با مشارکت چشمگیر کاربید سیلیسیم منجر به افزایش سختی به میزان $HV_{0.3}$ ۱۱۰ نسبت به پوشش APS SiC(Ni)-Co با مشارکت جزئی کاربید سیلیسیم شد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] O. Dervis, “Structural characteristics and wear, oxidation, hot corrosion behaviors of HVOF sprayed Cr_3C_2-NiCr hardmetal coatings,” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 457, pp. 129319, (2023).

[2] P. Zamani, R. Ghasemi, S. Torabi, B. Mirjani, M. Memari, M. Alizadeh, H. Khaledi, “Characterization and High-Temperature Fretting Wear Resistance of HVOF-Sprayed Cr_3C_2-NiCr, CoCrWC and CoCrWNiC Hardfacing Coatings”, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 31, pp. 2157-2171, (2022).

[3] V. Matikainen, G. Bolelli, H. Koivuluoto, P. Sassatelli, “Sliding wear behaviour of HVOF and HVAF sprayed Cr_3C_2-based coatings,” *Wear*, Vol. 388, pp. 57-71, (2017).

[4] E. Jonda, M. Szala, M. Sroka, L. Łatka, M. Walczak, “Investigations of cavitation erosion and wear resistance of cermet coatings manufactured by HVOF spraying,” *Applied Surface Science*, Vol. 608, pp. 155071, (2023).

[5] F. Mubarok, N. Espallargas, “Thermally sprayed SiC coatings for offshore wind turbine bearing applications,” *Journal of thermal spray technology*, Vol. 22, pp. 1303-1309, (2013).

[6] F. Mubarok, N. Espallargas, “Suspension plasma spraying of sub-micron silicon carbide composite coatings,” *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 24, pp. 817-825, (2015).

[7] W. Li, Y. Yang, H. Li, X. Zhang, Y.W. Wang, W. Tian, “TEM characterization and reaction mechanism of composite coating fabricated by plasma spraying Nb–SiC composite powder,” *Ceramics International*, Vol. 19, pp. 15055-15064, (2023).

[8] A. Abolkassem, A. Omayma, H. Ayman, “Effect of consolidation techniques on the properties of Al matrix composite reinforced with nano Ni-coated SiC,” *Results in Physics*, Vol. 9, pp. 1102-1111, (2018).

[9] A. Elkady, A. Abolkassem, H. Elsayed, “Microwave absorbing efficiency of Al matrix composite reinforced with nano-Ni/SiC particles,” *Results in Physics*, Vol. 12, pp. 687-700, (2019).

[10] M. Rossetti, S. Mathiyalagan, S. Björklund, S. Sowers, S. Joshi, “Advanced diamond-reinforced metal matrix composite (DMMC) coatings via HVAF process: Effect of particle size and nozzle characteristics on tribological properties,” *Ceramics International*, Vol. 49, pp. 17838-17850, (2023).

[11] W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, ASM International, Ohio, (1991).

[12] S.K. Devarakonda, “Preparation and characterization of electroless Ni coated nano alumina powder under different sensitization activation conditions,” *Metallurgical and Materials Engineering*, Vol. 27, pp. 275-287, (2021).

[13] M.K. Pal, “Investigation of the electroless nickel plated sic particles in SAC305 solder matrix,” *Powder*

Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 58, pp. 529-537, (2020).

[14] A. Heidarzadeh, T.M. Reza, "Optimizing the mass gain percentage during Ni electroless deposition on the SiC ceramic particles," *Materials Research Express*, Vol. 5, pp. 096506, (2018).

[15] H.R. Shahverdi, M. Emami, R. Dinani, "Create a nickel-phosphorus coating on the surface of silicon carbide particles by electroless process," *8th Congress and 3nd international Engineering Materials and Metallurgy*, Iran, Nov. 18-19, (2014). (In Persian)

[16] A. Raza, F. Ahmad, T.M. Badri, M.R. Raza, K. Malik, "An Influence of Oxygen Flow Rate and Spray Distance on the Porosity of HVOF Coating and Its Effects on Corrosion—A Review," *Materials*, Vol. 15, pp. 6329, (2022).

[17] M. Oksa, E. Turunen, T. Suhonen, T. Varis, S.P. Hannula, "Optimization and characterization of high velocity oxy-fuel sprayed coatings: techniques, materials, and applications," *Coatings*, Vol. 1, pp. 17-52, (2011).

[18] P. Zamani, Z. Valefi, "Comparative investigation of microstructure and high-temperature oxidation resistance of high-velocity oxy-fuel sprayed CoNiCrAlY/nano-Al_2O_3 composite coatings using satellited powders," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol. 18, No. 54, pp. 13-28, (2023).

[19] J. Xu, C. Zhang, G. Sun, J. Xiao, L. Zhang, G. Zhang, "Role of SiC nanoparticles on tribological properties of atmospheric plasma sprayed 5 wt% SiC–Ni60 coatings," *Tribology International*, Vol. 146, pp. 106220, (2020).

[20] J.R. Davis, *Surface engineering for corrosion and wear resistance*, ASM international, (2001).

[21] K. Daviau, L. Kanani, "Decomposition of silicon carbide at high pressures and temperatures," *Physical Review B*, Vol. 96, pp. 174102, (2017).

[22] A. Hähnel, E. Pippel, J. Woltersdorf, "Nanoprocesses of the Formation of Reaction Layers in Si- C- O Systems. Crystal Research and Technology," *Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, Vol. 35, pp. 663-674, (2000).

[23] E.A. Gulbransen, A.J. Sven, "The high-temperature oxidation, reduction, and volatilization reactions of silicon and silicon carbide," *Oxidation of metals*, Vol. 4, pp. 181-201, (1972).

[24] H.K. Kang, B.K., Suk, "Thermal decomposition of silicon carbide in a plasma-sprayed Cu/SiC composite deposit," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 428, pp. 336-345, (2006).

[25] S. Chelladurai, S. Jerold, "A review on mechanical properties and wear behavior of aluminum based metal matrix composites," *Materials Today: Proceedings*, Vol. 37, pp. 908-916, (2021).

[26] R.K. Sharma, R.K. Das, S.R. Kumar, "Microstructure, mechanical and tribological properties of high velocity oxy fuel thermal spray coating: A review," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Vol. 54, pp. 90-97, (2023).

[27] S.W. Rukhande, W.S. Rathod, D. Bhosale, "High-temperature tribological investigation of APS and HVOF sprayed NiCrBSiFe coatings on SS 316L. Tribology-Materials," *Surfaces & Interfaces*, Vol. 16, pp. 98-109, (2022).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 4. 2023. (31-44)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

The Effect of Process Parameters on the Phase and Microstructure of Cu-Mn-O Mixed Metal Oxide Synthesized via Solution Combustion Synthesis

Research Article

Laya Agah[1], Sahar Mollazadeh Beidokhti[2], Ghasem Barati Darband[3], Jalil Vahdati Khaki[4]

DOI: 10.22067/jmme.2023.83521.1117

1. Introduction

Studying the history of novel materials has shown that the discovery and production of these materials provides the facilities needed for innovation in various fields. [1,2] This revolution in the production of materials has led to the discovery of new synthesis methods that are more economically cheaper, environmentally friendly and operate at a higher speed. Among; these methods are sol-gel, co-precipitation and combustion synthesis. [3] The solution combustion synthesis method is known as a simple and efficient method which provides the possibility of producing materials with the desired quality and composition. Compared with other methods, this method leads to the production of metal nanoparticles at lower temperatures, attributed to the spontaneous exothermic reaction between NH_3 and HNO_3. [3,4] Among well-known metal oxide nanoparticles are NiO, MgO, CuO, and ZnO. [5] manganese oxides have been considered as promising materials due to their low toxicity, low cost and environmental compatibility. [6] Additionally; copper oxides, due to their low cost, and narrow band gap, find applications in various fields including electro catalysts and photo catalysts. the purpose of the current research is to prepare mixed metal oxide from the Cu-Mn-O system by solution combustion synthesis method as an environmentally friendly method. Also, the effect of the fuel-to-oxidizer ratio on phase crystallization and physical characteristics of the obtained samples (such as particle size, morphology, and porosity) is also investigated. In this regard, there is no definition for the optimal molar percentage and the optimal ratio of fuel to oxidizer Furthermore, the best parameters are chosen based on the desired properties for the required application. For example, researchers have used $Cu_2O–Mn_3O_4$ in lithium-ion batteries [8], and $Mn_2O_3@MnO_2$ as active materials in supercapacitors [9] achieved essential results. In this research; CuO_x-MnO_y mixed metal oxide was prepared by the solution combustion synthesis method; for this purpose, glycine fuel was used in various fuel-to-oxidizer ratios. Additionally; the effect of changing the molar percentage of Cu and Mn cations on the crystallization of the final product phases was investigated.

2. Materials and Methods

The primary materials used in this study include (Cu (NO3)2*3H2O), (Mn (NO3)2*4H2O), and glycine (C2H5NO2) which are used without further purification. The precursors of manganese nitrate tetrahydrate and copper nitrate trihydrate are mixed separately with distilled water. The solution is transferred to a 250 mL beaker and subjected to further stirring by fuel addition. Eventually, the solution is placed on a preheated hot plate at 330 °C for water evaporation and gel formation in the reaction medium.

3. Results and Discussion

3.1 Analysis XRD

Figure 1 shows the XRD pattern of the synthesized samples at F/O=1 ratio for the specified chemical compositions. In the X-ray diffraction pattern of the Cu_{100}-G_1 sample, the presence of two main phases, Cu and Cu_2O, is observed. the CuO phase with the card number (CuO-

*Manuscript received: July 18, 2023, Revised. September 30, 2023, Accepted, November 26, 2023.

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

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

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

[4] Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Iran

ICDD card No.=01-080-1916) is well-crystallized. In addition to CuO, the presence of the Cu_2O phase with the card number (Cu_2O-ICDD card No.=01-075-1531) at 36.35=θ2 is also observed. The formation of these phases can be attributed to the decrease in oxygen pressure within the system, which consequently lowers the phase transition temperature. Also, in the fuel-to-oxidizer ratio 1 observant increase in temperature compared to other systems. As a result, it increases the system's tendency towards forming phases with a lower oxide state. The gradual addition of manganese nitrate and the increase in the created temperature prevent the placement of the reaction solution within the stability region of the MnO_2 phase, leading to the decomposition of manganese nitrate into Mn_2O_3, Mn_3O_4, and MnO. Also, Due to its stability at temperatures above 700°C, the solid solution $CuMn_2O_4$ exhibits a greater propensity for formation of compositions containing manganese nitrate.

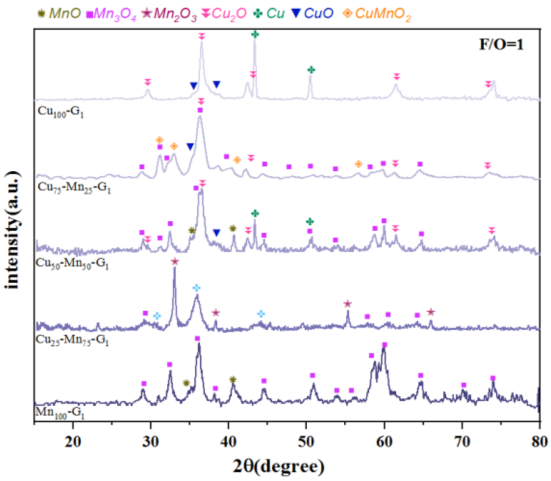


Figure 1. XRD pattern of the sample synthesized with glycine fuel and fuel to oxidizer ratio of 1 in specific Cu-Mn-O ratios.

3.2 Analysis FE-SEM

Figure 2 displays FE-SEM images of synthesized samples with stoichiometric fuel-to-oxidizer ratios. The sample Cu100 has a cauliflower-like morphology, formed by agglomerated spherical CuOx nanoparticles (Figure 2a). As Mn cations increase, it transitions to a porous sponge or foam-like structure. Higher temperatures lead to faster reactions, and impede particle growth. Consequently, with the increasing manganese nitrates yield smaller particles (Figure 2b-d). Increased gas volume is the key factor in forming a porous structure; As the gas volume of Mn100 is lower but the ignition temperature is higher, the inhibition of the growth of nanoparticles due to reduced reaction time was observed.

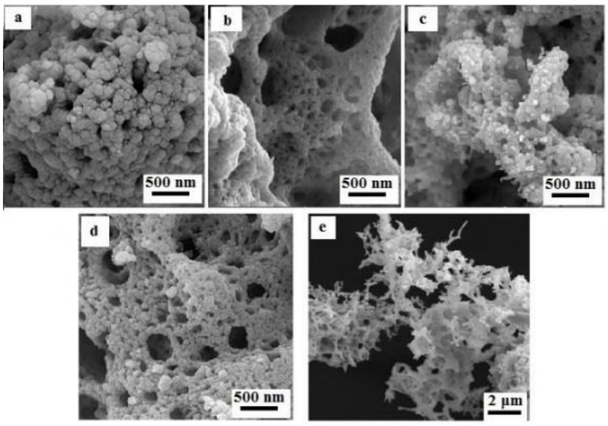


Figure 2. SEM images of the surface of synthesized nanoparticles of Cu-Mn mixed metal oxide in the ratio of fuel to oxidizer 1 (a)Cu_{100} (b)Cu_{75}-Mn_{25} (c)Cu_{50}-Mn_{50} (d)Cu_{25}-Mn_{75}(e)Mn_{100}

4. Result and discussion

The obtained results in this research are as follows.

The obtained results revealed that glycine is used as a suitable fuel for the synthesis of metal nanoparticles and solid solution; The high temperature created by the glycine fuel leads to the synthesis of the desired nanoparticles in a single-step, rapid, without the need of furnaces and expensive equipment. The formation of $CuMn_2O_4$ solid solution along with a mixture of CuO_x and MnO_x oxides in chemical compositions with a higher molar percentage of Mn exhibits a greater tendency to form due to high temperature. In all the studied compositions, the smallest crystals size of the nanoparticles is reported in the fuel-to-oxidizer ratio equal to 1, which is caused by factors such as the decrease in temperature caused by the release of a larger volume of gases in this fuel-to-oxidizer ratio. Furthermore, the released gas volume has a significant effect on the morphology of the final products; Analyzing the morphology of the synthesized products in the ratio of fuel to oxidizer 1 shows the formation of sponge-like morphologies, which is influenced by the effect of two parameters, the temperature increase and the output volume of gaseous products.

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

اثر پارامترهای فرآیند بر فاز و ریزساختار مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn-O تهیه‌شده از طریق روش سنتز احتراقی در محلول*

مقاله پژوهشی

لعیا آگاه [۱] سحر ملازاده بیدختی [۲] قاسم براتی دربند [۳] جلیل وحدتی خاکی [۴]

DOI: 10.22067/jmme.2023.83521.1117

چکیده *نانوذرات مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn، از طریق روش احتراقی در محلول با ا ستفاده از سوخت گلایسین سنتز شد. نسبت‌های مختلف سوخت به اکسیدکننده و درصدهای مولی متفاوت کاتیون‌های مس و منگنز به عنوان متغیرهای این سیستم در نظر گرفته شده است. سپس، تأثیر تغییرات یادشده، بر تشکیل فازهای نهایی و تغییرات اندازه کریستالیت ذرات مورد ارزیابی قرار گرفت. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی محصولات نهایی با استفاده از دو روش تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با دقت تجزیه و تحلیل شد. نتایج به دست آمده از آنالیزهای XRD و FE-SEM، تأثیر همزمان تغییرات نسبت سوخت به اکسیدکننده و در صد مولی کاتیون‌های فلزی را بر تبلور فازهای نهایی، مورفولوژی ذرات تشکیل‌دهنده و اندازه کریستالیت ذرات نشان می‌دهند. ا ستفاده از سوخت گلایسین منجر به سنتز محلول‌های جامد $CuMn_2O_4$ و $CuMnO_2$ بدون نیاز به کوره و تجهیزات گران‌قیمت گردید. با افزایش درصد مولی Mn در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۱ افزایش تخلخل، در اثر آزادسازی حجم بیشتر گاز اتفاق افتاد. علاوه‌بر این، محاسبات تئوری، کمترین اندازه کریستالیت را در نسبت سوخت به اکسید کننده ۱ نشان داد.*

واژه‌های کلیدی سنتز احتراقی در محلول، مخلوط اکسید فلزی، سیستم Cu-Mn-O، اثر سوخت به اکسید کننده.

The Effect of Process Parameters on the Phase and Microstructure of Cu-Mn-O Mixed Metal Oxide Synthesized via Solution Combustion Synthesis

Laya Agah Sahar Mollazadeh Beidokhti Ghasem Barati Darband Jalil Vahdati Khaki

Abstract *Cu-Mn mixed metal oxide nanoparticles were synthesized using the solution combustion method with using glycine as the fuel. Various ratios of fuel to oxidizer and different molar percentages of Cu and Mn cations were considered as variables in this system for investigation. Then, the effect of the aforementioned changes on the crystallization of the phases of the final product and the change in the crystallite size of the particles were evaluated. In the next step, the physical and chemical characteristics of the final products were carefully evaluated using using both X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results obtained from XRD and FE-SEM analyses, the simultaneous effect of changes in the ratio of fuel to oxidizer and the molar percentage of metal cations on the composition of phases, the morphology of the constituent particles, and the crystallite size of the particles were investigated. Also, the use of glycine fuel led to the synthesis of solid solutions of CuMn2O4 and CuMnO2 without needing furnaces or expensive equipment. By increasing the molar percentage of Mn in the fuel-to-oxidizer ratio (1), the porosity and pore size increased. Furthermore, calculations confirmed the smallest crystallite size at this fuel-to-oxidizer ratio.*

Keywords Solution Combustion Synthesis, Mixed Metal Oxide, System Cu-Mn-O، The Effect of Fuel to Oxidizer.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۴/۲۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۹/۵ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی‌ومهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی‌ومهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد. **Email**: Mollazadeh.b@um.ac.ir

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

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

مقدمه

با مطالعه‌ی تاریخچه‌ی مواد نوین، محققان دریافتند که با کشف و تهیه‌ی مواد جدید، امکانات لازم جهت ایجاد نوآوری، در زمینه‌های مختلف مهندسی و فناوری فراهم می‌گردد. از اصلی‌ترین هدف‌های جامعه برای تولید طیف جدیدی از مواد (نانومواد، کامپوزیت‌ها، پروسکایت‌ها، شیشه‌ها، پلیمرها و غیره) پیشرفت علم و تکنولوژی و ایجاد کاربردهای جدید به منظور رفع نیازهایی است که در پی آن ایجاد می‌گردد [1,2]. انقلاب و دگرگونی‌ای که توسط تولید مواد جدید در علوم مختلف ایجاد گردید، محققان را به سمت کشف روش‌های سنتز جدیدی کشاند که نسبت به سایر روش‌های تولید، ارزان‌تر، سازگار با محیط زیست و سرعت سنتز بالاتری دارند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش سل–ژل، هم‌رسوبی، هیدروترمال، سنتز احتراقی، سنتز به کمک ماکروویو اشاره کرد [3]. روش سنتز احتراقی در محلول به عنوان یک روش سنتز ایمن، به دلیل ویژگی‌هایی نظیر سادگی، به صرفه بودن و کیفیت بالای محصولات بسیار مورد استقبال جامعه‌ی محققین قرار گرفته است. این روش امکان تهیه طیف گسترده‌ای از مواد با ترکیب مدنظر و خلوص بالا را به راحتی فراهم می‌کند [4]. سرعت بالای سنتز در روش سنتز احتراقی در محلول باعث شد که محصولات نهایی از کیفیت بالاتری نسبت به روش سل–ژل برخوردار باشند. اساس فرآیند سنتز احتراقی در محلول، یک واکنش‌گرمازای خودبه‌خودی است که در اثر واکنش بین NH_3 و HNO_3 ایجاد می‌گردد و منجر به سنتز نانو ذرات فلزی در دمایی پایین‌تر از سایر روش‌های موجود می‌شود [3,4].

در سال‌های اخیر، استفاده از علم‌وفناوری نانوذرات، پیشرفت چشم‌گیری را در زمینه‌های مختلف علوم و مهندسی ایجاد کرده است. در میان نانوذرات اکسید فلزی شناخته شده NiO، MgO، CuO، ZnO، [5]، اکسیدهای منگنز به دلیل ظرفیت چندگانه، امکان تبلور اکسیدهایی نظیر (MnO، Mn_3O_4، Mn_2O_3 و MnO_2) را فراهم می‌کند. این مواد به دلیل سمیت کم، هزینه کم، فراوانی طبیعی و سازگاری با محیط‌زیست به عنوان موادی امیدوارکننده در استفاده از کاربردهای مختلف نظیر فتوکاتالیست‌ها، الکتروکاتالیست‌ها، دستگاه‌های ذخیره‌ی انرژی در نظر گرفته می‌شوند [6]. اکسیدهای مس که به عنوان فراوان ترین عنصر در زمین شناخته می‌شود به دلیل ارزان بودن، سازگاری با محیط‌زیست و شکاف نواری باریک به انتخابی هوشمندانه در استفاده از آن در زمینه‌های مختلف الکتروکاتالیست‌ها، فتوکاتالیست‌ها و غیره تبدیل شده است [7]. سنتز نانوذرات حاصل از سیستم Cu-Mn-O توجهات زیادی را برای انجام تحقیقات در زمینه تبلور فازهای متنوع و ایجاد ساختارهای مختلف حاصل از سیستم Cu-Mn-O به خود جلب کرده است [8]. از این رو، هدف از انجام پژوهش حاضر، تهیه‌ی مخلوط‌های اکسید فلزی حاصل از سیستمCu-Mn-O به روش سنتز احتراقی در محلول به عنوان یک روش سازگار با محیط زیست است. همچنین در این پژوهش به بررسی اثر نسبت سوخت به اکسیدکننده بر تبلور فازهای تشکیل شده و مشخصه‌های فیزیکی نمونه‌های بدست آمده (اندازه ذرات ، مورفولوژی، تخلخل و غیره) به منظور به‌دست آوردن مناسب‌ترین نسبت سوخت به اکسیدکننده پرداخته خواهد شد. در این حالت، درصد مولی بهینه و بهترین نسبت F/O تعریف نشده است. بلکه تنها بهترین پارامترها بر اساس ویژگی های مورد نظر برای کاربردهای مورد نظر انتخاب می شوند. به طور مثال محققان از مخلوط اکسید فلزی $CuMn_2O_4/CuO$ در فتوکاتالیست‌ها [9]، $Cu_2O–Mn_3O_4$ در باتری‌های لیتیوم یون [10] و از $Mn_2O_3@MnO_2$ به عنوان مواد فعال در ابرخازن‌ها [11] استفاده کردند و به نتایج ویژه‌ای دست یافتند. به طور مشابه Kim و همکاران [12] به سنتز مخلوط اکسید فلزی Cu/Mn با استفاده از روش هم‌رسوبی پرداختند و نتایج به‌دست آمده بهبود خواص کاتالیزوری مورد استفاده در اکسیداسیون پروپان با استفاده از مخلوط اکسیدهای فلزی $CuO/Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ را نسبت به اکسیدهای منفرد CuO و Mn_2O_3 از خود نشان داد. علاوه‌بر این Seubsai و همکاران [13] به سنتز مخلوط اکسید فلزی Cu/Mn با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول و با استفاده از سوخت گلیسرول پرداختند؛ نتایج حاصل تشکیل مخلوطی از محلول جامد $Cu_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ و Mn_2O_3 را در نسبت مولی بهینه ۱۰–۲۰٪ Cu/Mn همراه با دوپ کردن ۰/۱–۰/۲٪ مول NaCl نشان داد که منجر به ۱/۳–۱/۵٪ تبدیل پروپیلن شد و نسبت به اکسیدهای فلزی منفرد نتایج مطلوب‌تری را ایجاد کرد. اگرچه که سیستم Cu-Mn-O کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف دارد اما، عمده تحقیقاتی که بر روی این دسته از مواد صورت می‌گیرد

در زمینه‌های کاتالیستی و الکتروشیمی، به ویژه در کاربردهای سلول خورشیدی، باتری‌ها و ابرخازن‌ها است [14].

در این پژوهش، مخلوط اکسید فلزی CuO_x-MnO_y به روش سنتز احتراقی در محلول تهیه شد. بدین منظور از سوخت گلایسین در نسبت‌های سوخت به اکسیدکننده مختلف استفاده گردید. همچنین اثر تغییر درصد مولی کاتیون‌های Cu, Mn بر تبلور فاز نهایی محصولات، مورد بررسی قرار گرفت.

روش تحقیق

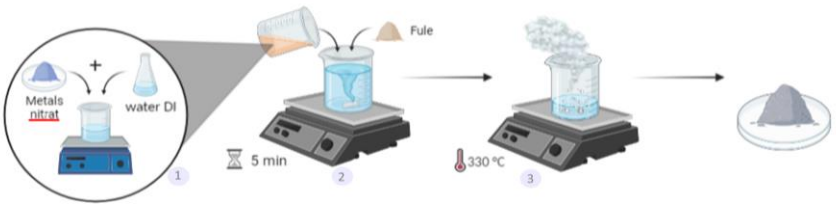
در این پژوهش، به منظور بررسی تاثیر نسبت سوخت به اکسیدکننده (Fule/oxidizer) (F/O) و همچنین تاثیر تغییر نسبت کاتیون‌های Cu , Mn در سیستم Cu-O-Mn، بر تبلور فازهای گوناگون، به تهیه‌ی نمونه‌های (CuO-۷۵MnO_2, ۱۰۰MnO_2) ۲۵ (۱۰۰CuO, ۷۵CuO-۲۵MnO_2, ۵۰CuO-۵۰MnO_2, در نسبت‌های مختلف سوخت به اکسیدکننده (۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۲۵) با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول پرداخته شد. علائم اختصاری به کار گرفته شده به صورت، G (Glycine) به عنوان نوع سوخت مورد استفاده و عدد پس ازآن، به عنوان نسبت سوخت به اکسیدکننده، در نظر گرفته می‌شود. به طور مثال، ۰/۵-Gبیانگر سوخت گلایسین و نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۵ است.

مشخصات مواد اولیه‌ی مورد استفاده در این پژوهش شامل: نیترات مس تری‌هیدرات $Cu(NO_3)_2$*$3H_2O$، نیترات منگنز تتراهیدرات $Mn(NO_3)_2$*$4H_2O$ و گلایسین ($C_2H_5NO_2$) است که بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. تمام محلول‌های تهیه‌شده از پیش‌ماده‌ها، توسط آب دیونیزه آماده‌سازی شد. مقادیر واکنش‌دهنده‌های تعریف‌شده برای هر سیستم، در جدول (۱) به خوبی بیان شده‌است. شکل (۱) شماتیکی از فرآیند سنتز احتراقی در محلول را برای سیستم‌های طراحی‌شده نشان می‌دهد.

همانطور که در شکل (۱) مشخص است ابتدا، مطابق با مقادیر مشخص‌شده برای هر واکنش با توجه به جدول (۱) (تمامی وزن‌های محاسبه شده برحسب گرم و به منظور تولید کردن ۱گرم پودر است)، از پیش‌ماده‌های اولیه شامل، نیترات منگنز ۴آبه و نیترات مس ۳ آبه، به بشرهایی جداگانه همراه با آب مقطر منتقل می‌شود، محلول‌های حاصل، در دمای اتاق به وسیله-ی هم‌زن مغناطیسی تحت هم‌زدن مداوم به مدت ۵ الی ۶ دقیقه قرار می‌گیرند تا در نهایت محلولی همگن حاصل گردد. محلول نهایی به یک بشر با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر منتقل می‌شود و پس از اضافه کردن سوخت، مجددا تا انحلال کامل آن تحت هم‌زدن با شرایط قبل قرار می‌گیرد. در نهایت محلول به‌دست‌آمده، بر روی یک هات‌پلیت با دمای پیش‌گرم ۳۳۰ درجه‌سانتی‌گراد قرار گرفت تا زمانی که در اثر تبخیر آب، یک ژل در محیط واکنشی تشکیل شود. در نهایت با تجزیه‌ی پیش‌ماده‌ها، انرژی محرکه لازم جهت انجام سنتز احتراقی در محلول فراهم شد. واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده در این سیستم در قسمت پیوست درج گردیده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی و مقدار پیش‌ماده واکنش‌های شیمیایی

پیش‌ماده	ترکیب شیمیایی				
	Cu100	Cu75-Mn25	Cu50-Mn50	Cu25-Mn75	Mn100
Cu(NO3)2*3H2O	۳/۰۳۷	۲/۲۲۶	۱/۴۵	۰/۷۰۹	–
Mn(NO3)2*4H2O	–	۰/۷۷	۱/۵۰	۲/۲۱۲	۲/۸۸
G0.5	۰/۵۲۴	۰/۴۸۶	۰/۴۵	۰/۴۱۶	۰/۳۸۳
G0.75	۰/۷۸۶	۰/۷۳	۰/۶۷۶	۰/۶۲۵	۰/۵۷۵
G1	۱/۰۴۸	۰/۹۷۳	۰/۹۰۱	۰/۸۳۳	۰/۷۶۷
G1.25	۱/۳۱	۱/۲۱۶	۱/۱۲۷	۱/۰۴۵	۰/۹۵۹



شکل ۱ مراحل آماده سازی محلول و روند فرآیند سنتز احتراقی در محلول

مشخصه یابی محصولات سنتزشده

به‌منظور تعیین تشکیل مخلوط‌های اکسید فلزی و همچنین بررسی تاثیر مقدار سوخت و مقدار کاتیون‌های فلزی Cu, Mn بر ترکیب شیمیایی محصول نهایی، آنالیز پراش پرتو ایکس(XRD) در زاویه‌ی ۸۰-۱۵=2θ و گام ۰/۰۵ با طول موج ۱/۵۴۰۵۶A° انجام شد. همچنین جهت بررسی تاثیر افزایش دما در اثر افزودن تدریجی کاتیون‌های فلزی Mn بر مورفولوژی و تخلخل، پودرهای سنتز شده تحت آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) قرار گرفتند. علاوه‌بر این به منظور محاسبه‌ی اندازه کریستالیت از فرمول دبای شرر معادله‌ی (۱) استفاده شد:

$$D = \frac{\quad}{\beta \cos \theta} \qquad (۱)$$

که در آن D اندازه متو سط کـ ریستالیت (nm)، k ثابت برابر با ۰،۹، k طول موج تابش(A°)، β عرض کامل در نیمه حداکثر (rad) و θ زاویه پراش براگ (rad) است.

نتایج و بحث

آنالیز XRD

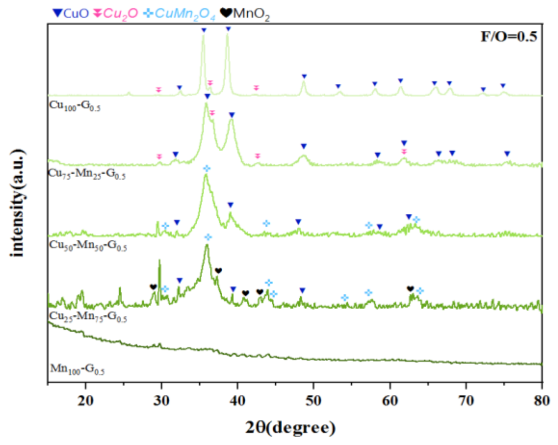
در این آزمایش، به منظور بررسی تبلور مخلوط اکسیدهای فلزی Cu-Mn، سنتز احتراقی در محلول برای تمامی نسبت‌های کاتیون Cu و Mn به ترتیب، از کمترین نسبت سوخت به اکسیدکننده به بیشترین نسبت، با استفاده از سوخت گلایسین انجام شد. شکل (۲) الگوهای XRD نمونه‌های سنتزشده در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۵ را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل (۲) و الگوی Cu_{100} مشخص است. مطابق با انتظار، فاز CuO با شماره کارت (CuO-ICDD card No.=01-080-1916) به خوبی متبلور شده‌است. در کنار CuO حضور فاز Cu_2O با شماره کارت (Cu₂O-ICDD card No.=01-075-1531), در 2θ=36.35 نیز مشاهده می‌شود. کرمانی و همکاران [15]، بیان کردند که در حین فرآیند سنتز احتراقی در محلول، خلا نسبی ایجادشده که منجر به کاهش فشار اکسیژن به صورت لحظه‌ای می‌گردد. این کاهش فشار، بر تبلور فازهای نمونه‌های سنتزشده تاثیرگذار است. شکل (۳) بیانگر تغییرات لگاریتم PO_2 بر حسب دما است که به خوبی کاهش دمای تبدیل فازی را در اثر کاهش فشار اکسیژن نشان می‌دهد. با توجه به مطالب بیان شده، حضور فاز Cu_2O در نمونه‌ی Cu_{100}-$G_{0.5}$ به دلیل کاهش دمای تبدیل فازی CuO به Cu_2O در اثر کاهش فشار اکسیژن قابل توجیه است. همچنین در ۲۵.۵ ,۳۳.۵ =2θ, هیدروکسید نیترات مس با شماره کارت, ($Cu_2(NO_3)(OH)_3$-ICDD card No.=01-045-0594) مشاهده می‌شود. احتمال می‌رود علت باقی‌ماندن این فاز در ترکیب، به دلیل شرایط F/O<1 است که منجر به تجزیه ناقص و تبدیل کامل آن به CuO شده‌است. معادله‌ی (۲) و (۳) مراحل تجزیه و تبدیل را به خوبی نشان داده است [12,16]:

$$2Cu\,(NO_2)_3{*}3H_2O + Heat \rightarrow Cu_2(NO_3)\,(OH)_3 + 3H_2O + 3HNO \qquad (۲)$$

$$Cu_2(NO_3)\,(OH)_3 + Heat \rightarrow 2CuO + 1.5H_2O + 0.5N_2 + 0.75O_2 \qquad (۳)$$

شکل (۲) و الگوی Cu_{75}-Mn_{25} نشان‌دهنده حضور دو فاز CuO و Cu_2O است، اگرچه در این ترکیب ۲۵٪ مولی Mn جایگزین Cu شده است اما در این الگو تبلور هیچ یک از فازهای MnO_x مشاهده نمی‌شود. در این نمونه تنها شاهد جابه‌جایی پیک‌ها به سمت زوایای براگ بیشتر، در اثر انبساط ساختار کریستالی خواهیم بود که بر اساس جدول (۲) نشانگر دوپ‌شدن ((Doping) وارد شدن یک ناخالصی در نیمه‌رساناها که منجر به تغییر ساختار کریستالی می‌گردد) کاتیون‌های Mn با شعاع یونی کوچک‌تر در ساختار کریستالی مونوکلینیک CuO است. همچنین،

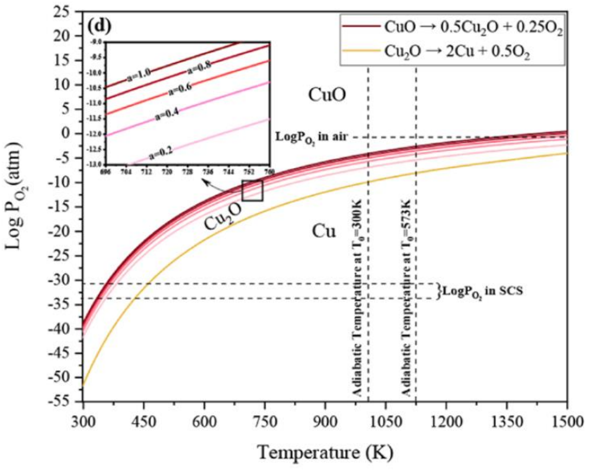
در ترکیب شیمیایی Cu_{75}-Mn_{25} سنتز احتراقی در محلول منجر به رشد ترجیحی صفحه (۱۱۱-) در فاز CuO شده است که باعث تغییر گروه فضایی CuO از حالت Cc به C2/c می‌گردد که با شماره کارت (CuO-ICDD card No.=01-074-1021) به خوبی تطابق دارد. حضور فاز Cu_2O در الگوی Cu_{75}-Mn_{25}-$G_{0.5}$ علاوه بر کاهش فشار اکسیژن، به افزایش دمای ایجاد شده، در اثر افزودن نیترات منگنز در واکنش وابسته است [17]. همچنین، این افزایش دما به عنوان یک نیروی محرکه، منجر به تجزیه‌ی کامل $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ شده است. با افزودن بیشتر و جایگزینی کاتیون Mn الگوی XRD Cu_{50}-Mn_{50}-$G_{0.5}$ مشاهده می‌شود. همانطور که در شکل (۲) مشخص است، سنتز محلول جامد $CuMn_2O_4$ و اکسید فلزی CuO در این نسبت از سوخت به اکسید کننده و ترکیب شیمیایی مشاهده می‌شود که به خوبی با کارت استانداردارد ICDD (CuMn2O4-ICDD card No.=00-034-1400) مطابقت دارد. تبلور $CuMn_2O_4$ به این معنا است که نیروی محرکه لازم جهت نفوذ کاتیون‌های Cu^{2+} و Mn^{3+} به مکان‌های جای‌خالی ساختار کریستالی اکسیدهای مس و منگنز از طریق فرآیند سنتز احتراقی در محلول فراهم شده‌است. در نتیجه تبلور محلول جامد بدون نیاز به کوره و عملیات حرارتی قابل انجام است. در نهایت الگوی XRD نمونه Mn_{100}-$G_{0.5}$ در شکل (۲) نشان دهنده آن است که، پودر سنتز شده دارای ساختار آمورف بوده و پیک مشخصه‌ی قابل ملاحظه‌ای در آن روئیت نمی‌گردد.



شکل ۲ الگوی XRD نمونه سنتز شده با سوخت گلایسین و نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۵ در نسبت‌های Cu-Mn مشخص

جدول ۲ مشخصات پیش‌ماده‌های مورد استفاده در این سیستم

ترکیب	دمای تجزیه (K)	شعاع یونی	آنتالپی تشکیل (Kj/mol)
$C_2H_5NO_2$	۵523.1	–	-532.9
Cu $(NO_3)_2$*$3H_2O$	473.15	Cu^{2+}=0.73 Å Cu^{+}=0.77 Å	-1217
Mn $(NO_3)_2$*$4H_2O$	413-403	Mn^{2+}=0.83 Å Mn^{3+}=0.64 Å Mn^{4+}=0.53 Å	-608.9

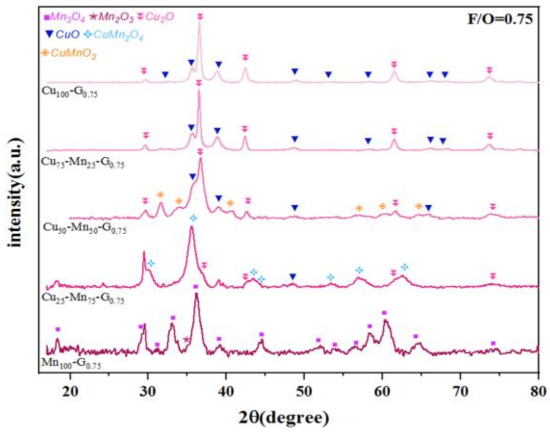


شکل ۳ نمودار تغییرات لگاریتم فشار اکسیژن بر حسب دما در سیستم Cu-O [18]

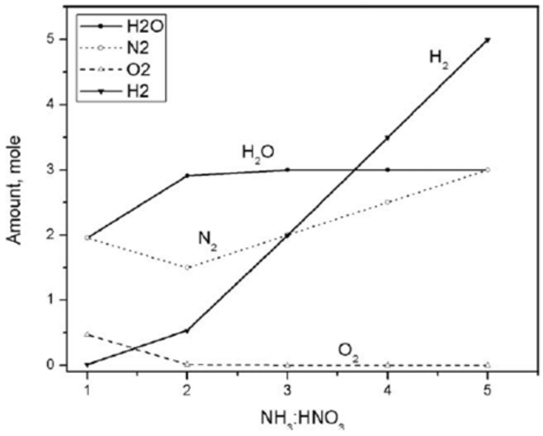
شکل (۴) الگوی XRD نمونه‌های سنتزشده در F/O=0.75 را برای نسبت‌های کاتیونی تکرارشده در آزمایش قبل نشان می‌دهد. همانطور که از شکل (۴) و الگوی Cu_{100}-$G_{0.75}$ مشخص است، دو فاز CuO و Cu_2O در این نمونه متبلور شده است. حضور فاز Cu_2O به دلیل افزایش دمای آدیاباتیک ایجادشده در اثر افزایش نسبت F/O در این نمونه است. علاوه‌بر این، مطابق با شکل (۵) و گزارش‌های کومار و همکاران [19] افزایش F/O منجر به کاهش تدریجی مقدار گاز O_2 و افزایش گاز احیا کننده H_2 خواهد شد. این عوامل منجر به افزایش شدت پیک‌های Cu_2O متبلور شده در نمونه Cu_{100}-$G_{0.75}$ نسبت به نمونه Cu_{100}-$G_{0.5}$ شده‌است. الگوی XRD Cu_{75}-Mn_{25}-$G_{0.75}$ تنها، نشان‌دهنده پهن‌شدگی جزئی الگوی XRD نسبت به نمونه Cu_{100}-$G_{0.75}$ است. همچنین در این نمونه هیچ پیکی از MnO_x در الگوی XRD مشاهده نمی‌شود. علت عدم مشاهده‌ی پیک‌های می‌تواند به ماهیت آمورف فاز تشکیل‌شده نیز اشاره کند. همچنین، بر اساس

جدول (۲) با در نظر گرفتن آنتالپی‌تشکیل نیترات‌های موجود در این سیستم تمایل به تشکیل اکسیدهای مس نسبت به اکسیدهای منگنز بیشتر است و برای تبلور اکسیدهای منگنز به دما یا سوخت بیشتری احتیاج است. در الگوی XRD نمونه Cu_{50}-Mn_{50}-$G_{0.75}$ تبلور فاز Cu_2O و تشکیل محلول‌جامد $CuMnO_2$ مشاهده می‌گردد. افزایش کاتیون‌های Mn در این ترکیب، منجر به نفوذ Mn^{3+} به مکان‌های جای‌خالی Cu_2O شده‌است که افزایش دما، همراه با افزایش مقدار کاتیون‌های Mn، نیروی محرکه‌ی لازم برای تبلور محلول جامد $CuMnO_2$ را فراهم کرده است. در نهایت، در الگوی XRD نمونه Mn_{100}-$G_{0.75}$، برخلاف انتظار Mn_3O_4 را به عنوان فاز اصلی نشان می‌دهد. بر اساس گزارش‌های بیان شده توسط مولایی و همکاران [20] در این نسبت از سوخت به اکسیدکننده با در نظر گرفتن افزایش دمای آدیاباتیک سیستم و کاهش فشار اکسیژن منجر به کاهش دمای تبدیل Mn_2O_3 و تبلور Mn_3O_4 در این سیستم شده است.

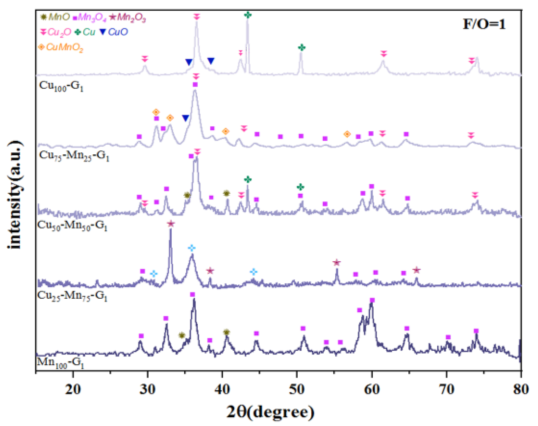
شکل (۶) الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده در F/O=1 را برای ترکیب‌های شیمیایی مشخص‌شده نشان می‌دهد. در الگوی XRD نمونه‌ی Cu_{100}-G_1 تبلور دو فاز Cu_2O , Cu به عنوان فاز‌های اصلی مشاهده می‌شود. همانطور که در بخش‌های قبل بیان شد علت اصلی تبلور این فازها، ناشی از کاهش فشار اکسیژن در سیستم است که مطابق با شکل (۳) منجر به کاهش دمای تبدیل فازی می‌گردد. از سوی دیگر، در F/O=1 به دلیل نسبت یکسان از HNO_3 و NH_3، واکنش بین آن‌ها با شدت بیشتری رخ می‌دهد که باعث افزایش دما نسبت به سایر سیستم‌های مورد بررسی می‌گردد. به همین دلیل دمای احتراق به دمای آدیاباتیک نزدیک‌تر است. در نتیجه تمایل سیستم را به تشکیل فازهایی با حالت اکسیدی پایین‌تر بیشتر می‌کند. با توجه به شکل (۷) افزودن تدریجی نیترات منگنز ۲ عامل افزایش دما و کاهش فشار از قرارگیری محلول واکنشی در ناحیه‌ی پایداری فاز MnO_2 جلوگیری می‌کند و منجر به تجزیه‌ی نیترات منگنز به Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO می‌گردد. همچنین در نمونه‌ی Cu_{25}-Mn_{75}-G_1 نیرو محرکه‌ی لازم، جهت تشکیل محلول جامد $CuMn_2O_4$ نیز فراهم می‌شود. با توجه به نتایج XRD مشاهده شده، محلول جامد $CuMn_2O_4$ به دلیل پایداری در دماهای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در نسبت‌های سوخت به اکسیدکننده ۰/۵، ۰/۷۵، ۱ و ترکیب‌های حاوی Mn% بالاتر تمایل بیشتر به تشکیل دارند.



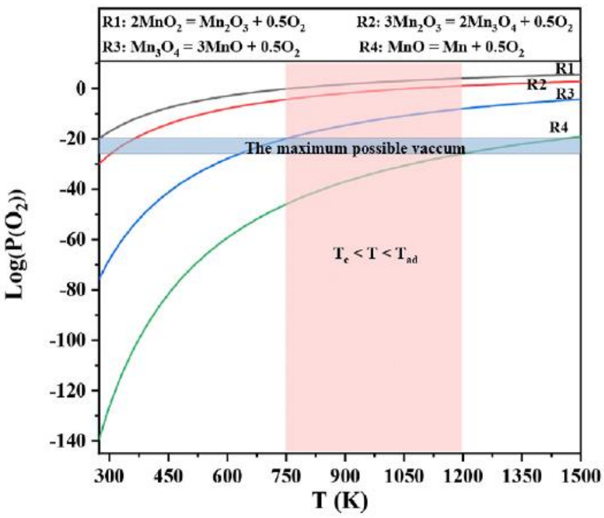
شکل ۴ الگوی XRD نمونه سنتز شده با سوخت گلایسین و نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۷۵ در نسبت‌های Cu-Mn مشخص



شکل ۵ تاثیر نسبت سوخت به اکسیدکننده بر حجم و نوع گازهای آزاد شده در حین فرآیند سنتز احتراقی در محلول [19]

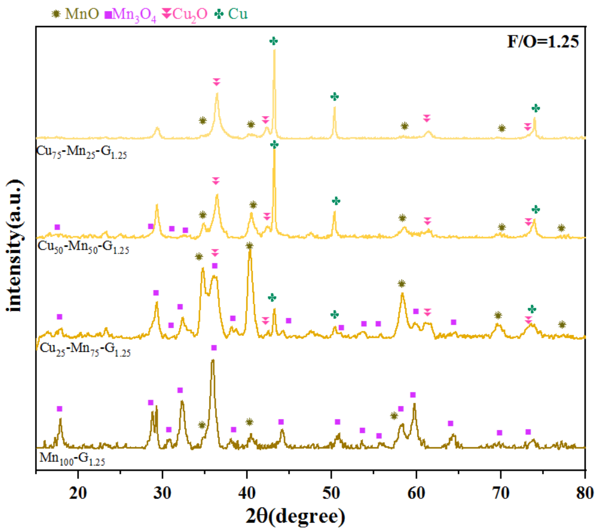


شکل ۶ الگوی XRD نمونه سنتز شده با سوخت گلایسین و نسبت سوخت به اکسید کننده ۱ در نسبت‌های Cu-Mn مشخص



شکل ۷ نمودار تغییرات لگاریتم فشار بر حسب دما در سیستم Mn-O [20]

در نهایت، سنتز مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn در بیشترین نسبت سوخت به اکسیدکننده (۱/۲۵) مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۸) الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده در درصدهای مولی یاد شده و نسبت سوخت به اکسیدکننده ۱/۲۵ را نشان می‌دهد. با توجه به این نکته که در این آزمایش از سوخت بیشتر استفاده شده است واکنش سنتز احتراقی با شدت و سرعت بیشتری انجام گردید و جمع آوری نمونه Cu_{100}-$G_{1.25}$ را نه تنها در بشر بلکه در بوته دربسته نیز مقدور نساخت. الگوی XRD Cu_{75}-Mn_{25}-$G_{1.25}$ نشان‌دهنده‌ی تبلور دو فاز Cu و MnO است که برای سنتز آن‌ها توسط سایر روش‌ها، به دما، انرژی بالا و انجام عملیات حرارتی نیاز است. در حالی که در این آزمایش، تولید دو فاز نام برده به صورت تک مرحله‌ی توسط روش سنتز احتراقی با موفقیت انجام شد. از اصلی‌ترین دلایل تبلور دو فاز Cu و MnO بر اساس شکل (۵) می‌توان به افزایش حجم گاز احیاکننده H_2 در اثر افزایش نسبت سوخت به اکسیدکننده اشاره کرد [19]. علاوه‌بر این، افزایش سوخت اضافی به عنوان رقیق-کننده عمل کرده و منجر به کاهش دما در سیستم می‌گردد. تأثیر دو پارامتر: ۱. کاهش دما، ۲. افزایش گاز H_2 باعث تبلور دو Cu_2O و Mn_3O_4 می‌گردد که در اثر واکنش با H_2 منجر به تبلور دو فاز Cu و MnO همراه با آزادسازی گاز H_2O می‌شود. الگوی XRD نمونه Cu_{50}-Mn_{50}-$G_{1.25}$ تبلور جزئی پیک‌های Mn_3O_4 را در کنار افزایش شدت پیک‌های MnO نشان می‌دهد. در اثر افزایش درصد مولی نیترات منگنز در ترکیب‌های شیمیایی پیش‌رو به ترتیب از شدت پیک‌های Cu کاسته می‌شود و همچنان دو فاز Mn_3O_4 و MnO در سیستم مشاهده می‌گردد. همانطور که بیان شد علت حضور این فازها به افزایش دما و حضور گاز H_2 وابسته است. در نمونه‌ی Mn_{100}-$G_{1.25}$ دو فاز Mn_3O_4 و MnO متبلور شده است. در اینجا برخلاف انتظار افزایش دما، منجر به کاهش شدت پیک‌های MnO نسبت به ترکیب‌های شیمیایی مورد مطالعه در این سیستم شده است. احتمال می‌رود علت افزایش شدت پیک-های فاز Mn_3O_4 به دلیل عدم پایداری فاز MnO و تمایل بالای آن به اکسیداسیون باشد. علاوه بر این سردشدن پودر سنتزشده از دمای بالاتر، بر تبلور فاز Mn_3O_4 نیز تاثیرگذار است.

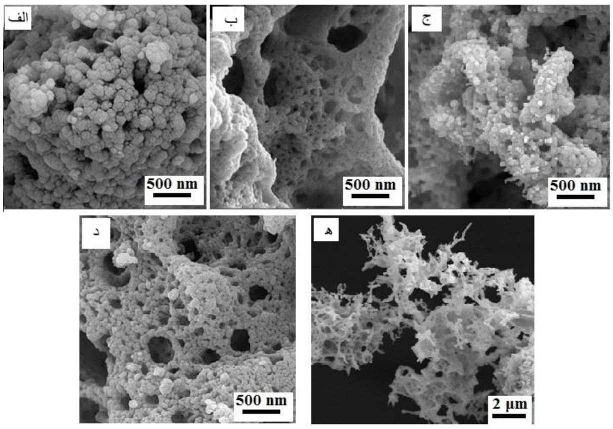


شکل ۸ الگوی XRD نمونه سنتز شده با سوخت گلایسین و نسبت سوخت به اکسید کننده ۱/۲۵ در نسبت‌های Cu-Mn مشخص

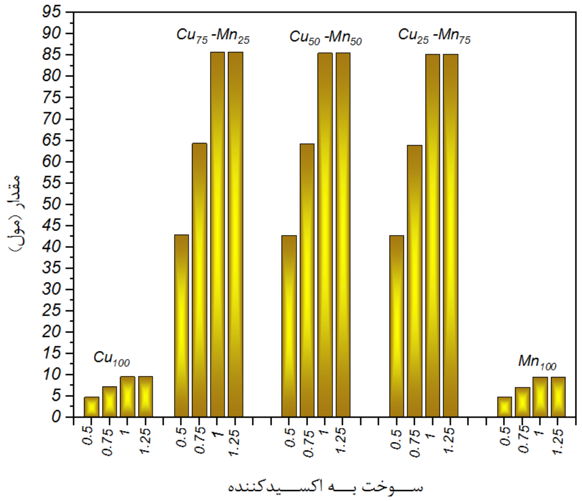
آنالیز FE-SEM

شکل (۹) تصاویر FE-SEM نمونه‌های سنتزشده در نسبت سوخت به اکسیدکننده استوکیومتری را نشان می‌دهد. انتخاب F/O=1 به دلیل بیشترین دمای آدیاباتیک و حجم گاز آزادشده، در بین سیستم‌های طراحی‌شده است. در شکل (۹) تأثیر دما و تغییر ترکیب شیمیایی بر مورفولوژی پودرهای سنتزشده به خوبی به نمایش گذاشته شده است. همانطور که از شکل (۹- الف) مشخص است. نمونه‌ی Cu_{100} مورفولوژی گل‌کلم شکلی دارد. این مورفولوژی از آگلومره‌شدن نانوذرات کروی شکل CuO_x به‌دست آمده است. با افزایش تدریجی کاتیون‌های Mn،

مورفولوژی تشکیل‌شده از حالت گل‌کلمی به صورت یک اسفنج یا فوم متخلخل تبدیل شده است. با توجه به این نکته که افزایش دما منجر به افزایش سرعت واکنش می‌گردد، در نتیجه، فرصت کافی برای رشد ذرات فراهم نمی‌شود. از این رو، در واکنش‌های حاوی نیترات منگنز بیشتر که از دمای احتراق بالاتری برخوردارند، اندازه ذرات کوچک‌تری را تشکیل شده است. این موضوع به خوبی در شکل (۹– ب تا د) به نمایش گذاشته شده است. علاوه بر این، افزایش حجم محصولات گازی آزاد شده عامل اصلی در شکل گیری یک ساختار متخلخل است. بر اساس نتایج نمایش داده شده در شکل (۱۰) می‌توان مشاهده کرد که در نمونه‌های مخلوط نسبت به نمونه‌های منفرد حجم گاز بیشتری آزاد شده است. این موضوع مورفولوژی اسفنجی تشکیل شده در نمونه‌های مخلوط را اثبات می‌کند. در نمونه‌ی Mn_{100} اگرچه حجم گاز آزاد شده نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر است اما در مقابل دمای احتراق بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. در نتیجه به نانوذرات فرصت کافی برای رشد و بهم‌پیوستن را نمی‌دهد. به همین دلیل مورفولوژی این نمونه، به صورت رشته‌هایی متشکل از نانوذات است.



شکل ۹ تصاویر SEM سطح نانو ذرات سنتز شده مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn در نسبت سوخت به اکسید کننده ۱ (الف) Cu_{100}، (ب) Cu_{75}-Mn_{25}، (ج) Cu_{50}-Mn_{50}، (د) Cu_{25}-Mn_{75} و (ه) Mn_{100}



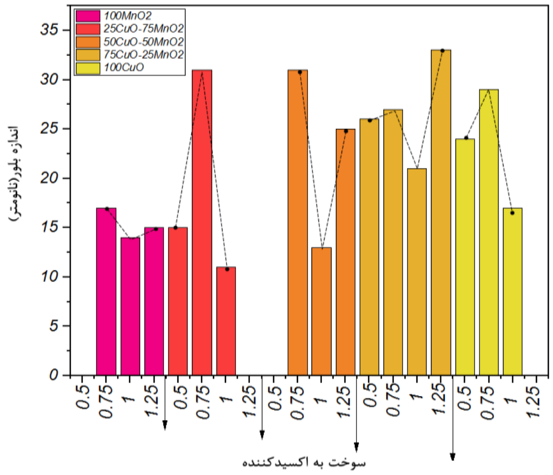
شکل ۱۰ نمودار تغییرات مقدار گاز آزادشده بر حسب تغییر نسبت سوخت به اکسیدکننده

اندازه بلورک

شکل (۱۱) نمودار اندازه بلورهای محاسبه‌شده با استفاده از معادله‌ی دبای شرر را در ترکیب‌های شیمیایی مشخص و نسبت‌های سوخت به اکسیدکننده مختلف نشان می‌دهد. با توجه به نتایج نمایش داده شده در جدول (۳) و شکل (۱۱) مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت سوخت به اکسیدکننده، اندازه بلورک‌ها افزایش یافته است. گزارش شده است که تغییرات اندازه بلورک‌ها به مقدار محصولات گازی آزاد شده وابسته است. این موضوع ناشی از کاهش دمای ایجاد شده در اثر خروج محصولات گازی از سیستم است. با افزایش حجم گاز خارج‌شده از سیستم، افت دما سریع‌تر رخ می‌دهد و مانع از رشد اندازه کریستال‌ها در مراحل اولیه‌ی واکنش می‌شود. همانطور که در شکل (۱۰) نشان داده شده است، افزایش نسبت سوخت به اکسیدکننده منجر به افزایش حجم گاز آزادشده، می‌شود. با توجه به اینکه بیشترین حجم گاز آزاد شده در F/O=1 است، به همین دلیل کمترین اندازه کریستالیت در این نسبت از سوخت به اکسیدکننده گزارش شده است. همچنین در نمونه‌های با F/O ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱/۲۵ سوخت/نیترات باقی‌مانده نقش رقیق‌کننده را ایفا کرده و با افزایش مدت زمان واکنش، برخلاف اینکه حجم گاز افزایشی است منجر به افزایش اندازه بلورک‌ها می‌گردد.

جدول ۳ مشخصات اندازه بلورک‌ها

سوخت به اکسیدکننده					نمونه
فاز	۱.۲۵	۱	۰.۷۵	۰.۵	
اندازه کریستالیت(نانومتر)					
Cu_2O	-	۱۷	۲۹	۲۴	100CuO
Cu_2O	۳۳	۲۱	۲۷	۲۶	75CuO-25MnO_2
Cu_2O	۲۵	۱۳	۳۱	-	50CuO-50MnO_2
$CuMn_2O_4$	-	۱۱	۳۱	۱۵	25CuO-75MnO_2
Mn_3O_4	۱۵	۱۴	۱۷	-	100MnO_2



شکل ۱۱ تاثیر نسبت سوخت به اکسید کننده بر اندازه بلورهای ذرات

نتیجه‌گیری

در این پژوهش مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn به روش سنتز احتراقی در محلول با استفاده از سوخت گلایسین انجام شد. نتایج به‌دست‌آمده در این پژوهش به شرح زیر است:

نتایج حاصله نشان داد که از گلایسین می‌توان به عنوان یک سوخت مطلوب جهت سنتز نانوذرات فلزی و محلول جامد استفاده کرد. دمای بالای ایجادشده توسط سوخت گلایسین منجر به سنتز نانوذرات موردنظر به صورت تک‌مرحله‌ای، سریع، بدون نیاز به کوره و تجهیزات گران‌قیمت می‌گردد. تشکیل محلول جامد $CuMn_2O_4$، به همراه مخلوطی از اکسیدهای CuO_x و MnO_x در ترکیب‌های شیمیایی با درصد مولی بالاتر Mn اتفاق افتاد. در نسبت F/O>1 افزایش گاز H_2 سیستم را به سمت پایداری محصولات فلزی یا اکسیدهایی با ظرفیت کمتر پیش می‌برد. در همه‌ی ترکیب‌های مورد مطالعه کمترین اندازه بلورک‌ها در نسبت سوخت به اکسیدکننده برابر با ۱ گزارش شده است که ناشی از عواملی مانند کاهش دما ایجادشده در اثر آزادسازی حجم بیشتر گازها در این نسبت از سوخت به اکسیدکننده است. همچنین حجم گاز آزاد شده به صورت معناداری بر مورفولوژی محصولات نهایی تأثیرگذار است. بررسی مورفولوژی محصولات سنتزشده در نسبت سوخت به اکسید کننده ۱، بیانگر تشکیل مورفولوژی‌های اسفنجی‌شکل می‌باشد که در اثر آگلومره شدن نانوذرات به‌وجود آمده است.

تقدیر و تشکر

.

مراجع

[1] N. J. Szymanski, Y. Zeng, H. Huo, C. J. Bartel, H. Kim, G. Ceder, "Toward autonomous design and synthesis of novel inorganic materials", *Mater Horiz,* Vol. 8, No. 8, pp. 2169-2198, 2021.

[2] S. M. Moosavi, K. M. Jablonka, B. Smit, "The Role of Machine Learning in the Understanding and Design of Materials", *J Am Chem Soc,* Vol. 142, No. 48, pp. 20273-87, 2020.

[3] F. Deganello, A. K. Tyagi, "Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials,* Vol. 64, No. 2, pp. 23-61, 2018.

[4] E. Carlos, R. Martins, E. Fortunato, R. Branquinho, "Solution Combustion Synthesis: Towards a Sustainable Approach for Metal Oxides", *Chemistry,* Vol.26 ,No. 42, pp. 9099-9125, 2020.

[5] M. S. S. Kumar, H. V. Harini, G. Nagaraju, B. Nirmala, "Combustion synthesis CuO nanoparticles: Application to photocatalytic activity", *Materials Today: Proceedings,* Vol. 49, pp. 860-864, 2022.

[6] M. M. Moqaddam, M. Mirjalili, J. V. Khaki, S. M. Beidokhti, "A new approach in the one-step synthesis of α-MnO2

via a modified solution combustion procedure", Vol. 4, pp. 3909-3819, 2022.

[7] J. O. Ighalo, P. A. Sagboye, G. Umenweke, O. J. Ajala, F. O. Omoarukhe, C. A. Adeyanju, S. Ogunniyi, A. G. Adeniyi, "CuO nanoparticles (CuO NPs) for water treatment: A review of recent advances", *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Vol. 15, pp. 100443, 2021.

[8] S. Behar, P. Gonzalez, P. Agulhon, F. Quignard, D. Świerczyński, "New synthesis of nanosized Cu–Mn spinels as efficient oxidation catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 189, No. 1, pp. 35-41, 2012.

[9] A. Sobhani, "Hydrothermal synthesis of $CuMn_2O_4$/CuO nanocomposite without capping agent and study its photocatalytic activity for elimination of dye pollution", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 47, No. 46, pp. 20138-20152, 2022.

[10] Y. Pan, M. Xu, L. Yang, M. Yu, H. Liu, F. Zeng, "Porous architectures assembled with ultrathin Cu_2O–Mn_3O_4 hetero-nanosheets vertically anchoring on graphene for high-rate lithium-ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 819, pp. 152969, 2020.

[11] W. Lu, Y. Li, M. Yang, X. Jiang, Y. Zhang, Y. Xing, "Construction of Hierarchical Mn_2O_3@MnO_2 Core–Shell Nanofibers for Enhanced Performance Supercapacitor Electrodes", *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 3, No. 9, pp. 8190-8197, 2020.

[12] M. H. Kim, K. H. Cho, C. H. Shin, S. E. Kang, S. W. Ham, "Total oxidation of propane over Cu-Mn mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation method", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 28, No. 4, pp. 1139-1143, 2011.

[13] A. Seubsai, M. Kahn, B. Zohour, D. Noon, M. Charoenpanich, S. Senkan, "Copper–Manganese Mixed Metal Oxide Catalysts for the Direct Epoxidation of Propylene by Molecular Oxygen", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 54, No. 10, pp. 2638-2645, 2015.

[14] B. Saravanakumar, S. Muthu Lakshmi, G. Ravi, V. Ganesh, A. Sakunthala, R. Yuvakkumar, "Electrochemical properties of rice-like copper manganese oxide ($CuMn_2O_4$) nanoparticles for pseudocapacitor applications", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 723, pp. 115-122, 2017.

[15] F. Kermani, S. M. Beidokhti, J. V. Khakhi, "A simple thermodynamics model for estimation and comparison the concentration of oxygen vacancies generated in oxide powders synthesized via the solution combustion method", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 10, pp. 13496-13501, 2019.

[16] I. V. Morozov, K. O. Znamenkov, Yu. M. Korenev, O. A. Shlyakhtin, "Thermal decomposition of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ at reduced pressures," *Thermochimica Acta*, Vol. 403, pp. 173–179, 2003

[17] F. Siddique, S. Gonzalez-Cortes, A. Mirzaei, T. Xiao, M. A. Rafiq, X. Zhang, "Solution combustion synthesis: the relevant metrics for producing advanced and nanostructured photocatalysts", *Nanoscale*, Vol. 14, No. 33, pp. 11806-11868, 2022.

[18] A.Vojdani Saghir, S. M. Beidokhti, J. Vahdati Khaki, A. Salimi, "One-step synthesis of single-phase (Co, Mg, Ni, Cu, Zn) O High entropy oxide nanoparticles through SCS procedure: Thermodynamics and experimental evaluation", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 9, pp. 2219, 2020.

[19] A. Kumar, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan, "Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Nickel—Reaction

Pathways", *Chemical and Biomolecular Engineering*, Vol. 57, PP. 3473–3479, 2011.

[20] Z. Mollaei, F. Kermani, F. Moosavi, S. Kargozar, J. V. Khakhi, S. M. Beidokhti , "In silico study and experimental evaluation of the solution combustion synthesized manganese oxide (MnO_2) nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 48, No. 2, pp. 1659-1672, 2022.

پیوست

واکنش‌های شیمیایی در نسبت‌های سوخت به اکسیدکننده مختلف

نمونه‌ها	سوخت به اکسیدکننده	واکنش شیمیایی
100CuO	۰/۵	$Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 0.555\ C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.5\ CuO + 0.5\ Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 1.11\ CO_2 + 2.8875\ H_2O + 0.7775\ N_2 + 0.001O_2$
	۰/۷۵	$Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 0.8325\ C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.75\ CuO + 0.25\ Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 1.665\ CO_2 + 4.33125\ H_2O + 1.16625\ N_2 + 0.001875\ O_2$
	۱	$Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 1.11\ C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.5\ CuO + 0.5\ Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 1.11\ CO_2 + 2.8875\ H_2O + 0.775\ N_2 + 0.0025\ O_2$
	۱/۲۵	$Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 1.3875\ C_2H_5NO_2 \rightarrow CuO + 2.22\ CO_2 + 5.775\ H2O + 1.555\ N_2 + 0.2775\ C_2H_5NO_2$
$75CuO\text{-}25MnO_2$	۰/۵	$6.75Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 2.25Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 4.75C_2H_5NO_2 \rightarrow 3.375CuO + 1.125MnO_2 + 3.375Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 1.125Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 9.5CO_2 + 26.5H_2O + 6.875N_2$
	۰/۷۵	$6.75Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 2.25Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 7.125C_2H_5NO_2 \rightarrow 5.0625CuO +1.6875\ MnO_2 + 1.6875Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 0.5625Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 14.25CO_2 + 39.75H_2O + 10.3125N_2$
	۱	$6.75Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 2.25Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 9.5C_2H_5NO_2 \rightarrow 6.75CuO + 2.25MnO_2 + 19CO_2 + 53H_2O + 13.75N_2$
	۱/۲۵	$6.75Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 2.25Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 11.875C_2H_5NO_2 \rightarrow 6.75CuO + 2.25MnO_2 + 2.375C_2H_5NO_2 + 19CO_2 + 53H_2O + 13.75N_2$
$50CuO\text{-}50MnO_2$	۰/۵	$4.5Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 4.5Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 4.5C_2H_5NO_2 \rightarrow 2.25CuO + 2.25MnO_2 + 2.25Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 2.25Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 9CO_2 + 27H_2O + 6.75N_2$
	۰/۷۵	$4.5Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 4.5Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 6.75C_2H_5NO_2 \rightarrow 3.375CuO + 3.375MnO_2 + 1.125Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 1.125Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 13.5CO_2 + 40.5H_2O + 10.125N_2$
	۱	$4.5Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 4.5Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 9C_2H_5NO_2 \rightarrow 4.5CuO + 4.5MnO_2 + 18CO_2 + 54H_2O + 13.5N_2$
	۱/۲۵	$4.5Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 4.5Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 11.25C_2H_5NO_2 \rightarrow 4.5CuO + 4.5MnO_2 + 2.25C_2H_5NO_2 + 18CO_2 + 54H_2O + 13.5N_2$
$25CuO\text{-}75MnO_2$	۰/۵	$2.25Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 6.75Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 4.25C_2H_5NO_2 \rightarrow 1.125CuO + 3.375MnO_2 + 1.125Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 3.375Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 8.5CO_2 + 27.5H_2O + 6.625N_2$
	۰/۷۵	$2.25Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 6.75Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 6.375C_2H_5NO_2 \rightarrow 1.6875CuO + 5.0625MnO_2 + 0.5625Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 1.6875Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 12.75CO_2 + 41.25H_2O + 9.9375N_2$
	۱	$2.25Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 6.75Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 8.5C_2H_5NO_2 \rightarrow 2.25CuO + 6.75MnO_2 + 17CO_2 + 55H_2O + 13.25N_2$
	۱/۲۵	$2.25Cu\ (NO_3)_2*3H_2O + 6.75Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 10.625C_2H_5NO_2 \rightarrow 2.25CuO + 6.75MnO_2 + 2.125C_2H_5NO_2 + 17CO_2 + 55H_2O + 13.25N_2$
$100MnO_2$	۰/۵	$Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 0.4445\ C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.5\ MnO_2 +0.5\ Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 0.889\ CO_2 + 3.1125\ H_2O + 0.72225\ N_2$
	۰/۷۵	$Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 0.66675C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.75MnO_2 +0.25\ Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 1.3335CO_2 + 4.667H_2O + 1.0833N_2$
	۱	$Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 0.889C_2H_5NO_2 \rightarrow MnO_2 + 1.7778CO_2 + 2.6225H_2O + 1.4445N_2$
	۱/۲۵	$Mn\ (NO_3)_2*4H_2O + 1.11125C_2H_5NO_2 \rightarrow MnO_2 + 0.22235C_2H_5NO_2 + 1.7778CO_2 + 6.2225H_2O + 1.4445N_2$

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 4. 2023.(45-58)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Surface Improvement of AZ31 Magnesium Alloy with Nano Composite Membrane (Polymer-Ceramic) in Tissue Engineering

Research Article

Farzad Soleimani[1]

DOI: 10.22067/jmme.2023.79359.1083

1. Introduction

In the 19th century, at the same time as the industrial revolution, the use of metals as implant materials in the body was developed. The high degradation rate of magnesium and magnesium alloys in the physiological environment of the body leads to a decrease in the mechanical strength of the implant before the complete healing of the bone tissue. Therefore, the purpose of this research is to improve the bioactivity behavior of AZ31 alloy by applying micro spark coating.

2- Materials and methods

In this research, commercial magnesium alloy AZ31, with dimensions of 2 x 2 cm and thickness of 5 mm, was prepared from AZ31 sheet.

Table 1. Chemical composition of magnesium alloy AZ31

Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	AZ31
Bal	3.05	0.82	0.4	0.02	0.003	WP

In order to carry out the process of micro-spark oxidation, an electrolyte with a silicate composition with a fluorine precursor has been used. For this purpose, a solution containing 50 grams per liter of sodium hydroxide (NaOH), 50 grams per liter of sodium silicate ($Na2SiO3$) in double distilled water was prepared. ..The microspark oxidation process was carried out under voltages of 45 and 30 volts and for a period of 45 and 60 minutes..In order to investigate the corrosion behavior of all the samples, the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test was used in simulated body solution (SBF, pH=7.4). . In order to check the surface of the sample before and after the corrosion test, X-ray diffraction tests, elemental analysis and microscopy becomes bone tissue. Therefore, the purpose of this research is to improve the bioactive behavior of AZ31 alloy by applying micro spark coating. Scanning electron microscopy was used. In order to check the bioactivity properties of the prepared samples and detect the presence of apatite layer in the coating, infrared spectroscopy methods with Fourier transform were performed. In order to investigate the effect of adding Baghdadite nanoparticles on the hydrophilic or hydrophobic behavior of the polymer coating applied on AZ31 magnesium, the wettability test was used.

3-Results and discussion

The results of EDS from the anodized sample surface in Figure 1 confirm the presence of Si, O and Mg elements, which indicates the presence of MgO and forsterite on the sample surface. The presence of this porous and uneven layer on the surface, in addition to increasing the corrosion resistance of the AZ31 substrate due to the created oxide layer, leads to the improvement of the adhesion of the polymer coating to the substrate.

Based on the electrochemical impedance results for the coated sample (Figure 2), the MAO sample shows better corrosion resistance than the AZ31 sample (larger capacitance ring diameter). As can be seen, the impedance for the uncoated and coated sample MAO in the low frequency area has increased from 1980 to 4650 respectively. According to the sources, it is said that the higher the impedance in the low frequency range.

The results of elemental analysis on the MAO sample at different immersion times prove that a small amount of calcium-phosphate compounds was formed on the surface of the sample.

The formation of calcium-phosphate compounds on the magnesium implantable surface has been able to reduce its degradability to a large extent. Because these compounds are very resistant and stable in the environment containing chlorine ions and are not easily destroyed like the magnesium hydroxide layer. Therefore, it can control the degree of degradability, reduce the corrosion rate to a great extent, and also lead to the improvement of the connection of the implant to the body tissue and its stabilization in the body.

Applying MAO coating on AZ31 leads to decrease of wetting angle from 79 degrees to 28 degrees. Considering that if the angle changes in the range of 0 to 90 degrees, the desired surface will be hydrophilic, the results of

*Manuscript received: October 26, 2022, Revised. November 5, 2023, Accepted, December 4, 2023.

[1] Assistant Professor, Faculty Member of Payam Noor University. **Email**: f.soleymani52@pnu.ac.ir

applying the micro spark oxidation coating have increased the amount of water absorption, and this means that the surface has moved towards hydrophilicity, as a result of water absorption to The level will be higher. Figure 3. The results of the X-ray diffraction test for the MAO sample are in complete agreement with the results of the elemental analysis and scanning electron microscope images showing the reduction of corrosion products.

Figure 4 shows the result of the infrared spectrometry test with Fourier transform for the sample sample at two times of 7 and 28 days of immersion. As can be seen in the picture, the peaks observed at 1621 and 501 cm-1 belong to the hydroxyl group (H-O) in the structure of apatite.

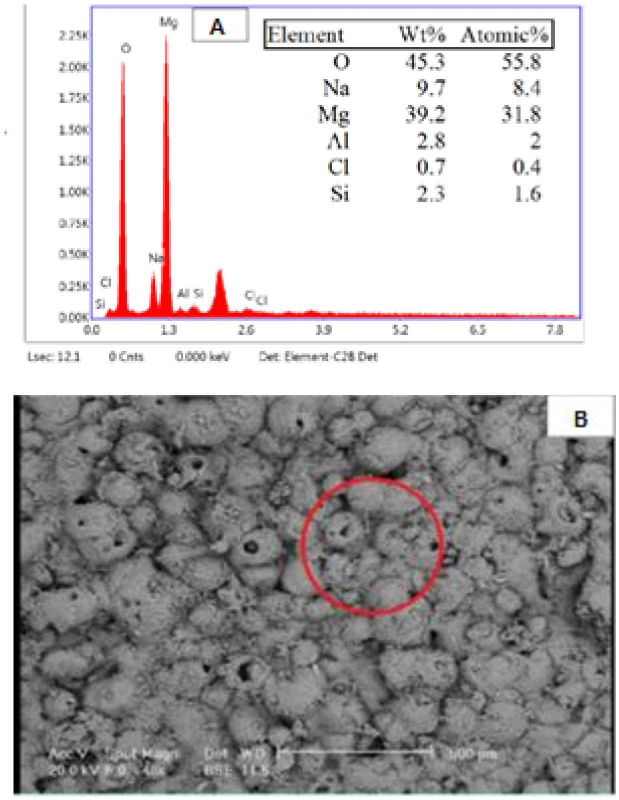


Figure 1. A) Scanning electron microscope image of MAO sample surface. b) Elemental analysis of the MAO sample surface.

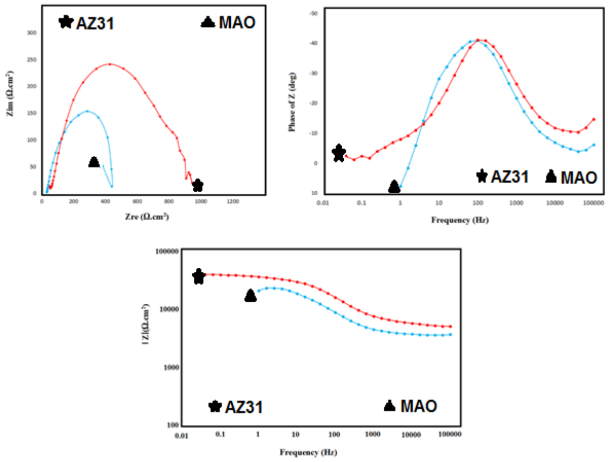


Figure 2. The results of the electrochemical impedance test a) Phase b) Nyquist c) Bad.

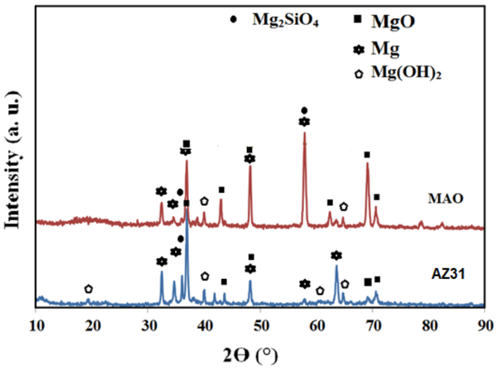


Figure 3 X-ray diffraction test result

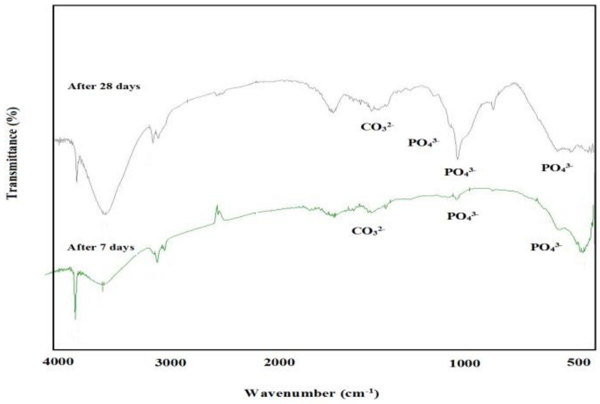


Figure 4. The pattern obtained from infrared

4-Conclusion

In this research, the results of the electrochemical impedance test after one hour showed a decrease in corrosion tendency. With the application of anodizing coating, the percentage of water absorption increased from 1.7% to 3.5%, and it leads to a decrease in the wetting angle from 79 degrees to 28 degrees, and by creating a porous and uneven layer on the surface, it leads to the creation of a suitable substrate for applying the secondary coating. The results. From the simulating body fluid (SBF) test, it has been shown to increase the amount of apatite and increase bioactivity. According to these results, it can be concluded that the application of anodizing on AZ31 alloy can lead to the improvement of the behavior of this alloy as medical implants.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۴، ۴، ۱۴۰۲. (۵۸-۴۵)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

بهبود سطح آلیاژ منیزیم AZ31 با غشاء نانوکامپوزیت (پلیمر - سرامیک) در مهندسی بافت*

مقاله پژوهشی

فرزاد سلیمانی[۱]

DOI: 10.22067/jmme.2023.79359.1083

چکیده هدف اصلی از تحقیق حاضر اعمال پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه بر روی آلیاژ AZ31 به منظور بهبود مقاومت به خوردگی، زیست فعالی و زیست سازگاری این آلیاژ است.پس از اصلاح سازی سطح آلیاژ AZ31 بااستفاده از روش اکسیداسیون میکروجرقه در ولتاژ 45-60V وزمان ۶۰-۳۰دقیقه درمحلول SBF نمونه ها مورد آزمایش قرار گرفت. اعمال ولتاژ و زمان‌های مختلف، منجر به ایجاد لا یه ای مناسب برروی سطح منیزیم شد. نتایج حاصل از تست امپدانس الکتروشیمایی نشان دهنده بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ AZ31 آندایز شده است. به منظور بررسی نمونه ها از تست های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فرو سرخ (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تحلیل عنصری با تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. اعمال پوشش آندایز (MAO) منجر به آب دوست شدن سطح آلیاژ AZ31 شد و در نتیجه میزان جذب آب در سطح نسبت به آلیاژ AZ31 افزایش یافت(درصد جذب آب از ۱/۷درصد به ۳/۵ درصدافزایش یافت) با توجه به نتایج اعمال پوشش آندایز AZ31 منجر به کاهش زاویه ترشوندگی از ۷۹درجه به ۲۸درجه میشود .با توجه به این که زاویه ترشوندگی بین ۰ تا ۹۰درجه بوده است تمامی سطوح آب دوست می باشند اعمال عملیات اکسیداسیون میکرو جرقه بر سطح نمونه AZ31 منجربه ایجاد یک لا یه متخلخل و ناهموار برروی سطح شده و در نتیجه منجربه ایجاد بستری مناسب جهت اعمال پوشش ثانویه میشود. بمنظور ارزیابی توانایی تشکیل آپاتیت روی نمونه‌ها، از آزمون مایع شبیه ساز بدن (SBF) استفاده شد. نتایج نشان می دهد که تشکیل لا یه آپاتیت روی سطح نمونه ها می تواند به عنوان معیاری از زیست فعالی در نظر گرفته شود. اعمال پوشش بالاترین قابلیت تشکیل آپاتیت ورهایش کنترل شده یون و کمترین سرعت خوردگی را ازخود نشان داد به گونه‌ای که می‌تواند انتخاب مناسبی برای ایمپلنت‌های استخوانی باشد.

واژه‌های کلیدی آندایز، پوشش، آلیاژ منیزیم، استخوان، امپدانس الکتروشیمیایی.

Improvement the Surface of AZ31 Alloy for Using in Tissue Engineering Application

Farzad Soleimani

Abstract *The main purpose of this research is to apply micro spark oxidation coating on AZ31 alloy in order to improve the corrosion resistance, bioactivity and biocompatibility of this alloy. After modifying the surface of AZ31 alloy using micro spark oxidation method at 60-45V voltage and 30-60 minutes in SBF solution, the samples was tested. Applying different voltages and times led to the creation of a suitable layer on the magnesium surface. The results of the electrochemical impedance test show the improvement of the corrosion resistance of the anodized AZ31 alloy. In order to examine the samples, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis with X-ray energy dispersive analysis (EDS) were used. The application of anodizing coating (MAO) led to the hydrophilicity of the surface of the AZ31 alloy, and as a result, the amount of water absorption on the surface increased compared to the AZ31 alloy (the percentage of water absorption increased from 1.7% to 3.5%) according to the results of applying the anodizing coating of AZ31 It leads to a decrease in the wetting angle from 79 degrees to 28 degrees. Considering that the wetting angle was between 0 and 90 degrees, all the surfaces are hydrophilic, applying the micro spark oxidation treatment on the surface of the AZ31 sample leads to the creation of a porous and uneven layer on the surface and in The result leads to the creation of a suitable substrate for the application of secondary coating. In order to evaluate the ability of apatite formation on the samples, simulating body fluid (SBF) test was used. The results show that the formation of apatite layer on the surface of the samples can be considered as a measure of bioactivity. The application of the coating showed the highest ability to form apatite, the controlled release of ions and the lowest corrosion rate, so that it can It is a good choice for bone implants.*

Keywords Anodizing, Coating, Magnesium Alloy, Bone, Electrochemical Impedance.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۸/۴ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۹/۱۳ می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول : استادیار، دانشگاه پیام نور.

Email: f.soleymani52@pnu.ac.ir

مقدمه

در قرن ۱۹ میلادی همزمان با انقلاب صنعتی، استفاده از فلزات به عنوان مواد کاشتنی در بدن توسعه یافت [1,2]. اولین استفاده از کاشتنی‌های فلزی در بدن برای بازسازی استخوان‌های شکسته شده، گزارش شده است. کاشتنی‌های فلزی در جراحی-های ارتوپدی به دو شکل موقتی و دائمی به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. امروزه فلزات کاربردهای گسترده‌تری در جراحی‌های ارتوپدی و دندانی دارند. تنها تعداد اندکی از آن‌ها زیست سازگار بوده و به عنوان کاشتنی مورد استفاده قرار می-گیرند [3,4]. از میان این فلزات منیزیم و آلیاژهای آن به دلیل خواص مکانیکی نزدیک به استخوان، آزادسازی یون منیزیم در داخل استخوان و قابلیت زیست تخریب پذیری آن در محیط شبیه سازی شده بدن، به طور گسترده به عنوان ایمپلنت‌های موقت در کاربردهای پزشکی و ارتوپدی مورد توجه قرار گرفته است. اولین استفاده کلینیکی از منیزیم به عنوان ایمپلنت ارتوپدی به بیش از ۱۰۰ سال پیش بر می‌گردد [5,6]. در سال ۱۹۰۰، پایر (payer) برای اولین بار استفاده از ورق های منیزیمی در کاربرد های ارتوپدی را معرفی کرد. در سال ۱۹۰۶، لامبوت (lambotte) تلاش‌هایی برای ترمیم شکستگی استخوان در انسان با استفاده از ورق‌های منیزیمی و پیچ‌های آهنی انجام داد. متأسفانه با به کار گیری منیزیم و آهن با هم، باعث خوردگی بسیار سریع منیزیم به دلیل واکنش‌های الکتروشیمیایی و عدم پایداری کافی ایمپلنت‌های منیزیمی شد [7,8]. وربروگ (verbrugge) از پیچ و پلاک منیزیمی برای درمان یک شکستگی در شانه یک کودک استفاده کردند و سه هفته بعد مشاهده نمودند که ایمپلنت‌های منیزیمی به‌صورت کامل تجزیه شده و هیچ خط شکستی هم قابل مشاهده نبود. در سال ۱۹۴۸، ترویتسکی (troitskii) و همکارانش از آلیاژهای منیزیم–کادمیوم برای بهبود ۳۴ نفر استفاده کردند [9,10]. نتایج نشان می‌داد که با تجزیه و تخریب آلیاژ منیزیم، بافت استخوان به‌صورت موفقیت آمیزی شکل گرفت. آن‌ها دلیل این امر را تولید یون-های OH- در اثر تجزیه کاشتنی منیزمی در داخل بدن و در نتیجه افزایش pH محیط در اطراف کاشتنی می‌دانستند. ترویتسکی و همکارانش بیان کردند که آزاد شدن منیزیم در اطراف بافت ملتهب می‌تواند باعث خنثی شدن محیط اسیدی اطراف بافت شود و به بهبود بهتر و سریعتر بیمار کمک کند [10].

اگر چه آلیاژ های منیزیم می پتانسیل بسیار بالایی را در جراحی و عفونت‌های مربوط به اسکلت استخوانی از خود نشان دادند، اما تلاش‌های بسیار زیادی برای اصلاح سازی آلیاژهای منیزیم به منظور کاربرد گسترده کلینیکی به دلیل خواص خوردگی ضعیف آن‌ها در حال انجام است [3,4].

نرخ تخریب بالای منیزیم و آلیاژهای منیزیم در محیط فیزیولوژیکی بدن، منجر به کاهش استحکام مکانیکی ایمپلنت قبل از درمان کامل بافت استخوان می‌شود [5]. دو مکانیزم کلی برای کاهش نرخ تخریب منیزیم و آلیاژهای آن وجود دارد که مکانیزم اول ،شامل آلیاژ کردن آن با عناصر زیست سازگار به منظور کاهش نرخ خوردگی منیزیم است و مکانیزم دوم شامل اصلاح سازی سطح ایمپلنت به منظور فراهم آوردن یک لایه محافظ بین ایمپلنت و محیط فیزیولوژیکی بدن است [11,12].

بنابراین هدف از انجام این تحقیق بهبود رفتارزیست فعالی آلیاژ AZ31 از طریق اعمال پوشش میکروجرقه است. در این تحقیق به منظور بررسی قابلیت تشکیل آپاتیت بر روی نمونه و تغییرات وزنی بعد از اعمال پوشش میکروجرقه، نمونه در محلول شبیه ساز بدن و محلول بافر فسفات قرار داده شد و مورد ارزیابی قرار گرفت. ایجاد پوشش چند لایه که با اهداف چندگانه مانند افزایش مقاومت خوردگی و زیست سازگاری همچنین ایجاد پوشش واسطه به منظور چسبندگی پوشش به سطح زیرلایه می‌باشد.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی آلیاژ منیزیم

در این پژوهش، از آلیاژ منیزیم تجاری AZ31، به عنوان زیرلایه استفاده شد به همین منظور نمونه هایی به ابعاد 2×2 سانتی متر به ضخامت ۵ میلیمتر از ورق AZ31 با استفاده از وایرکات تهیه شد. سطح نمونه‌ها توسط سنباده های ۳۲۰–۸۰۰–۱۰۰۰و۲۴۰۰ سنباده زنی شد. سپس به منظور رفع آلودگی و چربی زدایی از سطح زیر لایه‌ها، نمونه‌ها در محیط استون به مدت ۱۵ دقیقه در حمام آلتراسونیک قرار داده شدند. در نهایت زیرلایه ها در دمای محیط خشک و آماده پوشش دهی شدند (جدول ۱).

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ منیزیم AZ31

Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	AZ31
Bal	3.05	0.82	0.4	0.02	0.003	WP

اعمال لایه اکسیدی با استفاده از روش اکسیداسیون میکرو جرقه (MAO)
(Micro-are Oxidation Coating)

به منظور انجام فرایند اکسیداسیون میکرو جرقه از الکترولیت با ترکیب سیلیکاتی با پیش ساز فلوئور استفاده شده است [13] به این منظور محلول حاوی 50 گرم در لیتر هیدروکسید سدیم (NaOH)، 50 گرم در لیتر سیلیکات سدیم (Na_2SiO_3) در آب دوبار تقطیر، تهیه شد. پس از تهیه ی محلول یکنواخت، فرایند اکسیداسیون میکروجرقه با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم انجام گرفت. نمونه های منیزیم تهیه شده ، در نقش آند قرار گرفته و یک نمونه فولاد زنگ نزن 316 L در نقش کاتد انتخاب شد. فاصله تیغه ها از هم دو سانتی متر انتخاب شد. فرآیند اکسیداسیون میکروجرقه تحت ولتاژهای ۴۵ و ۳۰ ولت و در مدت زمان‌های ۴۵ و ۶۰ دقیقه انجام شد. انتخاب ولتاژ و زمان بر مبنای انجام تحقیقات و آزمون‌های سعی و خطا انتخاب شد.

انجام آزمون خوردگی

به منظور بررسی رفتار خوردگی تمامی نمونه ها از آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF, pH=7.4) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات با مدل PARATAT 2273 استفاده شد. به این منظور از یک سلول الکتروشیمیایی حاوی سه الکترود که نمونه ها در موقعیت الکترود کاری، الکترود پلاتین در موقعیت الکترود شمارنده و الکترود نقره-کلرید نقره اشباع شده در موقعیت الکترود مرجع قرار گرفتند. تمامی آزمون های خوردگی پس از رسیدن به حالت پایا پس از ۶۰ دقیقه انجام شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی در سرعت روبش یک میلی ولت بر ثانیه انجام شد و محدوده فرکانس برای آزمون EIS بین ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز انتخاب شد. منحنی-های حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی نیز رسم شدند. به منظور بررسی سطح نمونه قبل و بعد از آزمون خوردگی ازآزمون های پراش پرتو ایکس، آنالیز عنصری و میکرو سکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.

بررسی رفتار زیست فعالی و زیست تخریب پذیری نمونه ها

آزمون غوطه وری در مایع شبیه سازی شده در بدن (SBF) (Scaning Electron Microscope) به منظور بررسی زیست فعالی نمونه های ساخته شده، انجام شد. (جدول ۲) [13] به منظور بررسی خواص زیست فعالی نمونه های ساخته شده و بررسی پیوند های موجود و تشخیص حضور لایه آپاتیت در پوشش از روش های طیف سنجی فرو سرخ با تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (FTIR)، در محدوده $2400cm^{-1} - 400^{-1}$ و با نرخ روبش $2cm^{-1}$ انجام شد. همچنین به منظور بررسی مورفولوژی سطی و ترکیب شیمیایی نمونه ها قبل و بعد از آزمون خوردگی در زمان های مختلف از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips, XL30) با ولتاژ ۳۰Kv و تحلیلگر عنصری با تفکیک انرژی پرتو ایکس (PhilipsXL30 EDS) (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) استفاده شد.

جدول ۲ مقایسه ترکیب شیمیایی مایع SBF با پلاسمای خون [7]

یون	غلظت یون در محلول SBF (Mm)	غلظت در پلاسمای خون (Mm)
Na^+	142	142
K^+	5	4
Mg^{2+}	1.5	1.5
Ca^{2+}	2.5	2.5
Cl^-	147.8	103
HCO_3	4.2	27
HPO_4	1	1
SO_4^{2-}	0.5	0.5
Ph	7.4	7.4

بررسی رفتار آبدوستی و آبگریزی پوشش MAO

به منظور بررسی تاثیر افزودن نانو ذره بغدادیت بر رفتار آبدوستی و یا آبگریزی پوشش پلیمری اعمالی بر روی منیزیم AZ31 از آزمون ترشوندگی به کمک استاندارد ASTM D5964 با استفاده از دستگاه زاویه یاب از قطره ای با حجم ۲ میکرولیتر استفاده شد که توسط یک نازل مدل JV62782 روی سطح نمونه‌ها گذاشته می‌شد. متداول ترین روش برای اندازه گیری زاویه تماس روش قطره بی پایه است. برای اندازه گیری زاویه ی تماس با ایر ... ماس قطره آب با سطح (2µl of DI water , CA – 500 A , Iran) استفاده

شد این دستگاه حاوی یک بخش تصویر برداری از قطره ا ست که سطح تماس قطره ی ب با سطح نمونه پس از ده ثانیه عکس برداری می کند این تست در تکرار های سه تایی از جام شد و نتایج مربوطه به صورت مقادیر میانگین گزارش شدند. سپس با استفاده از نرم افزار image J متوسط زاویه تر شوندگی گزارش شد.

نتایج و بحث

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به سطح نمونه در اثر اعمال فرایند اکسیداسیون میکروجرقه در شکل (۱- الف) نشان داده شده است. همانطور که از این شکل که مربوط به نمونه MAO مشخص است در اثر اعمال فرایند اکسیداسیون میکروجرقه یک لایه اکسیدی با مورفولوژی متخلخل بر روی سطح ایجاد شده است

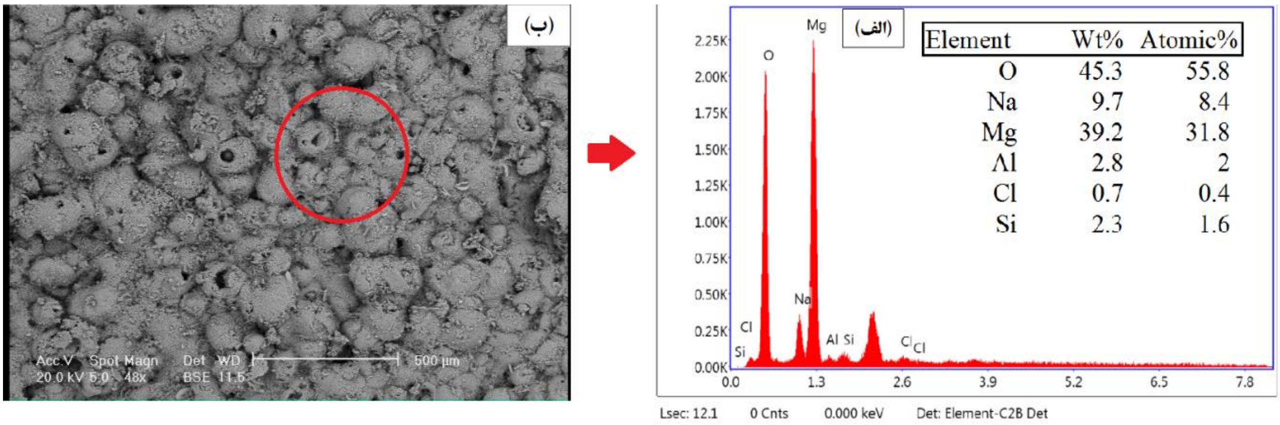
در واقع دلیل ایجاد این نوع مورفولوژی بر روی سطح، ایجاد حباب‌های گازی در حین فرایند پلاسما است [14]. در واقع ایجاد ذوب موضعی در حین فرایند پلاسما منجر به ایجاد یک لایه اکسید منیزیم بر روی سطح می‌شود. این لایه ایجاد شده بر روی سطح آلیاژ AZ31 از دو قسمت متراکم داخلی و متخلخل خارجی ایجاد شده است. قسمت متراکم داخلی منجر به اتصال پوشش اکسیدی ایجاد شده به زیرلایه منیزیمی شده و کاملا متراکم و بدون هیچ تخلخلی است. اما لایه بیرونی متخلخل همانطور که دیده می‌شود در تصاویر، پر از تخلخل و ترک بوده که منحصرا به دلیل آزاد شدن حباب‌های گازی و تنش‌های حرارتی است. ایجاد چنین لایه‌ای از رسیدن محلول خورنده به زیرلایه تا حد زیادی جلوگیری می‌کند. اما الکترولیت از لایه متخلخل خارجی می‌تواند به زیرلایه برسد و منجر به خوردگی زیرلایه شود [14,15].

بنابراین با مشاهده تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه آندایز شده در شکل (۱-الف) می‌توان یک لایه اکسیدی و ذرات پراکنده شده فورسترت بر این سطح مشاهده می‌شود. یکی از مهمترین نکات کلیدی در مورد پوشش های اعمالی روی کاشتنی های فلزی ان است که بافت بتواند به داخل پوشش نفوذ کند و پیوند مناسبی بین کاشتنی و بافت حاصل شود. نتایج حاصل از EDS از سطح نمونه آندایز شده (شکل ۱-ب) حضور عناصر Si، O و Mg را تایید میکند که نشان‌دهنده حضور MgO و فورستریت بر روی سطح نمونه است. حضور این لایه متخلخل و ناهموار بر روی سطح علاوه بر افزایش مقاومت به خوردگی زیرلایه AZ31 به دلیل لایه اکسیدی ایجاد شده منجر به بهبود چسبندگی پوشش پلیمری به زیرلایه می‌شود [13].

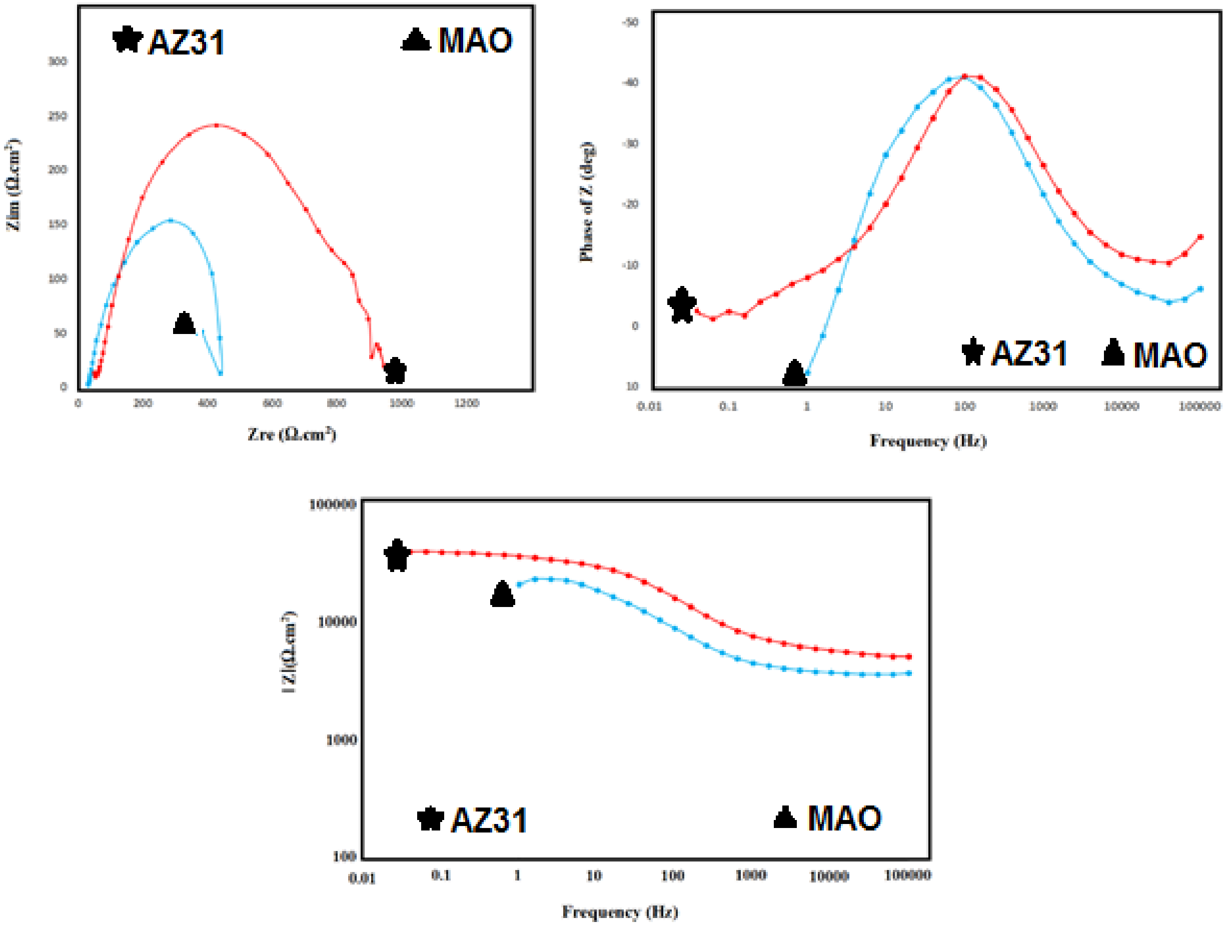
بر طبق نمودارهای ارزیابی امپدانس الکتروشیمیایی که به ترتیب در شکل (۲- الف-ج) نشان داده شده است، اعمال پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه (MAO) بر روی زیرلایه AZ31 ،تغییرات چشمگیری در مقاومت به خوردگی این آلیاژ ایجاد کرده است. نمودار نایکوئیست مربوط به نمونه AZ31 بدون پوشش دارای یک شبه-حلقه ظرفیت (از فرکانس بالا تا متوسط) و یک شبه-حلقه القایی (در فرکانس پایین) بوده که به ترتیب به انتقال بار و فرایند جذب و واجذب آنیون در سطح نمونه منیزیمی بدون پوشش نسبت داده می‌شود. مشاهده حلقه ظرفیت از فرکانس‌های بالا تا متوسط در AZ31 به دلیل حضور لایه اکسیدی است که می‌تواند تا حدودی از خوردگی فلز محافظت کند اما این کافی نبوده است. حضور حلقه القایی (L_1،R_L) در مدار معادل الکتریکی مربوط به نمونه AZ31 نشان از رفتار ضعیف لایه اکسیدی ایجاد شده بر سطح دارد که منجر به ایجاد خوردگی موضعی در سطح آلیاژ می‌شود. بر اساس نتایج امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه پوشش‌دار (شکل (۲)، رفتار مقاومت به خوردگی بهتر نمونه MAO نسبت به نمونه AZ31 (قطر حلقه ظرفیت بزرگتر) نشان می‌دهد. منحنی بد (Bode) و فاز (Phase) نمونه پوشش دار و بدون پوشش در شکل (۲-الف و ج) نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود امپدانس برای نمونه بدون پوشش و با پوشش MAO در ناحیه با فرکانس پایین به ترتیب از 1980 به 4650 افزایش یافته است. با توجه به منابع گفته می‌شود که هرچه میزان امپدانس در محدوده فرکانس پایین، بالاتر باشد در نتیجه میزان مقاومت به خوردگی ماده بالاتر خواهد بود.

پزو (Pozzo) و همکارانش [16] به منظور کنترل خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31، کیتوسان را با گنیپن (genipin) کراس لینک کردند و روی سطح آن پوشش دادند. نقش کیتوسان در کاهش نرخ خوردگی زیرلایه AZ31 به کمک پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس اندازه گیری شد. نتایج خوردگی نشان می داد که نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه پوشش داده شده با کلاژن کراسلینک شده به سمت راست جا به جا شده بود که نشان می‌داد پوشش پلیمری باعث

کاهش نرخ خوردگی نمونه پوشش داده شده، شده است. نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس نشان می‌داد که زیرلایه AZ31 پوشش داده شده با کیتوسان دارای مقاومت بالاتری نسبت به زیرلایه بدون پوشش می‌باشد. نتایج خوردگی نشان می‌دهد که نمونه پوشش داده با کیتوسان (AZ31G6) دارای بالاترین مقاومت در برابر خوردگی می‌باشد و سینتیک خوردگی را به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود داده است.

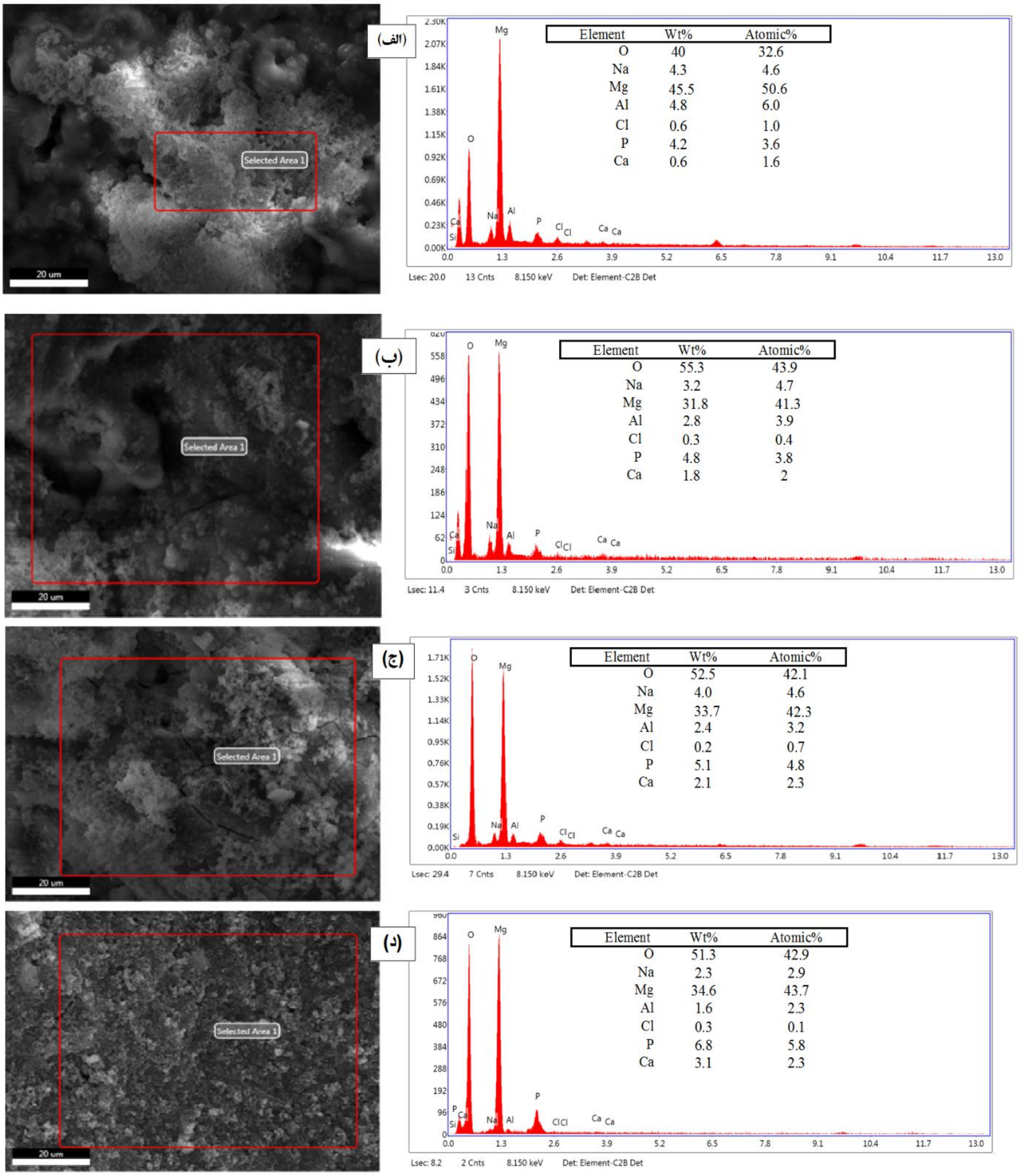


شکل ۱ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه MAO. (ب) آنالیز عنصری از سطح نمونه MAO



شکل ۲ نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی: (الف) فاز، (ب) نایکوئیست، (ج) بد

شکل (۳) تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی با پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه (MAO) بعد از ۷، ۱۴، ۲۱ و ۲۸ روز غوطه‌وری در SBF را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود،یک لایه رسوبی بر روی نمونه‌ها دیده می‌شود که انتظار می‌رود همان آپاتیت شبه استخوانی باشد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری در محلول SBF میزان رسوبات تشکیل شده بر روی سطح افزایش یافته است. همانطور که انتظار می‌رفت با اعمال پوشش MAO بر روی سطح نمونه AZ31 میزان مقاومت به خوردگی افزایش یافته است و از میزان خوردگی حفره‌ای کاسته شده است. اما همچنان حضور ترک و حفره در سطح دیده می-شود به علاوه حضور مورفولوژی متخلخل بر روی سطح منجر به نفوذ الکترولیت به داخل حفرات و رسیدن به لایه AZ31 شده و در نتیجه خوردگی اتفاق می‌افتد.



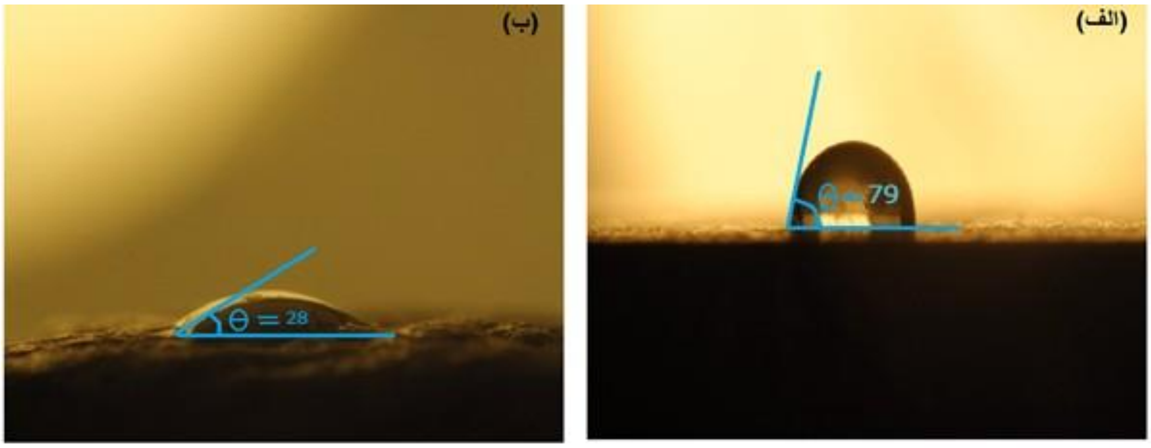
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج آنالیز عنصری نمونه MAO پس از (الف) ۷، (ب) ۱۴، (ج)۲۱ و (د) ۲۸ روز

نتایج آنالیز عنصری بر روی نمونه MAO در زمان‌های مختلف غوطه وری که در شکل (۳) نشان داده شده است گواه آن است که مقدار کمی ترکیبات کلسیم–فسفاتی بر روی سطح نمونه تشکیل شده است. حضور مقادیر بالای منیزیم و اکسیژن بر روی سطح که با افزایش زمان غوطه‌وری نیز افزایش یافته است گواه حضور محصولات خوردگی، اکسید منیزیم (منیزیم هیدروکسید) در کنار ترکیبات کلسیم–فسفاتی است.

همانطور که در منابع مختلف نیز اشاره شده است حضور یون کلر در محلول شبیه سازی بدن می‌تواند لایه اکسیدی و هیدروکسیدی بر روی سطح AZ31 آندایز شده را تخریب کرده و منجر به ایجاد حفرات در سطح شود و در نتیجه منجر به خوردگی زیرلایه شود. در اثر این عملکرد یون کلر میزان مقاومت به تخریب‌پذیری آلیاژ پایه منیزیمی در محیط SBF کاهش یافته و در نتیجه مقاومت کل ایمپلنت را کاهش می‌دهد [16]. بنابراین اگر این کاشتنی با این شرایط در محیط فیزیولوژیک بدن استفاده شود منجر به مرگ بافت در اطراف ایمپلنت می‌شود که صرفا می‌تواند به دلیل میزان رهایش بالای یون منیزیم و ترکیبات هیدروکسید منیزیم در بدن باشد. همانطور که قبلا نیز اشاره شد ترکیبات هیدروکسید منیزیم ایجاد شده ناشی از خوردگی زیرلایه نیز پایدار نبوده و در حضور کلر تجزیه شده و در نتیجه نمی‌تواند به عنوان لایه محافظ عمل کند [14].

بنابراین همانطور که قبلا نیز اشاره شده است اعمال پوشش پلیمری به همراه ذرات تقویت کننده که قابلیت تشکیل ترکیبات کلسیم–فسفاتی بر روی سطح را افزایش دهد راه‌کاری جهت مقابله با کنترل میزان تخریب‌پذیری خواهد بود. در کارهای مشابه که توسط محققان انجام شده است [14,15] به این مهم اشاره شده است که تشکیل ترکیبات کلسیم–فسفاتی بر روی سطح کاشتنی منیزیمی تا حد زیادی قادر به کاهش میزان تخریب‌پذیری آن بوده است. زیرا که این ترکیبات در محیط حاوی یون کلر بسیار مقاوم و پایدار بوده و مانند لایه هیدرواکسید منیزیم به راحتی تخریب نمی‌شود. بنابراین می‌تواند میزان تخریب‌پذیری را کنترل کند، نرخ خوردگی را تا حد زیادی کاهش دهد و همچنین منجر به بهبود اتصال کاشتنی به بافت بدن و تثبیت آن در بدن شود.

تر شوندگی سطح یک عامل کلیدی و تاثیر گذار بر عملکر خوردگی و زیست فعالی بیومواد است [12] به منظور بررسی آبگریز و یا آبدوست بودن پوشش حاصل بر روی آلیاژ AZ31 آندایز شده از آزمون زاویه سطح تماس استفاده شد. نمونه های پوشش داده شدهMAO و بدون پوششAZ31 با استفاده از اندازه گیری زاویه تماس آب مشخص شده است. با کاهش زاویه تماس آب با سطح، تر شوندگی سطح افزایش میابد [16] بنابراین مطابق با شکل (۴) نمونه های پوشش داده شده در مقایسه با آلیاژ منیزیم بدون پوشش، افزایش تر شوندگی سطح را نشان می دهد. افزایش زبری سطح می تواند تر شوندگی سطح را به دلیل افزایش محل های تماس بین آب تا سطح را بهبود بخشد (شکل ۴ و جدول ۳) که اعمال پوششMAO بر روی AZ31 منجر به کاهش زاویه ترشوندگی از 79 درجه به 28 درجه می‌شود. با توجه به آنکه اگر زاویه در گستره صفر تا ۹۰ درجه تغییر کند سطح مورد نظر آبدوست خواهد بود میتوان نتیجه گرفت که نمونه ها دارای سطحی آبدوست است.



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری مربوط به آزمون تعیین زاویه تماس سطحی در نمونه‌های (الف)AZ31، (ب) با پوشش (MAO)

جدول ۳ نشان دهندهی زاویهی تماس قطره با سطح نمونه

نمونه	زاویه تماس (°)
AZ31	79 ± ۱/2
MAO	28 ± ۱/7

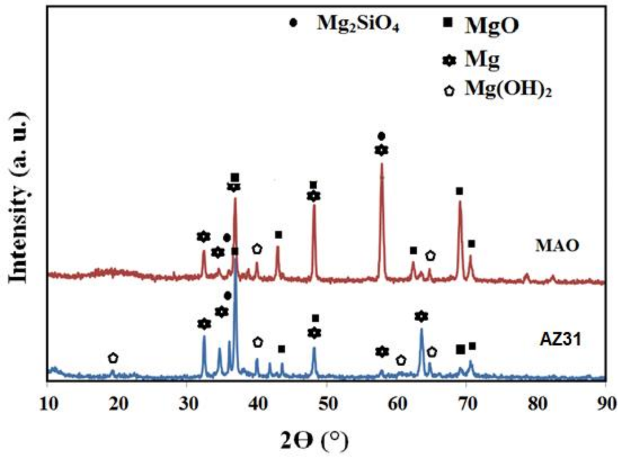
نتایج حاصل از میزان جذب آب برای نمونههای مختلف در جدول (۴) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می-شود نمونه AZ31 که بالاترین زاویه ترشوندگی را از بین نمونه-ها به خود اختصاص داده است کمترین میزان جذب آب را داشته است. اعمال پوشش اکسیداسیون میکروجرقه میزان جذب آب را افزایش داده و دلیل آن منحصرا به مورفولوژی متخلخل آن بر میگردد که آب به تخلخلها نفوذ کرده و در نتیجه جذب نمونه میشود. ضمن آنکه اعمال پوشش MAO بر روی سطح زاویه ترشوندگی را به 28 درجه کاهش داده است و این به آن معنا است که سطح به سمت آبدوستی رفته در نتیجه آب جذبی به سطح بیشتر خواهد بود.

جدول ۴ درصد جذب آب

نمونه	درصد جذب آب
AZ31	۱/۳۵ ± ۰/۲۴
MAO	4/۵ ± ۰/۰۸

شکل (۵) نتایج آزمون پراش پرتو ایکس پس از آزمون خوردگی برای نمونههای AZ31 و نمونه با پوشش اکسیداسیون میکروجرقه (MAO) نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه AZ31 پس از خوردگی در تطابق خوبی با کارت-های استاندارد منیزیم هیدروکسید (JCPDS No. 01-082-2455)، منیزیم اکسید و منیزیم است. نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس برای نمونه MAO در تطابق کامل با نتایج حاصل از آنالیز عنصری و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مبنی بر کاهش محصولات خوردگی است. همانطور که مشاهده میشود میزان شدت پیکهای اصلی مربوط به فاز منیزیم هیدروکسید کاهش یافته و حتی تعدادی از این پیکها (پیک ها در زوایای ۱۹ و ۶۱ درجه) دیگر قابل مشاهده نیست. این گواهی دیگر بر کاهش شدت خوردگی و در نتیجه کاهش میزان محصولات خوردگی است.

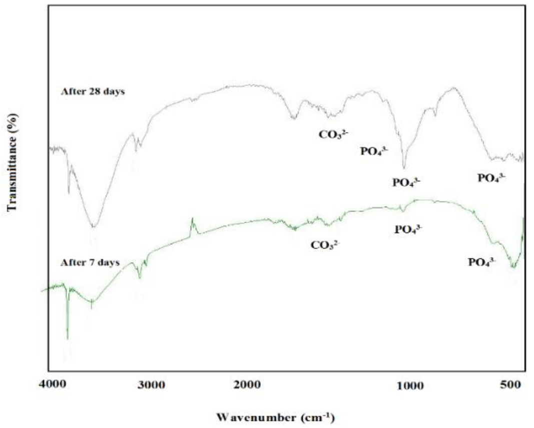
نتایج حاصل در تطابق باکار دیگر پژوهشگران بر روی آلیاژ AZ31 بوده است. در تحقیقی که توسط تیانگورا و همکاران [17] بر روی پوششدهی آلیاژ AZ31 با ژلاتین انجام شده است، نشان داده شده است که اعمال پوشش پلیمری ژلاتین بر روی این آلیاژ تا حد زیادی میزان محصول خوردگی (منیزیم هیدروکسید) را کاهش داده است. البته باید توجه کرد که در این کار تحقیقاتی اعمال پوشش MAO منجر به تغییر نوع محصولات خوردگی از منیزیم هیدروکسید ناپایدار در محیط حاوی یون کلر به ترکیبات پایدار کلسیم فسفات در این محیط شده است که خود میتواند در کاهش سرعت خوردگی سهیم باشد.



شکل ۵ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس پس از آزمون خوردگی برای نمونههایAZ31 و با پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه (MAO)

به منظور بررسی گروههای عاملی رسوب ایجاد شده بر روی نمونه AZ31 از آزمون طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه در زمانهای مختلف غوطهوری در SBF استفاده شد. شکل (۶) حاصل از آزمون طیف سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه مربوط به نمونه اندایز در دو زمان ۷ و ۲۸ روز غوطه وری را نشان میدهد. الگوی مربوط به بعد از غوطهوری در SBF به مدت ۷ روز پیوندهای به وجود آمده ناشی از آپاتیت را نشان میدهد. همانطور که در تصویر دیده میشود پیکهای مشاهده شده در ۱۶۲۱ cm^{-1} و 501 متعلق به گروه هیدروکسیل (H-O) در ساختار آپاتیت است. پیکهای مشخصه گروه فسفات در بازه ۴۰۰–۶۰۰ cm^{-1}، ۹۰۰–۱۱۰۰ نمایان شده است که گواه رسوبات آپاتیت بر روی نمونه است. همچنین پیک مربوط به حضور کربنات در ساختار آپاتیت در ۱۴۲۰ cm^{-1} مشاهده شد [17].

با توجه به طیف FTIR مربوط به ۲۸ روز غوطه‌وری، پیک‌های کششی دو قلویی مربوط به گروه فسفاتی در cm^{-1} ۱۰۸۳ و ۱۰۶۱ دیده می‌شود. در واقع در تمامی نمونه‌ها پیک‌های مربوط به گروه فسفاتی پس از ۷ روز غوطه‌وری هیچ-گونه دوقلویی بودن را از خود نشان نداده اند که دلیل این امر آمورف بودن ترکیب کلسیم فسفاتی ایجاد شده بر روی سطح است. اما با افزایش زمان غوطه‌وری تا ۲۸ روز این ترکسیبات کریستاله شده و پیک‌های دو قلویی فسفاتی در بازه ۱۰۰۰ پدیدار شده اند [17].



شکل ۶ الگوی حاصل از طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه مربوط به نمونه‌های MAO پس از ۷ و ۲۸ روز غوطه وری

نتیجه گیری

در این تحقیق پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه بر روی آلیاژAZ31 با موفقیت اعمال شد. اعمال ولتاژ و زمان های مختلف ،منجر به ایجاد لایه‌ای مناسب برروی سطح آلیاژ منیزیم شد. نتایج حاصل از تست خوردگی (امپدانس الکتروشیمیایی) پس از یک ساعت نشان‌دهنده کاهش تمایل آلیاژ اندایز شده به خوردگی حفره‌ای بوده است. اعمال پوشش آندایز (MAO) منجر به آب دوست شدن سطح آلیاژAZ31شد و در نتیجه میزان جذب آب در سطح نسبت به آلیاژ AZ31 افزایش یافت (درصد جذب آب از ۱/۷درصد به ۳/۵ درصدافزایش یافت) با توجه به نتایج اعمال پوشش آندایز AZ31 منجر به کاهش زاویه ترشوندگی از ۷۹ درجه به ۲۸ درجه می‌شود. با توجه به این که زاویه ترشوندگی بین ۰تا ۹۰ درجه بوده است تمامی سطوح آب دوست می باشند اعمال عملیات اکسیداسیون میکرو جرقه بر سطح نمونه AZ31 منجربه ایجاد یک لایه متخلخل و ناهموار برروی سطح شده و در نتیجه منجربه ایجاد بستری مناسب جهت اعمال پوشش ثانویه میشود. بمنظور ارزیابی توانایی تشکیل آپاتیت روی نمونه‌ها، از آزمون مایع شبیه‌ساز بدن (SBF) استفاده شد. نتایج حاصل نشان دهنده افزایش مقدار آپاتیت بر روی سطح و در واقع افزایش زیست فعالی بوده است. با توجه به این نتایج می توان نتیجه گرفت که اعمال آندایزینگ بر روی آلیاژ AZ31 می‌تواند منجر به بهبود رفتار این آلیاژ به عنوان کاشتنی‌های پزشکی شود.

لغت نامه

Micro-are Oxidation Coating(MAO)
پوشش اکسیداسیون میکروجرقه
Scaning Electron Microscope(SEM)
میکروسکوپ الکترونی روبشی
Fourier Transform Infrared Spectroscopy
تبدیل فوریه طیف سنجی مادون قرمز
Energy-Dispersive X-ray spectroscopy
طیف سنجی اشعه ایکس پراکنده انرژی
Phase — فاز
Biocompatibility — زیست سازگاری
Stress Shielding — سپر تنشی
Biodegradable — مواد زیست تخریب پذیر
Toxic — سمی
X-ray diffraction(XRD) — پراش پرتوایکس
Simulated Body Fluid(SBF) — محلول شبیه سازی شده بدن
Translation Electron Microscope(TEM)
میکروسکوپ الکترونی عبوری
Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR)
طیف سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه
Phosphate Buffered Saline (PBS) — محلول بافر فسفات
Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)
آنالیز عنصری با تفکیک انرژی پرتو ایکس

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] Ghorbanian, L., Emadi, R., Razavi, S. M., Shin, H., Teimouri, A., "Fabrication and characterization of novel diopside/silk fibroin nanocomposite scaffolds for potential application in maxillaofacial bone regeneration", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 58, pp. 275-280, 2013.

[2] Christenson, E. M., Ansecth, K. S., Bcuckcn, J. J. V. D., Chan, C. K., Ercan, B., Jansen, J. A., Laurencin, C. T., Li, W. J., Murugan, R., Nair, L. S., Ramakrishna, S., Tuan, R. S., "Nanobiomaterials application in orthopedics", *Journal of Orthopedic Research*, Vol. 25, pp. 11-22, 2006.

[3] Katti K. S., "Biomaterials in total joint replacement", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 39, pp. 133-142, 2004.

[4] Saini, M., Singh, Y., Arora, P., Arora, V., and Jain, K., "Implant biomaterials: comprehensive review", *World Journal of Clinical Cases: WJCC*, Vol. 3, pp. 52, 2015.

[5] Zomorodian, A., Garcia, M. P., Moura e Silva, T., Fernandes, J., Fernandes, M. H., Montemor, M. F., "Corrosion resistance of a composite polymeric coating applied on biodegradable AZ31 magnesium alloy", *Acta Biomaterialia*, Vol. 9, pp. 8660–8670, 2013.

[6] Bian, D., Zhou, W., Deng, J., Liu, Y., Li, W., Chu, X., "Development of magnesium-based biodegradable metals with dietary trace element germanium as orthopaedic implant applications", *Acta biomaterialia*, Vol. 64, pp. 421-436, 2017.

[7] Chen, Y., Xu, Z., Smith, C., and Sankar, J., "Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants", *Acta biomaterialia*, Vol. 10, pp. 4561-4573, 2014.

[8] Najeeb, S., Khurshid, Z., Matinlinna, J. P., Siddiqui, F., Nassani, M. Z., and Baroudi, K., "Nanomodified peek dental implants: Bioactive composites and surface modification—A review", *International journal of dentistry*, Vol. 2015, 2015.

[9] Surmenev, R. A., Surmeneva, M. A. and Ivanova, A. A., "Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis–A review", *Acta biomaterialia*, Vol. 10, pp. 557-579, 2014.

[10] Wong, H. M., Yeung, K. W., Lam, K. O., Tam, V., Chu, P. K., Luk, K. D., *et al.*, "A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants", *Biomaterials*, Vol. 31, pp. 2084-2096, 2010.

[11] Arifvianto, B., Zhou, J., "Fabrication of metallic biomedical scaffolds with the space holder method: a review", *Materials*, Vol. 7, pp. 3588-3622, 2014.

[12] Razavi, M., Fathi, M.H., Savabi, O., Vashaee, D., Tayebi, L., "In vitro study of nanostructured diopside coating on Mg alloy orthopedic implants", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 41, pp. 168–177, 2014.

[13] Gu, X. N., Zheng, W., Cheng, Y., Zheng, Y.F., "A study on alkaline heat treated Mg–Ca alloy for the control of the biocorrosion rate", *Acta Biomateralia*, Vol. 5, pp. 2790–2799, 2009.

[14] Wu, C., Wen, Z., Dai, C., Lu, Y. and Yang, F., "Fabrication of calcium phosphate/chitosan coatings on AZ91D magnesium alloy with a novel method", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 3336–3347, 2010.

[15] Pozzo, L. d. Y., da Conceição, T. F., Spinelli, A., Scharnagl, N. and Pires, A. T., "Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets", *Carbohydrate polymers*, Vol. 181, pp. 71-77, 2018.

[16] Tiyyagura, H., Fuchs-Godec, R., Gorgieva, S., "Biomimetic gelatine coating for less-corrosive and surface bioactive Mg–9Al–1Zn alloys", *Journal of material research*, Vol. 33, pp. 1449-1462, 2018.

[17] Chen, Q. Z., Thompson, I. D., Boccaccini, A. R., "45S5 Bioglass-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering", *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 2414-2425, 2006.

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Effect of Presence LDPE on Mechanical and Electrical Properties of CB/HDPE Segregated Structure

Research Article

Mehran Teimoury [1] Samaneh Sahebian[2] Seyed Abdolkarim Sajjadi [3]

DOI: 10.22067/jmme.2023.83646.1118

1- Introduction

The fabrication of polymer-based composites with segregated structure using conductive fillers is one of the methods to achieve a material with desirable electrical conductivity in low weight percentage of the conductive reinforcement. Using of carbon materials such as graphite, carbon nanotubes, and carbon black as the conductive phase, compared to metals in polymer matrix composites, is one of the ways to reduce production costs and achieve superior electrical properties in the segregated structure of composites [1-4]. The weak mechanical properties of segregated structure compared to composite with random distribution is related to the weak interface and the accumulation of micro-holes at the boundary of the two phases. to solve it, the use of polymer reinforcing phase with lower molecular weight compared to matrix is suggested.

2- Experimental

The matrix phase of the composite in this study is High-Density Polyethylene (HDPE) and Carbon Black (CB) were used as the conductive phase with particle sizes between 20 to 50 nm. Low-Density Polyethylene (LDPE) was selected as a secondary reinforcing phase.CB/HDPE composite samples without of LDPE phase and in the presence of 0.5% wt LDPE with 0-5% by weight of carbon black were prepared under hot pressing at a pressure of 16 tons, in the temperature range of 122 to 124 ˚C.

Results and Discussion

Considering the FESEM images obtained from the tensile test in Figure 1-a, fracture surfaces of HDPE/2%wt CB and HDPE/2%wt CB/0.5%wt LDPE composites can be observed. for both samples, the segregated structure or conductive paths is well visible. besides, in the HDPE/2%wt CB/0.5%wt LDPE composite, the presence of LDPE fibers can be seen in the interface of two phases. The results of electrical conductivity (Fig 1-b) show that the addition of 0.5% by weight of LDPE caused a decrease in electrical conductivity due to Destruction in the segregate path.

According to Table 1, due to the imperfect melting of polyethylene granules and the presence of structural defects such as holes and a weak interface between two phases, the mechanical properties of all segregated structure are lower than the pure HDPE. By adding the carbon black powders, the amount of stress required to start the plastic deformation shows a decreasing trend. The presence of soft phase of LDPE in the interface of composite, the amount of structural defects has decreased, but the low resistance of this phase against plastic deformation causes easier conformation of polymer chains at lower stress levels. This trend is clearly observed for HDPE/1%wtCB/0.5%wt LDPE composite. By increasing the weight percentage of carbon black to 2%wt, the effect of the soft micron phase in the interface with the presence of carbon black nanoparticles is reduced and the increasing trend of the yield stress can be seen.

*Manuscript received: July 27, 2023, Revised. August 30, 2023, Accepted, November 29, 2023.

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

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

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

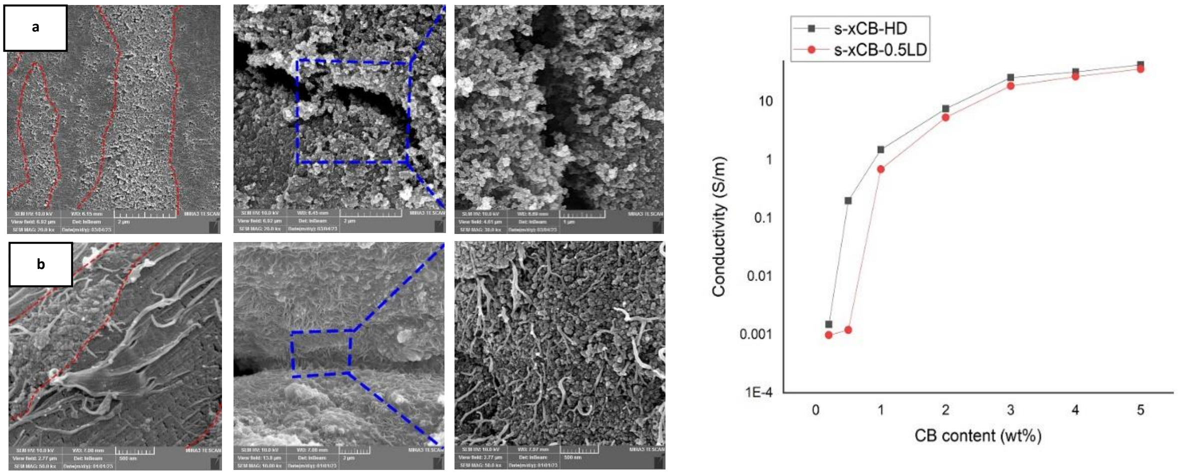


Figure 1-a: FESEM Images of Fractured Surface a) Composite containing 2%wt CB b) Composite containing 2%wt CB/0.5%wt LDPE. b: Changes in electrical conductivity as a function of CB weight percentage in two composites containing 2%wt CB and 2%wt CB/0.5%wt LDPE.

Table 1: Mechanical Properties Results of the Composite with Segregated Structure

Yield Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Samples
3.9	0.282	HDPE
2.89	0.290	1CB-HD
1.85	0.204	1CB-0.5LD
4.04	0.311	2CB-HD
2.27	0.250	2CB-0.5LD

3- Conclusion

In this research, using dry mixing and hot compression molding, xCB-HD and xCB-0.5LD composite samples with segregated structure were. The cumulative distribution of CB in the HDPE has been very favorable in increasing electrical conductivity. The addition of 0.5% LDPE caused a drop in electrical conductivity. But the addition of LDPE did not improve mechanical properties such as yield strength and Young's modulus.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۴، ۴، ۱۴۰۲. (۷۰-۵۹)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

بررسی حضور LDPE بر خواص مکانیکی و رسانایی الکتریکی کامپوزیت سگرگیت CB/HDPE *

مقاله پژوهشی

سید مهران تیموری(۱) سمانه صاحبیان سقی(۲) سید عبدالکریم سجادی(۳)

DOI: 10.22067/jmme.2023.83646.1118

چکیده *با توجه به کاربرد کامپوزیت‌های پایه پلیمری رسانا با ساختار سگرگیت در صنایع الکترونیک و هوافضا، بحث خواص مکانیکی آنها اهمیت پیدا کرده است. در این پژوهش از پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE) (High Density Polyethylene)، فاز رسانای کربن سیاه (CB) (Carbon Black) و فاز پلی‌اتیلن با چگالی کم (LDPE) (Low Density Polyethylene) به عنوان فاز تقویت کننده برای ساخت کامپوزیت استفاده شد. در ساخت نمونه‌ها از روش اختلاط مکانیکی و در ادامه از پرس گرم استفاده شد. رسانش نمونه‌ها برای اطمینان از تشکیل ساختار سگرگیت اندازه‌گیری شد. نتایج داده های رسانایی حاکی از شکل گیری ساختار سگرگیت و کاهش مقاومت الکتریکی ساختار سگرگیت با افزایش درصد وزنی کربن سیاه می‌باشد. در نمونه xCB-HD بیشینه رسانایی الکتریکی 43.10 S/m و در نمونه xCB-1LD نیز 36.62 S/m بدست آمد. ارزیابی تصاویر میکروسکوپی نیز تشکیل مسیرهای رسانا در ساختار را تایید می کند. با افزایش فاز رسانای کربنی در مرز گرانول‌ها به سبب ایجاد عیوب ساختاری روند کاهشی استحکام تسلیم در دو دسته ساختار سگرگیت نسبت به پلی اتیلن خالص مشاهده شد. با افزایش درصد وزنی کربن سیاه از ۱ به ۲ درصد وزنی بهبود ۲۰ تا ۴۰ درصدی استحکام تسلیم و ۷ تا ۲۲ درصدی مدول یانگ در ساختارهای سگرگیت xCB-HD و xCB-1LD شد.*

واژه‌های کلیدی ساختار سگرگیت، خواص مکانیکی، رسانایی الکتریکی، کامپوزیت پایه پلیمری، استحکام تسلیم، مدول یانگ.

Effect of Presence LDPE on Mechanical and Electrical Properties of CB/HDPE Segregated Structure

Mehran Teimoury Samaneh Sahebian Seyed Abdolkarim Sajjadi

Abstract
Considering the application of conductive polymer composites with segregated structure in electronics and aerospace industries, their mechanical properties becomes important. In this research, High Density Polyethylene (HDPE), Carbon Black (CB) as conductive phase and Low Density Polyethylene (LDPE) were used as reinforcing phase to make composite. Mechanical mixing followed by hot pressing was used to prepare composites. The conductivity of the samples was measured to ensure the formation of segregated structure. In the xCB-HD sample, the maximum electrical conductivity was 43.10 S/m and in the xCB-1LD sample, it was 36.62 S/m. Evaluation of microscopic images also confirms the formation of conductive paths in the structure, and microscopic images also confirmed the results of electrical conductivity. With the increase of the conductive carbon phase at the boundary of the HDPE granules due to the creation of structural defects, the yield strength decreasing trend was observed compared to pure polyethylene.. By increasing the weight percentage of carbon black from 1 to 2 weight percent, yield strength improved by 20 to 40 percent and Young's modulus by 7 to 22 percent in xCB-HD and xCB-1LD segregated structures.

Keywords Segregated Structure, Mechanical Properties, Electrical Conductivity, Conductive Polymer Composites, Yield Strength, Young's Modulus.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۵/۵ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۹/۱۳ می‌باشد.

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

(۲) نویسنده 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

ساخت کامپوزیت‌های پایه پلیمری با استفاده از پرکننده‌های رسانا یکی از روش‌های دستیابی به ماده‌ای با رسانایی الکتریکی مطلوب می‌باشد. کامپوزیت‌های پایه پلیمری با پرکننده‌های کربنی در اغلب پژوهش‌های کامپوزیت‌های رسانا مورد بررسی قرار گرفته‌اند. معمولا برای دستیابی به بالاترین رسانایی از توزیع تجمعی (ساختار سگرگیت) فاز رسانا در زمینه استفاده می‌شود. عمده کاربرد این کامپوزیت‌ها در زمینه مهندسی الکترونیک و هوافضا می‌باشد [1-4].

زمینه پلیمری مورد استفاده در کامپوزیت‌های پایه پلیمری رسانا، غالبا از جنس ترموپلاست‌ها می‌باشند. از جمله پلیمرهای مذکور می‌توان به پلی‌اتیلن در وزن‌های مولکولی بالا، پلی‌پروپیلن، پلی وینیل کلراید، پلی لاکتیک اسید و پلی اورتان اشاره کرد. با توجه به دارا بودن خواص مطلوبی نظیر سبکی، مقاومت در برابر خوردگی و قیمت مناسب پلیمرها، این مواد همواره از گزینه‌های نخست برای استفاده به عنوان زمینه در کامپوزیت با رسانایی بالا می‌باشند [1-4].

ساخت مواد رسانا از طریق کامپوزیت سازی یکی از روش‌هایی است که موجب کاهش هزینه‌های تولید می‌شود. فلزات به عنوان فاز رسانا در دسترس ترین مواد محسوب می‌شوند. اما استفاده از مواد کربنی مانند گرافیت، نانولوله کربنی و کربن سیاه به عنوان فاز رسانا در مقایسه با مواد فلزی در کامپوزیت‌های زمینه پلیمری به عنوان یکی از راه‌های کاهش هزینه‌های تولید و دستیابی به خواص الکتریکی برتر می‌باشند. یکی از برتری‌های استفاده از مواد کربنی به عنوان فاز رسانا حد آستانه بسیار کم آن (کمتر از 15 wt%) است، در حالی که استفاده از فاز ثانویه فلزی میزان حد آستانه بین ۳۰ تا ۶۰ درصد وزنی را دارا می‌باشد [1-5].

تا پیش از قرن بیست و یکم، موضوعات تحقیقات و پژوهش‌ها استفاده از توزیع تصادفی برای تولید کامپوزیت‌های رسانا بوده است. اما یکی از چالش‌های اصلی محققین در این نوع ساختارها استفاده کمتر از فاز ثانویه رسانا و کاهش قیمت تمام شده قطعه تولیدی بوده است. پژوهشگران برای دستیابی به یک درصد حجمی کمتر و (حد آستانه) کمتر در تولید این نوع از کامپوزیت‌ها، ساختار سگرگیت را پیشنهاد دادند. با ورود به قرن بیست و یکم، به تدریج مطالعات و تحقیقات گسترده‌ای در رابطه با ساختار سگرگیت کامپوزیت‌های پایه پلیمری رسانا انجام شد. تا به امروز استفاده از ساختار سگرگیت در کامپوزیت‌های پایه پلیمری رسانا بهترین راهکار برای کاهش درصد حجمی فاز پرکننده در کنار افزایش قابل توجه رسانایی بوده است. رایج ترین روش دستیابی به ساختار سگرگیت استفاده از اختلاط و پرس گرم در دما و فشار کنترل شده می‌باشد [11-13].

یکی از مواردی که کاربری کامپوزیت‌های پایه پلیمری رسانا با ساختار سگرگیت را تحت شعاع قرار داده، خواص مکانیکی آنها می‌باشد. در این دسته از کامپوزیت‌ها با وجود اینکه رسانایی الکتریکی مطلوب با کمترین حد آستانه بدست می‌آید، اما افت خواص مکانیکی نظیر شکل پذیری و چقرمگی آن از چالش‌های جدی این دسته از مواد بوده که کاربری آن را محدود ساخته است. در حقیقت در ساختار سگرگیت کامپوزیت پایه پلیمری، جدایش بین پرکننده‌های رسانا و زمینه ایجاد می‌شود که این امر سبب بوجود آمدن ریز حفره‌هایی در مسیر سگرگیت رسانا می‌شود. حضور ریز حفره‌ها به دلیل سهولت در ایجاد و رشد ترک باعث افت چشمگیر خواص مکانیکی خواهد شد [11-13].

پانگ و همکارانش به بررسی رسانایی و خواص مکانیکی کامپوزیت CNT/UHMWP و CNT/HDPE/UHMWP با ساختار سگرگیت پرداختند. در این پژوهش دو روش اختلاط در حالت محلول و در حالت خشک استفاده شد. ساخت نمونه‌های کامپوزیتی با پرس گرم انجام شد. نتایج این پژوهش نشان داد که با افزودن فاز HDPE به کامپوزیت CNT/UHMWP رسانایی افت و خواص مکانیکی افزایش یافته است [5]. زویس و همکارانش کامپوزیت PP/CB با ساختار سگرگیت را به روش قالبگیری پرس گرم با دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد و فشار 22.5 KN/cm2 تولید کردند. نتیجه پژوهش آنها دستیابی به رسانایی 1.5 S/cm در حد آستانه ۶,۵ درصد کربن سیاه بوده است [6]. گوپتا و همکارانش نیز به ارزیابی رفتار رسانایی الکتریکی کامپوزیت ABS/CB با دو نوع توزیع تصادفی و سگرگیت پرداختند. طبق پژوهش آنها حد آستانه کربن سیاه در توزیع تصادفی ۲,۷ درصد حجمی و در توزیع سگرگیت ۰,۰۰۵۴ درصد حجمی بوده است. همچنین براساس نتایج این پژوهش، رسانایی الکتریکی ساختار سگرگیت به وضوح خیلی بیشتر از توزیع

تصادفی بوده که دلیل اصلی آن ایجاد مسیرهای رسانایی است که در ساختار سگرگیت بصورت منظم وجود دارد، توجیه شده است [7]. کین مینگ لیوو و همکارانش در رابطه با ساختار سگرگیت فاز ثانویه در کامپوزیت PVDF/CNT با سرعت‌های اختلاط مکانیکی متفاوت و تاثیر آن بر رسانایی الکتریکی و حد آستانه پژوهشی را انجام دادند. طبق نتایج این پژوهش میزان رسانایی الکتریکی مطلوب برای کامپوزیت PVDF/CNT در زمان بهینه ۲ دقیقه بود. همچنین حد آستانه CNT در این پژوهش ۰،۰۷۸ درصد بدست آمد [8]. داوی ژو و همکارانش در پژوهشی به بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت POE /CNT با ساختار سگرگیت پرداختند. آنها نمونه‌های کامپوزیتی را به دو روش تف جوشی انتخابی از طریق میکروامواج و قالبگیری فشاری گرم تولید کردند. با بررسی نتایج خواص مکانیکی، در درصدهای مختلف حجمی CNT میزان استحکام کششی در نمونه‌های ساخته شده به روش تف جوشی انتخابی از طریق میکروامواج به مراتب بیشتر از نمونه‌های قالبگیری فشاری گرم می‌باشد. همچنین از نتایج این پژوهش می‌توان دریافت که میزان ازدیاد طول در لحظه شکست در نمونه‌های ساخته شده به روش تف جوشی انتخابی از طریق میکروامواج افزایش ۵۱۰ درصدی در مقایسه با نمونه‌های قالبگیری فشاری گرم داشته است [11]. وان چنگ یو و همکارانش تحقیقی را بر روی تاثیر روش تولید بر خواص مکانیکی کامپوزیت PVDF/CNT با ساختار سگرگیت انجام دادند. در این پژوهش از قالبگیری اکستروژن و پرس گرم برای تولید کامپوزیت مورد نظر استفاده شده است. طبق نتایج بدست آمده در مقایسه بین دو روش تولیدی، استحکام کششی و انعطاف پذیری کامپوزیت تولیدی با روش اکستروژن بیشتر و مدول یانگ کامپوزیت‌های تولیدی با روش پرس گرم مطلوب تر بود [9].

در پژوهش‌های مختلفی که از گذشته تاکنون در رابطه با خواص مکانیکی و رسانایی الکتریکی کامپوزیت های پایه پلیمری با پرکننده‌های کربنی رسانا و با ساختار سگرگیت انجام شده، راه هایی برای بهبود خواص مکانیکی ساختار های سگرگیت ارائه شده است. در این پژوهش سعی شده تا رسانایی الکتریکی و خواص مکانیکی کامپوزیت CB/HDPE در حضور و عدم حضور LDPE بررسی شود. روش آماده سازی نمونه‌ها براساس اختلاط مکانیکی و قالبگیری پرس گرم انتخاب شد.

مواد و روش تحقیق

مواد اولیه

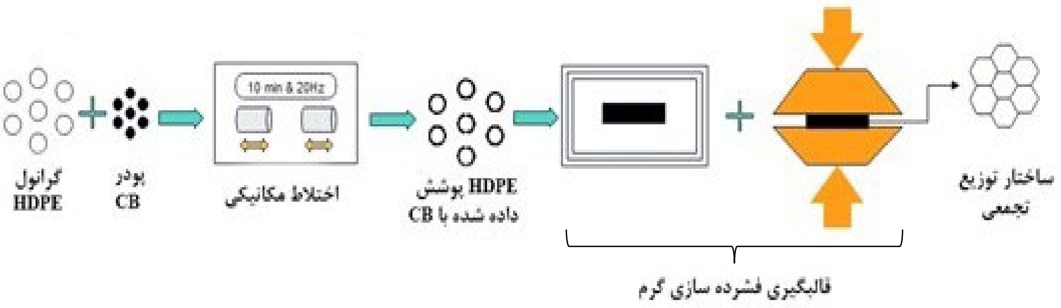
فاز زمینه کامپوزیت موردنظر در این پژوهش پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) می‌باشد که بصورت پودر از شرکت بسپار تجارت آسیا خریداری شده که دارای ابعادی در بازه ۲۵۰ تا ۵۰۰ میکرون، نقطه ذوب 127 ℃ و چگالی $0.952\ g/cm^3$ می‌باشد. کربن سیاه (CB) با گرید N220 از شرکت سیمرغ به عنوان فاز رسانا در کامپوزیت موردنظر استفاده شد؛ اندازه ذرات کربن سیاه مورد استفاده بین ۲۰ تا ۵۰ نانومتر، چگالی آن $2\ g/cm^3$ و رسانایی ذاتی آن $10^3\ S/m$ است. در این پژوهش از گرانول‌های پلی اتیلن با چگالی کم (LDPE) تهیه شده از پتروشیمی امیرکبیر به عنوان فاز تقویت کننده ثانویه استفاده شد. چگالی LDPE موردنظر $0.924\ g/cm^3$ و دمای ذوب آن 115 ℃ می‌باشد.

آماده سازی نمونه‌های کامپوزیتی

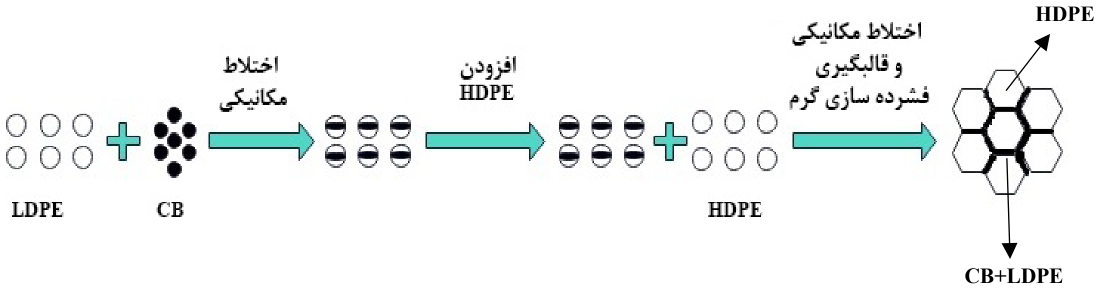
برای تهیه نمونه‌های مورد آزمایش در پژوهش پیش رو دو نوع ماده کامپوزیتی تهیه شده است. اولین دسته نمونه‌ها مربوط به کامپوزیت CB/HDPE و بدون حضور LDPE می‌باشد. دومین دسته نمونه‌ها مربوط به کامپوزیت CB/LDPE/HDPE با حضور ۰،۵ درصد LDPE می‌باشد. در هر دو دسته این نمونه‌ها میزان درصد وزنی کربن سیاه (CB) به عنوان فاز ثانویه شامل ۰،۲، ۰،۵، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ می‌باشد.

شماتیک فرآیند ساخت نمونه‌های مربوط به کامپوزیت CB/HDPE با ساختار سگرگیت در شکل (۱) آورده شده است. طبق شماتیک شکل (۱)، ابتدا درصد وزنی مشخصی از کربن سیاه (CB) با پودر پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) مخلوط و اختلاط مکانیکی پودرهای CB/HDPE با فرکانس 20 Hz با مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شد. سپس با استفاده از روش قالبگیری فشرده سازی گرم با فشار ۱۶ تن، مدت زمان مشخص و دمای بین ۱۲۲ تا ۱۲۴ درجه سانتیگراد نمونه‌هایی با ابعاد $40*10*1\ mm^3$ جهت انجام آزمایشات مورد نظر آماده گردید.

شماتیک فرآیند ساخت نمونه‌های مربوط به کامپوزیت CB/LDPE/HDPE با ساختار سگرگیت در شکل (۲) آمده است. برای ساخت نمونه‌های کامپوزیتی CB/LDPE/HDPE، ابتدا درصد مشخصی از پودر کربن سیاه (CB) و ۰٫۵ درصد وزنی از پودر پلی اتیلن با چگالی کم (LDPE) به مدت ۵ دقیقه با فرکانس 20 Hz تحت اختلاط مکانیکی قرار گرفت. سپس پودر حاصله از این اختلاط به مدت ۵ دقیقه در نیتروژن مایع قرار گرفت و اختلاط مکانیکی آن با درصد وزنی مشخصی از پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) با فرکانس 20 Hz و مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شد. سپس قالبگیری فشرده سازی گرم با فشار ۱۶ تن، ۱۲۲ تا ۱۲۴ درجه سانتیگراد و مدت طمان مشخص انجام شد تا نمونه‌هایی با ابعاد 40*10*1 mm3 جهت انجام آزمایشات مورد نظر آماده شود. در ادامه نحوه نام گذاری نمونه‌های کامپوزیتی در جدول (۱) آورده شده است.



شکل ۱ شماتیک فرآیند ساخت نمونه‌های کامپوزیتی CB/HDPE



شکل ۲ شماتیک فرآیند ساخت نمونه‌های کامپوزیتی CB/LDPE/HDPE

جدول ۱ نامگذاری نمونه‌های کامپوزیتی CB/HDPE و CB/LDPE/HDPE

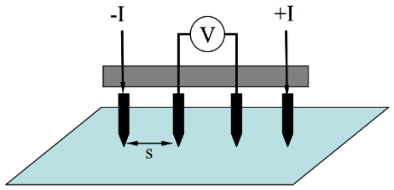
x=%wt CB	xCB-HD	xCB-0.5LD
0.2	0.2CB-HD	0.2CB-0.5LD
0.5	0.5CB-HD	0.5CB-0.5LD
1	1CB-HD	1CB-0.5LD
2	2CB-HD	2CB-0.5LD
3	3CB-HD	3CB-0.5LD
4	4CB-HD	4CB-0.5LD
5	5CB-HD	5CB-0.5LD

رسانایی الکتریکی

به منظور بررسی رسانایی الکتریکی نمونه‌های کامپوزیتی از دستگاه چهار پراب چهار نقطه مجهز به الکترومتر ساخت شرکت Keithley مدل ۲۴۵۰ استفاده شده است. این دستگاه مقاومت الکتریکی سطح نمونه را اندازه گیری کرده و با استفاده از رابطه (۱) می‌توان آن را به رسانایی الکتریکی تبدیل کرد.

$$\sigma = \frac{l}{R_e W t} \qquad (۱)$$

در رابطه (۱)، σ بیانگر رسانایی الکتریکی با واحد S/m، l طول نمونه با واحد متر (m)، W عرض نمونه با واحد متر (m)، t ضخامت نمونه با واحد متر (m) و R_e مقاومت الکتریکی اندازه‌گیره شده با واحد اهم (Ω) است.



شکل ۳ شماتیک دستگاه پروب چهار نقطه‌ای [10]

خواص مکانیکی

به منظور بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های کامپوزیتی از آزمون کشش استفاده شد. آزمون کشش توسط دستگاه یونیورسال ساخت شرکت SANTAM، دارای نیروسنج BONGSHIN و مدل DBBP-50 با سرعت 0.5 mm/min در دمای محیط انجام شد. در این آزمون ابعاد نمونه‌های مورد آزمایش 40*10*1 mm3 با طول مشخصه 20 mm در نظر گرفته شد.

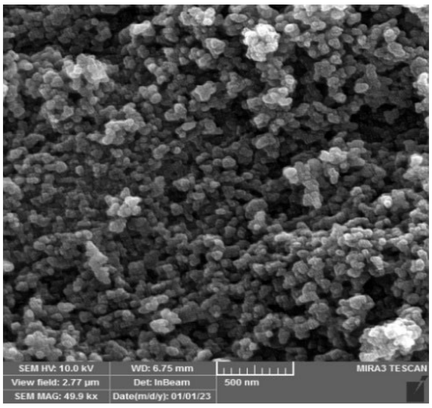
تصاویر میکروسکوپی FESEM

به منظور بررسی سطح شکست نمونه‌های کامپوزیتی حاصل از آزمون کشش و همچنین سطح گرانول‌های پلی‌اتیلن (HDPE) پوشش داده شده با کربن سیاه (CB) با استفاده از دستگاه FESEM مدل TESCAN BRNO-Mira3 LMU با ولتاژ 10 kV انجام شد. جهت آماده سازی نمونه‌ها از پوشش طلا به عنوان ماده‌ای رسانا استفاده شد.

نتایج و بحث

مطالعه ریز ساختاری

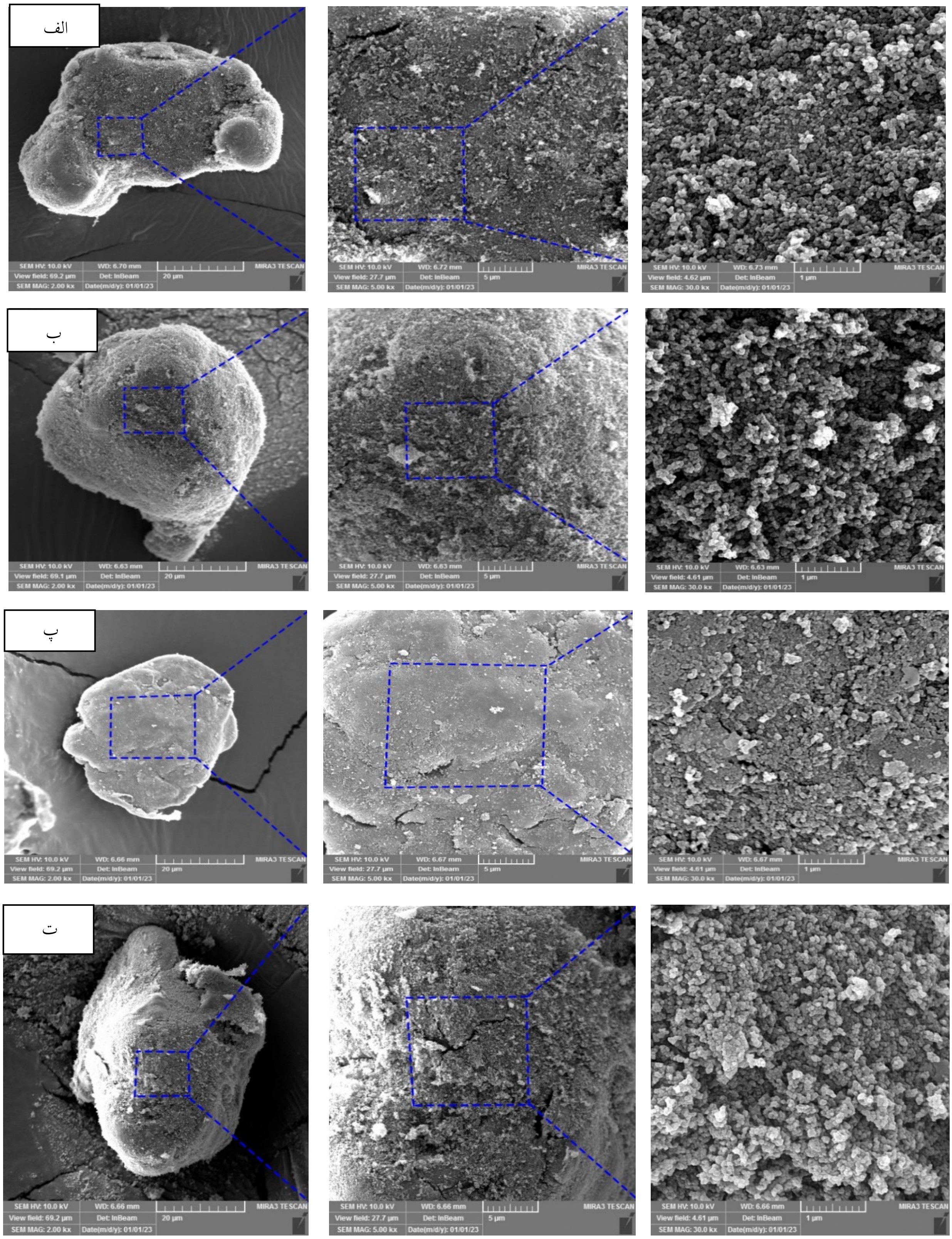
در شکل (۵) تصاویر FESEM پودرهای 1CB-HD، 4CB-HD، 1CB-0.5LD و 4CB-0.5LD پس از اختلاط مکانیکی آورده شده است. سطح شکست حاصل از آزمون کشش نمونه‌های کامپوزیتی 1CB-HD و 2CB-0.5LD در شکل (۶) آمده است. در شکل (۵-الف، ب، پ و ت) پوشش ایجاد شده گرانول‌های HDPE توسط فاز رسانا CB به خوبی قابل مشاهده است. همانطور که مشاهده می‌شود میزان پوشش دهی پودر 1CB-HD (شکل ۴-الف) در مقایسه با پودر 4CB-HD (شکل ۵-ب) کمتر است که به علت تفاوت میزان درصد CB می‌باشد.



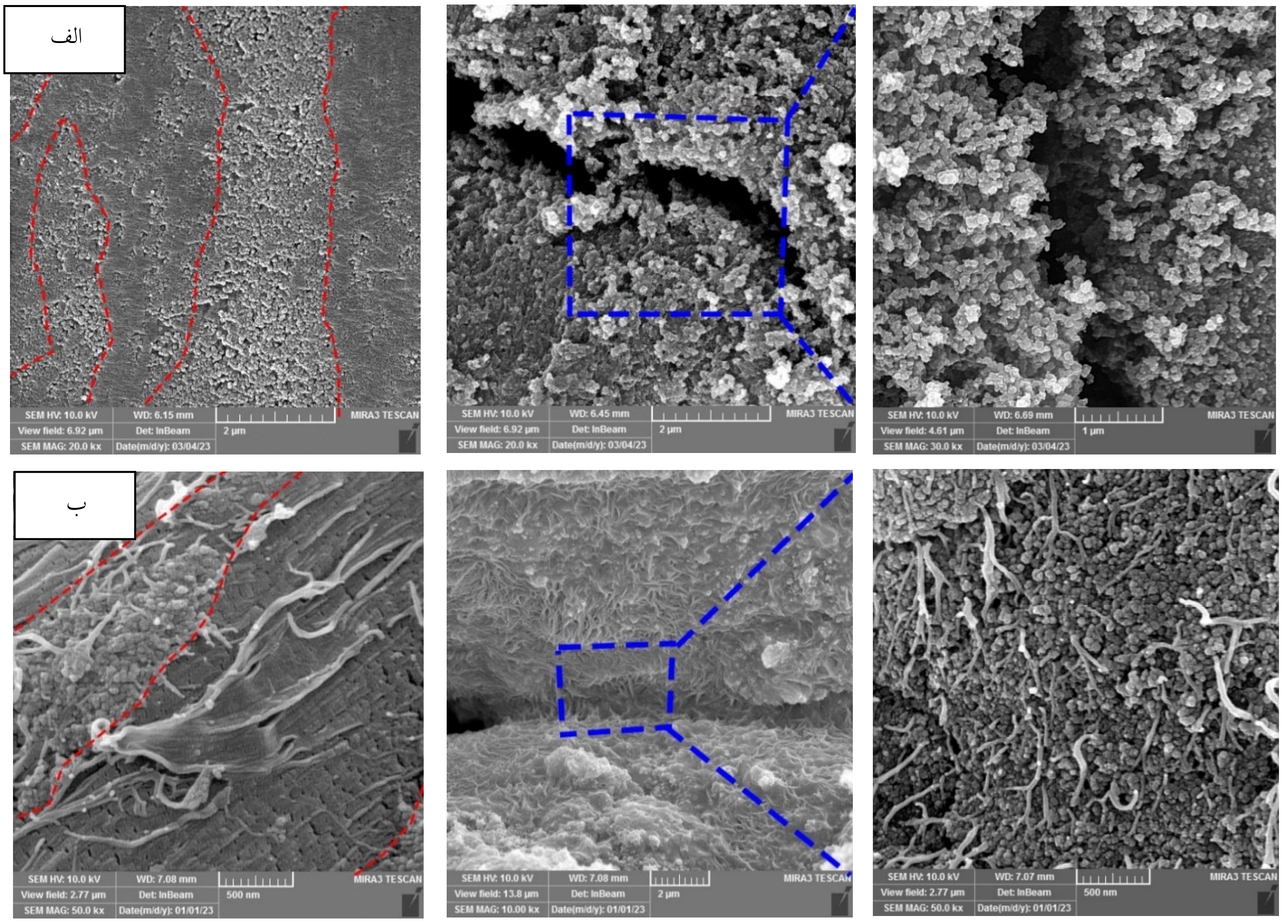
شکل ۴ تصویر FESEM از پودر اولیه کربن سیاه (CB)

طبق مشاهدات شکل (۶-الف و ب)، نواحی با ساختار سگرگیت فاز ثانویه کربن سیاه (CB) بصورت خط چین از نواحی زمینه پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) متمایز شده‌اند. این تصاویر نشان می‌دهند که روند نمونه سازی برای تشکیل شبکه رسانا با ساختار سگرگیت به درستی انجام شده که باعث افزایش رسانایی الکتریکی نمونه در مقایسه با توزیع تصادفی فاز ثانویه در درصد مشابهی از پرکننده می‌شود.

با مقایسه سطح شکست دو کامپوزیت 2CB-HD (شکل ۶-الف) و 2CB-0.5LD (شکل ۶-ب) می‌توان دریافت که نوع شکست متفاوت بوده است. در کامپوزیت 2CB-HD شکست ترد رخ داده و در کامپوزیت 2CB-1LD شکست نرم اتفاق افتاده است. دلیل تفاوت در مد شکست به علت حضور فاز LDPE است که باعث ایجاد اتصال مطلوبتر گرانول‌ها در نمونه 2CB-0.5LD شود. در هنگام شکست می‌توان رشته‌های کشیده شده LDPE و HDPE را در مرز مناطق CB و HDPE مشاهده کرد که نشان از شکست نرم است.در حقیقت فاز LDPE در مرز فازهای HDPE و کربن سیاه در حین فرآیند تولید ذوب شده و در مرز مشترک گرانول‌ها و در بین ذرات CB نفوذ کرده و سبب تشکیل میکرو فیبریل‌ها در سطح شکست نمونه شده است.



شکل ۵ تصاویر FESEM از: (الف) پودر 1CB-HD، (ب) پودر 4CB-HD، (پ) پودر 1CB-0.5LD، (ت) پودر 4CB-0.5LD، در بزرگنمایی‌های متفاوت



شکل ۶ تصاویر FESEM از سطح شکست: (الف) کامپوزیت 2CB-HD و (ب) کامپوزیت 2CB-0.5LD در بزرگنمایی‌های متفاوت

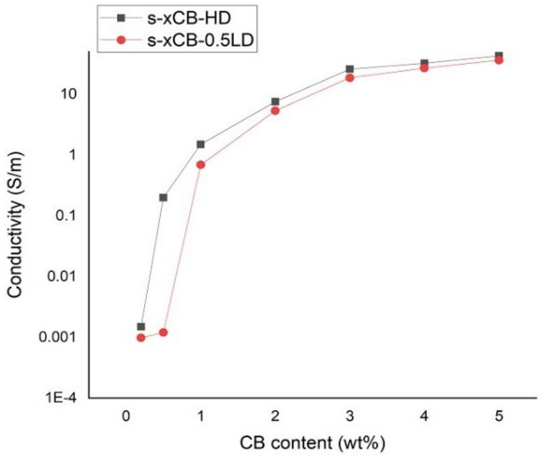
ارزیابی رسانایی الکتریکی

رسانایی الکتریکی دو دسته از نمونه‌های کامپوزیتی xCB-HD و xCB-1LD با درصدهای مختلفی از کربن سیاه (CB) و مقدار ثابت 0.5 درصد وزنی پلی اتیلن با چگالی کم (LDPE) با ا ستفاده از رابطه (۱) اندازه‌گیری و در جدول (۲) گزارش شده است. همانطور که در این جدول مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی فاز ثانویه CB از ۰٫۲ تا ۵ درصد، میزان رسانایی الکتریکی روند صعودی دارد. مطابق جدول (۲)، بیشترین میزان رسانایی مربوط به نمونه‌های 5CB-HD و 5CB-0.5LD بوده و مقادیر آنها به ترتیب 43.10 S/m و 36.62 S/m می‌باشد. با توجه به اینکه ر سانایی 0.2 S/m تا 40000 S/m بیانگر ماده ای ر سانا می‌باشند [2]؛ بنابراین در این پژوهش ساختارهای سگرگیت تولیدی در دسته مواد رسانای الکتریکی قرار دارد.

با مقایسه دو نوع نمونه xCB-HD و xCB-0.5LD می‌توان دریافت که با افزودن مقدار (۰٫۵ درصد وزنی) LDPE به نمونه، میزان رسانایی الکتریکی کاهش یافته است. دلیل این امر نفوذ LDPE در بین دانه‌های کربن سیاه و گرانول‌های HDPE ا ست که در تشکیل مسیر رسانا اختلال ایجاد می‌کند. البته ذکر این نکته ضروری ا ست که با ذوب LDPE در مرزدانه، ریز حفرات موجود در فصل مشترک نیز کاهش می‌یابد که در مقادیر کم فاز LDPE تاثیر مطلوبی بر خواص مکانیکی خواهد داشت.

جدول ۲ نتایج رسانایی الکتریکی برای دو نوع کامپوزیت xCB-HD و xCB-1LD
Conductivity (S/m)

xCB-1LD	xCB-HD	%wt CB
9.8×10^{-4}	0.0015	0.2
1.2×10^{-3}	0.20	0.5
0.69	1.49	1
5.39	14.89	2
18.75	26.11	3
27.08	32.63	4
36.62	43.10	5



شکل ۷ تغییرات رسانایی الکتریکی بر حسب درصد وزنی CB در دو کامپوزیت xCB-HD و xCB-0.5LD

برای محاسبه میزان حد آستانه دو نوع کامپوزیت xCB-HD و xCB-1LD از رابطه (۲) استفاده شد. با انجام محاسبات، حد آستانه کامپوزیت xCB-HD برابر با 0.0814 %vol و حد آستانه کامپوزیت xCB-1LD برابر با 0.061 %vol بدست آمد. در حقیقت با افزودن LDPE میزان حد آستانه کامپوزیت موردنظر کاهش یافته است. علت آن این است که در درصدهای وزنی کم کربن سیاه، حضور فاز LDPE سبب کاهش حفرات و ناپیوستگیهای ساختاری در نمونه شده و مسیرهای بهم پیوسته فاز رسانا راحتتر تشکیل می شود. این امر باعث می‌شود که در درصدهای وزنی پایین‌تری از CB نخستین شبکه‌های رسانا یا به عبارتی گذار عایق/رسانا دیده شود.

ارزیابی خواص مکانیکی

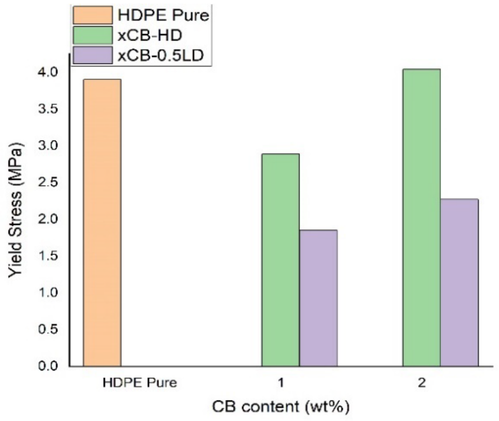
آزمون کشش تک محوره برای بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های آزمایشگاهی انجام شد. در این پژوهش نمونه‌های HDPE خالص با ذوب ناقص، 1CB-HD، 1CB-0.5LD، 2CB-HD و 2CB-0.5LD تحت آزمون کشش تک محوره قرار گرفتند. نتایج بدست آمده از آزمون کشش در جدول (۳) آورده شده است.

با توجه به داده های جدول (۳) و شکل (۸)، به سبب ذوب ناقص گرانولهای پلی اتیلن و وجود نقایص ساختاری مانند حفرات و فصل مشترک ضعیف بین دو فاز، خواص مکانیکی دو دسته ساختار سگرگیت کمتر از نمونه پلیمری خالص می‌باشد. با افزودن فاز تقویت کننده کربنی میزان تنش مورد نیاز برای شروع تغییر شکل پلاستیک یا بعبارتی تنش مورد نیاز برای تغییر کانفورماسیون زنجیره های پلیمری روند کاهشی را از خود نشان می دهد. میزان سطح در تماس کم بین دو فاز کربن سیاه و پلی اتین در توزیع سگرگیت، سبب تاثیرپذیری اندک تغییرات کانفورماسیونی زنجیره های پلیمری نسبت به توزیع رندوم است. بر این اساس با توجه به شکل (۸) میزان تنش مورد نیاز برای تغییر شکل پلاستیک در نمونه xCB-HD روند ثابتی را از خود نشان می دهد.

جدول ۳ نتایج خواص مکانیکی با ساختار سگرگیت کامپوزیت xCB-HD و xCB-0.5LD با ساختار سگرگیت

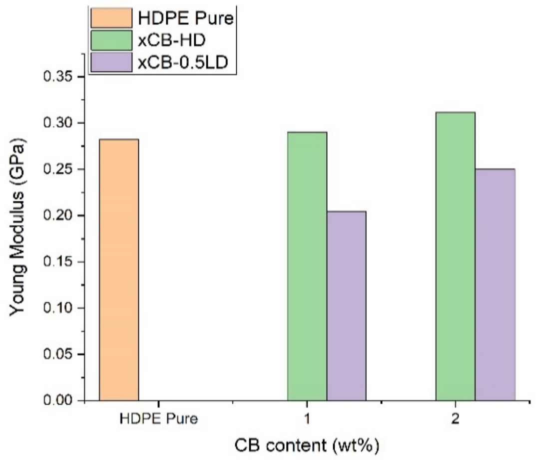
خواص مکانیکی

نمونه	مدول یانگ (GPa)	استحکام تسلیم (MPa)
HDPE	0.282	3.9
1CB-HD	0.290	2.89
1CB-0.5LD	0.204	1.85
2CB-HD	0.311	4.04
2CB-0.5LD	0.250	2.27



شکل ۸ تغییرات استحکام تسلیم بر حسب درصد وزنی CB در دو کامپوزیت xCB-HD، xCB-0.5LD و نمونه HDPE خالص

با افزایش فاز نرم LDPE در فصل مشترک میزان نقایص ساختاری کاهش یافته و اما مقاومت کم این فاز در برابر تغییر شکل پلاستیک سبب کانفورماسیون راحتتر زنجیره های پلیمری در سطوح تنشی کمتر می گردد. این روند در درصد وزنی یک درصد به طور واضح مشاهده می شود. با افزایش درصد وزنی کربن سیاه به دو در صد وزنی، تاثیر فاز نرم میکرونی در فصل مشترک با حضور نانو ذرات کربن سیاه کاهش یافته و روند افزایشی تنش تسلیم دیده می شود. هر چند روند کاهشی استحکام تسلیم در دسته کامپوزیت xCB-1LD نسبت به پلی اتیلن خالص و ساختار سگرگیت xCB-HD وجود دارد.



شکل ۹ تغییرات مدول یانگ بر حسب درصد وزنی CB در دو کامپوزیت xCB-HD ، xCB-0.5LD و نمونه HDPE خالص

با توجه به شکل (۹)، با افزایش درصد وزنی کربن سیاه در دو دسته ساختار سگرگیت، مدول یانگ روند افزایشی را از خود نشـــان می دهد. قرار گیری فاز LDPE در مرز گرانولها و ما بین نانو ذرات کربنی مشابه قبل سبب افزایش نرمی ساختار و سفتی کمتر نسبت به دو دسته پلی اتیلن خالص و ساختار سگرگیت xCB-HD شده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از روش اختلاط خشک و قالب گیری فشرده سازی گرم نمونه‌های کامپوزیتی xCB-HD و xCB-0.5LD با ساختار سگرگیت جهت ارزیابی رسانایی الکتریکی و خواص مکانیکی ساخته شدند. توزیع تجمعی CB در زمینه HDPE در افزایش رسانایی الکتریکی بسیار مطلوب بوده است؛ بطوریکه در نمونه xCB-HD بیشینه رسانایی الکتریکی 43.10 S/m و در نمونه xCB-1LD نیز 36.62 S/m بدست آمد که با توجه به ارزیابی تصاویر میکروسکوپی نیز می‌توان تشکیل ساختار سگرگیت و دستیابی به میزان مطلوب رسانایی الکتریکی را ادعا کرد. افزودن ۰,۵ درصد LDPE باعث افت رسانایی الکتریکی و همچنین کاهش حد آستانه تا 0.037 %vol شده است. اما افزودن LDPE بهبودی را در خواص مکانیکی مانند استحکام تسلیم و مدول یانگ بوجود نیاورد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] J. Tiusanen., D. Vlasveld., J. Vuorinen., "Review on the effects of injection moulding parameters on the electrical resistivity of carbon nanotube filled polymer parts", *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 14, pp. 1741-1752, (2021).

[2] H. Pang, L. Xu, D-X Yan, Z-Ming, "Conductive polymer composites with segregated structures", *Progress in Polymer Science*, Vol. 39, Issue 11, pp. 1908-1933, (2014).

[3] J. C. Grunlan, W. W.Gerberich, L. F.Francis, “Lowering the percolation threshold of conductive composites using particulate polymer microstructure", *J Appl Polym Sci*, Vol. 80, pp. 692–705. (2001).

[4] J. C. Grunlan, W. W.Gerberich, L. F.Francis, "Electrical and mechanical behavior of carbon black-filled poly(vinyl acetate) latex-based composites", *Polym Eng Sci,* Vol. 41, pp. 1947–62, (2001).

[5] H. Pang, D. X.Yan, Y Bao, J. B.Chen, C.Chen, Z. M.Li, "Super-tough conducting nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites with segregated and double-percolated structure", *Journal Mater Chemistry*, Vol. 22, pp. 23568–75. (2012).

[6] H.Zois, L.Apekis, M.Omastova, "Electrical Properties of Carbon Black-filled Polymer Composites", *Macromolecular Symposia,* Vol. 170, pp. 249-256, (2001).

[7] S.Gupta, R.Ou, and R.A.Gerhardt, "Effect of the fabrication method on the electrical properties of poly(acrylonitrile-co-butadiene-costyrene)/carbon black composites", *Journal Electronic Materials,* Vol. 35, pp. 224–229, (2006).

[8] Q.Liu, J.Tu, X.Wang, W.Yu, W.Zheng, Z.Zhao, "Electrical conductivity of carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites prepared by high-speed mechanical mixing", *Carbon*, Vol. 50, pp. 339-341, (2012).

[9] W. Ch.Yu, T.Wang, , G.Q.Zhang, Z. G.Wang, H. M.Yin, D. X. Yan, J. Zh. Xu,, Z. 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).

[10] Y.S.Kim, "Electrical Conductivity of Segregated Network Polymer Nanocomposites", (2007).

[11] D. Xu, , Ch. Wenhua, L. Pengju, "Enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical properties of segregated polymer/carbon nanotube composite via selective microwave sintering", *Composites Science and Technology*, Vol. 199, pp. 108–355, (2020).

[12] T. Jiahong, Y. Fan, X. Yeping, L. Pengju, "Improved mechanical and electromagnetic interference shielding performance of segregated UHMWPE/CNTs via microwave-assisted sintering", *High Performance Polymer,* pp. 1140-1149, (2020.

[13] S. Moazen, S. Sahebian, M. Haddad Sabzevar, “Low percolation behavior of HDPE/CNT nanocomposites for EMI shielding application: Random distribution to segregated structure", *Synthetic Metals,* Vol. 281, 116900, (2021).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 4. 2023.(71-82)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Description of Flow Behavior and Changes in Grain Size and Structure of API-5CT-L80 Steel in Hot Deformation Process

Research Article

Hamid Reza Rezaei Ashtiani[1], Hamid Ahmadi[2], Gholamreza Ebrahimi[3], Mohammad Heidari[4]

DOI: 10.22067/jmme.2023.84024.1122

1- Introduction

Micro alloy steel is one of the medium carbon steels, which are commonly used as seamless tubes in the gas and oil industry. Generally, the seamless steel tubes are manufactured by hot forming processes such as hot extrusion and hot rolling. During the production process, microstructural changes and phases transformations occur which affect the mechanical properties and corrosion resistance of steel tubes. Therefore, understanding of hot working behavior of these steels could be helpful to fabricate components with desired mechanical and metallurgical properties. The thermomechanical processes of materials exhibit complicated behaviors at deformation variables that produce high-quality parts with desired mechanical and microstructural characteristics. Most of the researchers have extensively used mathematical and empirical models to predict the hot deformation behavior of materials under complex loading. Therefore, different models are proposed to exhibit high accuracy of hot flow behaviors. The effects of deformation temperature, strain, and strain rate were considered in the different terms of the model. However, due to the significant effects of dynamic deformation mechanisms like dynamic recovery and dynamic recrystallization on the hot flow behavior, the modifications are considered in order to increase the prediction accuracy of the model. Knowing the behavior of hot deformation and microstructure changes of API-5CT-L80 alloy steel is of great importance in the production of oil and gas industry pipes. The main aim of this work is to characterize the high temperature deformation behavior of micro alloy steel through isothermal compression tests under different deformation temperatures and strain rates. For this purpose, hot flow stress and microstructural behavior of this steel was investigated by isothermal hot compression test in the temperature range of 1173 to 1373 K and strain rates of 0.001 to 1 s^{-1}.

2- Experimental procedure

The material used in the present study was the API-5CT-L80 steel with chemical composition of 0.313C-1.35Mn-0.621Al-0.294Si-0.326Cr-0.052Mo-0.052Ni-0.064Cu-0.02Ti (wt %). The cylindrical specimens with standard dimensions Ø10×15 mm were machined and hot compressive test was carried out by Zwick Roell Z250 universal testing machine with a resistant furnace to exhibit hot flow behavior under different temperatures ranging from 1173 K to 1373 K and strain rates from 0.001 s^{-1} to 1 s^{-1}, with a true strain of 0.6. Then, each specimen was heated to homogenize specified temperature in the range of austenite phase for 5 min and this specimen was compressed to a true strain of 0.6. After the compression test was completed, each specimen was immediately quenched to maintain the microstructure changes under different conditions. Finally, deformed specimens are sectioned, finished, polished, and etched to illustrate microstructure changes.

3- Results and Discussion

The experimental results showed that the hot deformation behavior of API-5CT-L80 steel is a softening behavior caused by the dynamic recrystallization phenomenon that in some conditions, the material shows complex behavior in the form of multi-peaked curves. Obviously, the effects of temperature and strain rate on flow stresses are noticeable so the levels of flow stress are decreased by increasing deformation temperature and/or decreasing strain rate. Generally, as it is clear in Fig. 1, the true stress–strain curves can be divided into three zones including work hardening, dynamic softening, and steady-state stages. At the initial zone of deformation, migration, interaction, multiplication, and generation of dislocations increase dislocation density in the grain interior and grain boundaries can lead to the work hardening mechanism which causes flow stress to rapidly rise to the peak.

In the second zone, the DRX mechanism activates after excessively high dislocation density at critical strain for a

*Manuscript received: August 20, 2023, Revised. October 18, 2023, Accepted, December 4, 2023.

[1] Corresponding Author. Associate Professor, School of Mechanical Engineering, Arak University of Technology, Arak, Iran.
Email: hr_rezaei@arakut.ac.ir

[2] PhD Student, Department of Mechanical Engineering, Aligudarz Branch, Islamic Azad University, Aligudarz, Iran.

[3] Professor, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

[4] Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Aligudarz Branch, Islamic Azad University, Aligudarz, Iran.

material with the dominant phase of austenite with low values of the stacking fault energy (SFE) at high temperature, so, after the peak stress point, the flow stress curves of the material illustrate a diverse behavior under different deformation conditions so the material response is a DRX mechanism. At different deformation temperatures, the multi-peak curves are observed due to cyclic DRX at low strain rates of 0.001 s^{-1}. Generally, the multi-peak curves represent that a temporary cessation of the DRX mechanisms and the onset of the work hardening behavior again, these mechanisms repeat several times to reach a steady-state stage that a dynamic balance occurs between the work hardening and dynamic softening mechanism. Finally steady state condition obtains in the final zone. The characteristics of true stress–strain curves of this steel reflect the predominant microstructure changes.

Fig. 2 shows the optical micrograph of deformed specimens at 1273K and 1 s^{-1}. The results of the microstructural investigation showed that with the increase in the deformation temperature, the formed grains have a larger size compared to the low temperature state, and more martensite phases are formed, which are more elongated martensite blades compared to the phases formed at low temperatures.

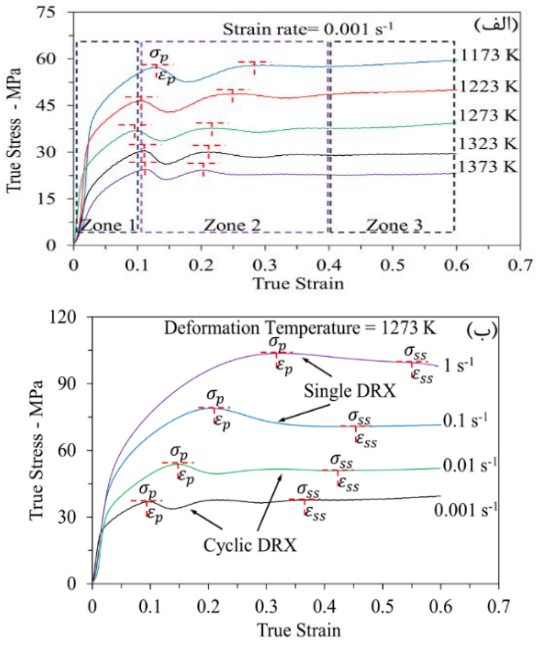


Fig. 1. Stress-strain curves of API-5CT-L80 steel at (a) strain rate of 0.001 s^{-1} and various temperature and (b) temperature of 1273K and various strain rate.

As it is clear in Fig.3, The effect of strain rate was also significant like the effect of temperature because the rate of deformation had an inverse effect on grain growth, so recrystallized grains have enough time to grow at low strain rates. At high strain rates, the pearlite phases appeared more polygonal, and very small nucleation were observed in the austenitic boundaries of the ferrite and Wiedmannstein phase, which did not have enough time to grow, and at high strain rates, the martensite blades also tend to thin.

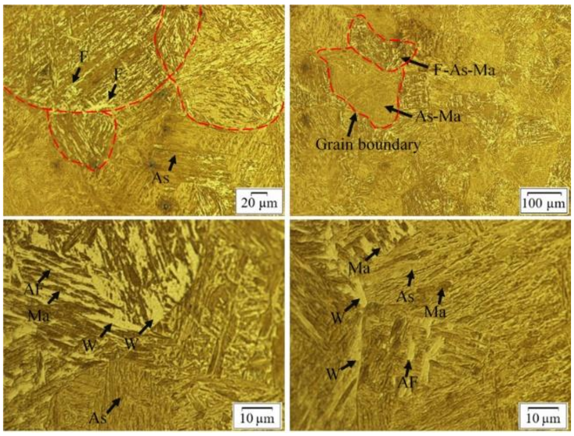


Fig. 2 . Various created phases in the microstructures of deformed API-5CT-L80 steel at 1273K and 1 s^{-1}.

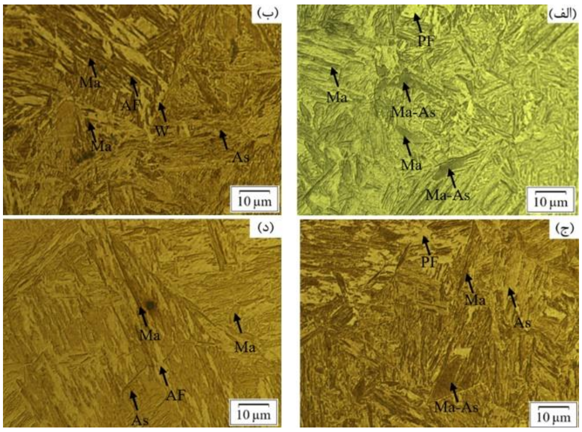


Fig3. Optical microscopy of microstructures of deformed micro-alloy steel at various temperatures and strain rates of 1173K- 0.1 s^{-1}, 1323K- 0.1 s^{-1}, 1273K- 0.01 s^{-1} and 1323K- 0.01 s^{-1}

4- Conclusion

In this research, the thermomechanical behavior of API-5CT-L80 steel was investigated. The experimental results showed that the hot deformation behavior of steel is a softening behavior caused by the dynamic recrystallization phenomenon that in some conditions, the material shows complex behavior in the form of multi-peaked curves. The results of the microstructural investigation showed that with the increase in the deformation temperature, the formed grains have a larger size compared to the low temperature state, and more martensite phases are formed, which are more elongated martensite blades compared to the phases formed at low temperatures. The effect of strain rate was also significant like the effect of temperature because the rate of deformation had an inverse effect on grain growth, so recrystallized grains have enough time to grow at low strain rates. At high strain rates, the pearlite phases appeared more polygonal, and very small nucleation were observed in the austenitic boundaries of the ferrite and Wiedmannstein phase.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۴، ۴، ۱۴۰۲. (۸۲-۷۱)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

توصیف رفتار سیلان و تغییرات اندازه دانه و ساختار فولاد API-5CT-L80 در فرآیند تغییر شکل داغ*

مقاله پژوهشی

حمیدرضا رضایی آشتیانی[۱] حمید احمدی[۲] غلامرضا ابراهیمی[۳] محمد حیدری[۴]

DOI: 10.22067/jmme.2023.84024.1122

چکیده *شناخت رفتار تغییرشکل داغ و تغییرات ریزساختار فولاد آلیاژی API-5CT-L80 از اهمیت بالایی در تولید لوله‌های صنایع نفت و گاز برخوردار است. به همین منظور، در این پژوهش رفتار ترمومکانیکی این فولاد توسط آزمون فشار داغ هم‌دما در محدوده دمایی ۱۱۷۳K تا ۱۳۷۳K و نرخ‌های کرنش $0.001\ s^{-1}$ تا $1\ s^{-1}$ موردبررسی قرار گرفت. نتایج تجربی نشان داد که رفتار تغییرشکل داغ فولاد یک رفتار نرم‌شونده ناشی از پدیده تبلورمجدد دینامیکی است که در برخی از شرایط، ماده رفتاری پیچیده به صورت منحنی‌های چند قله‌ای از خود نشان می دهد. نتایج بررسی میکرو ساختاری نشان داد که با افزایش دمای تغییر شکل دانه‌های تشکیل شده دارای اندازه بزرگتری نسبت به حالت دما پایین دارند همچنین فازهای مارتنزیت بیشتری تشکیل شده که در مقایسه با فازهای تشکیل شده در دماهای پایین، تیغه های مارتنزیتی کشیده‌ترند. اثر نرخ کرنش نیز به مانند اثر دما قابل توجه بود زیرا سرعت تغییر شکل بر رشد دانه اثر معکوس داشت بنابراین در نرخ‌های کرنش پایین دانه‌های متبلورشده زمان کافی برای رشد را دارد. در نرخ‌های کرنش بالا فازهای پرلیت بیشتر به صورت چندضلعی ظاهر شده و جوانه‌های بسیار ریزی در مرزهای آستنیتی از فاز فریت ویدمن اشتاین مشاهده شد که زمان کافی برای رشد را نداشته اند و در نرخ‌های کرنش بالا تیغه های مارتنزیت نیز تمایل به نازک‌شدن دارد.*

واژه‌های کلیدی تغییر شکل داغ، فولاد آلیاژی API-5CT-L80، تنش سیلان، اندازه دانه، ریزساختار.

Description of Flow Behavior and Changes in Grain Size and Structure of API-5CT-L80 Steel in Hot Deformation Process

Hamid Reza Rezaei Ashtiani Hamid Ahmadi Golam Reza Ebrahimi Mohammad Heidari

Abstract *Knowing the behavior of hot deformation and microstructure changes of API-5CT-L80 alloy steel is of great importance in the production of oil and gas industry pipes. For this purpose, in this research, the thermomechanical behavior of this steel was investigated by isothermal hot compression test in the temperature range of 1173 to 1373 K and strain rates of 0.001 to 1 s^{-1} s. The experimental results showed that the hot deformation behavior of steel is a softening behavior caused by the dynamic recrystallization phenomenon that in some conditions, the material shows complex behavior in the form of multi-peaked curves. The results of the microstructural investigation showed that with the increase in the deformation temperature, the formed grains have a larger size compared to the low temperature state, and more martensite phases are formed, which are more elongated martensite blades compared to the phases formed at low temperatures. The effect of strain rate was also significant like the effect of temperature because the rate of deformation had an inverse effect on grain growth, so recrystallized grains have enough time to grow at low strain rates. At high strain rates, the pearlite phases appeared more polygonal, and very small nucleation were observed in the austenitic boundaries of the ferrite and Wiedmannstein phase, which did not have enough time to grow, and at high strain rates, the martensite blades also tend to thin.*

Key Words Hot deformation, API-5CT-L80 alloy steel, Flow stress, Grain size, Microstructure.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۵/۲۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۹/۱۳ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول: دانشیار دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اراک، اراک.

Email: hr_rezaei@arakut.ac.ir

(۲) دانشجوی دکتری گروه مهندسی مکانیک، واحد الیگودرز دانشگاه آزاد اسلامی، الیگودرز.

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

(۴) گروه مهندسی مکانیک، واحد الیگودرز دانشگاه آزاد اسلامی، الیگودرز.

مقدمه

فولاد API-5CT-L80-1 یک فولاد کربن متوسط میکرو آلیاژی است که در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی به‌صورت لوله های فولادی برای انتقال گاز و نفت و همچنین انتقال آب استفاده می‌شود. این فولاد بر اساس استاندارد API که در گروه فولادهای 5CT شناخته می‌شود، دارای درجات مختلفی ازجمله درجه L80 است که به دلیل مقاومت به خوردگی مناسب در محیط‌های خورنده بیشتر به‌صورت لوله‌های بدون درز و یا با درز جوشکاری شده استفاده می‌شود. معمولا از فرایندهای شکل‌دهی داغ، نورد و اکستروژن داغ، برای تولید این لوله‌ها استفاده می‌شود.

کار داغ به فرایندهای شکل‌دهی گفته می‌شود در دماهای بالا (عموما بیشتر از نصف دمای ذوب) و در محدوده گسترده‌ای از نرخ کرنش، بر روی مواد فلزی تغییرشکل پلاستیک صورت گیرد. به دلیل تنش سیلانی پایین و شکل‌پذیری بالا ماده در دماهای بالا، در صنایع مختلف فرایندهای کار داغ از اهمیت و کاربرد فراوانی برخوردار هستند. به‌طوری‌که بیش از ۸۰ درصد تولیدات فلزی به‌وسیله انواع فرایندهای شکل‌دهی داغ مانند فرایند نورد، اکستروژن و آهنگری داغ تولید می‌شوند [1,2]. پدیده‌های متالورژیکی مختلفی مانند مکانیسم‌های سخت‌شوندگی و نرم‌شوندگی در طول تغییرشکل پلاستیک داغ فلزات رخ می‌دهند؛ در طول تغییر پلاستیک مواد، عموما لغزش و حرکت نابجایی‌ها به‌عنوان مکانیسم غالب است که منجر به کرنش‌سختی می‌شود؛ اما در طول تغییرشکل در دماهای بالا، اثرات کرنش‌سختی به‌وسیله مکانیسم‌های نرم‌شوندگی به‌صورت تدریجی کاهش می‌یابد [3,4]. به‌گونه‌ای که در فلزات با انرژی نقص انباشتگی بالا مانند فولادهای فریتی، مکانیسم بازیابی دینامیکی می‌تواند در تعادل با کار سختی باشد و یک رفتار تقریبا ساده‌ای از خود نشان دهند [5-8]. در مقابل، فولادهای آستنیتی که انرژی نقص انباشتگی پایین دارند، سبب می‌شود که مکانیسم بازیابی دینامیکی نسبت به تبلورمجدد دینامیکی کم‌تر رخ دهد و تبلورمجدد سبب تغییراتی شدید در رفتار ماده گردد [7-9]. پدیده های متالورژیکی شامل تغییر اندازه دانه و دگرگونی های فازی است که در طی فرآیند شکل دهی داغ رخ می دهد، به شدت بر خواص مکانیکی مواد فلزی مانند فولادهای میکروآلیاژی تأثیر می‌گذارد [10-12]. علاوه بر این، انرژی نقص انباشتگی مواد فلزی مختلف نقش قابل توجهی در ریزساختار ایفا می کند که در آن رفتار کاملا متمایز از یکدیگر به دلیل مکانیسم های نرم کننده غالب مانند تبلور مجدد دینامیکی (DRX) و بازیابی دینامیکی (DRV) نشان می دهد -13] 16]. ذات فولاد چند فاز منجر به تشکیل ساختارهای مختلف در محدوده دماهای مختلف می شود. بنابراین، رفتار تنش سیلان پیچیده ای در حین کار داغ در محدوده فاز آستنیت یا فریت مواد فولادی مشاهده می شود. در اکثر فولادها، تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته (DDRX) در دمای آستنیته انجام می شود زیرا فاز آستنیت توسط انرژی نقص انباشتگی پایین تشخیص داده می شود [17-20]. از سوی دیگر، بازیابی دینامیکی و تبلور مجدد دینامیکی پیوسته (CDRX) مکانیزم های نرم کننده غالب در فولادهای فریتی به عنوان یک فاز با مقدار انرژی نقص انباشتگی بالا هستند [20-23]. رفتار جریان گرم فولادها کاملا به سینتیک تبدیل فازها و تغییر اندازه دانه در حین کار گرم بستگی دارد. در مجموع می توان گفت که رفتار مکانیکی قطعات تولیدی با استفاده از شکل دهی داغ به اندازه دانه و ساختار فلز تولید شده بستگی دارد. بطوریکه با تغییر در اندازه دانه و ساختار قطعه تولیدی می توان خواص مکانیکی مختلفی را بدست آورد. بنابراین می توان پارامترهای فرآیندی تغییرشکل داغ مانند میزان کرنش، نرخ کرنش و دما و یا نحوه سرد کردن قطعه تغییرشکل داده شده را می توان طوری تنظیم کرد که به میکروساختار دلخواه شامل اندازه دانه و فازهای مختلف ساختاری مناسب دست یافت [24,25].

هدف از این پژوهش، بررسی رفتار سیلانی و تغییرات ساختاری و اندازه دانه های فولاد میکروآلیاژی در دمای بالای تغییرشکل از طریق آزمون‌های فشار داغ در دماهای K ۱۱۷۳ تا K ۱۳۷۳ و نرخ‌های کرنش s^{-1} ۰/۰۰۱ تا s^{-1} ۱ با تغییرات ریزساختاری شامل تغییرات اندازه دانه و انواع فازهای ایجاد شده در ساختار پس از تغییرشکل داغ می‌باشد.

مواد و روش انجام آزمایش

در این پژوهش از یک شمش ریخته‌گری شده فولاد API-5CT-L80-1 و بدون هیچ‌گونه کار مکانیکی و عملیات حرارتی با مقطع دایره‌ای با قطر ۵۰۰ میلی‌متر و ضـــخامت ۱۵ میلی‌متر ا ستفاده گردید. از د ستگاه کوانتومتری طبق ا ستاندارد ASTM-E350 برای تعیین در صد عنا صر موجود در فولاد میکرو آلیاژی API-5CT-L80 استفاده گردید که در ترکیب شیمیایی این فولاد بیان‌شده است.

جدول ۱ درصد ترکیب شیمیایی عناصر فولاد آلیاژی API-5CT-L80.

عنصر	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	Nb	Ti	V	Al
درصد	۰/۳۱۳	۰/۲۹۴	۱/۳۵	۰/۰۱۴	۰/۳۲۶	۰/۰۵۲	۰/۰۵۲	۰/۰۰۳	۰/۰۲	۰/۰۰۴	۰/۶۲۱

نمونه‌های مورد آزمایش طبق استاندارد ASTM-E9 [26] و ASTM-E209 [27]، به‌صورت استوانه‌های با قطر ۱۰ میلی‌متر و ارتفاع ۱۵ میلی‌متر، با نسبت طول به قطر ۱/۵، توسط دستگاه برش وایرکات تهیه و در پایان کلیه سطوح استوانه‌ها توسط دستگاه تراش، ماشین‌کاری شدند. با توجه به اهمیت همگن بودن ساختار هر یک از نمونه‌های مورد آزمایش، کلیه نمونه‌ها در یک شعاع مشخص و در جهت طولی شمش برش خوردند به‌گونه‌ای که فشردگی حاصل آزمون فشار در جهت طولی شمش اعمال می‌گردد. آزمون‌های فشار داغ توسط دستگاه سروو-الکتریک یونیورسال کشش و فشار ZwickRoell Z250 با کنترل کننده با ظرفیت ۲۵۰ kN و کوره‌ی الکتریکی انجام شد. کوره الکتریکی حلقوی، قابلیت تنظیم و کنترل دما در سه‌نقطه به‌وسیله سه گرمکن مجزا برای همگن کردن دمای کوره تا حداکثر دمای ۱۲۰۰°C را دارد (شکل ۱). به‌منظور کاهش اثرات منفی اصطکاک بین نمونه و فک‌های آزمون فشار داغ که معمولا همراه با بشکه‌ای شدن نمونه‌ها و افزایش تنش سیلانی ماده همراه است، از ورق‌های نازک میکا، باضخامت حدود ۲ تا ۳ دهم میلی متر، به‌عنوان روانکار در آزمایش های فشار داغ استفاده گردید.

شکل ۱ دستگاه آزمون یونیورسال کشش و فشار ZwickRoell مدل Z250 با کوره الکتریکی

آزمون‌های فشار داغ هم‌دما بر روی نمونه‌هایی استوانه‌ای شکل در پنج دمای تغییر شکل ۱۱۷۳، ۱۲۲۳، ۱۲۷۳، ۱۳۲۳ و K ۱۳۷۳ و در چهار نرخ کرنش ۰/۰۰۱، ۰/۰۱، ۰/۱ و ۱ s^{-1} صورت گرفت. برای همگن کردن دمای قطعه کار با دمای موردنظر تغییرشکل در کوره، به مدت ۵ دقیقه با نرخ گرمایش ۵ °C/s در کوره قرار داده می شوند؛ سپس تا کرنش ۰/۶ (حدود ۶۰ درصد کاهش ارتفاع) بر روی هر یک از نمونه‌های استوانه‌ای تغییرشکل اعمال می‌گردد. بعد از تغییرشکل، به منظور حفظ تغییرات ریزساختاری، نمونه‌های تغییر شکل یافته به‌سرعت در آب کوئنچ شده‌اند تا تغییرات ریزساختار در اثر تغییرشکل در حالت های مختلف فرآیندی بررسی گردد. برای مشاهده ریز ساختار ماده از محلول نیتال ۱۰ درصد استفاده شد. تصاویر متالوگرافی از ریز ساختار تو سط د ستگاه میکرو سکوپ نوری NIKON ECLIPSE MA200 گرفته شد.

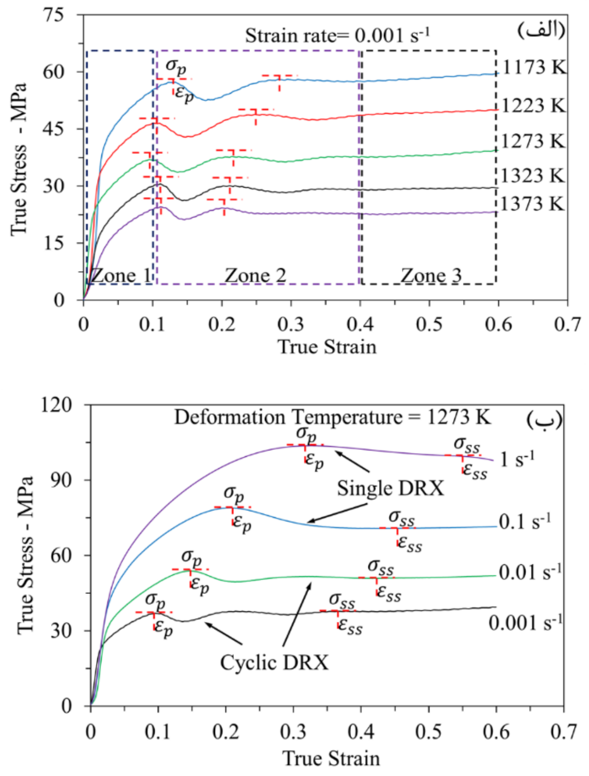
نتایج و بحث

رفتار سیلان داغ فولاد

منحنی‌های تنش-کرنش حقیقی فولاد API-5CT-L80 در نرخ کرنش ثابت و دماهای تغییرشکل مختلف و همچنین حالت دما ثابت و نرخ‌های کرنش متفاوت، به ترتیب در شکل (۲-الف و ب) نشان داده‌شده است. مشاهده می‌گردد که اثرات دمای تغییرشکل و نرخ کرنش بر روی رفتار فشردگی داغ ماده قابل‌توجه و ملموس است به‌گونه‌ای که مطابق با شکل (۲-الف) با افزایش دما، سطح تنش کاهش‌یافته و ماده نرم‌تر و شکل‌پذیرتر شده است، در مقابل و با توجه به شکل (۲-ب)، با افزایش نرخ کرنش، سطوح تنش افزایش‌یافته است و ماده مقاومت بیشتری در برابر تغییرشکل از خود نشان داده است. همچنین، به دلیل مکانیسم‌های کارنرمی و کارسختی در طول مراحل مختلف تغییرشکل، یک پیچیدگی در شرایط مختلف تغییرشکل در رفتار سیلانی فولاد مشاهده می‌شود. با توجه به شکل (۲-ب)، عموما، در شرایط کار داغ، هر منحنی را می‌توان به سه بخش تقسیم کرد که شامل ناحیه کار سختی، نرم‌شوندگی دینامیکی و ناحیه حالت پایا می‌باشند. در مرحله اولیه تغییرشکل و در کرنش‌های کم، نابجایی‌ها نقش اساسی در رفتار سیلانی ماده دارند. حرکت، فعل‌وانفعال، تولید و تکثیر نابجایی در مرحله اولیه تغییرشکل سبب تجمع نابجایی‌ها در مرزدانه‌ها، فازهای ثانویه و ناخالصی‌ها

می‌گردند که این افزایش چگالی نابجایی‌ها منجر به کار سختی می‌شود؛ البته در این مرحله مرزهای زیردانه‌ها به دلیل فشار نابجایی‌ها در مرزدانه‌ها به‌طور ناچیزی تشکیل می‌شوند؛ بنابراین در این مرحله افزایش ناگهانی تنش سیلانی تا رسیدن به تنش بحرانی پیشینه رخ خواهد داد که توسط دیگر محققان برای فلزات مختلف نیز گزارش شده است [30-28]. بعد از این مرحله، با توجه به انجام آزمون‌های فشار در محدوده دمایی آستنیتی و تغییر فاز فولاد API-5CT-L80 از فریت به آستنیت، رفتار سیلانی یک رفتار کار نرمی است. به‌طورکلی، انرژی نقص انباشتگی پایین فاز حاکم در محدوده دمای آستنیتی منجر شده است که مکانیسم DRX به‌عنوان یک مکانیسم نرم‌شوندگی در کرنش بحرانی که چگالی نابجایی‌ها به یک مقدار بحرانی رسیده است، اتفاق بیافتد. در این حالت، جوانه‌زنی دانه‌های جدید در مرزدانه‌های دانه‌های قدیمی تشکیل خواهد شد و با افزایش کرنش درصد این جوانه‌ها بیشتر و بیشتر می‌گردد؛ بنابراین، جوانه‌زنی و تبلورمجدد در مرزدانه‌ها سبب افزایش جاهای خالی و لغزش عرضی می‌شوند درنتیجه آهنگ کار سختی کاهش می‌یابد. در ناحیه دوم تغییرشکل، بعد از کرنش بیشینه در بیشترین تنش تغییرشکل، پاسخ فولاد موردمطالعه در شرایط بارگذاری حاکم، کاملا پیچیده است، به‌گونه‌ای که منحنی‌های تنش سیلانی رفتارهای متفاوتی در نرخ‌های کرنش و دماهای تغییرشکل مختلف در کرنش‌های بالاتر از کرنش بیشینه از خود نشان می‌دهند. بااین‌حال در کل شرایط تغییرشکل بعد کرنش بیشینه، DRX به‌عنوان مکانیسم نرم‌شوندگی غالب در رفتار سیلانی فولاد 5CT-L80 است.

مشخص است که در نرخ‌های کرنش بالا، یعنی نرخ کرنش $۰/۱ s^{-1}$ و $۱ s^{-1}$، منحنی‌های تنش سیلانی دارای یک نقطه بیشینه بوده و بعد از آن مکانیسم DRX سبب کاهش تنش سیلانی شده است. در مقابل، منحنی‌هایی چند قله‌ای، به دلیل پدیدار شدن DRX سیکلی در نرخ‌های کرنش پایین، یعنی در نرخ کرنش $۰/۰۰۱ s^{-1}$ و $۰/۰۱ s^{-1}$ و در کلیه دماهای تغییرشکل، یک حالت نوسانی دارد که در این حالت، منحنی‌های چند قله‌ای نشان‌دهنده یک رفتار تکرارشونده از مکانیسم‌های سخت‌شوندگی و نرم‌شوندگی در طول تغییرشکل است. این مرحله به این صورت است که قبل از اینکه چگالی نابجایی‌ها به مقدار بحرانی برسد تبلورمجدد رخ می‌دهد سپس مکانیسم DRX به‌صورت لحظه‌ای متوقف‌شده و دوباره چگالی نابجایی‌ها افزایش‌یافته و مکانیسم کار سختی تکرار می‌گردد. این مکانیسم‌های سخت‌شوندگی و نرم‌شوندگی ناشی از DRX و کار سختی ممکن است چندین بار در طول تغییرشکل داغ یک ماده تکرار شوند. مطابق با شکل (۲–ب)، مشاهده می‌شود که رفتار سیلانی فولاد مورد مطالعه در نرخ کرنش $۰/۰۰۱ s^{-1}$ دارای بیش‌ترین تعداد قله است. همچنین، شکل (۲–الف) نشان می‌دهد که با تغییر دمای تغییرشکل از ۱۱۷۳ تا K ۱۳۷۳ نیز این رفتار چند قله‌ای تکرار می‌گردد البته این قله‌ها با افزایش دما در کرنش‌های کم‌تری پدیدار می‌شوند که می‌توان گفت دمای تغییرشکل با زمان جوانه‌زنی دانه‌های جدید و تبلور مجدد رابطه مستقیم دارد به‌گونه‌ای که با افزایش دما، جوانه‌زنی و تبلور مجدد دینامیکی سریع‌تر رخ می‌دهد. شکل (۲–ب) به توصیف نرخ کرنش با زمان جوانه‌زنی و تبلورمجدد دینامیکی اشاره می‌کند، به طوری‌که در یک دمای ثابت، در سرعت‌های تغییرشکل پایین پدیده تبلورمجدد زودتر از زمانی رخ می‌دهد که سرعت تغییرشکل بسیار زیاد است. در آخرین ناحیه تغییرشکل، رفتار سیلانی ماده یک حالت پایا است که در این مرحله، به دلیل تعادل دینامیکی بین مکانیسم‌های کارنرمی (یک فلز کاملا تبلورمجددیافته) و کار سختی، رفتار سیلانی فولاد به‌صورت یک خط تقریبا افقی تغییرشکل را ادامه می‌دهد.



شکل ۲ منحنی‌های تنش–کرنش حقیقی (الف) در نرخ کرنش $۰/۰۰۱ s^{-1}$ و دماهای مختلف و (ب) دمای K ۱۱۷۳ و نرخ‌های کرنش مختلف

تغییرات اندازه دانه و استحاله فازی با پارامترهای تغییرشکل داغ

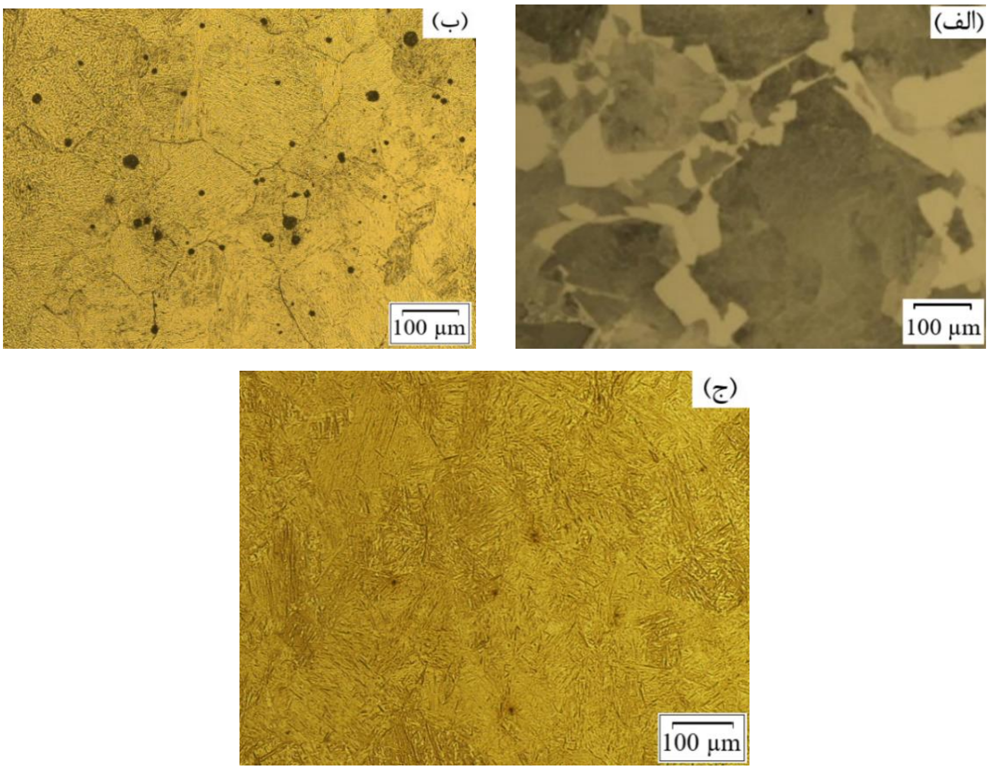
شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ نوری از مقایسه بین تغییرات ریزساختاری از حالت اولیه ریخته‌گری شده به حالت تغییرشکل‌یافته در دمای K ۱۳۲۳ و نرخ کرنش s^{-1} ۰/۰۰۱ را نشان می‌دهد. مشاهده می‌گردد که ساختار اولیه این فولاد دارای فاز پرلیت با زمینه قهوه‌ای رنگ و فاز فریت با زمینه روشن است. متوسط اندازه دانه در حالت اولیه فولاد قبل از تغییر شکل حدود ۲۲۰ میکرومتر اندازه گیری شد. همانطور که از میکروساختار فولاد تغییرشکل داده شده داغ مشخص است ریزساختار پس از تغییرشکل، تغییرات قابل‌توجهی از نظر دانه‌بندی و همچنین استحاله فازی نسبت به حالت اولیه دارد)

شکل (۳ –ب و ج). از مقایسه

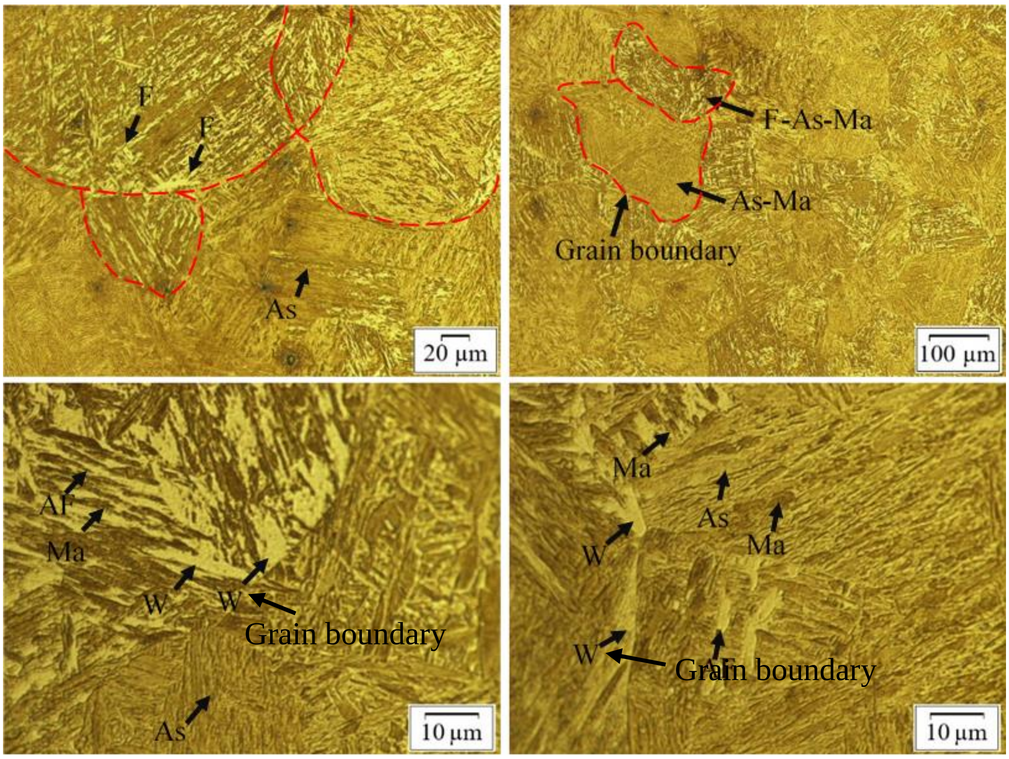
شکل های (۳ –الف و ب) مشخص است که دانه‌ها از یک حالت نامنظم با مرزدانه‌های دندانه‌ای شکل حاصل از ریخته‌گری به یک ساختار منظم با دانه‌های تبلورمجددیافته تبدیل‌شده‌اند. همچنین در

شکل (۳–ج) نیز تغییرات ناشی از استحاله فازی به دلیل تغییرشکل داغ در محدوده دمایی آستنیت قابل‌مشاهده است که فاز مارتنزیت لایه‌ای در میان فاز آستنیت و فریت تشکیل‌شده است.

استحاله فازی ایجادشده در طول تغییرشکل داغ همراه با فازهای آستنیت (As)، مارتنزیت لایه‌ای (Ma) و فریت(F) می‌باشد که این فازها به‌صورت غیریکنواخت در اندازه‌ها، شکل‌ها و جهت‌گیری‌های مختلف نسبت به ساختار اولیه فریت–پرلیت فولاد گسترش‌یافته‌اند، که به ترتیب در رنگ‌های قهوه‌ای روشن، قهوه‌ای تیره و سفید در در بزرگنمایی‌های مختلف برای نمونه تغییرشکل‌یافته در دمای K ۱۲۷۳ و نرخ کرنش s^{-1} ۱ در شکل (۴) مشخص‌شده‌اند. فاز فریت موجود در ساختار ثانویه فولاد مورد مطالعه به‌صورت فریت چندضلعی (PF)، فریت سوزنی (AF) و فریت ویدمن اشتاین (W) وجود دارد. که مرزدانه‌های آستنیتی، جوانه‌هایی به‌صورت فریت ویدمن اشتاین تشکیل‌شده است که این جوانه‌زنی فاز فریت در شرایط تغییرشکل حاکم ناشی از تبلورمجدد استحاله فازی دینامیکی (TDRX) می‌باشد که توسط دیگر محققان نیز گزارش شده است [31].



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار فولاد 5CT-L80 به‌صورت (الف) ساختار اولیه ریخته‌گری شده و (ب) دانه و (ج) فاز فولاد پس از فشرده‌شده داغ در دمای K ۱۳۲۳ و نرخ کرنش s^{-1} ۰/۰۰۱

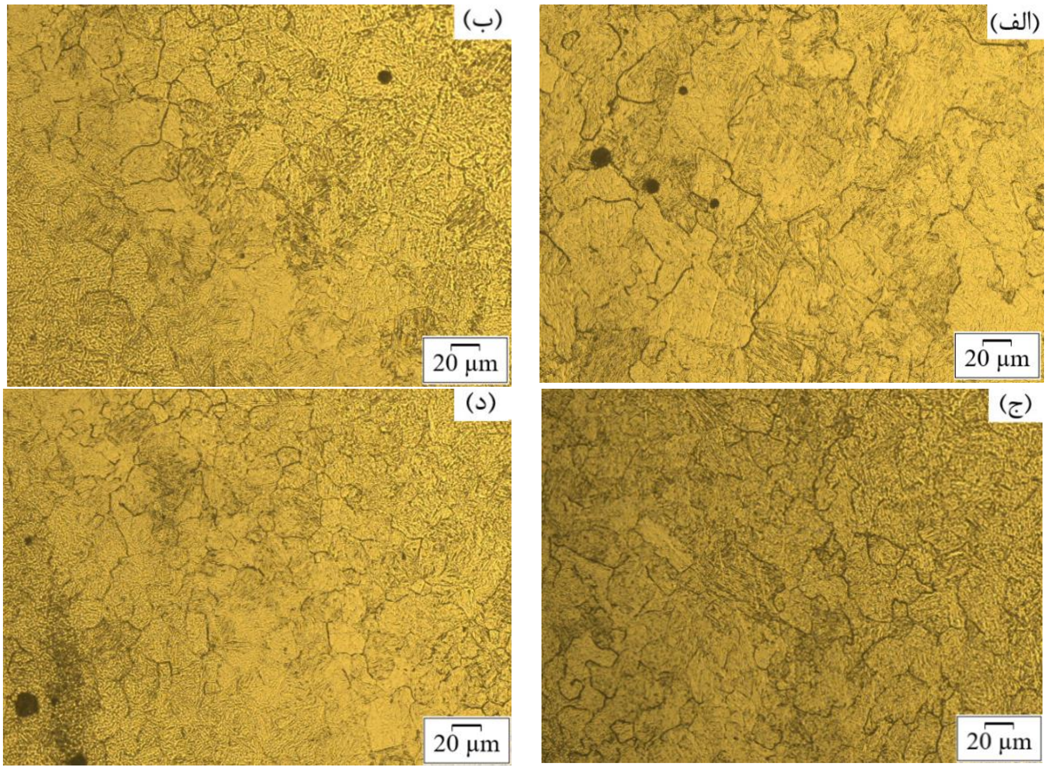


شکل ۴ فازهای مختلف ایجاد شده در نمونه تغییرشکل‌یافته در دمای ۱۲۷۳ K و نرخ کرنش s^{-1} ۱

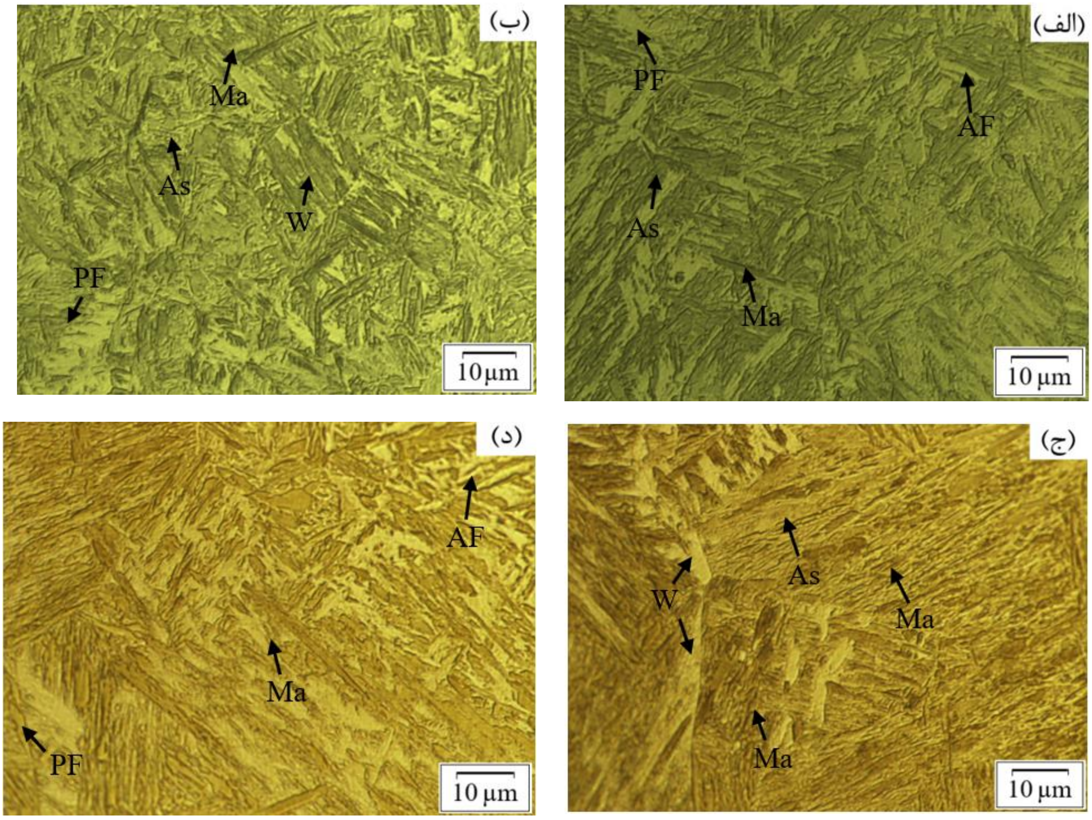
اثر نرخ کرنش

شکل های (۵–الف–د) تصاویر ریزساختاری نمونه‌های تغییرشکل‌یافته فولاد در کم‌ترین دمای تغییرشکل ۱۱۷۳ K و نرخ‌های کرنش ۰/۰۰۱ تا ۱ بر ثانیه و ریزساختار تغییرشکل‌یافته یک ریزساختار تبلورمجددیافته است که دانه‌های محوری (Equiaxed grain) جایگزین دانه‌های ریخته‌گری را نشان می دهد. مشخص است که در نرخ‌های کرنش بالاتر دانه‌های کوچک‌تری نسبت به نرخ‌های کرنش پایین تر به دست می‌آید. ریزتر بودن دانه‌ها در نرخ‌های کرنش بالا به این دلیل است که در نرخ های کرنش بالا زمان لازم برای تبلورمجدد دینامیکی کامل یا رشد دانه های تبلور مجدد یافته کاهش می‌یابد و بنابراین ساختار ریز دانه ها حاصل می گردد. می‌توان گفت که نرخ کرنش بالاتر، زمان لازم برای رشد دانه در یک کرنش مشخص را کاهش می‌دهد به‌عبارت‌دیگر جوانه‌های متبلور شده در یک نرخ کرنش بالاتر زمان کافی برای رشد کامل را ندارد، متوسط اندازه دانه اندازه‌گیری شده به ترتیب برابر ۳۲، ۲۴، ۲۱ و ۱۹ میکرون به ترتیب برای نرخ‌های کرنش s^{-1} ۰/۰۰۱، s^{-1} ۰/۰۱، s^{-1} ۰/۱ و s^{-1} ۱ می باشد.

اثرات نرخ‌های کرنش s^{-1} ۰/۰۰۱، s^{-1} ۰/۰۱، s^{-1} ۰/۱ و s^{-1} ۱ در دماهای ۱۱۷۳ K و ۱۳۷۳ K بر استحاله فازی نمونه‌های تغییرشکل‌یافته فولاد در شکل (۶–الف تا د) قابل‌مشاهده است. اثرات نرخ کرنش بر استحاله فازی به صورتی است که در نرخ‌های کرنش پایین، مارتنزیت‌های لایه‌ای شکل و یا جوانه‌های مارتنزیتی زمان کافی برای جوانه‌زنی و رشد در میان ساختار فاز آستنیت به‌صورت غیریکنواخت و پراکنده را دارند. البته در این حالت مارتنزیت بیشتر تمایل به ضخیم شدن از خود نشان داده است. به‌علاوه، در مرزدانه‌ها جوانه‌های فریت ویدمن اشتاین در حال رشد هستند که معمولا جوانه‌های فریتی در فولادهای دوفازی تشکیل می‌گردد. البته علاوه بر جوانه‌های فریتی، جوانه‌هایی از آستنیت و مارتنزیت در داخل فریت اولیه قابل‌مشاهده است. با افزایش نرخ کرنش شرایط فازی مشابهی مشاهده می‌شود، که تشکیل نامنظم فازهای فریت، آستنیت و مارتنزیت آشکار است. به دلیل کم بودن زمان تغییرشکل، فاز فریت بیشتری در شکل‌های مختلف به‌خصوص به‌صورت فریت چندضلعی در ساختار نمونه‌های تغییرشکل‌یافته مشاهده می‌گردد. به‌طورکلی فریت‌های چندضلعی بدون تغییر از ساختار اولیه فولاد باقی مانده‌اند. در این حالت، برخلاف نرخ کرنش پایین، مارتنزیت‌های لایه‌ای تمایل بیشتری به نازک‌تر شدن از خود نشان داده‌اند.



شکل ۵ تصاویر ریزساختاری از نمونه‌های تغییرشکل‌یافته در دمای ۱۱۷۳ K و نرخ‌های کرنش (الف) ۰/۰۰۱ s^{-1}، (ب) ۰/۰۱ s^{-1}، (ج) ۰/۱ s^{-1} و (د) ۱ s^{-1}



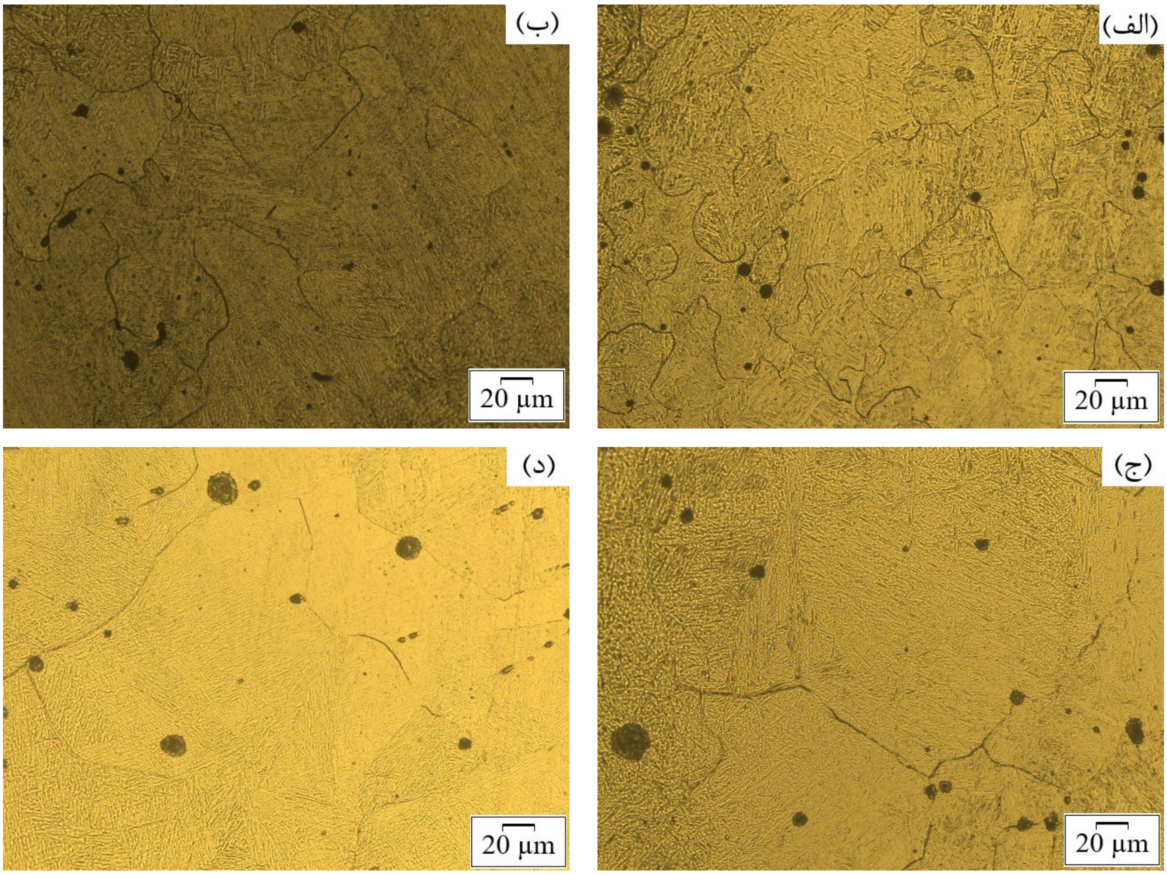
شکل ۶ استحاله فازی در نمونه‌های تغییرشکل‌یافته فولاد 5CT-L80 در شرایط بارگذاری (الف) ۱۱۷۳ K – ۰/۰۰۱ s^{-1}، (ب) ۱۱۷۳ K – ۱ s^{-1}، (ج) ۱۳۷۳ K – ۰/۰۱ s^{-1} و (د) ۱۳۷۳ K – ۰/۱ s^{-1}

اثر دمای تغییرشکل

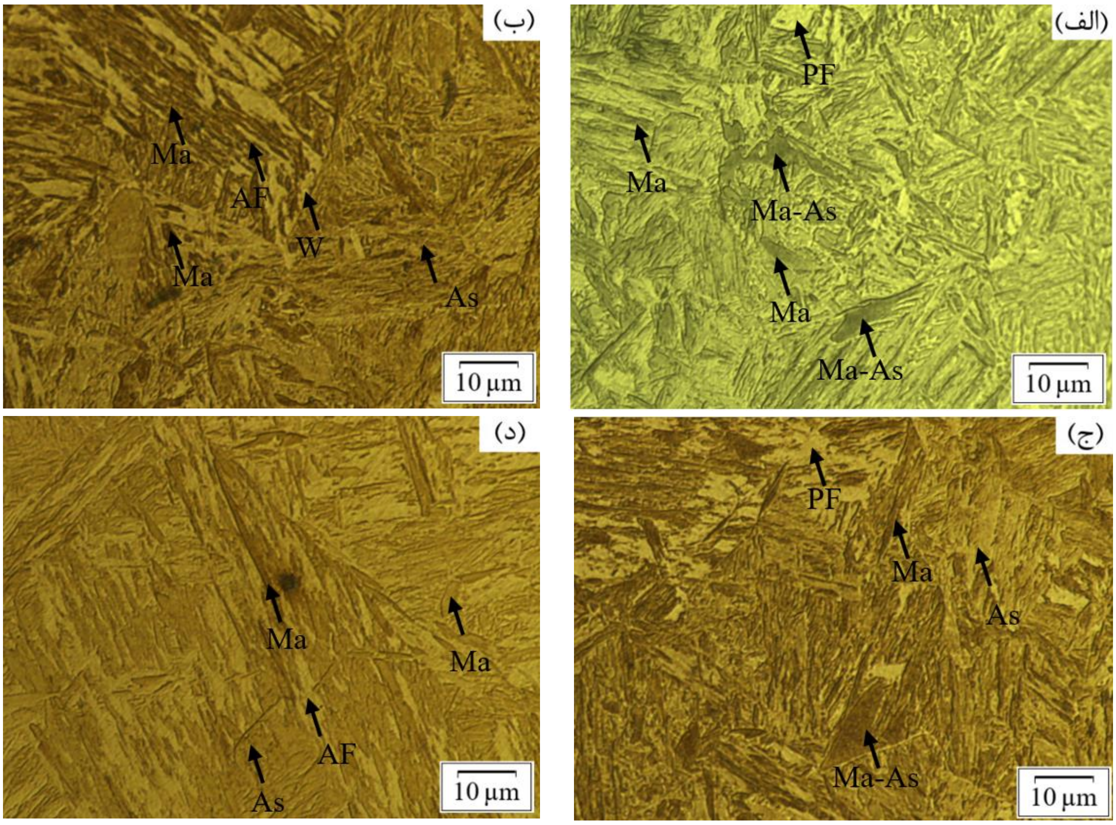
اثرات دمای تغییرشکل بر تغییرات میکروساختاری در نرخ کرنش s^{-1} ۰/۰۰۱ و در دماهای مختلف K ۱۲۲۳، K ۱۲۷۳، K ۱۳۲۳ و K ۱۳۷۳، بترتیب در شکل های (۷ –الف تا د) نشان دادهشده است. همانطور که ملاحظه می شود، افزایش دما سبب افزایش متوسط اندازه دانه قطعه تغییرشکل داده می شود؛ بطوریکه متوسط اندازه دانه به‌دست‌آمده برای شرایط حاکم به ترتیب برابر با ۳۵، ۴۲، ۵۱ و ۵۶ میکرون اندازه‌گیری می‌شود. دمای تغییرشکل بالا سبب افزایش درصد تبلورمجدد و رشد دانه‌ها خواهد شد. بررسی ها نشان می دهد که نرخ افزایش اندازه دانه در دماهای تغییرشکل بالاتر از K ۱۲۷۳ بیشتر می باشد که نشان دهنده فعال شدن بیشتر مکانیسم رشد دانه های می‌باشد.

در محدوده دمای آستنیتی، اثرات دمای تغییرشکل بر رفتار استحاله فازی فولاد API-5CT-L80 نسبت به نرخ کرنش ملموس‌تر می‌باشد.

شکل (۸) اثرات دمای تغییرشکل در نرخ کرنش ثابت بر استحاله فازی نمونه‌های فشرده‌شده را نشان می‌دهد. مشاهده می‌گردد به‌مانند اثرات نرخ کرنش، تغییرات دمای تغییرشکل بر استحاله فازی فریت–آستنیت–مارتنزیت اثر گذار است و ساختاری از فازهای مختلف در ریزساختار فولاد تشکیل‌شده است. با مقایسه شکل (۸–الف و ب) با یکدیگر و همچنین
شکل (۸ –ج و د)، مشاهده می‌شود که در دماهای بالا برخلاف دماهای پایین فریت تمایل دارد که از حالت چندضلعی به حالت سوزنی تبدیل گردد؛ از این‌رو، دما سبب ایجاد جوانه‌ها فریتی و رشد آن‌ها شده که در نهایت یک فریت‌های سوزنی در ریزساختار نمونه‌ها پدیدار می‌گردد. همچنین، فازهای مارتنزیتی لایه‌ای بیشتری در میان فاز آستنیت نسبت به حالت دما پایین تشکیل‌شده است که با افزایش دما طول این مارتنزیت‌های نیز بیشتر می‌باشد. در ضمن افزایش دما سبب شده است که جوانه‌های مارتنزیتی بیشتری در فاز آستنیت ظاهر شود. این موارد توسط دیگر محققان در دیگر فولاد های میکروآلیاژی گزارش شده است [31,32].



شکل ۷ تصاویر ریزساختاری از نمونه‌های تغییرشکل‌یافته در نرخ کرنش s^{-1} ۰/۰۰۱ و دماهای (الف) K ۱۲۲۳، (ب) K ۱۲۷۳، (ج) K ۱۳۲۳ و (د) K ۱۳۷۳



شکل ۸ تصاویر ریزساختار از نمونه‌های تغییرشکل‌یافته در (الف) K ۱۱۷۳ – s-1 ۰/۱، (ب) K ۱۳۲۳ – s-1 ۰/۱، (الف) K ۱۲۷۳ – s-1 ۰/۰۱ و (ب) K ۱۳۲۳ – s-1 ۰/۰۱

نتیجه گیری

رفتار سیلانی و تغییرات اندازه دانه و فازهای فولاد-API-5CT L80 در فرآیند تغییر شکل داغ در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. منحنی‌های تنش-کرنش حقیقی حاصل از آزمون فشار داغ در دماها و نرخ‌های کرنش مختلف، از پیچیدگی رفتار تنش سیلانی داغ این فولاد حکایت دارد. هر یک از پارامترهای دما، نرخ کرنش و کرنش اثرات متفاوت و قابل‌توجهی بر منحنی‌های سیلانی ماده داشته ضمن اینکه تغییرات ساختاری و اندازه دانه مختلفی را ارائه می کند که اهم نتایج آن به شرح ذیل است:

۱. با افزایش دمای تغییرشکل و کاهش نرخ کرنش تنش سیلان کاهش و شکل‌پذیری افزایش می یابد. با این حال، ترکیب اثرات دما و نرخ کرنش با کرنش، رفتار پیچیده‌ای از این فولاد به نمایش می گذارد. در نرخ های کرنش پایین و در کلیه دماها، در کرنش های کم فولاد یک رفتار تبلورمجدد دینامیکی سیکلی ارائه می کند، به‌گونه‌ای که نوساناتی در منحنی های تنش-کرنش حقیقی فولاد که منحنی های چند قله‌ای شناخته می‌شوند، آشکار می شود. در مقابل، با افزایش نرخ کرنش رفتار نرم‌شوندگی پیوسته ناشی از مکانیسم تبلور مجدد دینامیکی جایگزین رفتار سیکلی گردید. در کرنش‌های بالا و در کلیه شرایط تغییرشکل، یک رفتار حالت پایا به دلیل تعادل دینامیکی بین مکانیسم‌های کارسختی وکار نرمی پدیدار شد.

۲. با افزایش دمای تغییرشکل دانه‌های تشکیل شده دارای اندازه بزرگتری نسبت به حالت دما پایین بودند. در دماهای بالا، فاز فریت تمایل دارد که از حالت فریت چندضلعی به فریت سوزنی تبدیل شود. در مرزهای فاز آستنیت، فریت ویدمن اشتاین در حال رشد و جوانه‌زنی مشاهده شد که نشان دهنده تبلورمجدد و استحاله فازی دینامیکی است. تغییرشکل در دماهای بالا سبب تشکیل فازهای مارتنزیت بیشتری می شود که در مقایسه با فازهای تشکیل شده در دماهای پایین، مارتنزیت‌ها کشیده‌ترند.

۳. اثر نرخ کرنش نیز به مانند اثر دما قابل توجه بود زیرا سرعت تغییرشکل بر رشد دانه اثر معکوس داشت بنابراین در نرخ‌های کرنش پایین دانه‌های متبلورشده زمان کافی برای رشد را

داشتند. اثرات نرخ کرنش بر استحاله فازی چندان محسوس نبود با این حال در نرخ‌های کرنش بالا فازهای پرلیت بیشتر به صورت پرلیت چندضلعی پدیدار گردید. به علاوه جوانه‌های بسیار ریزی در مرزهای آستنیتی از فاز فریت ویدمن اشتاین قابل مشاهد بود که زمان کافی برای رشد را نداشته اند. مارتنزیت نیز در نرخ‌های کرنش بالا تمایل به نازک‌شدن داشت .

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] H. R. Rezaei Ashtiani, M.H. Parsa and H. Bisadi, "Constitutive equations for elevated temperature flow behavior of commercial purity aluminum", *Materials Science and Engineering* :A ,Vol. 545, pp. 61–67, 2012.

[2] S. B. Brown, K. H. Kim and L. Anand, "An internal variable constitutive model for hot working of metals", *Materials Science, Engineering.* Vol. 5, pp. 95–130, 1989.

[3] Y. feng XIA, W. JIANG, Q. CHENG, L. JIANG, L. JIN, "Hot deformation behavior of Ti—6Al—4V—0.1Ru alloy during isothermal compression", *Trans. Nonferrous Met*. Soc. China (English Ed. 30), Vol. 237, No. 2, pp. 134–146, 2020.

[4] S. Mandal, P. V. Sivaprasad, S. Venugopal, K. P. N. Murthy, "Artificial neural network modeling to evaluate and predict the deformation behavior of stainless steel type AISI 304L during hot torsion", *Applied Soft computing*. Vol. 9, No. 1, pp.237–244, 2009.

[5] S. Zangeneh Najafi, A. Momeni, H. R. Jafarian, "Flow curves and microstructure of K107 tool steel subjected to compression tests at elevated temperatures", *Materials Science and Engineering* :*A*, Vol. 732, pp. 78–90, 2018.

[6] A. Momeni, S. Kazemi, A. Bahrani, "Hot deformation behavior of microstructural constituents in a duplex stainless steel during high-temperature straining", *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, Vol. 20, pp. 953–960, 2013.

[7] L. Xu, H. Wu, B. Xie, "An improved constitutive model for high-temperature flow behaviour of the Fe–Mn–Al duplex steel", *Materials Science and Technology*. (United Kingdom). Vol 34, No 7, pp. 229–241, 2018.

[8] J. Li, J. Liu, "Strain compensation constitutive model and parameter optimization for Nb-contained 316LN", *Metals (Basel)*. Vol. 9 , No. 2, 2019.

[9] A. Dehghan-Manshadi, M.R. Barnett, P.D. Hodgson, "Recrystallization in AISI 304 austenitic stainless steel during and after hot deformation", *Materials Science and Engineering* A, Vol. 485, pp. 664–672, 2008.

[10] S. K. Rajput, G. P. Chaudhari, S. K. Nath, "Characterization of hot deformation behavior of a low carbon steel using processing maps, constitutive equations and Zener-Hollomon parameter", *Thermo-Mechanical Processing of Metallic Materials*, Vol. 237, pp.113-125, 2007.

[11] H. Mirzadeh, M.H. Parsa, D. Ohadi, "Hot deformation behavior of austenitic stainless steel for a wide range of initial grain size", *Materials Science and Engineering:* A. Vol. 569, pp. 54–60, 2013.

[12] S. Serajzadeh, A.K. Taheri, "An investigation into the effect of carbon on the kinetics of dynamic restoration and flow behavior of carbon steels", *Mechanics of Materials*. Vol. 35, pp. 653–660, 2003.

[13] T. H. Lee, E. Shin, C. S. Oh, H. Y. Ha, S. J. Kim, "Correlation between stacking fault energy and deformation

microstructure in high-interstitial-alloyed austenitic steels", *Acta Materialia*, Vol. 58, No. 8, pp. 3173–3186, 2010.

[14] S. A. Askariani, S. M. Hasan Pishbin, "Hot deformation behavior of Mg-4Li-1Al alloy via hot compression tests", *J. Alloys Compd.* Vol. 688, pp. 1058–1065, 2016.

[15] J. K. Kim, B.C. De Cooman, "Stacking fault energy and deformation mechanisms in Fe-xMn-0.6C-yAl TWIP steel", *Materials Science and Engineering* A. Vol. 676, pp. 216–231, 2016.

[16] Y. Li, Y. Koizumi, A. Chiba, "Dynamic recrystallization in biomedical Co-29Cr-6Mo-0.16N alloy with low stacking fault energy", *Materials Science & Engineering* A. Vol. 668, pp. 86–96, 2016.

[17] C. Zhang, L. Zhang, W. Shen, C. Liu, Y. Xia, R. Li, "Study on constitutive modeling and processing maps for hot deformation of medium carbon Cr-Ni-Mo alloyed steel", *Materials & Design*. Vol. 90, pp. 804–814, 2016.

[18] C. Sommitsch, W. Mitter, "On modelling of dynamic recrystallisation of fcc materials with low stacking fault energy", *Acta Materialia*. Vol. 54, No. 2, pp. 357–375, 2006.

[19] S. E. Tabatabaee, S. H. Mousavi-Anijdan, H. Najafi, "Hot deformation mechanisms, mechanical properties and microstructural evolution of a HP-Nb steel", *Materials Science and Engineering*: A. Vol. 800, 2021.

[20] T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J. J. Jonas, "Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions", *Progress in Materials Science*. Vol. 60, pp. 130–207, 2014.

[21] A. Momeni, S. Kazemi, A. Bahrani, "Hot deformation behavior of microstructural constituents in a duplex stainless steel during high-temperature straining", *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, Vol. 20, pp. 953–960, 2013.

[22] L. Zhou, W. Chen, S. Feng, M. Sun, B. Xu, D. Li, "Dynamic recrystallization behavior and interfacial bonding mechanism of 14Cr ferrite steel during hot deformation bonding", J. *Mater. Sci. Technol.* Vol. 43, pp. 92–103, 2020.

[23] X. Xu, X. Wang, J. Li, Z. Yan, D. Liu, Q. Liu, C. Shang, J. Fu, P. Shen, "Hot workability characteristics of low-density Fe–4Al–1Ni ferritic steel", *Materials Science and Engineering* A, Vol. 799, 2021.

[24] H. R. Rezaei Ashtiani, A. A. Shayanpoor, "Prediction of thermo-mechanical behavior and microstructural evolution of copper considering initial grain size at elevated temperature", *Materials Today Communications*, Vol. 28, 2021.

[25] H. R. Rezaei Ashtiani, H. Ahmadi, M. Heidari, P. Shahsavari, "Flow Behavior and Metallurgical Phenomena of Micro-alloy Steel Under Elevated Temperature Conditions", *Transactions of the Indian Institute of Metals*, Vol. 75. No, 8, 2022.

[26] ASTM E 9, "Standard test methods of compression testing of metallic materials at room temperature", Annu. B. *ASTM Stand*. 03.01, 2000.

[27] ASTM E 209, "Standard Practice for Compression Tests of Metallic Materials at Elevated Temperatures with Conventional or Rapid Heating Rates and Strain Rates", Annu. B. *ASTM Stand.* 2000.

[28] Y.C. Lin, X.Y. Wu, X. M. Chen, J. Chen, D. X. Wen, J. L. Zhang, L.T. Li, "EBSD study of a hot deformed nickel-based superalloy", *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 640, pp. 101–113, 2015.

[29] H. Zhang, K. Zhang, S. Jiang, H. Zhou, C. Zhao, X. Yang, "Dynamic recrystallization behavior of a γ′-hardened nickel-based superalloy during hot deformation", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 623, pp. 374–385, 2015.

[30] Y. W. Xiao, Y. C. Lin, Y. Q. Jiang, X. Y. Zhang, G. D. Pang, D. Wang, K. C. Zhou, "A dislocation density-based

model and processing maps of Ti-55511 alloy with bimodal microstructures during hot compression in α+β region", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 790, 2020.

[31] C. Zhao, W. Kingkam, L. Ning, H. Zhang, L. Zhiming, "Effect of Deformation Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of High-Strength Low-Alloy Steel During Hot Compression", *Journal of Materials Engineering and Performance*. Vol. 27, No. 8, pp. 4129–4139, 2018.

[32] A. Momeni, H. Arabi, A. Rezaei, H. Badri, S. M. Abbasi, "Hot deformation behavior of austenite in HSLA-100 microalloyed steel", *Materials Science and Engineering* A. Vol. 528, No. 4, pp. 2158–2163, 2011.

CONTENTS

Investigating the Wear Behavior of Nanocomposite Based on Cu-5Zn Alloy Reinforced with Carbon Nanotubes 1
Mohammad Alipour

Investigating the Ability of Coating the SiC by APS and HVOF Processes through the Nickel-Phosphorus Cladding on the Primary Powder 17
Pejman Zamani Moghadam - Zia Valefi - Masoud Mirjani

The Effect of Process Parameters on the Phase and Microstructure of Cu-Mn-O Mixed Metal Oxide Synthesized via Solution Combustion Synthesis 31
Laya Agah - Sahar Mollazadeh Beidokhti - Ghasem Barati Darband - Jalil Vahdati Khaki

Improvement the Surface of AZ31 Alloy for Using in Tissue Engineering Application 45
Farzad Soleimani

Effect of Presence LDPE on Mechanical and Electrical Properties of CB/HDPE Segregated Structure 59
Seyed Abdolkarim Sajjadi Samaneh Sahebian Mehran Teimoury

Description of Flow Behavior and Changes in Grain Size and Structure of API-5CT-L80 Steel in Hot Deformation Process 71
Hamid Reza Rezaei Ashtiani - Hamid Ahmadi - Golam Reza Ebrahimi - Mohammad Heidari

نشریه مهندسی متالورژی و مواد
شماره پیاپی: ۳۲
سال ۳۴، شماره ۴، ۱۴۰۲

ISSN 2008 -7462

Ferdowsi University
of Mashhad

JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

Investigating the Wear Behavior of Nanocomposite Based on Cu-5Zn Alloy Reinforced with Carbon Nanotubes 1
Mohammad Alipour

Investigating the Ability of Coating the SiC by APS and HVOF Processes through the Nickel-Phosphorus Cladding on the Primary Powder 17
Pejman Zamani Moghadam - Zia Valefi
Masoud Mirjani

The Effect of Process Parameters on the Phase and Microstructure of Cu-Mn-O Mixed Metal Oxide Synthesized via Solution Combustion Synthesis 31
Laya Agah - Sahar Mollazadeh Beidokhti
Ghasem Barati Darband - Jalil Vahdati Khaki

Improvement the Surface of AZ31 Alloy for Using in Tissue Engineering Application 45
Farzad Soleimani

Effect of Presence LDPE on Mechanical and Electrical Properties of CB/HDPE Segregated Structure 59
Mehran Teimoury - Samaneh Sahebian
Seyed Abdolkarim Sajjadi

Description of Flow Behavior and Changes in Grain Size and Structure of API-5CT-L80 Steel in Hot Deformation Process 71
Hamid Reza Rezaei Ashtiani - Hamid Ahmadi
Golam Reza Ebrahimi - Mohammad Heidari

Serial No. 32

Vol. 34, No. 4
Winter 2023