## ISSN 2008 - 7462



نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

فصلنامه

شماره پیاپی: ۳۴

**بررسی خواص داربست پلی کاپرولا کتون (ژلاتین / کیتوسان تولید شده به روش الکتروریسی دو طرفه** مینا پرنیان - سید مجتبی زبرجد

ارزیابی رفتار مکانیکی فومهای فولاد زنگنزن تولید شده به روش انحلال دانههای کروی اوره به عنوان فضاساز مسعود صحرائی - علی محمد ناصریان نیک - حمید سازگاران

اثر افزودن نانوذرات آلومینا بر ویژ گیهای فشاری ۳۱ فومهای سرب حمد سازگاران - هادی نصیری

تولید و مشخصه یابی داربست های PLA/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> م به روش پرینت ۳ بعدی (FDM) و مقایسه آنها با روش دوغایی مهران قدرتی - سید مهدی رفیعائی

**تأثیر توزیع کربنسیاه در پلی اتیلن بر رسانایی و** محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس علی شجری – فاطمه نجارنیا – محسن حداد سبزوار – سمانه صاحبیان

بهینه سازی چقرمگی شکست و سختی به روش تاگوچی ۷۷ در ZrB2-SiCnp-ZrC-CNFs غلامرضا داودی- محمد مراد شیخی - زهره بلک - شهروز یوسف زاده

> سال ۳۵، شماره۲ تابستان، ۱۴۰۳

نشریه مهندسی متالورژی و مواد



			<b>سردبير :</b> جليل وحدتي خاكي
		کانی	<b>مدیر مسئول:</b> علی حائریان ارد
شماره نامه مجوز : ۸۴۲۳		سی مشهد	<b>صاحب امتیاز :</b> دانشگاه فردو
			هيئت تحريريه :
ندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز	دانشکده مه	استاد	دکتر رسول آذری خسروشاهی
ژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	گروه متالور	استاد	دكتر غلامرضا ابراهيمي
ندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف	دانشکده مه	استاد	دکتر رضا باقری
ژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	گروه متالور	استاديار	دكتر قاسم براتي دربند
ندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران	دانشکده مه	استاد	دكتر جعفر جوادپور
گاه صنعتی سجاد	مشهد، دانشاً	استاد	دکتر علی حائریان اردکانی
ژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	گروه متالور	استاد	دكتر محسن حداد سبزوار
ژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	گروه متالور	دانشيار	دكتر ابوالفضل رضائي بزاز
ژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز	گروه متالور	استاد	دکتر سید مجتبی زبرجد
ژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	گروه متالور	استاد	دكتر سيد عبدالكريم سجادي
ندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان	دانشکده مه	استاد	دكتر مهدي صالحي
ندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان	دانشکده مه	استاد	دكتر محمدرضا طرقىنژاد
ندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران	دانشکده مه	استاد	دکتر حسین عربی
ژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	گروه متالور	استاد	دكتر عليرضا كيانىرشيد
ژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	گروه متالور	استاد	دکتر جلیل وحدتی خاکی
دی، دانشگاه علم و فناوری، ووهان، چین	شیمی کاربر	دانشيار	دکتر جین یانگ لی
كوئيلا، ايتاليا	دانشگاه لوا	دانشيار	دكتر يونلا پونيتا بيرلوآگا
سبورگئ–اسن، آلمان	دانشگاه دوي	پسا دکتري	دکتر مسعود سکاکی
كوئيلا، ايتاليا	دانشگاه لوا	پسا دکتري	دكتر حسين شالچيان
وم و مهندسی مواد، دانشگاه شانگهای جیائو تونگ، شانگهای، چین	دانشكده عل	پسا دکتري	دكتر فرهاد صبا

ويراستار متن : دكتر سحر ملازاده بيدختي – الهام دهقان **ویرایش و صفحه آرایی**: عاطفه نوعی باغبان-تکتم هوشمند

این نشریه در کتابخانه منطقهای علوم و تکنولوژی شیراز (ISC) نمایه می شود. 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 : m۸۰۶۰۲۴ و

### **ISSN:** 2008-7462

١

م**سئول دفتر نشریه** : تکتم هوشمند

## فهرست مطالب

<b>رسی خواص داربست پلی کاپرولا کتون /ژلاتین / کیتوسان تولید شده به روش الکتروریسی دو طرفه</b> نا پرنیان - سید مجنبی زبرجد	١
زیابی رفتار مکانیکی فومهای فولاد زنگنزن تولید شده به روش انحلال دانههای کروی اوره به نوان فضاساز	۱۵
معود صحرائی - علی محمد ناصریان نیک - حمید سازگاران	
ر <b>افزودن نانوذرات آلومینا بر ویژ گیهای فشاری فومهای سرب</b> مید سازگاران – هادی نصیری	٣١
و مشخصه یابی داربست های PLA/MgAl₂O₄ به روش پرینت ۳ بعدی (FDM) و مقایسه آنها با روش	۵١
<b>وغابی</b> ران قدرتی – سید مهدی رفیعائی	
<b>ثیر توزیع کربن سیاه در پلی اتیلن بر رسانایی و محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس</b> م شجری – فاطمه نجارنیا – محسن حداد سبزوار – سمانه صاحبیان	۶۵
<b>ینه سازی چقرمگی شکست و سختی به روش تا گوچی در ZrB2-SiCnp-ZrC-CNFs</b> (مرضا داودی- محمد مراد شیخی- زهره بلک - شهروز یوسف زاده	VV



## Characterization of Polycaprolacton/Gelatin/Chitosan Scaffold Fabricated by Dual Electrospinning Method Research Article

Mina Parnian<sup>1</sup>, Seyed Mojtaba Zebarjad<sup>2</sup> DOI: 10.22067/jmme.2024.84247.1123

#### **1.Introduction**

The electrospinning process is one of the most well-known methods for making nano and micrometer diameter fibers that have a high surface-to-volume ratio. Parameters such as concentration, feeding rate and voltage play important roles in the morphology of the electrospun fibers. Some researchers have conducted researches on the morphology and electrospinning parameters of poly-caprolactone, gelatin and chitosan. Based on theie researches, it seems that the effect of electrospinning parameters on ternary composites has been paid less attention. For this purpose, in this research, it has been tried to fabricate scaffolds made of natural and synthetic polymers. To do so gelatin/chitosan/polycaprolactone composite nanofibers were produced using the electrospinning method.

#### 2. Experimental

In order to prepare ternary composite fibers, the concentration of polycaprolactone, gelatin and chitosan solutions was considered to be 15, 25 and 3% wt%, respectively. The electrospinning process was carried out using an electrospinning machine made by Nanoazma Company. The solution of polycaprolactone in a 5 ml syringe and the combination of gelatin-chitosan solutions in an another syringe were inserted into different pumps of the device. The feeding rate of the solution for gelatin/chitosan solution was 0.2 ml/h and for polycaprolactone changed from 0.2 to 1.5 ml/h. The rotation speed of the cylinder was 100 rpm and the applied voltage was kept constant at 15 kv. Aluminum foil was used to collect the scaffolds on the collector. The details of the produced samples are given in Table 1. The samples were cross-linked in glutaraldehyde vapor with 25% by weight.

<b>Fable I</b>	[:	The	details	of	sample	preparation
----------------	----	-----	---------	----	--------	-------------

Sample code	Distance(Cm)	Feed rate(ml/h)	Voltage (kv)
PGC1	10	0.2-1.5	15
PGC2	10	0.2-0.6	15
PGC3	10	0.2-0.4	15
PGC4	10	0.2-0.2	15





Figure (1) SEM micrograph thaken from samples with ratios of polycaprolactone to gelatin-chitosan a) 10-90 and b) 40-60.

#### 3. Results and discussion

FTIR study shows the presence of chitosan and gelatin in the gelatin-chitosan samples. Also after cross-linking, a new peak appeares at the wave number of 1030 cm<sup>-1</sup>. The SEM images for samples with ratios of polycaprolactone to gelatin-chitosan 10-90 and 40-60 are shown in Figures (1-a) and (1-b) respectively.

<sup>\*</sup>Manuscript received: September 2, 2023, Revised January 1, 2024, Accepted, February 26, 2024.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> MS.c. Department of Enginerring Materials, Engineering Faculty, Shiraz University, Shira, Iran.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Corresponding Author: Proofesor Department of Engineering Materials, Engineering Faculty, Shiraz University, Shira, Iran. **Email**: Mojtabazebarjad@shirazu.ac.ir

Contact angle test was done on the samples. The results show the dependency of contact angle on the percentage of gelatin-chitosan to polycaprolactone. In another word hydrophilicity of PCL will be changed in the presence of gelatin and chitosan. Breifly, the contact angle of the scaffold made of PCL is about 98 degrees, while the addition of gelatin and chitosan significantly reduces it to about 22. Figure (2) shows the results of contact test for pure PCL and PGC4 samples.



Figure 2: The results of contact test for a) Pure PCL b) PGC4

Evaluation of degradability in phosphate buffered saline solution shows that the weight loss of the scaffolds promotes as time increases from 1 to 28 days. Considering that the nature of polycaprolactone is hydrophobic and the nature of gelatin-chitosan is hydrophilic. The highest rate of degradation is in gelatin-chitosan fibers with more than 50% degradation after 28 days and the lowest degradation rate is related to the sample containing 70% by weight of PCL with less than 23% degradation after 28 days.

#### 4. Conclusion

Polycaprolactone-gelatin-chitosan ternary composites with different weight ratios of polycaprolactone (70, 80, 90 and 60) were made by double-sided electrospinning method. The samples were cross-linked in glutaraldehyde vapor with 25% by weight. Microscopic evaluation indicated the proper formation of the composite. FTIR analysis confirmed the bonding between the components in the composite samples. Also, the results of the water contact angle test showed promotion the hydrophilicity of the PCL scaffold by adding gelatin and chitosan. The contact angle of pure PCL reached from 98 degrees to about 22 degrees at the presence of gelatin and chitosan. The evaluation of degradability in phosphate buffered saline solution showed that the weight loss of the fabricated scaffolds occurs with the passage of time from 1 to 28 days for all scaffolds. Because of the nature of polycaprolactone and gelatin-chitosan, the highest degradation rate after 28 days belongs to gelatin-chitosan fibers with more than 50% and the lowest degradation rate related to the sample containing 70 wt% PCL with less than 23%.



## بررسی خواص داربست پلی کاپرولاکتون/ژلاتین/کیتوسان تولید شده به روش الکتروریسی دو طرفه\*

مقاله پژوهشی

مينا پرنيان<sup>(۱)</sup> سيد مجتبى زبرجد<sup>(۲)</sup> 🛈 DOI: 10.22067/jmme.2024.84247.1123

چکیده در مطالعهی حاضر، طرح جدیدی برای ساخت داریستهای پلی کاپرولاکتون (PCL) ژلاتین (GEL) کیتوسان (CS) به منظور افزایش عملکرد در مهندسی بافت عروق پیشنهاد شده است. از پلیمر مصنوعی PCL جهت بالا بردن خواص مکانیکی داریست و همچنین از دو پلیمر طبیعی GEL و CS به عنوان عوامل موثر در تحریک و تکثیر سلولها استفاده شده است. کامپوزیتهای سهتایی پلی کاپرولاکتون-ژلاتین-کیتوسان با نسبتهای مختلف وزنی پلی کاپرولاکتون عوامل موثر در تحریک و تکثیر سلولها استفاده شده است. کامپوزیتهای سهتایی پلی کاپرولاکتون-ژلاتین-کیتوسان با نسبتهای مختلف وزنی پلی کاپرولاکتون عوامل موثر در تحریک و تکثیر سلولها استفاده شده است. کامپوزیتهای سهتایی پلی کاپرولاکتون-ژلاتین-کیتوسان با نسبتهای مختلف وزنی پلی کاپرولاکتون موامل موثر در تحریک و تکثیر سلولها استفاده شده است. ندمونه ها در معرض بخار گلوتارآلدهید با غلظت ۲۵ درصد وزنی اتصال عرضی داده شدند. ارزیابی میکروسکوپی نشانگر تشکیل مناسب کامپوزیت مذکور می باشد. آنالیز FTIR پیوند بین اجزاء در نمونههای کامپوزیتی را تایید کرد. همچنین نتایج حاصل از آزمون زاویه تماس آب نشان از آبدوست شدن داربست و می باشد. آنالیز FTIR پیوند بین اجزاء در نمونههای کامپوزیتی را تایید کرد. همچنین نتایج حاصل از آزمون زاویه تماس آب نشان از آبدوست شدن داربست زمینه PCL با افزودن ژلاتین و کیتوسان می باشد. به طوریکه زاویه تماس PCL خاص از ۸۸ درجه به حدود ۲۲ در درمونه و زاویه تماس آب نشان از آبدوست شدن داربست و مینه PCL با افزودن ژلاتین و کیتوسان می باشد. به طوریکه زاویه تماس PCL خاص از ۸۸ درجه به حدود ۲۲ درجه با حضور ژلاتین و کیتوسان از آبدوست همی و ۸۱ درجه به حدود تا زاویه تماس آب نشان از آبدوست همی می درجه به درجه با حضور ژلاتین و کیتوسان می باشد. به مور زکارین و کیتوسان می میشد، باگذشت زمان درجه با حضور ژلاتین و کیتوسان می داربست های می بایکه ماهیت پلی کاپرولاکتون آب گریز و ماهیت ژلاتین-کیوسان آب درجه با گذشت زمان درجه با حضور ژلاتین و کیتوسان می ۸۰ درجه با گذری تر مان درجه با حضور ژلاتین و کیتوسان می در درجه م درجه با حضور ژلاتین و کیتوسان می ساز ۲۸ در در محلول فسفات بافر سالین نشان داد که کاهش وزن داربست های ساخته شده با گذشت زمان درجه با زان ۲ درص در این ژلاتین میزن آب درسان مان ۲۰ درصد وزنی کام در درمو می می در تر بان در تر در درولاتی و

واژه های کلیدی پلی کاپرولاکتون، ژلاتین، کیتوسان، داربست، الکتروریسی

## Characterization of Polycaprolacton/ Gelatin/ Chitosan Scaffold fabricated by Dual Electrospinning Method

Mina Parnian Seyed Mojtaba Zebarjad

**Abstract** In the present study, a design for the construction of poly-caprolactone (PCL)/gelatin (GEL)/chitosan (CS) scaffolds has been proposed in order to increase performance in tissue engineering. The artificial polymer PCL is used to increase the mechanical properties of the scaffold, and two natural polymers GEL and CS are used as factors in the proliferation of cells. Polycaprolactone-gelatin-chitosan ternary composites with different weight ratios of polycaprolactone (70, 80, 90 and 60) were made by double-sided electrospinning method. The samples were cross-linked in glutaraldehyde vapor with 25% by weight. Microscopic evaluation indicates the proper formation of the composite. FTIR analysis confirmed the bonding between the components in the composite samples. Also, the results of the water contact angle test showed promotion the hydrophilicity of the PCL scaffold by adding gelatin and chitosan. So that the contact angle of pure PCL reaches from 98 degrees to about 22 degrees with the presence of gelatin and chitosan. The evaluation of degradability in phosphate buffered saline solution showed that the weight loss of the fabricated scaffolds occurs with the passage of time from 1 to 28 days for all scaffolds. Because of the nature of poly-caprolactone and gelatin-chitosan, the highest degradation rate after 28 days in gelatin-chitosan fibers is more than 50% and the lowest degradation rate related to the sample containing 70 wt% PCL is less than 23%.

Keywords Polycaprolacton, Gelatin, Chitosan, Electrospinnin, Scaffold.

Email: Mojtabazebarjad@shirazu.ac.ir

(۲) نویسنده مسئول: استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز.

<sup>\*</sup> تاريخ دريافت مقاله ١٤٠٢/۶/١١ و تاريخ پذيرش آن١٤٠٢/١٢/٧ مي باشد.

<sup>(</sup>۱) كارشناس ارشد، بخش مهندسي مواد، دانشكده مهندسي، دانشگاه شيراز، شيراز.

#### مقدمه

در سالهای اخیر، استفاده از پلیمرهای زیستی در مهندسی بافت مورد توجه قرار گرفته است. از جمله مزایای پلیمرهای زیستی می توان به زیستساز گاری و زیست تخریب پذیری آنها اشاره کرد [1]. پلىكاپرولاكتون، پليمر مصنوعى زيستتخريبپذير، غير سمی، ارزان و مقاوم در برابر آب است. این پلیمر به دلیل داشتن خواص مکانیکی عالی و همچنین سهولت در تولید توجه بسیاری را در زمینه زیست پزشکی به خود جلب کرده است. اما به دلیل ماهیت آبگریز بودن، فاقد چسبندگی سلولی مناسب است [2]. ژلاتین نیز پلیمر طبیعی است که از کلاژن مشتق شده است. این پليمر بسيار زيستسازگار ، نسبتا ارزان، تجزيه پذير و غير سمي است. صنایع غذایی و دارویی، اصلی ترین مصرفکنندگان ژلاتین هستند. بیشترین کاربرد ژلاتین در زمینه زیست پزشکی تولید کپسول های سخت و نرم، پانسمان زخم و همچنین بازسازی سه بعدى بافت است. اين پليمر مانند اغلب پليمرهاي طبيعي خواص مكانيكي ضعيفي دارد [3]. كيتوسان، پليمر كاتيوني طبيعي، زیست تخریب پذیر، زیست سازگار و غیر سمی می باشد و به علت خصوصیات ذاتی مفید، توجه بسیاری را در کاربردهای مختلف زیست دارویی به خود جلب کرده است. اگرچه خواص مکانیکی آن نيز ضعيف است [2].

به منظور استفادهی همزمان از مزایای هردو گروه از پلیمرهای طبیعی و مصنوعی، تولید کامپوزیتهای متشکل از این دو، کارآمد خواهد بود. علاوه بر ترکیب کامپوزیت، ساختار و مورفولوژی آن نیز در خواص و عملکرد نهایی آن بسیار اهمیت دارد [1-3]. از مهمترین مورفولوژیهای مطلوب در مهندسی بافت، به ویژه در ساخت داربستها می توان به الیاف اشاره کرد. فرايند الكتروريسي از شناخته ترين روشها براي ساخت الياف با قطر نانو و میکرومتری است که نسبت سطح به حجم بالایی دارند. پارامترهای مهمی مانند غلظت، نرخ تغذیه، ولتاژ و ...بر مورفولوژی محصول ناشی از فرایند الکتروریسی نقش دارند. بر اساس مطالعات صورت گرفته برخی از محققین تحقیقاتی را در رابطه با مورفولوژی و پارامترهای الکتروریسی پلیکاپرولاکتون، ژلاتین و کیتوسان انجام دادهاند.به طور مثال همایونی و همکاران [4] الكتروريسي كيتوسان خالص را مورد بررسي قرار دادند. نتايج نشان میدهد که کیتوسان به دلیل داشتن ویسکوزیتهی بالا به سختی الکتروریسی میشود. با استفاده از روش قلیایی میتوان

هیدرولیز زنجیرههای کیتوسان را کاهش داده و در نتیجه ساختاری نانوالیافی با کیفیت و ثبات مناسب تولید کرد. [4]. جعفری و همکاران[5] محلولهای کیتوسان/ژلاتین را با درصدهای وزنی مختلف تولید و نشان دادند که یکنواختی الیاف تولیدی و تشکیل مهره وابسته به ولتاژ با و نرخ جریان میباشد. گوتام و همکاران[6] داربست نانوکامپوزیتی سه فازی از PCL ژلاتین/کیتوسان را به روش الکتروریسی تولید کردند. آنها از کلروفرم/متانول به عنوان حلال مناسب برای PCL و ازاسید استیک برای کیتوسان و ژلاتین استفاده کردند. آنها سه پلیمر را در نسبتهای حجمی مختلف ترکیب کردند و نسبت ۱۰:۱۰:۰۰ را با ولتاژ بالای ۲۲ کیلوولت و نرخ جریان  $\frac{m!}{h}$ , و فاصلهی ۱۰ سانتی متر به عنوان شرایط مطلوب گزارش شد.

ژانگو همکاران [7] الیاف ژلاتین و ترکیب ژلاتین- پلی-کاپرولاکتون را تولید کرده و از تریفلوئورواتان (TFE) به عنوان حلال استفاده کردند . نتایج ارزیابی انها نشان داد که داربستهای تركيب ژلاتين- پلىكاپرولاكتون خواص مطلوبترى نسبت به ژلاتین و پلیکاپرولاکتون خالص دارند. تصاویر میکروسکوپی الكرتوني نيز نشان داد كه سلولها علاوه بر اينكه چسبندگي خوبی را بر سطح داربستها داشتند قادر به مهاجرت در داخل داربست نیز هستند. یانگ و همکاران [8]، با استفاده از الکتروریسی، داربستهای عروقی Cs/PCL را تولید و نشان دادند که داربستها دارای تخلخل سطحی بالا و قابلیت تغییر شکل الاستیک مناسب و رشد و تکثیر سلولی خوبی هستند. دانداتاپانی و همکارانش [9] ترکیب تریفلوئورواستیکاسید دیکلرومتان با نسبت های حجمی (۷:۳) را به عنوان حلال مشترک برای کیتوسان و ژلاتین به کار برده و نمونههای الکتروریسی شده را مورد ارزیابی ساختاری قرار دادند. نتایج آزمون کشش هم حاکی از آن بود که کامپوزیت دوتایی، استحکام کششی بیشتری نسبت به هر كدام از مواد خالص دارد.

براساس تحقیقات انجام شده به نظر می رسد اثر پارامترهای الکتروریسی روی کامپوزیتهای سه گانه کمتر مورد توجه قرار گرفته است. بدین منظور در این پژوهش سعی شده است که با استفاده از پلیمرهای طبیعی و مصنوعی و بهره گیری از خواص هر یک و همچنین با استفاده از روش الکتروریسی، داربستهائی از جنس نانوالیاف کامپوزیتی ژلاتین-کیتوسان-پلیکاپرولاکتون تهیه و مورفولوژی و زیست تخریب پذیری آنها مورد ارزیابی

قرار گیرد.

**مواد و روش تحقیق** م**واد** در جدول (۱) مشخصات مواد اولیه موردنیاز به منظور تولید داربستها به روش الکتروریسی ارائه شده است.

## الكتروريسي

جهت تهیه الیاف کامپوزیت سهتایی، غلظت محلولهای پلی-کاپرولاکتون، ژلاتین و کیتوسان به ترتیب ۱۵، ۲۵ و ۳ درصدوزنی در نظر گرفته شد. فرایند الکتروریسی با استفاده از دستگاه الکتروریسی ساخت شرکت نانوآزما انجام شد. محلول پلی-کاپرولاکتون در سرنگ ۵ میلیلیتر و ترکیب محلولهای ژلاتین-کیتوسان در سرنگی مجزا درون پمپهای مختلفی از دستگاه تعبیه شدند. نرخ خروج محلول برای محلول ژلاتین/کیتوسان ا/۲ml/

۲۶۳ و ۱/۵ میلیلیتر بر ساعت و سرعت چرخش استوانه rpm ۱۰۰ و ولتاژ ۱۵kv انتخاب شد. از فویل آلومینیومی جهت جمع-آوری داربستها بر روی جمع کننده استفاده شد . جزئیات نمونه-های تولید شده در جدول (۲) آورده شده است.

## ايجاد اتصال عرضي

ماهیت آبدوستی و حلالیت بالای دو پلیمر ژلاتین و کیتوسان در محیط اس یدی رقیق و محیط های آبی، ویژگی نامطلوب برای داربست ها میباشد. بنابراین افزایش پایداری داربست ها با ایجاد اتصال عرضی یک امر ضروری میباشد. در این تحقیق و به منظور ایجاد اتصال عرضی بخار گلوتارآلدهید به عنوان یک عامل ایجاد اتصال عرضی انتخاب شد. بدین منظور Im۵ محلول آبی گلوتارآلدهید ۲۵٪ در یک پتری دیش ریخته و در قسمت پایین د سیکاتور قرار داده شد. سپس نمونه ها درون د سیکاتور قرار گرفته و به مدت ۲ ساعت در دمای محیط درون د سیکاتور در معرض بخار گلوتارآلدهید قرار گرفتند.

جدول ۱ مشخصات مواد و تجهیزات مورد استفاده در پژوهش

كاربرد	شركت سازنده	تركيب شيميايي	نام ماده	رديف
ساخت داربست	Sigma Aldrich	(C6H10O2)n	پلي کاپرولاکتون	١
ساخت محلول	merck	CHCl3	كلروفرم	٢
ساخت داربست	Merck	-	ژلاتين	٣
ساخت محلول	Merck	СН3СООН	استیک اسید	۴
ساخت	Sigma Aldrich	C8H13NO5	كيتوسان	۵
ايجاد اتصال عرضي	Merck	C5H8O2	گلوتارآلدهيد	۶
زيست تخريبپذيري	زيست فناوري طيبا	-	PBS	V

جدول ۲ جزئیات نمونه های سه تایی پلی کاپرولاکتون-ژلاتین-کیتوسان

فاصله (cm)	نرختغذیه (ml/h)	ولتاژ (kv)	درصد محلول	درصدوزني	محلول	شماره نمونه
۱.	•/Y -1/Q	10	9(19.)	5-410	PCL-GEL-CS	PGC1
۱.	•/٢ -•/۶	۱۵	٨٠-(١٠-٩٠)	۳-4+-10	PCL-GEL-CS	PGC2
۱.	•/٢ -•/۴	۱۵	٧٠-(١٠-٩٠)	۳-4+-10	PCL-GEL-CS	PGC3
۱.	•/٢ -•/٢	۱۵	۶(۱۹.)	۳-410	PCL-GEL-CS	PGC4

**آنالیز طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)** مشخصه یابی فروسرخ روشی برای شناسایی و ارزیابی ترکیبات آلی و معدنی و گروه عاملی آنهاست. جهت مطالعهی پیوند بین اجزای کامپوزیتها و همچنین اطمینان از ایجاد اتصال عرضی در نمونهها، قبل و بعد از اضافه کردن کیتوسان به ژلاتین و همچنین بعد از در معرض قرار دادن با بخار گلو تارآ لدهید آزمون FTIR به و سیلهی د ستگاه Thermo Scientific ساخت کشور آمریکا انجام و عدد موج پرتوی تابیده شده در محدودهی

## ارزيابي ميكروسكوپي

ساختار و مورفولوژی داربستهای تولید شده به وسیلهی میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cambridge-s320 ساخت انگلستان با ولتاژ شتابدهندهی ۲۰ kV و فاصلهی کاری ۹ – ۹ ۲۱ مورد ارزیابی قرار گرفت. به دلیل نارسانا بودن سطح نمونهها، نمونهها قبل از تصویربرداری با لایهی نازک طلا به وسیلهی دستگاه Palaron SC7640 پوشش داده شدند. سپس با استفاده از نرمافزار ImageJ و با انتخاب ۳۰ لیف در تصاویر و اندازه گیری قطر آنها، تصاویر SEM آنالیز و بررسی شدند و قطر میانگین نمونهها بدست آمد.

## آزمون آبدوستى

برای تعیین میزان آبدو ستی داربستها، آزمون زاویه تماس آب انجام شد. حجم قطره در این آزمون اµ ۸ و دستگاه اندازهگیری زاویه تماس Jikan CAG-10 بود. دمای انجام آزمون ۲۵ درجه سانتیگراد و زوایا به وسیلهی نرمافزار ImageJ بهدست آمدند.

## بررسى زيست تخريب پذيرى

ارزیابی زیست تخریب پذیری نمونه ها با استفاده از غوطه وری آنها در محلول فسفات بافر سالین (PBS) انجام شد. پس از تهیه ی PBS، مقدار سه میلی لیتر از محلول را درون فالکون های جداگانه ریخته و نمونه های مورد نظر درابتدا وزن و درون هر فالکون قرار داده شدند. سپس تمامی فالکون ها در انکوباتور و در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد به مدت ۱، ۳، ۷، ۱۴، ۲۱، ۲۸ روز قرار داده

شدند. پس از آن نمونهها از فالکون خارج و پس از چندین بار شست و شو در دمای اتاق، خشک و سپس مجددا وزن شدند. با استفاده از رابطهی (۱) درصد زیست تخریبپذیری نمونهها حساب شدند.

Weight loss=
$$\frac{w_o - w_d}{w_o} \times 100$$
 (1)

که در این معادله *W*<sub>0</sub> وزن اولیه نمونهها و *W<sub>a</sub> و*زن نهایی نمونهها پس از خشک شدن میباشند.

## نتایج و بحث آنالیز طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز(FTIR)

شکل (۱) نتایج آنالیز FTIR نمونههای ژلاتین، کیتوسان و كامپوزيت اتصال عرضي نشده ژلاتين/كايتوسان را نمايش مي-دهد. با توجه به شکل (۱)، پیک ظاهر شده در محدودهی cm-1 ۳۲۹۰ در نمونهی ژلاتین-کیتوسان مربوط به حرکات کششی گروه هیدروکسیل(OH-)، پیک ضعیف در محدودهی cm-1 ۲۹۰۰ مربوط به حرکات کششی(CH2-) بوده و همچنین در محدودهی ۱۴۰۰ cm-1 نمایانگر حرکات خمشی (-CH2-) می-باشد پیک موجود در محدودهی ۲۲۵۰ cm-1 مربوط به یک اتصال پپتایدی (N-C=O-) مربوط به پروتئینها دیده می شود. پیک موجود در محدودهی ۱۵۰۰ cm-1 مربوط به حرکت کششی کربونیل میباشد . تغییر در پیوندهای کربنیل و آمید در طیفهای ژلاتین و کیتوسان نشان میدهد که این دو یک پیوند هیدروژنی را در محدودهی cm-1(پیک موجود در این محدوده شیفت پیدا کرده و کوچکتر شده) ایجاد میکنند. گروههای (OH-) و گروههای خمشی (NH2-) و گروههای کششی (C=O-) در ژلاتین قادر به ایجاد پیوندهای هیدروژنی با گروههای کششی (-OH) و خمشي(NH2-) در كيتوسان هستند [5, 9, 10, 11].

برای افزایش استحکام ساختاری ژلاتین و کیتوسان در محیطهای آبی یا محیطهای رطوبت بالا ایجاد اتصال عرضی یک امر الزامی میباشد. داربستها معمولا با بخار گلوتار آلدهید اشباع میشوند. در نتیجهی واکنش اتصال عرضی، نمونهها تغییر رنگ داده و به رنگ زرد تغییر رنگ می دهند.

شکل (۲) اثر زمان اتصال عرضی روی عدد موج و شدت پیکهای طیف GEL-CS را نمایش میدهد. در حقیقت اتصال

عرضی کیتوسان و مواد کلاژنی مانند ژلاتین با گلوتار آلدهید، سبب واکنش بین گروههای آمینوی آزاد این پلیمرها می شود. محدودهی I-۰۰۰ تا I۰۰۰ حهار پیک جذبی وجود cm- دارد . یک پیک جدید، بعد از ایجاد اتصال عرضی در -cm دارد . یک پیک جدید، بعد از ایجاد اتصال عرض بین دارد . یک پیک جدید، دمان دهنده ی واکنش ا ستالیزا سیون بین گروه هیدروکسیال (OH-) در کیتوسان و کر بنیل (CO) در گلوتار آلدهید و ایجاد ساختار (CO-C-O-C) می باشد [11].



شکل ۱ نتایج حاصل از آنالیز FTIR داربستهای ژلاتین-کیتوسان قبل از اتصال عرضی



شکل ۲ اثر زمان اتصال عرضی بر روی عدد موج و شدت پیکهای طیف GEL-CS

ارزيابي ميكروسكوپي

در این تحقیق کامپوزیت سهتایی پلیکاپرولاکتون-ژلاتین-کیتوسان در نسبتهای پلیکاپرولاکتون به ژلاتین-کیتوسان ۹۰-۱۰، ۲۰-۸۰ ۳۰-۷۰ و ۶۰-۴۰ ساخته شد. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپی روبشی SEM در شکل (۳-الف) تا (۳-پ) آورده شده است. لازم بذکر است، الیاف با قطر بیشتر مربوط به پلیکاپرولاکتون و الیاف با قطر کمتر نیز مربوط به ژلاتین-کیتوسان میباشد.



(الف)



(ت)

شکل ۳ تصویر SEM الکتروریسی شده از نمونههای پلیکاپرولاکتون-ژلاتین-کیتوسان در بزرگنماییهای مختلف: PGC4(ت) ، PGC3(ب(ب) ، PGC2(ب) ، PGC1(الف)

و خصوصا داربستها محدود کرده است، آبگریز بودن این یکی از مشکلاتی که کاربرد پلیکاپرولاکتون را در مهندسی بافت 🦳 پلیمر میباشد. یک پلیمر برای کاربرد در محیط بیولوژیکی بدن

ارزیابی زاویه تماس آب

بایستی قابلیت جذب آب و تر شدن را داشته باشد، که تمایل به خیس شدن باعث چسبندگی و تکثیر بهتر سلولها بر سطح الیاف پلیمری خواهد شد. تلاش های بسیاری برای رفع این مشکل شده است و محققان روش های مختلفی در این زمینه بکار گرفتهاند. انتظار میرود که افزودن پلیمر های آبدوست ژلاتین و کیتوسان به پلیکاپرولاکتون باعث بهبود خواص آبدوستی کامپوزیت حاصل از آن شود. با توجه به نتایج حاصل از آزمون زاویه تماس دیده می شود که با افزایش بیشتر ژلاتین -کیتوسان به الیاف پلی-کاپرولاکتون سبب کوچکتر شدن زاویهی تماس آب با سطح داربست شده است. شکلهای (۴) و (۵) نتایج آزمون آبدوستی PGC1، یا PGC3، PGC3 را ارایه می دهند. مطابق شکل با

افزایش درصد ژلاتین-کیتوسان به پلیکاپرولاکتون، میزان آبدوستی نمونهها افزایش یافته است. درحقیقت این نتایج بیانگر وابستگی آبدوستی PCL به حضور ژلاتین و کیتوسان میباشد. بهطوریکه زاویه تماس داربست ساخته شده از جنس PCL حدود ۹۸ درجه درحالیکه افزودن ژلاتین و کیتوسان باعث کاهش چشمگیر آن به حدود ۲۲ درجه میگردد. به بیان دیگر بالا بودن زاویه تماس پلیکاپرولاکتون به دلیل حضور گروههای CH2 در زاویه تماس آب در نمونههای کامپوزیتی با افزایش میزان الیاف ژلاتین-کیتوسان، کاهش یافته که نشان از آبدوست شدن نمونههای کامپوزیتی دارد. ژلاتین و کیتوسان دارای بسیاری از گروههای آبدوست آمین و کربوکسیل میباشند [12].





(ت)

(ج)



(ث)



شكل ۴ نتيجه آزمون زاويه تماس: (الف) الياف پلىكاپرولاكتون و (ب) الياف ژلاتين-كيتوسان، (پ)PGC1، (ت) PGC2، (ث) PGC3 و (ج) PGC4





شکل ۶ ارزیابی کاهش وزن نمونهها در اثر غوطهوری در محلول فسفات بافر سالین

شکل (۷) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح داربست PGC4 بعد از غوطهوری در محلول فسفات بافر سالین به مدت ۱، ۳، ۷، ۱۴ و ۲۸ روز را ارایه میدهد. مشاهده می شود که تعداد ریز حفره های موجود در بین الیاف افزایش یافته و همچنین ناهمواری سطح دچار افزایش شده است. جذب آب توسط الیاف ژلاتین -کیتوسان باعث تخریب زمینهی پلیمری و به وجود آمدن حفره های بزرگتر گردیده است. همانطور که در تصاویر نیز مشخص است با گذشت زمان نیز تخریب بیشتر و همچنین زبری سطح نیز بیشتر شده است که این زبری سطح باعث چسبندگی بیشتر سلول ها در سطح داربست ها می شود.



(ب)

(الف)

به منظور بررسی اثر الیاف ژلاتین-کیتوسان بر تخریب پذیری داربستهای پلی کاپرولاکتون- ژلاتین- کیتوسان، ارزیابی تخریب پذیری در محلول فسفات بافر سالین انجام شد. کاهش وزن داربستهای ساخته شده با گذشت زمان در شکل (۶) نشان داده شده است. همه ی داربستها دچار کاهش وزن شدهاند، که با توجه به اینکه ماهیت پلی کاپرولاکتون آب گریز و ماهیت ژلاتین-کیتوسان آب دوست می باشد، بیشترین میزان تخریب در الیاف ژلاتین-کیتوسان می باشد، چراکه جذب آب در این الیاف بیشتر می باشد.

90-10 80-20 70-30 60-40 cs-gel

درصدوزنى ژلاتين-كيتوسان

شکل ۵ تغییرات زاویه تماس آب در نمونه های کامپوزیتی بر حسب

درصدوزني ژلاتين-كيتوسان

ارزيابى زيست تخريب پذيرى

100

80

60

40

20

0

pcl



 Image: constrained state stat

شکل ۷ تصاویر SEM مربوط به ارزیابی زیستتخریبپذیری برای نمونه PGC4، (الف) ۱ روز، (ب) ۳ روز، (پ) ۷ روز، (ت) ۱۴ روز، (ث) ۲۱ روز، (ج) ۲۸ روز

## نتيجه گيري

در این پژوهش سعی در ساخت و ارزیابی خواص داربستهای کامپوزیت سهتایی، از سه پلیمر پلی کاپرولاکتون-ژلاتین-کیتوسان با روش الکتروریسی شده است. نتیجهگیری حاصل از ارزیابی ها و آزمونهای انجام شده در پژوهش حاضر در ادامه آمده است. ۱. در ارزیابی FTIR حضور کیتوسان و ژلاتین در نمونههای ژلاتین-کیتوسان اثبات و همچنین بعد از ایجاد اتصال عرضی در عدد موج ۱۰۳۰۰cm پیک جدیدی ظاهر گردید که بیانگر واکنش استالیزاسیون بین گروه هیدروکسیل (OH-) در کیتوسان و کربنیل (CO) در گلوتارآلدهید جهت تشکیل ساختار (CO-C-O-C) میباشد.

- ۲. نتایج حاصل از آزمون زاویه تماس آب بیانگر وابستگی آبدوستی PCL به حضور ژلاتین و کیتوسان میباشد. به-طوریکه زاویه تماس داربست ساخته شده از جنس PCL حدود ۹۸ درجه درحالیکه افزودن ژلاتین و کیتوسان باعث کاهش چشمگیر آن به حدود ۲۲ درجه می گردد.
- ۳. ارزیابی تخریب پذیری در محلول فسفات بافر سالین نشان داد که کاهش وزن داربستهای ساخته شده با گذشت زمان از ۱ تا ۲۸ روز برای همهی داربستها اتفاق میافتد. با توجه به اینکه ماهیت پلیکاپرولاکتون آب گریز و ماهیت ژلاتین-کیتوسان آب دوست می باشد.
- ۴. بیشترین میزان تخریب در الیاف ژلاتین-کیتوسان با بیش از ۵۰

درصد تخریب پس از ۲۸ روز و کمترین میزان تخریب مربوط 🧼 دانشگاه شیراز و معاونت پژوهش و فنآوری دانشگاه شیراز

به نمونه حاوی ۷۰ درصد وزنیPCL با کمتر از ۲۳ درصد کمال قدردانی دارند. تخريب پس از ۲۸ روز مي باشد.

مراجع

- [1] R. Cheng, F. Chen, K. Chen and J. Xua, "Advances in the application of hydrogel-based scaffolds for tendon repair", Genes & Diseases, pp. 101019, (2023). https://doi.org/10.1016/j.gendis.2023.04.039.
- [2] M. S. Baburaj, M. G. Veeran, D. Painuly, S. Sreelekshmi, R. J. Rajkumar and A. S. Aprem, "Fabrication and characterisation of polycaprolactone/gelatin/chitosan (PCL/GEL/CHI) electrospun nano-membranes for wastewater purification", Desalination, vol. 563, pp. 116709, (2023). https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116709.
- [3] S. Gautam, S. D. Purohit, N. Chandra Mishra, "Surface modification of PCL-gelatin-chitosan electrospun scaffold by nano-hydroxyapatite for bone tissue engineering", Materials Today Communications, vol. 34, pp. 105237, (2023). https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105237
- [4] H. Homayoni, S. A. H. Ravandi, and M. Valizadeh, "Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization," Carbohydrate Polymers, vol. 73. no. 3, 656-661, (2009). pp. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.008.
- [5] J. Jafari, S. H. Emami, A. Samadikuchaksaraei, M. A. Bahar, and F. Gorjipour, "Electrospun chitosan-gelatin nanofiberous scaffold: Fabrication and in vitro evaluation", Bio-Medical Materials and Engineering, vol. 21, no. 2, pp. 99-112, (2011). https://doi.org/10.3233/BME-2011-0660.
- [6] S. Gautam, C. F. Chou, A. K. Dinda, P. D. Potdar, and N. C. Mishra, "Fabrication and characterization of PCL/gelatin/chitosan ternary nanofibrous composite scaffold for tissue engineering applications", Journal of Materials Science, vol. 49, no. 3, pp. 1079-1089, (2014). https://doi.org/10.1007/s10853-013-7785-8.
- [7] Y. Zhang, H. Ouyang, T. L. Chwee, S. Ramakrishna, and Z. M. Huang, "Electrospinning of gelatin fibers and gelatin/PCL composite fibrous scaffolds", Journal of Biomedical Materials Research Part B, vol. 72, no. 1, pp. 156-165, (2005). https://doi/10.1002/jbm.b.30128.
- [8] W. Yang, J. Fu, D. Wang, T. Wang, H. Wang, S. Jin and N. He, "Study on chitosan/polycaprolactone blending vascular scaffolds by electrospinning", Journal of Biomedical Nanotechnology, vol. 6, no. 3, pp. 254-259, (2010). https://doi.org/10.1166/jbn.2010.1123.
- [9] B. Dhandayuthapani, U. M. Krishnan and S. Sethuraman, "Fabrication and characterization of chitosan-gelatin blend nanofibers for skin tissue engineering," Journal of Biomedical Materials Research Part B, vol. 94, no. 1, pp. 264-272, (2010). https://doi/10.1002/jbm.b.31651.
- [10] S. Haider, W. A. Al-Masry, N. Bukhari and M. Javid, "Preparation of the chitosan containing nanofibers by electrospinning chitosan-gelatin complexes", Polymer Engineering and Science, vol. 50, no. 9, pp. 1887-1893,

(2010). https://doi.org/10.1002/pen.21721.

- [11] Y. F. Qian, K. H. Zhang, F. Chen, Q. F. Ke and X. M. Mo, "Cross-linking of gelatin and chitosan complex nanofibers for tissue-engineering scaffolds," *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 22, no. 8, pp. 1099-1113, (2011). https://doi/abs/10.1163/092050610X499447.
- [12] Y. Qian, Z. Zhang, L. Zheng, R. Song and Y. Zhao, "Fabrication and characterization of electrospun polycaprolactone blended with chitosan-gelatin complex nanofibrous mats", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, (2014). https://doi.org/10.1155/2014/964621.



## Investigation of the Mechanical Properties of Stainless Steel foams Manufactured Through Leachable Spherical Urea Granules as a Space Holder

Research Article

Masoud sahraei<sup>1</sup>, Ali Mohammad Naserian-Nik<sup>2</sup>, Hamid Sazegaran<sup>3</sup> DOI: 10.22067/jmme.2024.83785.1120

#### 1. Introduction

Stainless steel foams are a suitable alternative for nonfoamed stainless steel in products such as sandwich panels, high temperature oil/gas filters, heat exchangers and high temperature catalysts. These materials can be manufactured by various methods such as impregnation, slurry foaming, laser melting, hot isostatic pressing, and the use of a space holder. Many researchers have produced foams of stainless steel and other metals using urea grains as space holder and pre-curing immersion methods. Mirzaei and Paydar fabricated stainless steel foam 316L with 71.5% porosity using urea granules.

#### 2. Experiments

Austenitic stainless steel 316L powder was purchased from Tijo Chinese company with a purity of 99.9% as raw material. The urea granules were prepared from Bojnoord Petrochemical Company. The diameter of urea granules is between 1.4 and 2.6 mm with an average of  $2 \pm 0.2$  mm. Spherical urea granules were chosen as space holder, because they are easily leached at low temperatures without reaction with stainless steel powder. A waterbased polyvinyl alcohol solution was used as an organic binder to ensure that the metal powder particles adhere to the urea granules and also to provide sufficient strength. The powder metallurgy method based on the use of leachable space holder was applied to fabricate the cells and 316L stainless steel foam. The leaching process in a hot water bath and drying in a hot oven were sequentially used to remove the space holder. The advantage of using a hot water bath to remove the space holder is that the produced foam experiences less thermal stress. In manufacturing process, the stainless steel powder coated on the urea granules (30, 32.5, 35, 37.5, and 40 wt.%). Then, the coated urea granules were placed in a cylindrical steel mold and the compaction process was done by a

hydraulic press under five different pressures: 150, 175, 200, 225 and 250 MPa. Then, the green specimens were removed from the mold and transferred to a hot distilled water bath to dissolve the urea granules. At this stage, about 90% of urea granules and polyvinyl alcohol glue are removed. Finally, after performing the sintering process, the manufactured foams are ready to determine the density and porosity percentage and evaluate the microstructure. In addition to experimental tests, the finite element method was employed to simulate the compressive behavior of steel foams.

#### 3. Results and Discussion

The stress-strain curves obtained from the compression test for the fabricated foams are shown in Fig. 1. As can be seen, both factors of amounts of urea granules and applied pressure affect the stress-strain curves. Mechanical properties including: modulus of elasticity, plateau region, strain-softening and strain-hardening have been calculated from stress-strain curves. Increase in the pressure during the compaction stage generally leads to increase in the yield strength (Fig. 1-a). This can be due to the fact that with increasing the pressure, the steel powder particles become closer together, enhancing cold bonding between them. It can be seen that the stainless steel foam with urea content of 32.5 wt.% and the applied pressure of 175 MPa has the highest strain-softening and strain-hardening compared to other specimens. The dependence of the strain-softening and strain-hardening to the applied pressure is not significant, however generally, in the porosity range studied here, with the decrease in the amounts of urea granules, the strain-softening and the strain-hardening decreases. The lowest strain-hardening and the lowest strain-softening correspond to the specimen with 40 wt.% of urea. The highest elasticity coefficient is about 681 MPa for the specimen with 30 wt.% of urea and applied pressure of 250 MPa. The elasticity coefficient has inverse relationships with the increase of decreasing the

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>Manuscript received: August 7, 2023, Revised September 30, 2023, Accepted, February 26, 2024.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Department of Mechanical Engineering, Faculty of Advanced Technologies, Quchan University of Technology, Quchan, Iran.
<sup>2</sup> Corresponding Author: Assistance Professor Depa,rtment of Industrial Engineering, Faculty of Engineering Science, Quchan

University of Technology, Quchan, Iran. Email: a.naserian@qiet.ac.ir.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Department of Mechanical Engineering, Faculty of Advanced Technologies, Quchan University of Technology, Quchan, Iran.

porosity and increasing the applied pressure. With the reduction of the porosity, the length of plateau in stressstrain curve decreases, and the length of this region does not depend on the applied pressure. The SEM micrographs of surface fracture of the specimen containing 30 wt.% urea and applied pressure of 250 MPa show that urea granules have been completely removed and full spherical cells have been formed (Fig. 2). It is clear that the dispersion of urea granules has been well done and the cells have been connected to each other. In addition, micro porosities in micron dimensions are observed at the boundary of sintered steel powder particles, and this is a great factor for energy absorption. Simulation of mechanical behavior is a relatively new method to evaluate steel foams. Fig. 3-a shows the deformation and stress distribution resulting from the compressive test simulation, when the specimen breaks. By comparing the experimental and simulated results, it can be said that the destruction mechanism of both experimental and simulated specimens occurs almost similar to each other. The stress-strain curve extracted from the software shows that there is an acceptable agreement between the experimental results and the simulation results (Fig. 3-b). The main difference is related to the sharp drop of stress after the yield point in the simulation curve compared to the experimental curve, which can be attributed to a rapid crack growth in the simulated model.



Fig. 1. Compressive stress-strain curves. a) 30 wt.% of urea and b) 250 MPa applied pressure.

#### 4. Conclusion

- 1. The optimal applied pressure and amounts of urea granules for the manufacturing of 316L stainless steel foam are 250 MPa and 30 wt.%, respectively. For this case, the yield strength and ultimate strength were measured to be 152 and 158 MPa, respectively.
- 2. The suitable temperature and time for sintering the 316L stainless steel foam is 1200°C for 1 h.
- 3. The amounts of urea granules and applied pressure are effective factors in the mechanical behavior of 316L stainless steel foam, and generally, the strength is improved by reducing the porosity (reducing the amounts of urea) and increase of applied pressure.
- 4. The compression test of steel foams was successfully simulated. The stress-strain curve was extracted with the finite element method by explicitly modeling the holes.



Fig. 2. SEM of foam surfaces with 30 wt.% of urea and applied pressure of 250 MPa.



Fig. 3. The simulation results of the pressure test: a) the failure of the model and b) the resulting stress-strain curve.



# ارزیابی رفتار مکانیکی فومهای فولاد زنگنزن تولید شده به روش انحلال دانههای کروی اوره به عنوان فضاساز\*

مقاله پژوهشی

مسعود صحرائی<sup>(۱)</sup> علی محمد ناصریان نیک<sup>(۲)</sup> حمید سازگاران<sup>(۳)</sup> ا DOI:10.22067/jmme.2024.83785.1120

چکید<sup>و</sup> فومهای فلزی یا فلزات سلولی خانوادهای از مواد نو و پیشرفته به شمار میآیند که با توجه به ویژگیهای منحصر به فرد شان، امکان زیادی برای توسعه در سالهای آینده خواهند داشت. پژوهش حاضر به ساخت فومهای فلزی از جنس فولاد زنگنزن I۳۱۶ که کاربردهای نسبتاً وسیعی در صنایع پزشکی (به ویژه ساخت ایمپلنتها) دارد، میپردازد. برای این منظور، از روش متالورژی پودر و انحلال دانههای کروی اوره در آب به عنوان فضا نگهدارنده استفاده شد. اندازه گیری تخلخل، ارزیابی دیواره سلولها تو سط میکرو سکوپ الکترونی روبشی و آزمون فشار روی نمونههای فولادی انجام اندازه گیری تخلخل، ارزیابی دیواره سلولها تو سط میکرو سکوپ الکترونی روبشی و آزمون فشار روی نمونههای فولادی انجام مالی در طی فرآیند تولید روی رفتار مکانیکی فومهای تولیدی مورد مطالعه قرار گرفته است. علاوه بر این، برای اولین بار، آزمون ف شار تو سط مادل صریح اممالی در طی فرآیند تولید روی رفتار مکانیکی فومهای تولیدی مورد مطالعه قرار گرفته است. علاوه بر این، برای اولین بار، آزمون ف شار تو سط مادل صریح المان محدود فوم فولادی با ۳۰ درصد تخلخل شبیه سازی شد. نتایج حاکی از آن است که بیشترین استحکام تسلیم، استحکام نهایی و ناحیه پلاتو در فوم فولاد زنگنزن با ۳۰ در صد وزنی اوره و فشار اعمالی برابر با ۲۵۰ مگاپا سکال رخ داده است. تصاویر میکرو سکوپی بیانگر آن است که ایشترین استحکام تسلیم، استحکام نهایی و ناحیه پلاتو در فوم فولاد صورت گرفته ا ست و سلولها مطابق با هند سه دانههای اوره، کاملاً کروی شکل ه ستند. علاوه بر این، مکانیزم تخریب نمونههای آزمای شکاهی و نمونههای صورت گرفته ا ست و سلولها مطابق با هند سه دانههای اوره، کاملاً کروی شکل ه ستند. علاوه بر این، مکانیزم تخریب نمونههای آزمای شگاهی و نمونههای میونههای محدود قریباً شبیه یکدیگر رخ می دها

**واژه های کلیدی** فوم فولاد زنگنزن، ذرات کروی اوره، ، فشار، فضاساز.

## Investigation of the Mechanical Properties of Stainless Steel Foams Manufactured through Leachable Spherical Urea Granules as a Space Holder

Masoud Sahraei Ali Mohammad Naserian-Nik Hamid Sazegaran

**Abstract** Foam materials are a family of new and advanced materials that due to their unique characteristics, will have a lot of potential for development in the coming years. The current research deals with the production of metal foams made of 316L stainless steel, which has a relatively wide application in the medical industry (especially in the production of implants). For this purpose, the methods of powder metallurgy and dissolving spherical urea particles in water has been used as a spacer have been employed. Porosity measurement, cell wall evaluation by scanning electron microscope and pressure test on steel specimens have been investigated. The effect of porosity and applied pressure during the production of the foams on their mechanical behavior have been studied. In addition to conducting experimental tests, the compressive test was simulated using an explicit finite element model for a steel foam with 30 percent of porosity. The results indicate that the failure mechanism of both experimental and simulated specimens occur approximately similar.

Keywords Stainless steel foam, Spherical urea particles, Pressure, Space holder.

Email: : a.naserian@qiet.ac.ir

<sup>\*</sup> تاريخ دريافت مقاله ۱۴۰۲/۵/۱۶ و تاريخ پذيرش أن ۱۴۰۲/۱۲/۷ مي باشد.

<sup>(</sup>۱) كارشناس ارشد، گروه مهندسی مكانیک، دانشكده فناوریهای نوین، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان.

<sup>(</sup>۲) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی صنایع، دانشکده علوم مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان.

<sup>(</sup>۳) استادیار، گروه مهندسی صنایع، دانشکده علوم مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان.

### مقدمه

فوم فولاد زنگنزن مجموعهای از رفتارهای متفاوت شامل: وزن سبک، استحکام بالا، قابلیت جذب انرژی فراوان و ویژگیهای فيزيكي و مكانيكي عالى را از خود ارائه ميدهد [1]. اين فومها در کاربردهای مختلفی همانند مهندسی عمومی، هوا-فضا، حمل و نقل، شیمی، نظامی و کاربردهای زیست پزشکی در حال مطالعه هستند [2]. فومهای فولادی زنگنزن جایگزین مناسبی برای فولاد زنگنزن غيرفومي در محصولاتي مانند ساندويچ پنلها، فیلترهای روغن/گاز با دمای بالا، مبدلهای حرارتی و کاتالیزور با دماي بالا خواهند بود [3]. شايان ذكر است كه تحقيقات زيادي روى فومهاى ساير فلزات همچون تيتانيوم [4] و نيكل [5] انجام شده است. با توجه به هزینه بالای این مواد، فومهای فولادی زنگنزن در حال حاضر کاندیدای جذابی برای مهندسی دما بالا و کاربردهای زیست پزشکی هستند. علاوه بر این، این دسته از فومها دارای مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون عالی و ویژگیهای مکانیکی خوبی هستند [6,7]. این مواد را می توان با شيوههاي مختلفي همانند اشباع [8]، فومسازي دوغابي [9]، ذوب ليزرى [10]، پرس ايزواستاتيک داغ [11] و استفاده از فضاساز يا نگهدارنده فضا [12] تولید کرد. در میان این روشها، روش فضاساز، روشی بسیار ساده و ارزان است که امکان بهدست آوردن ساختارهای سلول باز با اندازه، شکل و توزیع مشخص و يكنواخت سلولها و همچنين ميزان تخلخل معين را به ارمغان مي أورد.

در کل، دو نوع فضاساز وجود دارد که می توان از آنها برای ایجاد سلولها در فومهای سلول باز استفاده کرد. مواد فرار مانند بی کربنات آمونیوم [12]، نشاسته [13]، ساکارز [14] و منیزیم [15] دسته اول هستند و سایر فضا سازها که قابلیت انحلال یا شستشو را دارند و نمونههایی از آنها شامل: نمک خوراکی [16] ، کاربامید [17] و برمید پتا سیم [18] می با شند. بسیاری از محققان، فومهای فولادی زنگنزن و سایر فلزات را با استفاده از دانههای اوره به عنوان فضا ساز و روش غوطهوری قبل از پخت تولید کردهاند [19,20]. بکوز و اوکتای [21] از شیوهای استفاده کردند که در آن از دو شکل مختلف دانههای کاربامید (کروی و نامنظم) برای تهیه ورقهای فوم فولادی با تخلخلهای ۲۰/۲ تا

۹۲ مگاپاسکال و ضریب کشسسانی آن از ۱۹/۰ تا ۱۹/۲ گیگاپا سکال گزارش شده است. میزایی و پایدار [22] اقدام به ساخت فوم فولاد زنگنزن ۲۱۶L با میزان تخلخل ۱۸/۷ درصد با استفاده از کاربامید کردند. گلسوی و ژرمن [23] فوم فولاد زنگنزن خود را با استفاده از رو شی مشابه تهیه کردند. اکتای و مالتو [24]، نمونهای از فوم فولاد زنگنزن بسیار متخلخل را با استفاده از رو شی مشابه با آنچه در بالا تو ضیح داده شد، تهیه کردند.

اوره یک ماده آلی ارزان و در دسترس است که به راحتی در آب حل می شود و در مقایسه با سایر فضاسازها قابلیت انحلال بسيار بالاترى دارد [25]. با اين حال، فرآيند غوطهوري مي تواند بر ساختار دیواره سلولها موثر باشد، در برخی موارد اندازه منافذ را بزرگ میکند و در برخی موارد دیگر، باعث ایجاد ریز حفرات در ديوار سلولها مي شود [26]. تمام موارد فوق در صورتي رخ میدهند که فرآیند غوطهوری کنترل نشود و اغلب منجر به افت ویژگی های مکانیکی می گردد. اسمولیگو و همکاران [27] از ذرات درشت کاربامید به عنوان فضاساز برای تولید ساختارهای فوم تیتانیوم با استفاده از روش انحلال در آب استفاده کردند. مشخص شد که شکل سلولهای فوم با میزان تخلخل بالاتر تغییر پیدا کرده است و دیوارهای سلولها در برخی قسمتها در طی فرآیند غوطهوری و شستشوی کاربامید از بین رفتهاند. باید در نظر داشت که اوره با تبخیر نیز به راحتی قابل تجزیه است. این ماده، با فلزات واکنش نمی دهد و بدون تولید مواد مضر کاملا از درون فوم خام خارج می شود. جوشی و همکاران [28] از ذرات میکرو اوره به عنوان فضاساز استفاده کردند و از روش تبخیر بهره بردند. در منحنیهای تنش-کرنش فومهای آنها، منطقه پلاتو در مطالعه آنها به دلیل اندازه سلول ریزتر مشاهده نشد. هر چند که مطالعات فراوانی بر روی شیوههای ساخت و تولید و همچنین تاثیرات نوع و مقدار فضاساز بر روی ریخت سلول،ها و رفتار مکانیکی فومهای فولاد زنگنزن صورت گرفته است، اما، هدف اصلی این مطالعه ارزیابی تاثیرات عوامل تولید (درصد اوره و مقدار فشار اعمالی) بر میزان تخلخل و رفتار فشاری فومهای فولادي زنگنزن است.

آهن	اكسيژن	گوگرد	فسفر	كربن	منگنز	سيلسيم	موليبدن	نيكل	كروم	عنصر
الباقى	•/•۵٩	•/••9	•/•17	•/•70	1/09	• /V •	۲/۵۷	۱۰/۷۹	۱۷/۱۰	درصد وزنى

جدول ۱ مشخصات پودر فولاد زنگنزن ۳۱۶L



شکل ۱ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (ب) آنالیز طیفسنج پراش اشعه ایکس از پودر فولاد زنگنزن استفاده شده

ساخت و توليد فومها از روش متالورژی پودر مبتنی بر استفاده از فضاساز برای ایجاد سلولها و تولید فوم فولاد زنگنزن ۳۱۶L استفاده شد. فرآیند توليد شامل: يوشش دهي دانههاي اوره توسط يودر فولاد زنگنزن ، فشردن دانه های اوره پوشش یافته و تهیه نمونه های خام، غوطهوري نمونه هاي خام درون حمام گرم آب مقطر براي انحلال اوره و تفجوشی درون کوره است. قابل ذکر است که فرآیندهای غوطهوری در حمام آب گرم و خشک کردن در کوره گرم به صورت متوالى براى حذف فضاساز استفاده مى شود. مزيت استفاده از حمام آب گرم برای برداشتن فضاساز این است که باعث می شود فوم تولیدی تنش حرارتی کمتری را تجربه کند و در نتیجه، رفتار مکانیکی بهتری به دست آورد. ابتداء، مطابق با وزنهای محاسبه شده پودر فولاد زنگنزن و اوره (درصد وزنی اوره برابر ۳۰، ۳۲/۵، ۳۵، ۳۷/۵ و ۴۰ در نظر گرفته شد)، مخلوط تهیه شده توسط پاشش آب مقطر مرطوب می شود و در ادامه، فرأيند اختلاط به همراه چسب پليوينيل الكل درون مخلوطكن صورت می گیرد. زمان اختلاط برابر ۱۵ دقیقه انتخاب شد و بعد

## مواد و روش آزمونها مواد

یودر فولاد زنگنزن آستنیتی ۳۱۶ L از شرکت چینی Tijo با خلوص ۹۹/۹ درصد به عنوان ماده اوليه استفاده شد. مشخصات این ماده در جدول (۱) ارائه شده است. الگوهای طیف سنجی يراش انرژی پرتو ايکس يودر زنگنزن با ميکروسکوپ الکتروني (LEO 1450VP 35KV) اندازه گیری شد (شکل ۱). بیشتر ذرات پودر فولاد کوچکتر از ۲۳ میکرومتر با اندازه متوسط ذرات ۲/۲ ± ۱۳ میکرومتر و ذرات کروی و بی شکل هستند. اوره مورد استفاده از شرکت پتروشیمی بجنورد تهیه شده است. قطر دانههای اوره بین ۱/۴ تا ۲/۶ میلیمتر است. قطر متوسط دانههای اوره ۲/۰ ± ۲ میلیمتر است. اوره کروی به عنوان فضاساز انتخاب شد و علت آن به خروج راحت آن در دماهای پایین (۱۳۵ درجه سانتیگراد) و بدون واکنش با ذرات پودر فولاد زنگنزن ارتباط دارد. یک محلول پلیوینیل الکل مبتنی بر آب (۵ درصد وزنی چسب پلیوینیل الکل و ۹۵ درصد وزنی آب مقطر) به عنوان یک چسب آلی برای اطمینان از چسبیدن ذرات پودر فلزی به دانههای اوره و همچنین ایجاد استحکام کافی، استفاده شد. سپس، فومها از کوره پیش گرمایش خارج می شوند و بعد از سرد شدن در هوا تا دمای اتاق به کوره اصلی تف جوشی با اتمسفر هیدروژن و نیتروژن (با ۲۵ درصد حجمی هیدروژن و ۷۵ درصد حجمی نیتروژن) منتقل می گردد. فرآیند تف جوشی به مدت یک ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد صورت می گیرد. شایان توجه است که نرخ تغییرات دما برابر ۵ درجه سانتی گراد در دقیقه انتخاب شد، تا از ایجاد تنش حرارتی ممانعت به عمل آید. لازم به ذکر است که اتمسفر کوره تف جوشی، از اکسید شدن فولاد نمونهها از کوره، فومهای تولیدی برای تعیین چگالی و میزان تخلخل و انجام آزمایشات ریزساختاری و فشار آماده هستند. را نشان می دهد. فرآیند کلی آمادهسازی نمونه در شکل (۲) نشان داده شده است. از انجام این فرآیند، دانههای اوره پوشش یافته درون قالب فولادی استوانهای شکل قرار داده میشوند و فرآیند فشردن توسط یک پرس هیدرولیک صورت میگیرد. فشارهای اعمالی برابر ۱۵۰، ۱۵۵، ۲۰۰، ۲۵۵ و ۸۳۵ انتخاب شدند تا اثر میزان فشار اعمالی مورد مطالعه قرار گیرد. سپس، فومهای خام ز قالب خارج میشوند و برای انحلال اوره، به حمام آب مقطر گرم منتقل میشوند. هر نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در حمام آب مقطر گرم با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار داده میشود و در ادامه، فرآیند خشک شدن در دمای اتاق صورت میگیرد. در این مرحله، حدود ۹۰ درصد وزنی اوره و چسب پلیوینیل الکل به طور کامل حذف نمیشوند، از کوره پیش گرمایش برای حذف باقیمانده دانههای اوره و چسب پلیوینیل الکل بهره گرفته میشود. بدین منظور، فومهای خام در دمای حرمای درجه میشود. بدین منظور، فومهای خام در دمای درمای را داده میشوند.

جدول ۲ مشخصات فومهای تولیدی

فشار توليد فوم (مگاپاسكال)	10.	١٧۵	۲	575	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰
درصد وزنی اوره	٣٠	٣٠	۳۰	٣٠	٣٠	3177	۳۵	WV/D	۴.



شکل ۲ نمایش نحوه فرآیند تولید فوم فولاد زنگنزن

## اندازهگیری چگالی و تخلخل

میزان چگالی و در صد وزنی اوره فومهای فولاد زنگنزن ۳۱۶۲ که درصد وزنی اوره و میزان فشار اعمالی در آنها تغییر کرده است، به روش اندازه گیری ابعادی و تعیین وزن توسط یک ترازوی دیجیتال با د قت g ۲۰۰/۰ تعیین شد. به منظور ا ندازه گیری چگالی فوم های فولادی از معاد له (۱) و برای اندازه گیری در صد وزنی اوره آنها از معادله (۲) استفاده گردید [29-31]. قابل ذکر است که در معادله (۲)، چگالی جامد همان چگالی فولاد ز نگنزن بدون تخا خل برابر g/cm<sup>3</sup> ۸ در نظر گرفته شد.

 $\rho = \frac{m}{v} \tag{1}$ 

$$P\% = \left[1 - \left(\frac{\rho_F}{\rho_S}\right)\right] \times 1 \cdots$$
 (Y)

در معادلات فوق، ρ چگالی، m جرم، V حجم، *P*% درصد وزنی اوره ، ρ<sub>F</sub> چگالی نمونه فومی و ρ<sub>S</sub> چگالی فولاد زنگنزن بدون تخلخل است.

## ارزيابي ريزساختاري

به منظور تعیین ریخت ذرات پودر مورد استفاده و همچنین مطالعهی ریزساختار دیواره سلولها در فومهای فولاد زنگنزن ، از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. فومهای فولادی زنگنزن ابتدا توسط دستگاه وایر کات (Dk7732ZAC) در جهت عمود به محور برش داده شدند و سپس، فرآیندهای مانت گرم، سمبادهزنی و پولیشکاری بر روی آنها انجام شد. نمونههای میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط آلیاژ Au-Pd و با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط دستگاه Pu-Pd و با دستگاه LEO 1450VP پوشش دهی شدند و سپس، مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط دستگاه وابادی از انجام شد. علاوه بر این، برای شناسایی ترکیب شیمیایی فازهای گوناگون تشکیل شده در دیواره سلولهای فومهای فولادی از اسپکتروسکوپی اشعه ایکس تولید شده توسط پرتو الکترونی (EDS) استفاده شد.

## ارزيابي رفتار مكانيكي

در پژوهش حاضر، برای تعیین ویژگیهای مکانیکی مورد نظر از ۹ فوم فولادی تولید شده استفاده شد. قابل ذکر است که اثر تغییر درصد وزنی اوره و تغییر میزان فشار اعمالی در مرحله فشردن مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور تعیین رفتار مکانیکی فومهای

فولاد زنگنزن از آزمون فشار هممحور استفاده شد. این آزمون توسط دستگاه آلمانی Zwick مدل Z250 انجام گردید. ابتدا، فومهای فولاد زنگنزن توسط دستگاه وایرکات (Dk7732ZAC) در جهت عمود بر محور به گونهای بریده شدند که نمونهای استوانهای تولید شد. قابل ذکر است که سرعت حرکت فکها در آزمون فشار برابر ۲mm/min انتخاب شد.

## مدلسازى

شبيهسازي عددي آزمايش فشار فوم فلزي به كمك روش المان محدود برای یک نمونه با درصد تخلخل ۳۰ انجام شد. قبل از انجام شبیهسازی مدل CAD فوم فلزی به صورت یک استوانه به قطر ۱۴ و ارتفاع ۲۰ میلیمتر ایجاد شد. حفرات در مدل فومی از قطر ۶۰ میکرومتر تا ۲۰۰ میکرومتر بصورت تصادفی توزیع شده-اند. تغییرات قطر حفرات در بازه مذکور یکنواخت است. از ضخامت دیواره حفرات چشمپوشی شده است. شکل (۳) مدل مذکور را نشان میدهد. شبیهسازی آزمایش فشار در نرم افزار ابكوس (ABAQUS) (نسخه 2020) انجام شد. براي اين منظور از دو نقطه مرجع در دو انتهای استوانه کمک گرفته شده است. یک انتهای مدل ثابت و به انتهای دیگر جابجایی اعمال میشود. سعى شده است رفتار مكانيكي ماده تشكيلدهنده مدل فومي نزدیک به رفتار نمونه با درصد تخلخل صفر منظور شود. برای شبیهسازی ترک و فرآیند شکست انجام شده از معیار آسیب ductile damage استفاده شده است. در این شبیهسازی از حلگر صريح (Explicit solver) و روش مقياس جرم (Mass scale) استفاده شده است. بدیهی است وجود تخلخل نیازمند اعمال شبکهبندی ریزتر برای حل صحیح میباشد (شکل (۴)).





شکل ۳ مدل CAD فوم فولادی



شکل ۴ نحوه مشزنی در نرمافزار آباکوس

نتایج و بحث رفتار مکانیکی

همان طور که قبلا نیز بیان شد، به منظور ارزیابی رفتار مکانیکی فومهای فولاد زنگنزن از آزمون فشار بهره گرفته شد. در شکل (۵)، نحوه قرارگیری نمونههای فومی تولید شده درون دستگاه آزمون فشار نشان داده شده است. منحنیهای تنش-کرنش به دست آمده از آزمون فشار برای فومهای تولید شده در شکلهای (۶) و (۷) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود منحنیهای تنش-کرنش موثر هستند. با کاهش میزان تخلخل و افزایش فشار اعمالی در مرحله فشردن بهترین نتیجه را از نظر استحکام نهایی و تسلیم فوم به دست می آوریم. در بررسی بیشر نمودارهای کرنش-تنش به دست آمده از آزمایش فشار، این نتیجه به دست می آید که افزایش فشار در مرحله فشردن باعث می شود که ذرات پودر فولاد در طی فرآیند تولید بیشتر به هم نزدیک شوند و این خود باعث بهبود جوش سرد بین ذرات پودر می شود. در نتیجه، ماده خام تولید شده انسجام بیشتری خواهد داشت.

بنابراین، میزان تخریب دیواره سلولها در طول فرآیند غوطهوری درون آب مقطر و همچنین فرآیند پیشگرمایش بسیار کاهش مییابد.

در نمونه حاوی ۳۰ درصد وزنی اوره، تنش تسلیم و تنش نهایی با افزایش فشار به تدریج افزایش می یابند. با افزایش میزان تخلخل به دليل ايجاد فضاي خالي بيشتر و همچنين افزايش سطوح شکستگی در دیوارهها، کاهش تنش تسلیم و تنش نهایی رخ مىدهد. از طرف ديگر، دليل بهبود تنش تسليم با افزايش فشار اعمالي در طي فرآيند توليد به اتصال بهتر ذرات پودر فولاد در مرحله فشردن و همچنین در فرآیند تفجوشی نهایی فوم درون کوره ارتباط پیدا میکند که به نوبه خود تنش تسلیم را افزایش میدهد. در نمودارهای تنش-کرنش شکلهای (۶) و (۷) استحکام نهایی از تنش تسلیم فراتر میرود، زیرا پس از عبور از نقطه استحکام نهایی، بخشی از فضاهای خالی موجود از بین رفته و ماده به صورت جامد متراکمتری درمیآید. همان طور که از نمودارهای به دست آمده مشخص است، فوم با ۳۰ درصد وزنی اوره و فشار اعمالی برابر با ۲۵۰ مگاپاسکال دارای بیشترین استحکام تسلیم و استحکام نهایی است که به ترتیب حدود ۱۵۲ و ۱۵۸ مگایاسکال می باشند.





شکل ۵ نمونه فوم بین فکهای دستگاه آزمایش فشار (الف) قبل از اعمال فشار و (ب) در مرحله نهایی اعمال فشار

(ب)



شکل ۶ نمایش اثر تغییر فشار اعمالی و درصد وزنی اوره ثابت در نمودار تنش-کرنش فشاری فومهای تولیدی.



شکل ۷ نمایش اثر تغییر فشار اعمالی و درصد وزنی اوره ثابت در نمودار تنش-کرنش فشاری فومهای تولیدی

ون ناحیه پلاتیو با جذب انرژی بسیار زیاد توسط فوم در حین ول اعمال فشار و فشرده شدن ماده همراه است که در طی آن، دیوارههای سلولهای توخالی ایجاد شده توسط خروج دانههای ای اوره تمایل به تحمل تنش دارند و در برخی نواحی پدیده شکستن به صورت موضعی رخ می دهد. برای محاسبه طول ناحیه پلاتو، بب طول قسمت دندانهدار نمودار تنش – کرنش اندازه گیری شد که از بر می آید. دلیل ناهمواری این ناحیه و تشکیل درهها و قلههای تنشی بر می آید. دلیل ناهمواری این ناحیه و تشکیل درهها و قلههای تنشی نشان می دهد که طول این ناحیه بستگی زیادی به فشار اعمالی در طی فرآیند تولید فوم فولاد زنگنزن ندارد. حداکثر طول مطابق نمودارهای شکل (۹) مربوط به نمونه با ۳۰ درصد وزنی را مطابق نمودارهای شکل (۹) مربوط به نمونه با ۳۰ درصد وزنی



شکل ۹ (الف) طول ناحیه پلاتیو برای فومهای تولیدی با ۳۰ درصد وزنی اوره و فشارهای اعمالی مختلف و (ب) طول ناحیه پلاتیو برای فومهای تولیدی با درصدهای اوره مختلف و فشار اعمالی ۲۵۰ مگاپاسکال

کرنش سختی پدیده افزایش سختی و استحکام فلزات چکش خوار در هنگام تغییرشکل پلاستیک (دائم یا مومسان) است. به هنگام کرنش نرمی، سطح تنش با افزایش کرنشهای

سال سی و پنج، شمارهٔ دو، ۱۴۰۳

با استفاده از منحنی های تنش - کرنش به دست آمده از آزمون فشار، چهار ویژگی مکانیکی شامل: ضریب کشسانی (مدول الاستیسیته)، طول ناحیه پلاتیو (Plateau)، کرنش نرمی ( Strain hardening) و کرنش سختی (Strain hardening) در فوم های تولیدی محاسبه شدهاند. ضریب کشسانی در واقع معادل شیب خط در ناحیه الاستیک در نمودار تنش - کرنش است. ضریب کشسانی توسط شیب خط در محدوده الاستیک با برازش یک خط راست به محدوده الاستیک خطی (قبل از نقطه تسلیم) بر روی منحنی تنش - کرنش محاسبه می شود. نتایج به دست آمده برای فوم های تولیدی در این پژوهش مطابق نمودارهای شکل می شود، بیشترین ضریب کشسانی برابر با ۶۸۱ مگاپاسکال مربوط به فوم با ۳۰ درصد وزنی اوره و فشار اعمالی ۲۵۰ مگاپاسکال است. به طور کلی، روند افزایش ضریب کشسانی با کاهش میزان تحلحل و افزایش فشار اعمالی رابطه معکوس نشان می دهد.



شکل ۸ (الف) ضریب کشسانی برای فومهای تولیدی با ۳۰ درصد وزنی اوره تحت فشارهای اعمالی مختلف و (ب) ضریب کشسانی برای فومهای تولیدی با مقدار اوره گوناگون و تحت فشار اعمالی ۲۵۰ مگاپاسکال برشی کاهش مییابد و تغییرشکل پلاستیک ایجاد میشود. تغییرات کرنش نرمی و کرنش سختی فومهای تولید شده در این پژوهش با استفاده از نمودارهای تنش–کرنش به دست آمده از آزمایش فشار و در قالب نمودارهای شکل های (۱۰) و (۱۱) ارائه شده است. کرنش سختی با استفاده از اختلاف مقادیر تنش در انتهای ناحیه پلاتیو و نقطه تنش نهایی و کرنش نرمی، از اختلاف مقادیر تنش در نقطه تسلیم و ابتدای ناحیه پلاتیو به دست می آید. با تجزیه و تحلیل نتایج به دست آمده می توان دریافت که فوم فولاد زنگنزن با مقدار اوره ۳۲/۵ درصد وزنی و فشار اعمالی ۱۷۵ مگاپاسکال دارای بالاترین کرنش نرمی و کرنش سختی در مقایسه با سایر نمونه های مورد بررسی است. همچنین می توان مشاهده کرد که وابستگی کرنش نرمی و کرنش سختی به فشار اعمالي در فرآيند توليد فوم قابل توجه نيست، اما به طور كلي در محدوده تخلخل مورد مطالعه با كاهش درصد وزنى اوره (با کاهش درصد وزنی اوره)، تمایل به نرم شدن کرنش و کرنش سختی کاهش می یابد. کمترین کرنش سختی و کمترین کرنش نرم کننده مربوط به نمونه با ۴۰ درصد وزنی اوره است.



شکل ۱۰ (الف) کرنش نرمی برای فومهای تولیدی با ۳۰ درصد وزنی اوره و تحت فشارهای اعمالی مختلف و (ب) کرنش نرمی برای فومهای تولیدی با درصد وزنی اوره متفاوت و تحت فشار اعمالی ۲۵۰ مگاپاسکال



شکل ۱۱ (الف) کرنش سختی برای فومهای تولیدی با ۳۰ درصد وزنی اوره و تحت فشارهای اعمالی مختلف و (ب) کرنش سختی برای فومهای تولیدی با درصد وزنی مختلف اوره و تحت فشار اعمالی ۲۵۰ مگاپاسکال.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمده از سطوح نمونه با مقدار اوره ۳۰ درصد وزنی و فشار اعمالی ۲۵۰ مگاپاسکال نشان میدهد که اوره به طور کامل حذف شده و سلولهای کاملا کروی ایجاد شده است (شکل (۱۲)). از تصاویر مشخص است که پراکندگی ذرات اوره به خوبی انجام شده است و سلولها به یکدیگر متصل شدهاند. علاوه بر این، ریز تخلخلها در ابعاد میکرونی در مرز ذرات پودر فولاد تفجوشی شده مشاهده می شود و این عامل خوبی در جهت بهبود میزان جذب انرژی است.



شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطوح فوم با ۳۰ درصد وزنی اوره و فشار اعمالی ۲۵۰ مگاپاسکال



شکل ۱۳ لحظاتی قبل از شکست مدل



شكل ۱۴ لحظه شكست مدل



شکل ۱۵ نمایش برشی از مدل و ترک ایجاد شده در لحظه شکست

### شبيەسازى عددى

شبیهسازی رفتار مکانیکی شیوهای نسبتا جدید به منظور ارزیابی فومهای فولادی است. این قبلا گزارش شده است که اندازه مش و پارامترهای موجود در معادلات بر روی منحنیهای تنش-كرنش فشارى شبيهسازى شده موثر هستند [32]. شكل هاى (١٣) و (۱۴) نحوه تغییر شکل و توزیع تنش حاصل از شبیهسازی را، به ترتيب، لحظاتي قبل از شكست و هنگام شكست نمونه نمايش میدهند. با مقایسه نتایج به دست آمده از بارگذاری فشاری نمونه آزمایشگاهی (شکل (۵)) و مدل شبیهسازی شده می توان گفت مکانیزم تخریب هر دو نمونه تجربی و مجازی تقریبا شبیه یکدیگر رخ میدهد. در شکل (۱۵)، برشی از نواحی میانی مدل در لحظه شروع شکست نمایش داده شده است. مطابق انتظار شکست از محل حفرات آغاز و با سرعت توسعه می یابد. ترک ایجاد شده در لحظه شکست در حفرات میانی و ضعیفتر آغاز می شود و همزمان با رشد به سطح خارجی مدل منتقل می گردد. همچنین فشردگی حفرات میانی نیز در اینجا قابل مشاهده است. شکل (۱۶)، منحنی تنش-کرنش حاصل از شبیهسازی آزمون فشار را نمایش میدهد. برای رسم منحنی مذکور، در هر لحظه، تغییر طول کل نمونه بر طول اولیه و نیروی واکنش تکیه گاهی در امتداد نمونه بر مساحت سطح مؤثر مقطع نمونه تقسيم شده است، تا به ترتیب مقادیر لحظهای کرنش عمودی مهندسی و تنش متناظر آن استخراج شود. منحنی تنش-کرنش استخراج شده از نرم افزار نشان مىدهد كه تطابق قابل قبولى بين نتايج تجربي (شکل (۴)) و نتایج شبیهسازی وجود دارد. تفاوت اصلی مربوط به افت شدید تنش پس از نقطه تسلیم در منحنی حاصل از شبيهسازي در مقايسه با منحني تجربي است كه دليل آن را مي توان رشد بسیار سریع ترک در کل قطعه و فروریختن آن در شبیهسازی دانست. سپس، به علت وجود اصطکاک میان حفرات و برخورد آنها با يكديگر، مجدد با افزايش تنش روبرو هستيم. اما منحني به دست آمده از آزمایش تجربی، به دلیل این که شکست حفرات به صورت موضعی اتفاق میافتد، بر خلاف شبیهسازی با افت تنش کمتری مواجه است. البته باید در نظر داشت که رفتار مکانیکی فومهای فولادی در شرایط اعمال تنشهای کششی و برشی متفاوت با رفتار آنها در شرایط تنش های فشاری است و نوع بارگذاری یکنواخت و سیکلی نیز تاثیرگذار خواهد بود [33,34]



شکل ۱۶ نمودار تنش-کرنش در مدل شبیهسازی شده

## نتيجه گيرى

در این پژوهش، تولید فوم فولاد زنگنزن ۲۱۶L به روش متالورژی پودر و با استفاده از دانههای اوره به صورت موفقیت آمیز صورت گرفت و اثر عوامل تولید (درصد وزنی اوره و فشار اعمالی) بر ویژگیهای مکانیکی فومهای تولیدی مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج اصلی در زیر فهرست شدهاند. ۱. فشار اعمالی و در صد وزنی اوره بهینه برای تولید فوم فولاد زنگنزن ۲۱۶L به ترتیب ۲۵۰ مگاپاسکال و ۳۰ درصد است

- و برای این حالت بیشترین استحکام تسلیم و استحکام نهایی به ترتیب حدود ۱۵۲ و ۱۵۸ مگاپاسکال اندازهگیری شد.
- ۲. دما و زمان مناسب برای تفجوشی فوم فولاد زنگنزن ۳۱۶L، ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت است.
- ۳. در m صد وزنی اوره و فشار اعمالی در مرحله فشردن جزء عوا مل موثر در رفتار مکانیکی فوم فولاد ز نگنزن ۳۱۶L است و با کاهش تخلخل (کاهش درصد وزنی اوره) و افزایش فشار اعمالی، استحکام بهبود مییابد.
- ۲. بیشترین ضریب کشسانی برابر با ۶۸۱ مگا پاسکال مربوط به فوم با ۳۰ درصد وزنی اوره و فشار اعمالی ۲۵۰ مگاپاسکال است. به طور کلی، روند افزایش ضریب کشسانی با کاهش درصد وزنی اوره و افزایش فشار اعمالی رابطه معکوس دارد.
  - مراجع
- A.C. Kaya, P. Zaslansky, M. Ipekoglu and C. Fleck, "Strain hardening reduces energy absorption efficiency of austenitic stainless steel foams while porosity does not", *Material and Design*, vol. 143, pp. 297–308, (2018). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.009

- ۵. به طور کلی، درصـد وزنی اوره (که وابسـته به مقدار اوره است) و طول منطقه پلاتیو رابطه مستقیمی با یکدیگر دارند و در این پژوهش، روند کاهشـی وجود دارد و طول منطقه پلاتیو بسـتگی زیادی به فشـار اعمالی در طی فرآیند تولید ندارد.
- ۶. رفتار کرنش نرمی و کرنش سختی به فشار اعمالی در طی فرآیند تولید زیاد وابسته نیست. این در حالی است که در محدوده در صدهای وزنی اوره مورد مطالعه، با کاهش در صد وزنی اوره و میزان تخدخل فوم، تما یل به کرنش نرمی و کرنش سختی کاهش می یابد. کمترین کرنش سختی و کمترین کرنش نرمی مربوط به نمونه با ۴۰ در صد وزنی اوره است.
- ۷. برای اولین بار آزمایش فشار فوم فولادی، با مدلسازی صریح
   حفرات، به کمک روش المان محدود با موفقیت شبیهسازی و
   منحنی تنش-کرنش استخراج شد.

## واژه نامه

فوم فولاد زنگنزن	Stainless steel foam
تخلخل	Porosity
فضا ساز	Space holder
ذرات اوره	Urea particles
کورہ پیش گرم	Preheat oven
حل گر صریح	Explicit solve
مقياس جرم	Mass scale
ناحيه پلاتيو	Plateau
كرنش نرمى	Strain softening
كرنش سختي	Strain hardening

- [2] I. Mutlu, E. Oktay, "Influence of fluoride content of artificial saliva on metal release from 17-4 PH stainless steel foam for dental implant applications, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, pp. 582–588, (2013). https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.03.006
- [3] C. Mapelli, D. Mombelli, A. Gruttadauria, S. Barella and E.M. Castrodeza, "Performance of stainless steel foams produced by infiltration casting techniques", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 213, pp. 1846–1854, (2013). https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.05.010
- [4] X. Jian, C. Hao, Q. Guibao, Y. Yang and L. Xuewei, "Investigation on relationship between porosity and spacer content of titanium foams", *Materials & Design*, Vol. 88, pp. 132–137, (2015). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.125
- [5] S-f Fan, T. Zhang, K. Yu, H-j Fang, H-q Xiong, Y-l Dai, et al., "Compressive properties and energy absorption characteristics of open-cell nickel foams", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. pp. 27, 117– 124, (2017). https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60013-X
- [6] N. Kurgan, "Effects of sintering atmosphere on microstructure and mechanical property of sintered powder metallurgy 316L stainless steel", *Materials & Design*, vol. 52, pp. 995–998, (2013). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.06.035
- [7] X.-Y. Zhou, J. Li, B. Long, D.-W. Huo, "The oxidation resistance performance of stainless steel foam with 3D opencelled network structure at high temperature", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 435–436, pp. 40–45, (2006). https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.145
- [8] H. Wang, X.Y. Zhou and B. Long, "Fabrication of stainless steel foams using polymeric sponge impregnation technology", *Advanced Materials Research*, Vol. 1035, pp. 219–224, (2014). https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1035.219
- [9] N.I. Mad Rosip, S. Ahmad, K.R. Jamaludin and F. Mat Noor, "Morphological analysis of SS316L foam produced by using slurry method", *Advanced Materials Research*, vol. 1087, pp. 68–72, (2015). https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1087.68
- [10] C. Yan, L. Hao, A. Hussein, P. Young and D. Raymont, "Advanced lightweight 316L stainless steel cellular lattice structures fabricated via selective laser melting", *Materials & Design*, vol. 55, pp. 533–541, (2014). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.027
- K. Essa, P. Jamshidi, J. Zou, M.M. Attallah, H. Hassanin, "Porosity control in 316L stainless steel using cold and hot isostatic pressing", *Materials & Design*, vol. 138, pp. 21–29, (2018). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.025
- [12] D.P. Mondal, H. Jain, S. Das and A.K. Jha, "Stainless steel foams made through powder metallurgy route using NH4HCO3 as space holder", *Materials & Design*, vol. 88, pp. 430–437, (2015). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.020
- [13] A. Mansourighasri, N. Muhamad and A.B. Sulong, "Processing titanium foams using tapioca starch as a space holder, J. Mater. Process", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 212, pp. 83–89, (2012). https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2011.08.008

- [14] J. Jakubowicz, G. Adamek, K. Pałka and D. Andrzejewski, "Micro-CT analysis and mechanical properties of Ti spherical and polyhedral void composites made with saccharose as a space holder material", *Materials Characterization*, vol. 100, 13–20, (2015). https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.12.006
- [15] T. Aydoğmuş, E.T. Bor and Ş. Bor, "Phase transformation behavior of porous TiNi alloys produced by powder metallurgy using magnesium as a space holder", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 42, 2547–2555, (2011). https://doi.org/10.1007/s11661-011-0714-z
- [16] S.F. Aida, M.N. Hijrah, A.H. Amirah, H. Zuhailawati and A.S. Anasyida, "Effect of NaCl as a space holder in producing open cell A356 aluminum foam by gravity die casting process", *Procedia Chemistry*, vol. 19, pp. 234– 240, (2016). https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.099
- [17] H. Bafti, A. Habibolahzadeh, "Compressive properties of aluminum foam produced by powder-Carbamide spacer route", *Materials & Design*, vol. 52, pp. 404–411, (2013). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.043
- [18] F. Mat Noor, M.I.M. Zain, K.R. Jamaludin, R. Hussin, Z. Kamdi, A. Ismail, et al., "Potassium bromide as space holder for titanium foam preparation", *Applied Mechanics and Materials*, Vol. 465–466, pp. 922–926, (2014).
- [19] M.F. Mahammad Rafter, S. Ahmad R. Ibrahim, "The effect of different composition of stainless steel (SS316L) foam via space holder method", *Advanced Materials Research*, vol. 1133, pp. 310–313, (2016). https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1133.310
- [20] Z. Abdullah, S. Ahmad and M. Ramli, "The impact of composition and sintering temperature for stainless steel foams (SS316L) fabricated by space holder method with urea as space holder", *Materials Science Forum*, vol. 888, pp. 413–417, (2017).<u>https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.888.413</u>
- [21] N. Bekoz, E. Oktay, "Effects of carbamide shape and content on processing and properties of steel foams", *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 212, pp. 2109–2116, (2012). https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.05.015
- [22] M. Mirzaei, M.H. Paydar, "A novel process for manufacturing porous 316L stainless steel with uniform pore distribution", *Materials & Design*, vol.121, pp. 442–449, (2017). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.069
- [23] H.O. Gulsoy, R.M. German, "Sintered foams from precipitation hardened stainless steel powder", *Powder Metallurgy*, vol. 51, pp. 350–353, (2008). <u>https://doi.org/10.1179/174329008X286703</u>
- [24] I. Mutlu, E. Oktay, "Characterization of 17-4 PH stainless steel foam for biomedical applications in simulated body fluid and artificial saliva environments", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, pp.1125–1131, (2013). https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.12.004
- [25] H. Sazegaran, M. Fazeli, M. Ganjeh and H. Nasiri, "Effect of Molybdenum Addition on Microstructural and Mechanical Characterization of Highly Porous Steels", *Metals and Materials International*, vol. 27, pp. 5228-5238 (2020).
- [26] H. Sazegaran, S. M. Moosavi Nejad, "Cell Morphology, Porosity, Microstructure, and Mechanical Properties of Porous Fe-C-P Alloys", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 28, pp. 257-265 (2021). https://doi.org/10.1007/s12613-020-1995-2

- [27] O. Smorygo, A. Marukovich, V. Mikutski, A.A. Gokhale, G.J. Reddy and J.V. Kumar, "High-porosity titanium foams by powder coated space holder compaction method", *Mater. Lett.*, Vol.83, pp.17–19, (2012). https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.082
- [28] G.K.G. Shailendra Joshi, Mohit Sharma, Telang Amit, Taru Mahra, "Synthesis & characterization of stainless steel foam via powder metallurgy taking acicular urea as space holder", *Material Science Research India 12*, 43–49, (2015). http://dx.doi.org/10.13005/msri/120108
- [29] H. Sazegaran, M. Hojati, "Effects of Copper Content on Microstructure and Mechanical Properties of Open Cell Steel Foams", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 26, pp. 588-594 (2019). https://doi.org/10.1007/s12613-019-1767-z
- [30] H. Sazegaran, A. Feizi and M. Hijati, "Effect of Cr Contents on the Porosity Percentage, Microstructure, and Mechanical Properties of Steel Foams Manufactured by Powder Metallurgy", *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 72, pp. 2819-2826 (2019). https://doi.org/10.1007/s12666-019-01758-1
- [31] H. Sazegaran, "Investigation on Production Parameters of Steel Foam Manufactured Through Powder Metallurgical Space Holder Technique", *Metals and Materials International*, vol. 27, pp. 3371-3384, (2021). https://doi.org/10.1007/s12540-020-00659-z
- [32] Hamid Sagsagaran, Ali Mohammad Naserian Nik, Mohammad Reza Akbari, Ali Akbari Nejad Voor, "Evaluation of compressive behavior of steel foams produced by powder metallurgy method", *Journal of Metallurgical and Materials Engineering*, Vol. 32, Number 1, pp.45-56 (2019). (In Persian). https://doi.org/10.22067/jmme.2024.83785.1120
- [33] T. Kalpakoglou, S. Yiatros, "Metal foams: A review for mechanical properties under tensile and shear stress", *Frontiers in Materials*, vol. 9, pp. 1-18 (2022). https://doi.org/10.3389/fmats.2022.998673
- [34] M. Su, Q. Zhou, H. Wang, "Mechanical properties and constitutive models of foamed steels under monotonic and cyclic loading", *Construction and Building Materials*, vol. 231, pp. 116959 (2020). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116959



## Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Particles on Mechanical Properties of Lead Foams\*

Research Article Hamid Sazegaran<sup>1</sup>, Hadi Nasiri<sup>2</sup> DOI: 10.22067/jmme.2024.85145.1128

#### 1. Introduction

Metal foams or cellular metals are a class of emerging engineering materials that, due to their unique chemical, physical, and mechanical properties, can potentially replace many engineering materials in industries that require lightweight materials. This class of materials can be successfully used in many structural and non-structural applications such as filters, shock absorbers, thermal and sound insulation, lightweight walls, heat exchangers, energy absorbers, flame arresters, electromagnetic shields and light structures.

Most metals and alloys can potentially be used to produce metal foams or porous structures. As we know, steels are a widely used category of engineering alloys, which, due to having special physical and mechanical properties such as high hardness and strength, high elongation percentage, good durability and creep resistance, high malleability, excellent wear resistance, hard capability, relatively good weldability and machinability, and good corrosion behavior in most working environments can be successfully used in the construction and production of steel foams.

In this research, the main goal is to produce lead foams by powder metallurgy method and using urea grains as spacers. In addition, the effect of adding alumina nanoparticles (0, 0.1, 0.2, 0.4 and 0.8% wt.) on the porosity, cell wall microstructure and compressive behavior of lead foams has been studied.

#### 2. Materials and Method

As can be seen, lead particles have irregular shapes and no corners, while alumina nanoparticles have almost spherical shapes. Of course, the largest amount of lead particles is around 62 micrometers and the largest amount of alumina nanoparticles is around 57 nm. In addition, urea grains with the chemical formula  $CH_4N_2O$ , which are white in color and have a granular or ball-like physical form and have a very high solubility in distilled water, were used as spacers. Urea beads were obtained from Merck and they have a diameter of 1.5 to 2 mm, which are depicted in Figure 1.



Fig 1- Urea granule.

The process of squeezing coated urea grains was done by a steel mold and with the help of a hydraulic press. The material of the mold used was L316 austenitic stainless steel, and the tool used was selected from high-speed steel. The mold used has a cylindrical cavity with a height of 300 mm and an inner diameter of 12 mm. It should be kept in mind that shaft also has an external diameter of 12 mm and a length of 400 mm. The used hydraulic press has a capacity of 40 tons and is equipped with a pressure gauge. At this stage, the coated urea grains are poured into the cavity of the steel mold and the pressing process was carried out with a pressure of 180 MPa.

#### 3. Results and Discussion

The rate of urea removal according to the number of immersion steps is depicted in Figure 2. According to the figure, with the increase of immersion frequency, the dissolution rate of urea grains in distilled water increases. In addition, it can be seen that the addition of alumina nanoparticles to the foam samples does not have much effect on the rate of dissolution of urea grains. It is interesting to note that the dissolution slope of urea grains in the first stage of immersion is much higher than in other stages.

<sup>\*</sup> Manuscript received: November 1, 2023, Revised, December 30, 2023, Accepted, March 16, 2024 .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering Science, Quchan University of Technology, Quchan, Iran. **Email**: h.sazegaran@qiet.ac.ir

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.



Fig 2- The dissolution rate of urea grains according to the number of immersion times for production samples with different amounts of alumina nanoparticles.

The porosity of lead foams containing different amounts of alumina nanoparticles is shown in Figure 3. According to the figure, with the increase in the amount of alumina nanoparticles to the wall of lead foams, the porosity increases. In other words, adding alumina nanoparticles reduces the density of lead foams. Of course, it should be noted that the average porosity in all studied samples is 81.25% and the difference in porosity between the sample without alumina and the sample containing 0.8% by weight of alumina is approximately 3%, which is a relatively small difference.



Fig 3- The amount of porosity in terms of weight percentage of alumina added to lead foams.

In addition to the amount of porosity, the microstructure of the cell walls in metal foams will also strongly influence their mechanical behavior. In Figure 4, the light microscope and scanning electron microscope images of the cell wall microstructure in the manufactured foams are shown. During the sintering process, the phenomenon of atomic penetration occurs at the boundaries of lead powder particles, as a result, the particles are connected to each other. In the pressing stage, the powder particles are mechanically connected to each other, but many holes remain between them.



Fig 4- Images a) Light microscope of cell wall microstructure in lead foam without alumina, b) Scanning electron microscope of lead foam containing 0.1% wt. of alumina and c) Scanning electron microscope of lead foam containing 0.3% wt. of alumina.

#### 4- Conclusion

- 1 -The dissolution of urea grains was done in distilled water during seven stages and more than 80% of urea by weight was removed.
- 2 -During the sintering process, the lead grains were well connected to each other and the cell walls were formed with an average thickness of about 189  $\mu$ m.
- 3 -The addition of alumina nanoparticles has increased the porosity of lead foams by about 3.75%.
- 4 -The cells formed in lead foams have spherical shapes and alumina nanoparticles are uniformly distributed in the walls of the cells.




# اثر افزودن نانوذرات آلومینا بر ویژگیهای فشاری فومهای سرب\*

مقاله پژوهشی

(\*) حميد ساز گاران (\*) الع هادى نصيرى (\*) DOI: 10.22067/jmme.2024.85145.1128

**واژه های کلیدی** فوم سرب، نانو-ذرات آلومینا، تخلخل، ریزساختار، ویژگیهای فشاری.

## Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Particles on Mechanical Properties of Lead Foams

Hamid Sazegaran

Hadi Nasiri

**Abstract** Metallic foams are a new class of engineering materials using in many industrial applications due to their unique properties. In this work, lead foams containing alumina nano-particles (contains from 0, 0.1, 0.2, 0.4 and 0.8 wt. %) are manufactured through powder metallurgy technique using urea granules as leachable space holders. The leaching behavior of urea granules, porosity contents and compression properties of lead foams and also, microstructure of cell walls by optical and field emission scanning electronic microscopes are investigated. The results show about 80% of urea granules dissolved in seven stages of leaching processes. The optical images proved a good agglomeration of lead powder particles. By increasing the nano-alumina particles, the porosity content of manufactured foams that is in the range of 80-83% is increased. The images of FESEM and X-ray spectroscopic maps show the uniform distribution of alumina nano-particles in the cell walls. The compression properties of manufactured foams, by increasing the alumina nano-particles to 0.1 wt.% first decreases, then after 0.4 wt.% enhanced, and finally in the 0.8 wt.% of nano-particles goes down again.

Keywords Lead foam, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-particles, Porosity, Microstructure, Compressional properties.

Email: h.sazegaran@qiet.ac.ir

<sup>\*</sup> تاريخ دريافت مقاله ١٤٠٢/٨/١٠ و تاريخ پذيرش آن ١٤٠٢/١٢/٢۶ مي.باشد.

<sup>(</sup>۱) نویسنده مسئول: استادیار گروه مهندسی صنایع، دانشکده علوم مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران

<sup>(</sup>۲) استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند، ایران.

#### مقدمه

فومهای فلزی یا فلزات سلولی دستهای از مواد مهندسی نوظهور هستند که به دلیل ویژگیهای شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی منحصر به فرد می توانند به صورت بالقوه جایگزین بسیاری از مواد مهندسی در صنایع نیازمند مواد سبکوزن باشند [3-1]. این دسته از مواد می توانند به صورت موفقیتآمیز در بسیاری از کاربردهای ساختاری و غیرساختاری همانند فیلترها، ضربه گیرها، عایقهای حرارتی و صوتی، دیوارههای سبکوزن، مبدلهای حرارتی، جاذبهای انرژی، شعله گیرها، حفاظهای الکترومغناطیس و سازه های سبک به کار برده می شوند [1,2]. ویژگیهای جالب توجه فومهای فلزی شامل: چگالی پایین و وزن كم، استحكام فشارى نسبتا خوب، سفتى بالا، غيرسمى بودن، قابلیت جذب انرژی زیاد، مقاومت خوب در برابر احتراق، بازیافت راحت و رفتار حرارتی و صوتی منحصر به فرد است که کاربردهای روزافزون این دسته از مواد را تضمین مىكنند [3,4]. فلزات مختلف همانند ألومينيوم [5,6]، مس [7]، تيتانيوم [8,9]، فولاد [10-13]، طلا [14] و ... مي توانند به شيوه هاى توليد مختلف به صورت سلولى توليد شوند.

فومهای فلزی به روشهای مختلفی تولید میشوند که رفتار شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی آنها را تحت تاثیر قرار مىدهد [1]. در حالت كلى، فرآيندهاى توليد فلزات سلولى يا فومهای فلزی را می توان به چهار دسته اصلی ۱) تولید از حالت مايع يا مذاب، ٢) توليد حالت از جامد، ٣) توليد از حالت بخار یا گاز و ۴) تولید از یونهای محلول تقسیمبندی کرد. روشهای تولید از مذاب اغلب شامل تولید به روش مستقیم [2,3]، انجماد یوتکتیک گاز و جامد (معروف به روش گازار) [15]، ذوب کردن پودرهای فشرده شده به همراه یک عامل حبابساز [16]، فومسازی به روش پاشش [17] و روشهای مختلف ریختهگری [20-18] است. روش های تولید از حالت جامد شامل تفجوشی پودرها و یا الیاف [21]، روش به دام افتادن گاز [22]، فومسازی دوغابی [23,24]، استفاده از فضاسازها در میان پودرها [29-25]، تفجوشی واکنشی [30] و ساختارهای حاوی گویهای توخالی [31,32] است. باید در نظر داشت که رسوب از بخار و رسوب از یونهای محلول

درون یک حلال نیز جزء دو دسته آخر به محسوب می شوند [33].

مواد فومی و ساختارهای متخلخل فراوانی در طبیعت وجود دارد که نمونههای از آنها شامل استخوان، اسفنج و ساختارهای لانه نبوری همانند چوب و چوب ینبه هستند. قابل توجه است که این مواد متخلخل طبیعی دارای ویژگیهای مکانیکی بسیار عالی در شرایط کاری خود هستند و اغلب الزامات بارگذاریهای استاتیکی و دینامیکی طبیعی را برآورده میسازند [34]. باید در نظر داشت که ایده اولیه تولید فومهای فلزي از فومها و ساختارهاي متخلخل طبيعي الهام گرفته است. در حالت کلی، فومهای فلزی یا فلزات سلولی به دو دسته اصلی فومها با سلولهای باز و فومهای با سلولهای بسته تقسیمبندی میشوند [1-4]. علاوه بر این، برخی از فومهای فلزی حاوی مخلوطی از سلولهای باز و بسته هستند. باز یا بسته بودن سلولها تاثیر متفاوتی بر روی ویژگیها و رفتار مکانیکی فومهای تولیدی دارد. به عنوان مثال، فومهای آلومینیومی سلول باز، رفتار مکانیکی کاملا متفاوت با فومهای آلومينيومي سلول بسته دارند [37-35].

اغلب فلزات و آلیاژها به منظور تولید فومهای فلـزی و یـا ساختارهای متخلخل می توانند به صورت بالقوه به کار گرفته شوند. همان طور که میدانیم، فولادها دستهای پرکاربرد از آلیاژهای مهندسی هستند که به دلیل داشتن ویژگیهای فیزیکی و مکانیکی ویژه همانند سختی و استحکام بالا، درصـد ازدیـاد طول زیاد، حد دوام و مقاومت به خزش خوب، چکش خواری زياد، مقاومت به سايش عالى، قابليت سخت شدن زياد، قابليت جوشکاری و قابلیت ماشین کاری نسبتا خوب و رفتار خوردگی مناسب در اغلب محیطهای کاری می توانند به صورت موفقیت آمیز در ساخت و تولید فومهای فولادی به کار برده شوند [2,38-40]. فومهای فولادی در ساخت داربستهای استخواني [41]، سينكهاي حرارتي [42]، حفاظهاي تداخل الکترومغناطیسی [43]، قطعات در معرض بارگذاری سیکلی [44]، قطعات دما بالا [45] و بسیاری از سازه های سبک وزن به کار برده میشوند. علاوه بر این، فومهای فولاد زنگنزن که مقاومت به خوردگی بسیار عالی و قابلیت سازگاری با بدن

انسان را دارند در ساخت ایمپلنتهای دندانی به کار گرفته میشوند [46].

در میان فلزات و آلیاژهای غیرآهنی، آلومینیوم و آلیاژهایش به خاطر داشتن چگالی پایین، رسانایی حرارتی زیاد، شکل پذیری خوب، قابلیت عملیات حرارتی و مقاومت به خوردگی بالا نیز به عنوان یکی از گزینههای جالب توجه برای ساخت دیواره سلولها در فومهای فلزی محسوب می شود [47,48]. علاوه بر این، سایر فلزات و آلیاژهای غیرآهنی نیز در ساخت و تولید فومهای فلزی میتوانند استفاده شوند که در ادامه به برخی از آنها به عنوان مثال پرداخته می شود. فومهای مسى در توليد قطعات و مواد تغيير فاز دهنده [49]، تجهيزات انتقالدهنده حرارت [50-52]، سیستمهای ذخیره انرژی حرارتی [53] و ... به کار برده می شوند. شایان ذکر است که فومهای منيزيم [56-54]، تيتانيوم [57-59]، نيكل [60,61]، روى [62,63] و طلا [64] نیز به صورت گسترده و به روش های مختلف تولید می شوند و در کاربردهای متنوع ساختاری و غیرساختاری استفاده میشوند. با توجه به این که سرب، فلزی نرم، چکش خوار و شکل پذیر با مقاومت بسیار خوب در برابر خوردگی است، بنابراین، فومها سربی میتوانند به صورت بالقوه در بسیاری از کاربردها همانند صفحات باطریها، عایقهای صوت و محافظهای اشعههای ایکس و گاما به کار گرفته شوند [65,66]. تولید فومهای سربی به روش متالورژی پودر اغلب سبب ايجاد سلولهايي با ريختشناسي يكسان میگردد که در نتیجه، بر رفتار فیزیکی و مکانیکی فوم تولیدی تاثیر مثبت دارد [67,68]. هر چند مطالعات فراوانی بر روی تولید فومهای فلزی مختلف به روش متالورژی پودر صورت گرفته است، اما اطلاعات چندانی در زمینه تولید فومهای سربی به روش های مبتنی بر متالورژی پودر وجود ندارد. در این پژوهش، هدف اصلی تولید فومهای سربی به روش متالورژی پودر و با استفاده از دانههای اوره به عنوان فضاساز است. علاوه بر این، اثر افزودن نانوذرات آلومینا (۰، ۰,۱ ،۲ ،۰,۲ و ۰٫۸ درصد وزنی) بر میزان تخلخل، ریزساختار دیواره سلولها و رفتار فشاری فومهای سربی مورد مطالعه قرار گرفته است.

# مواد و روش انجام آزمونها مواد اولیه و روش تولید فومهای سربی

به منظور تولید فومهای سربی به روش متالورژی پودر، از مجموعهای از پودرهای سرب و فضاساز (یا همان پرکننده فضا) استفاده شد. پودر سرب (۹۹/۹ درصد وزنی سرب) که یک پودر تجاری بوده و از شرکت متالورژی پودر خراسان تهیه شده است و پودر آلومینا (۹۹/۹۹ درصد وزنی اکسید آلومینیوم) که در مقیاس نانو بوده و از شرکت مهندسی پایدار ابتکار آرمینا تهیه شده است، به عنوان مواد سازنده دیواره سلولها استفاده شدهاند. ریخت و توزیع ذرات پودرهای سرب و آلومینا در شکل (۱) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، ذرات سرب دارای اشکال نامنظم و بدون گوشه و این در حالی است که نانوذرات آلومینا دارای اشکال تقریبا کرویشکل هستند. البته، بیشترین مقدار ذرات سرب در حدود ۶۲ میکرومتر و بیشترین مقدار نانوذرات آلومینا در حدود ۵۷ نانومتر است. علاوه بر این، دانه های اوره با فرمول شیمیایی CH4N2O که سفید رنگ بوده و شکل فیزیکی آن گرانول یا گویمانند است و حلالیت بسیار بالایی در آب مقطر دارد، به عنوان فضاساز استفاده شد. دانههای اوره از شرکت مرک تهیه شدند و آنها دارای قطر ۱/۵ تا ۲ mm هستند که در شکل (۲) به تصویر کشیده شدهاند.

فرآیند تولید فومهای سربی به روش متالورژی پودر و با استفاده از فضاساز انجام شد. پنج مرحله اصلی تولید فومهای سربی شامل: الف) تهیه مخلوطهای پودری، ب) پوشش دادن محلوطهای پودری بر روی دانههای اوره ، ج) فشردن دانههای اوره پوشش داده شده توسط پرس هیدرولیک، د) غوطهوری و انحلال اوره درون آب مقطر و ه) فرآیند تفجوشی است. پنج مخلوط از پودرهای متفاوت سرب و آلومینا به منظور تولید فومهای سربی تهیه شد که در ترکیب شیمیایی آنها و نحوه قابل ذکر است که توزین نمونهها توسط یک ترازوی دیجیتال با مدت g ۲۰۰۰/۰ صورت گرفت. همه نمونه پودری تهیه شده به مدت min مدت min در مخلوط کن مخصوص متالورژی پودر مخلوط شدند. سرعت چرخش دستگاه برابر rpm انتخاب گردید.



شکل ۱ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات پودر سرب، (ب) توزیع ذرات پودر سرب، (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات پودر آلومینا و (د) توزیع ذرات پودر آلومینا



شکل ۲ دانههای اوره

جدول ۱ ترکیب شیمیایی مخلوطهای پودری و شیوه نامگذاری

فومهای سربی			
سرب (درصد وزنی)	آلومينا (درصد وزني)	نام نمونه	
باقيمانده	•	(1)	
باقيمانده	• / 1	(7)	
باقيمانده	• / ٢	(٣)	
باقيمانده	•/۴	(4)	
باقيمانده	• /A	(۵)	

دومین مرحله در تولید فومهای سربی، پوشش دادن دانههای اوره توسط مخلوطهای پودری تهیه شده است. در این مرحله، پوشش دادن درون یک محفظه استوانهای از جنس مرحله، پوشش دادن درون یک محفظه استوانهای از جنس پلیاتیلن که با سرعت ۲۵۰ تو به مدت ۳ دقیقه می چرخد، صورت گرفت. g ۴۰ از مخلوطهای پودری به همراه g ۴۰ از دانههای اوره (با نسبت یک به یک درون محفظه وارد شدند و مطوح خارجی دانههای اوره توسط یک اسپری به درون محفظه پاشیده شد. با شروع چرخش محفظه، آب مقطر در سطحی دانههای اوره قرار می گیرد و سپس، انحلال محفظه یاشده ی درون محفظه به سطوح خارجی چسبند درات پودرهای درون محفظه به سطوح خارجی چسبنده درات پودرهای درون محفظه به سطوح خارجی چسبنده درات پودرهای درون محفظه به مطوح خارجی چسبنده درات پودرهای درون محفظه به مطوح خارجی چسبنده درات پودرهای درون محفظه به مطوح خارجی کردن درون دانههای اوره می چسبند. در ادامه، فرآیند خشک کردن درون گرفت.

به منظور تولید نمونههای خام اولیه، فرآیند فشردن دانههای

اوره پوشش یافته شده توسط یک قالب فولادی و به کمک یک پرس هیدورلیک انجام شد. جنس قالب مورد استفاده از فولاد زنگنزن آستنیتی ۲۹۶۲ و سمبه استفاده شده از جنس فولاد تندبر انتخاب شد. قالب مورد استفاده دارای یک حفره استوانهای شکل با ارتفاع ۳۰۰ سو قطر داخلی ۳۳ ۱۲ ست. باید در نظر داشت که سمبه نیز دارای قطر خارجی ۳۳ ۱۳ و طول ۲۰۰ ۳۳ است. پرس هیدرولیک به کار برده شده دارای ظرفیت ۴۰ تن است که به گیج اندازه گیری فشار تجهیز دارای ظرفیت ۴۰ تن است که به گیج اندازه گیری فشار تجهیز فشده است. در این مرحله، دانه های اوره پوشش داده شده به فشار ۱۸۰ MPa نولادی ریخته میشوند و فرآیند فشردن با فشار دانهای اوره و در فشارهای پایینتر، خطر استحکام بیش از حد پایین نمونه های اولیه وجود دارد [13]. در نهایت، نمونه های خام فشرده شده با استفاده از نیروی فشاری سمبه پرس از درون قالب خارج شدند.

در چهارمین مرحله، غوطهوری نمونهها درون آب مقطـر و انحلال دانههای اوره از درون نمونههای خام اولیه صورت گرفت. به منظور جلوگیری از تخریب آنی دیواره سلولها، فرآیند غوطهوری به صورت چندمرحلهای انجام شد. آب مقطر با دمای C° ۴۰ برای انحلال دانههای اوره به کار بـرده شـد. در هر مرحله از فرآیند غوطهوری، نمونهها به صورت مجـزا درون ظروف حاوی آب مقطر به مدت ۲ min قـرار داده شـدند و در نتیجه، مقداری از دانههای اوره درون آب انحلال یافت. در ادامه، خشک کردن در دمای C° ۷۵ به مدت h صورت گرفت. فرآیند غوطهوری و خشک کردن به تعداد ۷ مرتبه و به صورت متوالی بر روی نمونه های خام صورت گرفت. شایان ذکر است که مقدار اندکی از اوره درون نمونهها باقی میماند که در مرحله تفجوشی به صورت حرارتی تجزیه می گردد. بایـد در نظر داشت که باقیماندن مقادیر زیاد اوره سبب تشکیل بـیش از حد گازهای ناشی از تجزیه حرارتی اوره میشود که تخریب نمونه ها در مرحله تفجوشي را به همراه خواهد داشت [69,70]

در انتها، فرآیند تفجوشی بر روی نمونههای غوطهور شده در آب مقطر صورت می گیرد. تفجوشی در کوره تیوبی مقاومتی با جداره کاربید سیلیسیم (ساخت شرکت آذر کوره، مدل ۱۵۰۰–۲۶۵/۲۵) در دمای ۲۵ ۲۶۵ به مدت ۲ مر

اتمسفر آرگون (با خلوص ۹۹/۹۹) صورت گرفت. کوره مورد استفاده دارای سه بخش اصلی است که شامل: بخش گازرسانی، بخش حرارتدهی و و بخش خلاءسازی میباشد. بعد از خروج نمونهها از درون کوره، فومهای سربی حاوی مقادیر گوناگون نانو-ذرات آلومینا تولید شدند.

## اندازه گیری تخلخل

میزان چگالی و درصد تخلخل فومهای سربی به روش اندازه گیری ابعادی و توزین نمونه های فومی تولید شده تعیین گردید. برای تعیین میزان چگالی فومهای تولیدی از معادله (۱) و به منظور تعیین درصد تخلخل آن ها از معادله (۲) استفاده شد [13]. قابل ذکر است که در معادله (۲)، چگالی جامد همان چگالی سرب بدون تخلخل برابر ۱۱/۳۴ g/cm<sup>3</sup> در نظر گرفته شد.

$$\rho = \frac{m}{v} \tag{1}$$

$$P = \left[1 - \left(\frac{\rho_F}{\rho_S}\right)\right] \times 1 \cdots$$
 (1)

که در معادلات فوق، *۹* میزان چگالی، m جرم، V حجم، P درصد تخلخل، ρ<sub>F</sub> چگالی قطعه فومی و ρ<sub>S</sub> چگالی جامد یا چگالی سرب بدون تخلخل است.

## ريزساختار ديواره سلولها

به منظور مطالعه اندازه، شکل و توزیع سلولها و همچنین بررسی ریزساختار دیواره سلولها از ارزیابیهای میکروسکوپ نوری (LM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و اسپکتروسکوپی اشعه ایکس تولید شده توسط پرتو الکترونی (EDS) استفاده شد. ابتدا، نمونههای فومی توسط دستگاه وایرکات (DK7735 CNC EDM wire cut machine) فرمی توسط در جهت عمود به محور نمونههای استوانهای برش داده شدند و سپس، فرآیندهای مانت گرم، سمبادهزنی و پولیشکاری به ترتیب بر روی آنها صورت گرفت. فرآیند حکاکی در محلول گرفت. قابل ذکر است که ابتدا نمونهها توسط میکروسکوپ نوری و سپس توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مورد مطالعه قرار گرفتند. علاوه بر این، برای شناسایی ترکیب شیمیایی فازهای گوناگون از اسپکتروسکوپی اشعه

ایکس تولید شده توسط پرتو الکترونی استفاده شد. اندازهگیـری ضـخامت دیـواره سـلولهـا در تصـاویر میکروسـکوپی توسـط نرمافزار Clemex vision v.3.5 صورت گرفت.

# آزمون فشارى

به منظور تعیین رفتار مکانیکی فومهای سربی حاوی مقادیر گوناگون نانو-ذرات آلومینا، از آزمون فشار استفاده شد. آزمون فشار فومهای تولیدی توسط دستگاه Zwick مدل Z250 انجام شد. ابتدا، فومهای تولید شده توسط دستگاه وایرکات شد. ابتدا، فومهای تولید شده توسط دستگاه وایرکات محود به گونهای بریده شدند که نمونهای استوانهای شکل با محور به گونهای بریده شدند که نمونهای استوانهای شکل با قطر ۲۳۳ او ارتفاع ۱۸ سا تولید شد. سرعت حرکت فکها در آزمون فشار برابر ۲۰۰۱ انتخاب شد. روانکاری بین فک و نمونهها توسط روغنکاری صورت گرفت. قابل ذکر است که نتایج به دست آمده بر اساس میانگین سه اندازه گیری است.

# نتایج و بحث انحلال دانههای اوره

در فرآیند تولید فومهای فلزی به شیوه متالورژی پودر و با استفاده از فضاساز، انحلال یا غوطهوری یکی از مراحل اصلی فرآیند به شمار میرود [13]. باید در نظر داشت کـه بـه منظـور خروج فضاساز از پیش ماده فومی متراکم شده می توان علاوه بر روش غوطهوری درون حلال از روش تبخیر یا تجزیه حرارتی فضاساز نیز استفاده کرد. این قبلا اثبات شده است که فـومهـای فولادی تولید شده به روش تبخیر فضاساز دارای ویژگی های مکانیکی بهتری در مقایسه با فومهای فولادی تولید شده به روش غوط مورى فضاساز درون يک حلال ميباشند [71]. فرآيند انحلال يا غوطهوري مي توانيد به دو صورت انحيلال تکمرحلهای و انحلال چندمرحلهای انجام شود. در غوطهوری تکمرحلهای، نمونههای خام فشرده شده برای یک مدت زمان نسبتا طولانی درون حلال قرار می گیرند و این در حالی است که در غوطهوری چندمرحلهای، فرآیند انحلال درون حـلال، در چندین مرحله پیدرپی صورت میگیرد. شایان ذکر است که بعد از هر مرحله غوطهوری، خشک کردن نمونهها صورت می گیرد. در این پژوهش، فرآیند غوط هوری چندمر حلهای به دلیل داشتن مزایای بیشتری در مقایسه به غوطهوری

تکمرحلهای [13] انتخاب شد. در این فرآیند، نمونههای فشرده شده درون آب مقطر غوطهور شدند و بعد از خشک کردن و توزین، غوطهوری مجددا صورت میگیرد.

میزان خروج اوره برحسب تعداد مراحل غوط وری در شکل (۳) به تصویر کشیده شده است. مطابق با شکل، با افزایش دفعات غوطهوری، میزان انحلال دانههای اوره درون آب مقطر افزایش می یابد. علاوه بر این مشاهده می شود که افزودن نانوذرات آلومينا به نمونههاي فـومي تـاثير چنـداني بـر روند میزان انحلال دانههای اوره ندارد. جالب توجـه اسـت کـه شیب انحلال دانه های اوره در اولین مرحله غوطهوری نسبت به سایر مراحل آن بسیار زیادتر است. در اولین مرحله غوط وری، آب مقطر در تماس با سطوح خارجی نسبتا زیادی از دانههای اوره قرار می گیرد و سرعت انحلال در حداکثر مقدار خود خواهد بود. در مراحل بعدی، مقدار سطوح خارجی دانههای اوره که در تماس با آب مقطر هستند، کاهش مییابد و در نتیجه، شیب نمودار نیز کم می شود. قابل ذکر است که در دو مرحله آخر غوطهوري، شيب انحلال مجددا افزايش مي يابد كه احتمالا بـه تشکیل مجـاری و کانـال.هـای عبـور آب مقطـر در سطوح خارجی دانه های اوره و در نتیجه، افزایش سطوح تماس آب و اوره ارتباط پیدا میکند [25,72]. کمتر از ۲۰ درصد وزنی از دانههای اوره در اغلب نمونههای غوطهور شده باقی مانده است. اوره باقیمانده در مرحله تفجوشی به صورت حرارتی تجزیه می گردد و به علت این که مجاری فراوانی در اثر انحلال اوره درون ماده ایجاد شده است، گازهای حاصل از تجزیه حرارت اوره به سهولت خارج می شوند و این امر از تخریب نمونهها در طي فرآيند تفجوشي جلوگيري ميكند.



در قطعات تولید شده به روش متالورژی پودر، عناصر آلیاژی و عملیات حرارتی تاثیر بسیار زیادی بر روی ریزساختار خواهد داشت. این در حالی است که میزان تخلخل و ریزساختار دیواره سلولها نیز تاثر شدیدی بر روی رفتار مکانیکی فومهای فلـزی دارد [10,73]. بنابراین، در این بخش به مطالعه تاثیرات میزان تخلخل و ریزساختار دیواره سلولها در فومهای سربی تقویت شده با نانوذرات آلومینا پرداخته میشود. در شکل (۴)، تصاویر شده با نانوذرات آلومینا پرداخته میشود. در شکل (۴)، تصاویر نشان داده شده است. همان طور که مشاهده میشود، دیواره نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، دیواره نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، دیواره نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، دیواره نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، دیواره نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، دیواره از نمونههای اوره تشکیل شدهاند. سلولها به صورت سلولها از تفجوشی ذرات سرب به یکدیگر و سلولها از نیوار مازاند که خروج دانههای اوره تشکیل شدهاند. ساولها به صورت این امر به پوشش دادن یکنواخت ذرات پودرهای سربی بر روی دانههای اوره ارتباط پیدا میکند.





شکل ۴ تصاویر (الف) میکروسکوپ نوری از نمونه فوم سربی حاوی ۲/۰ درصد وزنی نانوذرات آلومینا و (ب) میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه فومی سربی حاوی ۲/۰ درصد وزنی نانوذرات آلومینا

نتایج مربوط به ضخامت دیواره سلولها در فومهای سربی که به روش پردازش تصاویر میکروسکوپی به دست آمده است در جدول (۲) گزارش شده است. باید خاطرنشان کرد که

ضخامت دیواره بین دو سلول اندازه گیری شده است و نتایج ارائه شده بر اساس میانگین نتایج ۱۰ پردازش تصویر است. نتایج حاکی از آن است که افزودن نانوذرات آلومینا تاثیر چندانی بر روی میانگین ضخامت دیواره سلولها ندارد. قابل ذکر است که عوامل تولید همانند: اندازه، شکل و توزیع ذرات سرب، میزان فشار اعمالی در مرحله فشردن، دما و زمان تفجوشی می توانند بیشترین تاثیر را بر روی ضخامت دیواره سلولها داشته باشند [13]. به دلیل این که عوامل تولید در این پژوهش ثابت هستند، بنابراین این انتظار وجود دارد که ضخامت دیواره سلولها تاثیر چندانی از مقدار نانوذرات آلومینا نداشته باشد. میانگین ضخامت دیواره سلولها در همه نمونههای بررسی شده برابر ۲۸۹ است.

جدول ۲ میانگین ضخامت دیواره سلولها برحسب مقدار نانوذرات آلومینای افزوده شده

میانگین ضخامت دیواره سلولها (میکرومتر)	مقدار آلومینا (درصد وزنی)
۱۸۶±۱۳	•
1/1/1 よりた	• / 1
197±10	٠/٢
۱۸۹±۱۶	•/۴
144±1V	• /A

میزان تخلخل فومهای سربی حاوی مقادیر متفاوت نانوذرات آلومینا در شکل (۵) نشان داده شده است. مطابق با شکل، با افزایش مقدار نانوذرات آلومینا به دیواره فومهای سربی، میزان تخلخل افزایش مییابد. به بیان دیگر، افزودن نانوذرات آلومینا سبب کاهش مقدار چگالی فومهای سربی میگردد. البته باید خاطرنشان کرد که میانگین تخلخل در همه نمونههای مطالعه شده برابر ۸۱/۲۵ درصد است و اختلاف میزان تخلخل بین نمونه بدون آلومینا و نمونه حاوی ۸/۰ درصد وزنی آلومینا تقریبا برابر ۳ درصد است که نسبتا اختلاف کمی سربی با افزودن نانوذرات آلومینا میتواند به دو عامل ارتباط پیدا کند که شامل: الف) اختلاف چگالی سرب و آلومینا و ب) ممانعت نانوذرات آلومینا از متراکم شدن نمونهها در مرحله

نمونههای تولیدی کم هستند، اما اختلاف چگالی سرب (g/cm<sup>3</sup>) با آلومینا (۳/۹۵ g/cm<sup>3</sup>) می تواند سبب اختلاف در چگالی نمونههای فومی و در نتیجه، سبب اختلاف در میزان تخلخل آنها شود. علاوه بر این، نانوذرات سرامیکی آلومینا اغلب منجر به پایین آمدن تراکمپذیری پودرهای فلزی در طی فرآیند فشردن می شوند [74] که در نتیجه، کاهش میزان تخلخل را به ارمغان می آورد.



فومهای سربی

در شکل (۶)، سلولها و دیواره سلولها در فومهای سربی تقویت شده نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، سلول ها دارای هندسه کروی هستند. هندسه سلول ها وابسته به شکل و هندسه دانه های اوره است. به دلیـل ایـن کـه دانههای اوره مورد استفاده به عنوان فضاساز دارای اشکال کروی هستند، بنابراین هندسه سلولها نیز به صورت کروی شکل می باشند. این قبلا نشان داده شده است که در صورتی که شکل و هندسه سلولها به صورت کروی باشد، فوم نهایی دارای استحکام پلاتو، میزان جذب انرژی و ضریب کشسانی بالاتری در مقایسه با محصولی است که سلولهای مکعبی دارد [75]. علاوه بر این (همان طور که در جدول (۲) نیز ارائه شد)، ضخامت دیواره های سلول ها در اغلب نواحی تقریبا یکنواخت است. البته باید در نظر داشت که دیواره های مختلفی در میان سلول ها در ساختارهای متخلخل ایجاد می شود که برخی از آنها بین دو سلول و برخی دیگر در میان بیشتر از دو سلول واقع میشوند که بحث مطرح شده در مورد ضخامت دیواره های بین دو سلول است. بنابراین می توان استدلال کرد که توزیع یکنواخت سلولها وابسته به شکل و هندسه دانههای

فضاساز و میزان یکنواختی ضخامت دیواره سلول ها میباشد. شایان توجه است که توزیع یکنواخت سلول ها و همچنین شکل کروی سلول ها سبب ایجاد رفتار مکانیکی همسانگرد در فومهای تولیدی خواهد شد.



شکل ۶ سلولها و دیواره سلولها در فومهای سربی حاوی (الف) ۲/۲ درصد وزنی نانوذرات آلومینا، (ب) ۲/۴ درصد وزنی نانوذرات آلومینا و (ج) ۸/۰ درصد وزنی نانوذرات آلومینا

علاوه بر میزان تخلخل، ریزساختار دیواره سلولها در فومهای فلزی نیز شدیدا بر رفتار مکانیکی آنها تاثیرگذار خواهد بود. در شکل (۷)، تصاویر میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار دیواره سلولها در فومهای تولیدی نشان داده شده است. در طی فرآیند تفجوشی، پدیده نفوذ اتمی در مرزهای ذرات پودر سرب رخ میدهد که در نتیجه، ذرات به یکدیگر متصل میشوند. در مرحله فشردن، ذرات پودر به صورت مکانیکی به یکدیگر متصل میشوند، ولی حفرات بسیاری بین آنها باقی میماند. در اتصالات متالورژیکی میگردد که بعد از تفجوشی، میزان حفرات باقیمانده بسیار کم خواهد بود [76]. در تصاویر میکروسکوپی نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی ارائه شده در شکل (۷)، اتصال بسیار خوب ذرات پودر سرب به یکدیگر و همچنین تشکیل حفرات بسیار کمی در ریزساختار دیواره ۴.

سلولها نشان داده شده است. علاوه بر این، دانهها و مرزدانههای یک فاز که از سرب خالص تشکیل شده است، به صورت واضح مشاهده می شود.

در شکل (۸)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات آلومینا در میان ریزساختار دیواره سلولهای فوم سربی حاوی ۰/۴ درصد وزنی آلومینا نمایش داده شـده اسـت. همان طور که مشاهده میشود، نـانوذرات آلومینا درون دیـواره قـرار گرفتهاند. البته توپوگرافی سطح در ایـن مقیاس دارای اخـتلاف

سطح بسیار زیادی است. در شکل (۹)، نقشه ی اسپکتروسکوپی اشعه ایکس تولید شده توسط پرتو الکترونی از دیواره سلول فوم سربی حاوی ۲/۴ درصد وزنی آلومینا نشان داده شده است. توزیع عناصر سرب، آلومینیوم و اکسیژن در اشکال (۹–ب) تا (۹–د) مشاهده می شود. توزیع نسبتا یکنواخت عناصر آلومینیوم و اکسیژن اثبات می کند که نانوذرات آلومینا به صورت یکنواخت در دیواره سلولها جای گرفتهاند. به بیان دیگر، در فرآیند اختلاط نانوذرات آلومینا با ذرات سرب، توزیع ذرات به صورت یکنواخت انجام شده است.



شکل ۷ تصاویر (الف) میکروسکوپ نوری از ریزساختار دیواره سلولها در فوم سربی بدون آلومینا، (ب) میکروسکوپ الکترونی روبشی از فوم سربی حاوی ۱/۱ درصد وزنی آلومینا و (ج) میکروسکوپ الکترونی روبشی از فوم سربی حاوی ۲/۳ درصد وزنی آلومینا



شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات آلومینا قرار گرفته در دیواره سلولها



شکل ۹ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی و نقشههای اسپکتروسکوپی اشعه ایکس تولید شده توسط پرتو الکترونی برای عناصر، (ب) سرب، (ج) آلومینیوم و (د) اکسیژن

تنشی زیادتر از سایر نمونه ها است. این در حالی است که در فوم سربی حاوی ۰/۱ درصد وزنی نانوذرات آلومینا، تعداد نوسانات تنشی نسبت به فوم بدون نانوذرات بسیار بیشتر و ارتفاع و پهنای قله ها و دره های تنشی خیلی کمتر می باشد. علاوه بر این، با افزایش مقادیر نانوذرات آلومینا از ۰/۱ تا ۸/۱ درصد وزنی، از تعداد نوسانات تنشی کاسته می شود.

با افزودن ۱/۱ درصد وزنی نانوذرات آلومینا، منحنی تنش کرنش در مقایسه با منحنی فوم تقویت نشده، به سمت پایین و راست شیفت پیدا میکند. در ادامه، با افزودن مقادیر بیشتر نانوذرات تا ۲/۴ درصد وزنی، منحنی ها به سمت بالا و راست کشیده میشوند. البته، در منحنی تنش-کرنش فوم حاوی ۸/۹ درصد وزنی نانوذرات آلومینا، افت منحنی به سمت پایین و چپ مشاهده می گردد. رفتار مکانیکی فوم های حاوی مقادیر مختلف نانوذرات آلومینا را می وان به دو بخش کشسان و مومسان تقسیم بندی کرد. همان طور که در شکل (۱۰) مشاهده

## رفتار فشاری فومهای سربی

در شکل (۱۰)، منحنی های تنش – کرنش فشاری فوم های سربی حاوی مقادیر مختلف نانوذرات آلومینا به تصویر کشیده شده است. همان طور که مشاهده می شود، منحنی ها به صورت دندانه ارهای هستند. به بیان دیگر، قلهها و درههای تنشی در همه منحنی های تنش – کرنش فشاری به صورت واضح دیده می شود. در ابتداء، فوم های سربی در برابر تنش فشاری اعمالی مقاومت می کنند و در نتیجه، مقدار تنش افزایش می یابد که سبب تشکیل قله تنشی می گردد. در ادامه، احتمالا یک شکست در دیواره سلول هایی که در امتداد یک ردیفی از سلول ها واقع شدهاند، رخ می دهد [11,13,28,69] که در نتیجه، مقدار تنش فداند، احتمالا یک شکست فرود دارد که با افزایش تعداد نوسانات تنشی یا همان قلهها و درهها، میزان جذب انرژی در مواد فومی افزایش یابد [13]. در درهها، میزان جذب انرژی در مواد فومی افزایش یابد [13]. در درهها، میزان جذب انرژی در مواد فومی افزایش یابد [13]. در

می شود، بخش کشسان در مقایسه با بخش مومسان بسیار کوچک است. در ابتداء، با اعمال تنش فشاری، تغییر شکل کشسان در نمونه های فومی ایجاد می شود تا این که در نزدیکی اولین قله تنشی، رفتار به مومسان تغییر میکند. در ناحیه تغییر شکل مومسان، پلاتوی دندانه ارهای نسبتا گسترده ای به وجود می آید و قله ها و دره های تنشی در ناحیه پلاتو تا شکست نهایی فوم های سربی ادامه پیدا میکنند. در همه نمونه های فومی، افزایش تنش (یا تشکیل قله تنشی) تا قبل از شکست اتفاق می افتد.



شکل ۱۰ منحنی های تنش-کرنش فشاری فومهای تولیدی

در جدول (۳)، ویژگیهای مکانیکی به دست آمده از منحنیهای تنش-کرنش فشاری فومهای سربی حاوی مقادیر مختلف نانوذرات آلومینا ارائه شده است. در مقادیر کم نانوذرات آلومینا (۰/۱ درصد وزنی)، میانگین مقادیر به دست آمده برای تنش پلاتو، انرژی جذب شده و کرنش نقطه شکست نسبت به فوم سربی بدون آلومینا کاهش پیدا میکند. سپس، با افزایش مقدار نانوذرات آلومینا تا ۲/۰ درصد وزنی، کمیتهای اندازه گیری شده افزایش مییابند. این در حالی است که با افزودن ۸/۰ درصد وزنی نانوذرات آلومینا به فومهای سربی، مقادیر تنش پلاتو، انرژی جذب شده و کرنش نقطه شکست کاهش مییابند. بنابراین، بهینه مقدار افزودن نانوذرات آلومینا به فومهای سربی برابر ۲/۰ درصد وزنی است.

# جدول ۳ میانگین ویژگیهای مکانیکی فومهای تولید شده

كرنش نقطه	انرژی جذب	تنش پلاتو	مقدار ألومينا
شكست (٪)	شده (Nm)	(MPa)	(درصد وزني)
11/26	TAV/T	٧/٩٢	•
۲۷/۴۶	۱۱۲/۳	١/٩۵	•/1
۳./۸۷	۱۹۳/۸	۲/۹۷	•/٢
۲۳/۱۸	619/9	۸/۴۶	٠/۴
۱۸/۹۶	191/4	4/31	•/A

## نتيجه گيري

در این پژوهش، فومهای سربی حاوی ، ۰،۱، ۲،۰، ۴/۰ و ۰/۸ درصد وزنی نانوذرات آلومینا به روش متالورژی پودر و با استفاده از دانههای اوره به عنوان فضاساز به صورت موفقیت آمیز تولید شدند و نتایج اصلی زیر به دست آمد.

- ۱. انحلال دانه های اوره در طی هفت مرحله درون آب مقطر
  صورت گرفت و بیشتر از ۸۰ درصد وزنی اوره خارج شد.
- ۲. در طی فرآیند تفجوشی، دانههای سرب به خوب به یکدیگر متصل شدند و دیوارههای سلولها با میانگین ضخامت در حدود ۱۸۹ μm تشکیل شد.
- ۳. افزودن نانوذرات آلومینا سبب افزایش میزان تخلخل فومهای سربی در حدود ۳/۷۵ درصد شده است.
- ۳. سلولهای تشکیل شده در فومهای سربی دارای اشکال کروی هستند و نانوذرات آلومینا به صورت یکنواخت در دیواره سلولها توزیع شدهاند.
- ۵. با افزودن نانوذرات آلومینا تا ۰/۴ درصد وزنی، رفتار فشاری فومهای تقویت شده بهبود مییابد و بعد از آن، با افزودن ۸/۰ درصد وزنی آلومینا، افت پیدا میکند. بالاترین میزان مقاومت در برابر ضربه و تنش فشاری تحمل شده در ۰/۴ درصد وزنی آلومینا بهترتیب، ۵۱۶/۶ Nm و ۵۱۶/۶ MPa و ۸/۴۶ MPa شدند.

تقدير و تشكر

# مراجع

J. Banhart, "Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams," *Progressive Materials Science*, vol. 200, no. 46, pp. 559-632, (2001). https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00002-5

- [2] B.H. Smith, S. Szyniszewski, J.F. Hajjar, B.W. Schafer and S.R. Arwade, "Steel foam for structures: A review of applications, manufacturing and material properties" *Journal of Constructional Steel Research*, vol. 71, pp. 1-10, (2012). https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2011.10.028
- [3] H. P. Degischer, B. Kriszt, Handbook of Cellular Metals Production, *Processing and Applications*, Wiley-VCH/Verlag GmbH, (2002).
- [4] M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson and H.N.G. Wadley, Metal Foams: A Design Guide, Butterworth-Heinemann, Massachusetts, (2000).
- [5] A. Pandey, R. Dubey, H. Jain, A. Abhas, R. Kumar, G.K. Gupta, S. Siram, V. Chilla and D.P. Mondal, "Effect of cell size on the microarchitectural and physicomechanical response in open-cell Al foam made through template method," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 296, pp. 127341, (2023). https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127341
- [6] Z. Xu, D. Shen, K. Wang, P. He, J. Zhang, H. Zhang, P. Cao, S. Huang, J. Peng, Q. Shen and C. Wang and L. Zhang, "Synthesis of a novel Al foam with a periodic architecture by introducing hollow Al tubes and Al/Mg powders" Journal of Materials Science and Technology, vol. 148, pp. 105-115, (2023). https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.10.037
- [7] W. Fu, Y. Du, J. Jing, C. Fu and M. Zhou, "Highly selective nitrate reduction to ammonia on CoO/Cu foam via constructing interfacial electric field to tune adsorption of reactants," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 324, pp.122201, (2023). https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122201
- [8] P. Jenei, C. Kadar, A. Szabo, S. M. Hung, C. J. Kuo, H. Choe and J. Gubicza, "Mechanical behavior of freeze-cast Ti foams with varied porosity," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 855, pp. 143911, (2022). https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143911
- [9] Z. Feng, L. Zhang, W. Chen, Z. Peng and Y. Li, "A strategy for supportless sensors: Fluorine doped TiO2 nanosheets directly grown onto Ti foam enabling highly sensitive detection toward acetone," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 322, pp. 128633, (2020). https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128633
- [10] H. Sazegaran, S. M. Moosavi Nezhad, "Cell morphology, porosity, microstructure and mechanical properties of porous Fe-C-P alloys," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 28, pp. 257-265, (2021). https://doi.org/10.1007/s12613-020-1995-2
- [11] H. Sazegaran, M. Hojati, "Effects of copper content on microstructure and mechanical properties of open-cell steel foams," *International Journal of Minerals, Metallurgy, Materials*, vol. 26, pp. 588-596, (2019). https://doi.org/10.1007/s12613-019-1767-z
- [12] H. Sazegaran, A. R. Kiani-Rashid and J. Vahdati Khaki, "Effects of sphere size on the microstructure and mechanical properties of ductile iron-steel hollow sphere syntactic foams," International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, vol. 23, pp. 676-682, (2016). https://doi.org/10.1007/s12613-016-1280-6
- [13] H. Sazegaran, "Investigation on Production Parameters of Steel Foam Manufactured Through Powder Metallurgical Space Holder Technique," *Metals and Materials International*, vol. 27, pp. 3371-3384, (2021). https://doi.org/10.1007/s12540-020-00659-z

- [14] G. Pia, F. Delogu, "Hardening of nanoporous Au foams induced by surface chemistry," *Materials Letters*, vol. 196, pp. 332-334, (2017). https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.096
- [15] M. Liu, Z. Li, F. Li, Q. Jin, X. Yang and C. Xia, "Mechanical properties and in vitro biodegradation behavior of GASAR porous Mg-Ag alloy," *Materials Letters*, vol. 315, pp. 131920, (2022). https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131920
- [16] H.J. Kim, D.S. Shim, "Compressive properties of AlSi10Mg foams additively manufactured with different foaming agents TiH2 and ZrH2," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 94, pp. 63-68, (2023). https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.02.064
- [17] S. Wi, U. Berardi, S. D. Loreto and S. Kim, "Microstructure and thermal characterization of aerogel-graphite polyurethane spray-foam composite for high efficiency thermal energy utilization," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 397, pp. 122656, (2020). https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122656
- [18] G. Yuan, Y. Li, L. Hu and W. Fu, "Preparation of shaped aluminum foam parts by investment casting," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 314, pp. 117897, (2023). https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2023.117897
- [19] M. Firoozbakht, A. Blond, G. Zimmermann, A. C. Kaya, C. Fleck and A. Buhrig-Polaczek, "Analyzing the influence of the investment casting process parameters on microstructure and mechanical properties of open-pore Al-7Si foams," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 23, pp. 2123-2135, (2023). https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.167
- [20] G. Yuan, Y. Li, X. Zhou and L. Hu, "Preparation of complex shaped aluminum foam by a novel casting-foaming method", *Materials Letters*, vol. 293, 129673, (2021). https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129673
- [21] S. Cao, N. Ma, Y. Zhang, R. Bo and Y. Lu, "Fabrication, mechanical properties, and multifunctionalities of particle reinforced foams: A review", *Thin-Walled Structures*, vol. 186, 110678, (2023). https://doi.org/10.1016/j.tws.2023.110678
- [22] A. Sinha, A. Cherdantsev, K. Johnson, J. Vasques and D. Hann, "How do the liquid properties affect the entrapment of bubbles in gas sheared liquid flows", *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 92, pp. 108878, (2021). https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2021.108878
- [23] T. Yi Lim, W. Zhai, X. Song, X. Yu, T. Li, B. W. Chua and F. Cui, "Effect of slurry composition on the microstructure and mechanical properties of SS316L open-cell foam", *Materials Science and Engineering:* A, vol. 772, 138798, (2020). https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138798
- [24] N.S. K. Ho, P. Li, S. Raghavan and T. Li, "The effect of slurry composition on the microstructure and mechanical properties of open-cell Inconel foams manufactured by the slurry coating technique", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 687, pp. 123-130, (2017). https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.038
- [25] H. Sazegaran, M. Fazeli, M. Ganjeh and H. Nasiri, "Effect of Molybdenum Addition on Microstructural and Mechanical Characterization of Highly Porous Steels", *Metals and Materials International*, vol. 27, pp. 5228-5238, (2021). https://doi.org/10.1007/s12540-020-00790-x
- [26] H. Sazegaran, A. Feizi and M. Hojati, "Effect of Cr Contents on the Porosity Percentage, Microstructure, and Mechanical Properties of Steel Foams Manufactured by Powder Metallurgy", *Transactions of the Indian Institute of*

Metals, vol. 72, pp. 2819-2826, (2019). https://doi.org/10.1007/s12666-019-01758-1

[27] M. Sharma, O. P. Modi and P. Kumar, "Synthesis and characterization of copper foams through a powder metallurgy route using a compressible and lubricant space-holder material", *International Journal of Minerals*, *Metallurgy, and Materials*, vol. 25, pp. 902-912, (2018).

https://doi.org/10.1007/s12613-018-1639-y

- [28] H. Jain, D. P. Mondal, G. Gupta and R. Kumar, "Effect of compressive strain rate on the deformation behaviour of austenitic stainless steel foam produced by space holder technique", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 259, pp. 124010, (2021). https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124010
- [29] S. Sathaiah, R. Dubey, A. Pandey, N. R. Gorhe, T. C. Joshi, V. Chilla, D. Muchhala and D. P. Mondal, "Effect of spherical and cubical space holders on the microstructural characteristics and its consequences on mechanical and thermal properties of open-cell aluminum foam," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 273, pp. 125115, (2021). https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125115
- [30] S. Guarino, M. Barletta, S. Pezzola and S. Vesco, "Manufacturing of steel foams by Slip Reaction Foam Sintering (SRFS)", *Materials and Design*, vol. 40, pp. 268-275, (2012). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.03.022
- [31] H. Sazegaran, A. R. Kiani-Rashid and J. Vahdati Khaki, "Effects of copper content on the shell characteristics of hollow steel spheres manufactured using an advanced powder metallurgy technique", *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 23, pp. 434-441, (2016). https://doi.org/10.1007/s12613-016-1253-9
- [32] H. Sazegaran, A. R. Kiani-Rashid and J. Vahdati Khaki, "Effects of sphere size on the microstructure and mechanical properties of ductile iron-steel hollow sphere syntactic foams", *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 23, pp. 676-682, (2016). https://doi.org/10.1007/s12613-016-1280-6
- [33] T. Wan, Y. Liu, C. Zhou, X. Chen and Y. Li, "Fabrication, properties, and applications of open-cell aluminum foams: A review", *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 62, pp. 11-24, (2021). https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.05.039
- [34] X. Zheng, H. Lee, T.H. Weisgraber, M. Shusteff, J. DeOtte, E.B. Duoss, J.D. Kuntz, M.M. Biener, Q. Ge, J.A. Jackson, S.O. Kucheyev, N.X. Fang and C.M. Spadaccini, "Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials," *Science*, vol. 344, pp. 1373-1377, (2014). https://doi.org/10.1126/science.1252291
- [35] I. A. Figueroa, I. Mendieta, M. F. Azamar, G. A. Lara-Rodríguez and O. Novelo-Peralta, "Mechanical behavior of heat-treated Al-Cu-Mg open-cell foams", *Materials Letters*, vol. 284, pp.129021, (2021). https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129021
- [36] B. Soni, S. Biswas, "Evaluation of mechanical properties under quasi-static compression of open-cell foams of 6061-T6 Al alloy fabricated by pressurized salt infiltration casting method", *Materials Characterization*, vol. 130, pp. 198-203, (2017). https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.06.008
- [37] D. Yang, Z. Hu, W. Chen, J. Lu, J. Chen, H. Wang, L. Wang, J. Jiang and A. Ma, "Fabrication of Mg-Al alloy foam with close-cell structure by powder metallurgy approach and its mechanical properties", *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 22, pp. 290-296, (2016). https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.04.003
- [38] H. Leda, "Phase transformations and mechanical properties of steels containing 0.6% C, 0.7-1.4% Mn and

microalloyed with V and Ti", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 64, no. 1-3, pp. 247-254, (1997). https://doi.org/10.1016/S0924-0136(96)02574-5

- [39] M.T. Chen, A. Cai, M. Pandey, C. Shen, Y. Zhang and L. Hu, "Mechanical properties of high strength steels and weld metals at arctic low temperatures", *Thin-Walled Structures*, vol. 185, pp. 110543, (2023). https://doi.org/10.1016/S0924-0136(96)02574-5
- [40] S. Cao, N. Ma, Y. Zhang, R. Bo and Y. Lu, "Fabrication, mechanical properties, and multifunctionalities of particle reinforced foams: A review", *Thin-Walled Structures*, vol. 186, pp. 110678, (2023). https://doi.org/10.1016/j.tws.2023.110678
- [41] H. Jain, D.P. Mondal, G. Gupta and R. Kumar, "Silver flowers decorated open cell stainless steel foam for bone scaffold application", *Materials Today Communications*, vol. 34, pp. 105392, (2023). https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105392
- [42] A.A. Hariri, S. Selimli and H. Dumrul, "Effectiveness of heat sink fin position on photovoltaic thermal collector cooling supported by paraffin and steel foam: An experimental study", *Applied Thermal Engineering*, vol. 213, pp. 118784, (2022). https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118784
- [43] H. Jain, R. Kumar, G. Gupta and D.P. Mondal, "Microstructure, mechanical and EMI shielding performance in open cell austenitic stainless steel foam made through PU foam template", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 241, pp.122273, (2020). https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122273
- [44] M. Su, Q. Zhou and H. Wang, "Mechanical properties and constitutive models of foamed steels under monotonic and cyclic loading", *Construction and Building Materials*, vol. 231, pp. 116959, (2020). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116959
- [45] M. Tavares, J.M. Weigand, L.C.M. Vieira, S.J.C. Almeida and S. Szyniszewski, "Mechanical behavior of steel and aluminum foams at elevated temperatures. Local buckling based approach toward understanding of the material system behavior", *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 181, pp. 105754, (2020). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116959
- [46] I. Mutlu, E. Oktay, "Influence of Fluoride Content of Artificial Saliva on Metal Release from 17-4 PH Stainless Steel Foam for Dental Implant Applications", *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 29, no. 6, pp. 582-588, (2013). https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.03.006
- [47] M. Madgule, C.G. Sreenivasa and A.V. Borgaonkar, "Aluminium metal foam production methods, properties and applications- a review", *Materials Today: Proceedings*, vol. 77, pp. 673-679, (2023). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.287
- [48] A. Lomte, B. Sharma, M. Drouin and D. Schaffarzick, "Sound absorption and transmission loss properties of opencelled aluminum foams with stepwise relative density gradients", *Applied Acoustics*, vol. 193, pp. 108780, (2022). https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2022.108780
- [49] W.C. Feng, B. Ding, Y. Zhang, M.F. Mu and L. Gong, "How can copper foam better promote the melting process of phase change materials", *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 187, pp. 108199, (2023). https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2023.108199

- [50] M. Cen, S. Deng, C. Hu, J. Luo, S. Tan, C. Wang and Y. Wu, "Enhanced boiling heat transfer of HFE-7100 on copper foams under overflow conditions", *Applied Thermal Engineering*, vol. 224, pp. 120083, (2023). https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.120083
- [51] X. Wei, N. Zhang, Z. Peng, X. Li, Y. Du and Y. Yuan, "Local optimization strategy of copper foam on heat transfer enhancement for phase change materials", *Journal of Energy Storage*, vol. 58, pp. 106407, (2023). https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106407
- [52] Y. Diao, Z. Wang, Y. Zhao, Z. Wang, C. Chen and D. Zhang, "Heat transfer enhancement of a multichannel flat tube-copper foam latent heat storage unit", *Applied Thermal Engineering*, vol. 229, pp. 120559, (2023). https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.120559
- [53] J. Zou, X. Meng, "Investigating the effect of distribution form of copper foam fins on the thermal performance improvement of latent thermal energy storage units", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 141, pp. 106571, (2023). https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2022.106571
- [54] A. Devikar, D. Bhosale, K. Georgy, M. Mukherjee and G.S.V. Kumar, "Effect of beryllium on the stabilization of Mg-3Ca alloy foams", *Materials Science and Engineering: B*, vol. 286, pp. 116007, (2022). https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116007
- [55] H. Qu, D. Rao, J. Cui, N. Gupta, H. Wang, Y. Chen, A. Li and L. Pan, "Mg-matrix syntactic foam filled with alumina hollow spheres coated by MgO synthesized with solution coating-sintering", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 24, pp. 2357-2371, (2023). https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.03.160
- [56] D. Yang, S. Guo, J. Chen, C. Qiu, S. O. Agbedor, A. Ma, J. Jiang and L. Wang, "Preparation principle and compression properties of cellular Mg-Al-Zn alloy foams fabricated by the gas release reaction powder metallurgy approach", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 857, pp. 158112, (2021). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.(2020).158112
- [57] A. Abhash, P. Singh, R. Kumar, S. Pandey, S. Sathaiah, M.M. Shafeeq and D.P. Mondal, "Effect of Al addition and space holder content on microstructure and mechanical properties of Ti2Co alloys foams for bone scaffold application", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 109, pp. 110600, (2020). https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110600
- [58] Q. Wang, L. Qiu, X. Tan, Z. Liu, S. Gao and R. Wang, "Amorphous TiO2 granular nanodisks on porous Ti foam for highly effective solar cells and photocatalysts", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 102, pp. 85-91, (2019). https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.05.007
- [59] M. Shbeh, Z. J. Wally, M. Elbadawi, M. Mosalagae, H. Al-Alak, G. C. Reilly and R Goodall, "Incorporation of HA into porous titanium to form Ti-HA biocomposite foams", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 96, pp. 193-203, (2019). https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.04.043
- [60] J. H. Cho, J. J. Rha, G. Y. Lee, H. Jeon and J. Y. Kim, "Microstructure and mechanical properties of open-cell Nifoams with hollow struts and NiO oxide layers", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 863, pp. 144519, (2023). https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144519
- [61] Y.F. Li, Bing Li, Y.H. Song, L. Ding, G.D. Yang, J. Lin, X.L. Wu, J.P. Zhang, C. Shao and H.Z. Sun, "A neotype

carbon-based Ni foam achieved by commercial strategy towards smooth and light Li metal anodes", *Electrochimica Acta*, vol. 437, pp. 141530, (2023). https://doi.org/10.1016/j.electacta.(2022).141530

- [62] L. Zhu, X. Tong, Z. Ye, Z. Lin, T. Zhou, S. Huang, Y. Li, J. Lin, C. Wen and J. Ma, "Zinc phosphate, zinc oxide, and their dual-phase coatings on pure Zn foam with good corrosion resistance, cytocompatibility, and antibacterial ability for potential biodegradable bone-implant applications", *Chemical Engineering Journal*, vol. 450, pp. 137946, (2022). https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137946
- [63] M. Mohbe, D.P. Mondal, "Properties of Zn foam filled with cenosphere microballoons", *Materials Today: Proceedings*, vol. 46, pp. 7448-7451, (2021). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.073
- [64] G. Pia, F. Delogu, "Hardening of nanoporous Au foams induced by surface chemistry", *Materials Letters*, vol. 196, pp. 332-334, (2017). https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.096
- [65] K. Yanamandra, D. Pinisetty and N. Gupta, "Impact of carbon additives on lead-acid battery electrodes: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 173, pp. 113078, (2023). https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113078
- [66] G. Costanza, M. E. Tata, "Recycling of Exhaust Batteries in Lead-Foam Electrodes", *Rewas*, vol. 914, pp. 272-278, (2013). https://doi.org/10.1007/978-3-319-48763-2\_28
- [67] A. Irretier, J. Banhart, "Lead and lead alloy foams", *Acta Materialia*, vol. 53, no. 18, pp. 4903-4917, (2005).
  https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.07.007
- [68] S.M. Tabaatabaai, M.S. Rahmanifar, S.A. Mousavi, S. Shekofteh, J. Khonsari, A. Oweisi, M. Hejabi, H. Tabrizi, S. Shirzadi and B. Cheraghi, "Lead-acid batteries with foam grids", *Journal of Power Sources*, vol. 158, no. 2, pp. 879-884, (2006). https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.017
- [69] N. Bekoz, E. Oktay, "High temperature mechanical properties of low alloy steel foams produced by powder metallurgy", *Materials and Design*, vol. 53, pp. 482-489, (2014). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.050
- [70] N. Bekoz, E. Oktay, "Effect of heat treatment on mechanical properties of low alloy steel foams", *Materials and Design*, vol. 51, pp. 212-218, (2013). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.050
- [71] H. Jain, D.P. Mondal, G. Gupta, R. Kumar and S. Singh, "Synthesis and characterization of 316L stainless steel foam made through two different removal process of space holder method", *Manufacturing Letters*, vol. 26, pp. 33-36, (2020). https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2020.09.005
- [72] M. Mirzae, M. H. Paydar, "A novel process for manufacturing porous 316L stainless steel with uniform pore distribution", *Materials and Design*, vol. 121, pp. 442-449, (2017). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.069
- [73] N. Bekoz E. Oktay, "The role of pore wall microstructure and micropores on the mechanical properties of Cu-Ni-Mo based steel foams," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 612, pp. 387-397, (2014). https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.06.064
- [74] W.S. Barakat, A. Wagih, O.A. Elkady, A. Abu-Oqail, A. Fathy and A. EL-Nikhaily, "Effect of Al2O3 nanoparticles content and compaction temperature on properties of Al-Al2O3 coated Cu nanocomposites", *Composites Part B: Engineering*, vol. 175, pp. 107140, (2019). https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107140

- [75] H. Jain, G. Gupta, D.P. Mondal, A. K. Srivastava, A. Pandey, S. k. Srivastava and R. Kumar, "Effect of particle shape on microstructure and compressive response of 316L SS foam by space holder technique", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 271, pp.124924, (2021). https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124924
- [76] Y.H. Geng, P.H. Wang, "Effect of glass fibre (GF) addition on microstructure and tensile property of GF/Pb composites fabricated by powder metallurgy", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 26, no. 10, pp. 2672-2678, (2016). https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64394-7



#### Production and Characterization of PLA/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> scaffolds by 3D printing method (FDM) Research Article

Mehran Ghodrati<sup>1</sup>, Seyed Mahdi Rafiaei<sup>2</sup> DOI: 10.22067/jmme.2024.86653.1142

#### 1. Introduction

Polylactic acid (PLA) polymer has disadvantages such as hydrophobicity, high permeability, sensitivity to temperature, low thermal stability, and high fragility, which needs to be improved. Magnesium bio-ceramic is a suitable candidate to improve the mechanical, biological performance, and antibacterial properties of PLA. In this research, the PLA/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> scaffolds were fabricated via the methods of 3D printing and casting, and their properties were studied.

#### **2-** Materials and Methods

In this research, combustion synthesis was used for  $MgAl_2O_4$  bio-ceramic processing. Magnesium and aluminum nitrates were dissolved in distilled water, and then urea was added to the jelly mixture and the stirring process was performed. The combustion process was carried out for 15 minutes at a temperature of 500 °C and the calcination process was carried out for 2 hours at a temperature of 800 °C to obtain a completely crystallized structure.

Also, the PLA/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> scaffold was produced by printing for this purpose after dissolving PLA in chloroform solvent, magnesium spinel aluminate (6 wt. %) was added to it and after stirring, the resulting solution was heated at  $70^{\circ}$ C.

 $PLA/MgAl_2O_4$  composite was also processed by slurry method with salt washing technique. In this method, a solution of polylactic acid and chloroform (with salt) was molded and placed in an oven with a temperature of 60 °C. Then the obtained composite was placed in distilled water for 5 days to remove the salt from the samples.

#### 3. Results and Discussion

Figure 1 (a) shows the X-ray diffraction pattern of magnesium aluminate nanoparticles after the calcination process at 800°C. The broad existing peaks indicate the very small size of the spinel particles synthesized by the combustion synthesis method. Figure 1(b) is the X-ray diffraction pattern of pure polylactic acid scaffold. There is a broad peak in the range of 10 to 25 degrees, which indicates the amorphous structure of the polymer. Figures

1(c) and 1(d) are related to the composite scaffolds produced by FDM and casting methods, respectively, which can be seen that in general, with the presence of spinel, the desired materials have more crystalline behavior, while using the FDM method, the samples show more crystalline behavior.







Figure 2- FE-SEM images of a) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> b) PLA/ MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produced by slurry method c) PLA/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produced by FDM method.

Spinel particles synthesized by combustion method in Figure 2 (a) shows that the size of the particles is between 27 and 40 nm. Also, the results in Figure 2 (b) and 2 (c)

<sup>\*</sup>Manuscript received: November 1, 2023, Revised December 30, 2023, Accepted, March 16, 2024.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> M.Sc. Materials Engineering Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan, Iran.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Corresponding Author. Associate Professor, Materials Engineering Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan , Iran . **Email :** s.rafiaei@iut.ac.ir

showed that  $MgAl_2O_4$  nanoparticles are well trapped in the polymer matrix.

After immersing the prepared samples in SBF solution, samples were taken from the mentioned solution in the second and fourth weeks and ICP analysis was taken from the samples. The results showed that the amount of calcium and phosphorus in scaffolds without nanoparticles decreased in the fourth week and the highest amount of calcium and phosphorus was produced in scaffolds containing spinel. Also, in the samples produced by the slurry method, a decrease in calcium and phosphorus is observed in the fourth week. This indicates that magnesium aluminate spinel nanoparticles caused faster degradation of composite samples in SBF solution.

Figure 3 shows the FTIR spectra of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sample, pure PLA and PLA\MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produced by slurry and 3D printing methods. The presence of strong peaks in the regions of 500-700 cm<sup>-1</sup> confirm the formation of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals. Also, the obtained data in this research confirms the existence of C=O and C-O-C bonds that exist in polylactic acid polymer.



Figure 3- FTIR spectra of a) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, b) pure PLA, c) PLA\MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produced by slurry method and d) PLA\MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produced by FDM method

#### 4- Conclusion

- MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles with an average size of about 34 nm was produced via the combustion synthesis method.
- 2- PLA/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> polymer matrix composite were fabricated through 3D printing and casting approaches.
- 3- Crystallinity of samples were improved by FDM method (compared to slurry method).
- 4- The degradation rate of PLA was increased by adding MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles.



## تولید و مشخصه یابی داربست های PLA/MgAl<sub>2</sub>O4 به روش پرینت ۳ بعدی (FDM) و مقایسه آنها با روش دوغابی<sup>ا</sup>

مقاله پژوهشی

مهران قدرتی<sup>(۱)</sup> سید مهدی رفیعائی<sup>(۱)</sup> DOI: 10.22067/imme.2024.86655.1142

چکیده در پژوهش حاضر ابتدا سرامیک زیستی آلومینات منیزیوم (MgAl2O4) با اندازه ذرات ۲۷ تا ۴۰ نانومتر به روش سنتز احتراقی تولید شد. همچنین کامپوزیتهای زمینه پلیمری PLA/MgAl2O4 با استفاده از روشهای جوشی لایه نشانی مذاب (FDM) و دوغابی ساخته شده و خواص آنها مورد مطالعه و مقایسه قرارگرفت. برای بررسی خواص کامپوزیتهای تولید شده آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، طیف سنج فروسرخ (FT-IR) و طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) بخدمت گرفته شدند. نتایج XRD نشان داد که در نمونههای کامپوزیتی که به روش FDM سنتز می شوند PLA از بلورینگی بیشتری نسبت به روش دوغابی برخوردار است که این امر ناشی از سرد شدن نسبتا آهسته مذاب پلیمر است. برای بررسی خواص می شوند PLA از بلورینگی بیشتری نسبت به روش دوغابی برخوردار است که این امر ناشی از سرد شدن نسبتا آهسته مذاب پلیمر در نمونهای این کامپوزیت از محلول شبیه سازی شده یان (SBF) استفاده شده و نتایج حاصل از آزمون ICP نشان داد که میزان کلسیم و فسفر در هفته ی چهارم در نمونهای این کامپوزیت از محلول شبیه سازی شده یا بدن (SBF) استفاده شده و نتایج حاصل از آزمون ICP نشان داد که میزان کلسیم و فسفر در هفته ی چهارم در نمونه یا ین کامپوزیت از محلول شبیه سازی شده یا بدن (SBF) استفاده شده و نتایج حاصل از آزمون ICP نشان داد که میزان کلسیم و فسفر در هفته ی چهارم در نمونه ی پرینت شده کارور گیاری بیشتری را نسبت به روش دوغابی بر ایر Mg/t و را و این تایج نال زارم و بازی برای می در معته ی جهارم در نمونه یو پرینت شده PLA/MgAl2O4 در بالاترین مقدار و به ترتیب برابر Mg/t و را و این برای نتایج نال می دهند که فرآوری این کامپوزیتها به

**واژه های کلیدی** اسپینل آلومینات منیزیوم، سنتز احتراقی، داربست زمینه پلیمری، لایه نشانی مذاب، دوغابی.

## Production and Characterization of PLA/MgAl2O4 Scaffolds by 3D Printing Method (FDM) and Their Comparison with Slurry Method

Mehran Ghodrati

Seyed Mahdi Rafiaei

**Abstract** In the present study, magnesium aluminate bioceramic (MgAl2O4) with particle size of 27 to 40 nm was produced by combustion synthesis method. Also, PLA/MgAl2O4 polymer matrix composites were made using FDM and slurry welding methods and their properties were studied and compared. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (FE-SEM), infrared spectrometer (FT-IR) and inductively coupled plasma spectroscopy (ICP) were used to investigate the properties of the produced composites. XRD results showed that in the composite samples synthesized by FDM method, PLA has more crystallinity than the slurry method, which is due to relatively slow cooling of the polymer melt. To investigate the bioactive properties of this composite, the simulated body solution (SBF) was used and the results of the ICP test showed that the amount of calcium and phosphorus in the fourth week in the PLA/MgAl2O4 printed sample was the highest and equal to 77 mg/L and respectively were 40 mg/L. These results show that the processing of these composites by the 3D printing method brings more degradability than the slurry method and has a higher quality for biological uses.

Keywords Magnesium aluminate spinel, Combustion synthesis, Polymer matrix Scaffold, Molten layer, Slurry.

Email: s.rafiaei@iut.ac.ir

<sup>\*</sup> تاريخ دريافت مقاله ١٤٠٢/٨/١٠ و تاريخ پذيرش آن ١٤٠٢/١٢/٢۶ ميباشد.

<sup>(</sup>۱) كارشناسي ارشد، گروه مهندسي مواد، دانشكده فني مهندسي گلپايگان، دانشگاه صنعتي اصفهان، گلپايگان.

<sup>(</sup>۲) دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان.

طريق يک اثر فتوترمال داراي خاصيت ضد باکتريايي ذاتي است

[18] گرمای موضعی ایجاد کرده و از عفونت باکتریایی جلوگیری

مىكند [19]. بنابراين، منيزيم يك كانديد مناسب براى كامپوزيت-

های PLA برای بهبود عملکرد مکانیکی و بیولوژیکی آنها و

افزودن خاصيت ضد باكتريايي است [20,21]. داربست زمينه

پلیمری PLA از روش های متفاوتی تولید می شود که شامل پرینت سه بعدی و تکنیک دوغابی است. روش آبشویی نمک هم اگرچه

روشی آسان برای تولید داربست است اما لازم است که پس از

توليد، نمك به طور كامل از كامپوزيت خارج گردد [22]. همچنين

ذکر این نکته ضروری است که از بین روشهای پرینت سه بعدی، می توان به رویکرد مدلسازی ذوبی (FDM) اشاره نمود [23].

چاپگرهای FDM می توانند داربستهای سه بعدی را با استفاده از حلالهای آلی و جوهرهای زیستی روان تولید و در دمای

محيط به جامد تبديل نمايند [24]. در سال ۲۰۲۳، رفيعائي و

همكاران دریافتند كه اضافه شدن ذرات آبدوست MgAl2O4،

رفتار زمینه PLA را از حالت زیست فعال به زیست تخریب پذیر تبدیل مینماید. همچنین آنها نشان دادند که بالاترین میزان

استحکام مربوط به حالتی است که میزان ذرات اسپینل موجود در

زمينه پليمري برابر ۶ درصد وزني باشد [22]. با توجه به

تاریخچهای که بیان شد، در این پژوهش خواص زیستی داربست-های زمینه پلیمری PLA /6 wt% MgAl2O4 سنتز شده به دو

روش پرینت سه بعدی و دوغابی مورد بررسی و مطالعه قرار

مواد و روش ها

مواد مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۱) آورده شده

گرفته و خواص آنها باهم مقایسه شدند.

مقدمه

امروزه استفاده از منابع و مواد تجزیه پذیر در درجه بالایی از توجه قرار گرفته اند [1]. پلی لاکتیک اسید (PLA) یکی از شناخته شده ترین پلیمرهای زیست تخریب پذیر و ترموپلاستیک است که به دلیل خواص مهندسی مطلوب و وسیع آن دارای مصارف صنعتی بسیار زیادی می باشد. این پلیمر به دلیل قیمت نسبتا مناسب، زیست تخریب پذیری، زیست سازگاری و بازیافت پذیری، طیف وسیعی از کاربردها در زمینههای زیست پزشکی و مهندسی بافت را پيدا كرده است [2,3]. PLA معمولا از طريق پليمريزاسيون حلقه باز یا چند تراکم اسید لاکتیک به دست میآید. لازم به ذکر است که مونومر لاکتید از تخمیر منابع طبیعی مانند برنج، ذرت، نیشکر و گندم به دست می آید [4,5]. با این حال، این پلیمر دارای معايبي از جمله آبگريزي، نفوذپذيري بالا، حساسيت به دما، پایداری حرارتی کم و شکنندگی بالا است [6] که نیاز به بهبود آن احساس میشود. روش های مختلفی اعم از اختلاط [7]، اصلاح سطح [8] و افزودنیهایی از دستهی بیوسرامیکها مانند شیشههای زیستی [9]، فسفات کلسیم [12-10] و فلزاتی مانند تيتانيوم [13,14] و منيزيوم [12,15-17] براي اين منظور استفاده شده است. منیزیم از طریق آزادسازی یونهای +Mg2 در طی تجزیهی ترکیبات حاوی آن زیست فعالی خوبی را به ارمغان آورده و منجر به تسريع رشد استخوان می شود. علاوه بر اين، منيزيم داراي استحكام مكانيكي و مدول الاستيك مشابه استخوان در مقایسه با سایر بیومتریالها است که بهعنوان تقویتکنندههای كامپوزيت براي بهبود عملكرد مكانيكي پليمر استفاده ميشود. به بیان دیگر این عنصر زیست تخریبپذیر از خواص مکانیکی مناسبي براي كاربردهاي استخواني برخوردار است. علاوه بر اين، منیزیم که به دلیل آزاد شدن یون های +Mg2 و افزایش pH از

CAS-Nummer	شركت سازنده	وزن مولکولی(g/mol)	فرمول شيميايي	نام ماده
13446-18-9	Sigma-Aldrich	141/20	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	نيترات منيزيوم شش آبه
7784-27-2	Sigma-Aldrich	212/99	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	نيترات ألومنيوم نه أبه
57-13-6	Sigma-Aldrich	۶۰/۰۶	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	اوره
67-66-3	Sigma-Aldrich	119/3	CHCl <sub>3</sub>	كلروفرم
Gf 989881	Titra-chem		$(C_3H_4O_2)_n$	پلیلاکتیک اسید
	-	۵۸/۴۴	NaCl	سديم كلرايد

جدول ۱ مشخصات مواد مورد استفاده در پژوهش حاضر

است.

# فر آوری MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

برای تولید اسپینل آلومینات منیزیوم به روش سنتز احتراقی ابتدا مقادیر محاسبه شدهای از نیتراتهای منیزیوم و آلومینیوم به همراه آب مقطر بهم زده شد تا مخلوط همگن و ژله ای حاصل گردد. سپس اوره به مخلوط ژله ای اضافه و دوباره فرایند هم زدن انجام گرفت. مخلوط ژلهای به دست آمده در دمای ۵۰۰ درجهی سانتی گراد قرار داده شد تا عمل احتراق صورت گیرد. در این مرحله آب موجود در محلول تبخیر شده و پس از رسیدن به دمای اشتعال احتراق صورت می گیرد که با شعلههای نورانی و ایجاد صدایی خفیف همراه است. احتراق در این مرحله به مدت ۱۵ دقیقه به طول انجامید. سیس به مدت ۲ ساعت فرآیند کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجهی سانتی گراد انجام شد تا ساختاری کاملا کریستالی حاصل گردد. برای محاسبه نیتراتهای مورد نیاز در انجام سنتز از واکنش زیر استفاده شده است [25]. Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+  $\frac{20}{2}$  CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O  $\rightarrow$ MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  $+\frac{20}{3}CO_2+\frac{40}{3}H_2O+\frac{32}{3}N_2$ 

# فرآوری داربست PLA /MgAl<sub>2</sub>O4 به روش FDM

به منظور برر سی خواص زی ستی نمونههایی با ابعاد ۱۰\*۱۰\*۵ میلی متر به روش لایه نشانی مذاب ( FDM printer, Chakad, اسید در CSS1, Iran) تولید شدند. پس از انحلال پلی لاکتیک ا سید در حلال کلروفرم، اسپینل آلومینات منیزیوم (۶ در صد وزنی) به آن اضافه و پس از هم زدن، محلول حاصل در یک ظرف شیشهای ریخته شده و به یک آون که در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد تنظیم شده منتقل می گردد. پس از خشک شدن، مواد بد ست آمده در د ستگاه پرینتر سه بعدی مورد استفاده قرار می گیرد. مشخصات پرینتر مورد استفاده در ساخت نمونه های کامپوزیتی در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۲ مشخصات پرینتر مورد استفاده در ساخت نمونه های کامپوزیتی به روش FDM

مقدار	ويژگى
۴۰۰µm	قطر نازل
۳۵۰µm	ضخامت لايه
۱/۷۵ mm	قطر ورودى فيلامنت
۲۱۰°C	دمای نازل
۵۵°C	دمای صفحه کاری
۴۰ mm/s	سرعت پرينت

# فرآوری کامپوزیت PLA /MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به روش دوغابی

پلیلاکتیک اسید در کلروفرم به نسبت ۱ به ۱۵ در ظرفی شیشهای در دمای محیط مخلوط شده، پس از انحلال کامل پلیلاکتیک اسيد، نانوذرات اسپينل آلومينات منيزيوم به همراه نمک به آن اضافه می گردد. پس از مخلوط کردن، در قالبهای کوچک قالبگیری شده و در آون در دمای ۶۰ درجهی سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک شدند. در این روش نمک طعام به میزان ۸۰ درصد وزنی به محلول PLA و کلروفرم اضافه گردید. لازم به ذکر است که مقادیر تخلخل در نمونه های دوغابی تولید شده، وابسته به میزان نمک اضافه شده به کامپوزیت خواهد بود. برای این منظور ابتدا نمک طعام از الک با مش ۵۰ (اندازه ۳۰۰ میکرومتر) و مش ۳۵ (اندازه ۵۰۰ میکرومتر) عبور داده شده [26] تا اندازه ذرات نمک بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ میکرومتر باشند. پس از قالبگیری و خشک شدن در آون، نمونهها به مدت ۵ روز در آب مقطر قرار داده شدند تا نمکهای موجود در کامیوزیتها، در آب حل شده و ساختار متخلخلی حاصل گردد و سیس به مدت دو روز در مجاورت هوا، نمونهها خشک گردیدند. میزان نمک مورد استفاده در محلول از فرمول زیر محاسبه شد. شکل (۱–الف) نمونهی تولید شده به روش FDM و شکل (۱–ب) نمونه تولید شده به روش دوغابی را نشان میدهد. همچنین در شکل (۲) شماتیکی از تولید داربست به دو روش مذکور نشان داده شده است.

$$Wt\% = \frac{\frac{\rho_{V}V_{in}}{\rho_{V}}}{\frac{\rho_{V}}{\rho_{V}} + \frac{\rho_{V}}{\rho_{PLA}} + \frac{\rho_{V}}{\rho_{PLA}}}$$



(FDM) نمونه ی پرینت شده به روش لایه نشانی مذاب (FDM) (ب) نمونه کامپوزیتی تولید شده به روش دوغابی



شکل ۲ تصاویر شماتیکی از تولید داربست با روش های (الف) FDM و (ب) دوغابی

# نتایج و بحث آنالیز فازی

ش\_كل (٣-الف) الكوى پراش پرتو ايكس نانوذرات اس\_پينل آلومینات منیزیوم بعد از فرآیند کلسینه کردن در دمای ۸۰۰ درجهی سانتی گراد را نشان میدهد. پیکهای موجود در زوایای ۵۸/۹۳، ۲۲/۲۹، ۵۸/۹۳، ۷۷/۲۹، ۱۸/۹۵، ۱۲/۲۹ و ۹۲/۷۷ به ترتيب مربوط به صفحات کريستالي (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) می باشیند که این طیف با شـماره استاندارد JCDPS# ۲۱-۱۱۰۵۲ مطابقت داده شـد [27,28]. واضح است که پیکهای مذکور از پهن شدگی مشهودی برخوردارند که دلالت بر اندازه بسیار کوچک ذرات اسپینل سنتز شده به روش سنتز احتراقی دارند. شکل (۳–ب) الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به داربست پلی لاکتیک ا سید خالص ا ست. نتایج نشان میدهد که یک پیک پهن در محدوده ی ۱۰ تا ۲۵ درجه موجود است که نشان از آمورف بودن ساختار پلیمر است [29,30]. شـكلهاى (٣-ج) و (٣-د) به ترتيب مربوط به داربست های کامپوزیتی تولید شده به روش های FDM و دوغابي ميبا شند كه ديده مي شود بطور كلي با حضور اسپينل، مواد مورد نظر بیشتر رفتار بلورین دارند ضمن آنکه با استفاده از روش FDM نمونهها رفتار بلورینگی بیشــتری از خود نشــان مىدهند [16]. در حقيقت در طيف (٣-ج) مشاهده مي شود كه

### مشخصهيابي مواد

به منظور بررسی ساختار کریستالی پودر اسپینل آلومینات منیزیوم تولید شده و نمونه های زمینه پلیمری تولید شده به روشهای پرينت سهبعدي و دوغابي، از دستگاه پراش پرتو ايکس ( X-ray XRD: AW-XDM300, ASENWARE, ) مدل (Diffraction CHINA) با كاتد مس λ=1.5405 nm) Cu-Ka)، در محدوده زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه استفاده گردید. برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی نمونهها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM: Sigma VP, ZEISS, GERMANY) استفاده شد. همچنین از آنجاییکه نمونههای مورد نظر هادی جریان الکتریسته نیستند سطح آنها به روش اسپاترینگ پوششدهی طلا گردید تا از تجمع بار الکتریکی در سطح آنها حین تصویربرداری جلوگیری شود. بر اساس استاندارد ASTM G31-72 برای بررسی رفتار زیست سازگاری نمونههای تولید شده به روش پرینت سهبعدی و دوغابی در محلول شبیه سازی شدهی بدن (SBF) به مدت ۲۸ روز غوطهور شده و هر هفته از محلول به مقدار ۲ سیسی نمونهگیری و ضمن اندازه گیری pH ، آزمون طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) انجام شد. همچنین پیوندهای سطحی نمونههای پلیمری تولید شده با استفاده از طیف سنج فروسرخ (FT-IR) در محدودهی ۲۰۰۰–۴۰۰ مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۵۶

پیکهای مربوط به اسپینل از شدت پایین تری نسبت به (۳-د) برخوردار ند که این امر دلالت بر بلورینگی بیشتر PLA با استفاده از روش FDM دارد. بلورینگی و در واقع نظم اتمی بیشتر در ساختارهای مربوط به کامپوزیتهای تهیه شده به روش FDM نا شی از سرعت سرد شدن نسبتا پایین مذاب پلیمر تا دمای محیط است که این پدیده مشابه با نتایج بدست آمده توسط تامسورن و همکارانش بود [16]. آنها در سال ۲۰۲۳ گزارش نمودند که اگر فرآیند FDM در شرایط معمولی و بدون استفاده از فن خنک کننده انجام شود ALP پرینت شده از میزان بلورینگی بالاتری برخوردار خواهد بود.



شکل ۳ آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) (الف) MgAl2O4، (ب) PLA خالص تولید شده به روش FDM، (ج) FDA/MgAl2O4 تولید شده به روش FDM و (د) FDA/MgAl2O4 تولید شده به روش دوغابی

همچنین ذکر این نکته ضروری است که در روش سنتز احتراقی، با بکارگیری سوخت اوره که یک ماده آلی است اکسید MgAl<sub>2</sub>O4 با ساختاری کاملا کریستالی تشکیل می گردد. همانطور که قبلا نیز اشاره شد تشکیل این ساختمان کریستالی در دمای م۰۰ درجه سانتیگراد که دمای پایینی محسوب می شود محقق شده است که خود از مزایای روش احتراقی به شمار می رود. در شکل (۴) نمایی سه بعدی از مولکولهای اوره و اسپینل آلومینات منیزیم. با استفاده از نرم افزار VESTA به تصویر کشیده شده است. برای رسم این تصاویر به ترتیب از CIF 1008785 و CIF است. برای رسم این تصاویر به ترتیب از Crystallographic Information File فایلهای حاوی اطلاعات کریستالوگرافی هستند استفاده شده

است. مطابق با این تصاویر مشاهده میگردد که استفاده از اوره بعنوان سوختی با ساختاری زنجیرهای در فرآیند سنتز احتراقی منجر به تشکیل کریستالهای کاملا منظم MgAl<sub>2</sub>O4 میشود.



شکل ۴ نمایی سه بعدی از مولکولهای (الف) اوره و (ب) اسپینل آلومینات منیزیم

## مشاهدات ميكروسكوپي

شکل (۵) تصاویر میکروسکوپی FE-SEM مربوط به مقطع عرضی داربستهای PLA ساخته شده به روش FDM در بزرگنمایی های مختلف نشان داده شده است. این تصاویر (به ویژه تصویر (۵–الف) در بزرگنمایی کمتر) بهم تنیدگی این داربستها و کیفیت مناسب ساختار آنها را نشان داده است. همچنین قطر رشتههای PLA نشان دهنده تغییرات هندسی پلیمر پرینت شده در فاصله زمانی تزریق از نازل تا سرد شدن تا دمای محیط است که از مشخصات اصلی و بارز روش FDM میباشد. تصاویر میکروسکوپی مربوط به داربستهای PLA و ایش

داده شدهاند. در این تصاویر بخوبی دیده میشود که برخلاف نمونههای تولید شده به روش دوغابی، در این داربستها فضاهای خالی بسیار زیادی وجود دارند که برای کاربردهای زیستی مناسب میباشند. پهنای هر یک از رشتههای پرینت شده حدود ۲۰۰-۳۵۰ میکرون بوده در حالیکه فاصله بین این رشتهها هم در حدود ۲۵۰-۱۲۵ میکرون است. همچنین واضح است که این داربستها از دقت ابعادی قابل قبولی برخوردارند و تار و پودهای داربست پرینت شده بصورت موازی و متعامد در کنار یکدیگر ایجاد شدهاند. ذکر این نکته نیز ضروری است که در روش FDM زمینه پلیمری بصورت مذاب در آمده و از نازل خارج میگردد. حال رشته های چاپ شده تحت نیروی وزن خود تا حدودی تغییر فرم میدهند. در حقیقت مقدار این تغییر فرم قابل توجه نیست و جزء خصلتهای روش FDM به شمار میآید.

ذرات اسپینل سنتز شده به روش احتراقی در شکل (۷–الف) نشان میدهد که اندازه ذرات بین ۲۷ تا ۴۰ نانومتر است که این

پدیده کاملا منطبق با نتایج حاصل از آنالیز فازی XRD است. همانطور که قبلا نیز به آن اشاره شد پهن شدن عرض پیکهای XRD نشان دهنده یریز بودن دانه های پودر اسپینل سنتز شده به روش احتراقی می باشد. همچنین نتایج EDS نشان دهنده ترکیب شیمیایی مناسب MgAl<sub>2</sub>O4 تولید شده و عدم وجود ناخالصی است. تصاویر (۷-ب) و (۷-ج) به ترتیب مربوط به نمونه های پلیمری و کامپوزیتی تولید شده به روش MDF و تصاویر (۷-د) و (۷-ه) به ترتیب مربوط به نمونه های پلیمری و کامپوزیتی روش دوغابی می باشند. نتایج نشان داد که نانوذرات آلومینات منیزیوم به خوبی در زمینه ی پلیمری پخش شده و نانوذرات به درستی به وسیله ی اسیدپلی لاکتیک به دام افتاده اند [13]. این پراکندگی خوب نانوذرات تاثیر مثبت و بسزایی بر خواص نانوکامپوزیت ایفا می نماید.



شكل ۵ تصاوير ميكروسكوپي الكتروني روبشي (FE-SEM) (الف) PLA و (ب) PLA/MgAl2O4 توليد شده به روش FDM



شكل ۶ تصاوير ميكروسكوپي الكتروني روبشي (FE-SEM) (الف) PLA و (ب) PLA/MgAl<sub>2</sub>O4 توليد شده به روش FDM



شکل ۷ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (FE-SEM) (الف) MgAl2O4 (ب) PLA خالص تولید شده به روش FDM، (ج) FDA تولید شده به روش FDM، (د) PLA خالص تولید شده به روش دوغابی و (ه) PLA/MgAl2O4 تولید شده به روش دوغابی

یس از غوطهور کردن نمونههای ساخته شده در محلول SBF، در هفتههای دوم و چهارم از محلول مذکور نمونه گیری و از نمونههای حاصل آنالیز ICP گرفته شد که نتایج مربوط به غلظتهای کلسیم و فسفر در نمودار(۸) نشان داده شده است. مقدار کلسیم و فسفر داربستهای بدون نانوذره پرینت شده در هفته چهارم کاهش یافته و بیشترین میزان تولید کلسیم و فسفر در داربست حاوی اسپینل میباشد [32]. همچنین در نمونههای تولید شده به روش دوغابی در هفتهی چهارم کاهش کلسیم و فسفر مشاهده می گردد. نتایج بدست آمده نشان میدهند که نانوذرات اسپينل ألومينات منيزيوم باعث تخريب سريعتر نمونههای کامپوزیتی در محلول SBF شدهاند. در واقع پلیمر PLA به تنهایی آبگریز بوده و با تهیهی کامپوزیت پلیمر و سرامیک نرخ تخریب قابل کنترل می شود. تخریب پلی لاکتیک اسید در بدن گاها تا ۲۴ هفته به طول می انجامد و طبعا این زمان با خاصیت آبدوست بودن اسپینل آلومینات منیزیوم می تواند کاهش یابد. ضمنا نسبت کلسیم به فسفر در محلول SBF خالص و هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی <sub>2</sub> (OH) 6 (OH) به ترتیب تقریبا برابر ۱/۷۸ و ۱/۶۶ میباشند. این نسبت در هفتههای دوم و چهارم نیز محاسبه شد که نتایج نشان میدهند در تمامی حالات فوق این نسبت تا حدود زیادی در حوالی همین محدوده باقي ميماند.



شکل ۸ نمودار ستونی (الف) غلظت کلسیم و (ب) غلظت فسفر بر حسب (mg/L) در هفته دوم و چهارم محلول SBF

SBF همچنین از نمونههای هفتهی دوم و چهارم محلول SBF آنالیز PH گرفته شد. دادهها در نمودار نشان داد که PH در بازهی V/۶ تا ۷/۸ بود که نشان دهندهی PH مناسب برای بدن انسان ۷/۶ تا ۷/۸ تا وجه به تحقیقات مشابهی که انجام شده است افزایش PH در هفتهی چهارم نسبت به هفتهی دوم در نمونهها می تواند ناشی از افزایش CO<sub>2</sub> در محلول SBF باشد [33].

## آناليز FT-IR

شكل (۹) طیف انتقال مادون قرمز نمونه MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> های و پرینت سه و PLA\MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> تولید شده به روشهای دوغابی و پرینت سه بعدی را نشان میدهد. در طیف مربوط به آلومینات منیزیوم (شكل (۹–الف))، پیوندهای O-gM و AlO6 در محدوده <sup>-</sup>mm (شكل (۹–الف))، پیوندهای کششی H-O و O<sub>2</sub>H در محدوده <sup>-</sup>mm (m<sup>-1</sup> عند) مشاهده میشوند [34,35]. مشابه با نتایج XRD که قبلا مورد بحث قرار گرفتند، حضور این پیک های پر قدرت که قبلا مورد بحث قرار گرفتند، حضور این پیک های پر قدرت به خوبی تشكیل کریستال های MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> را تایید می کنند. در این طیف های (ب)، (ج) و (د) پیک <sup>1-</sup>mm ۰۷۰ مربوط به کشش -C کشش باند O-C و پیک های محدوده <sup>1-</sup>mm ۵۰۲۰ – ۱۳۰۰ مربوط به کشش باند O-C و پیک در محدوده <sup>1-</sup>mm ۵۰۷۰ مربوط به کشش باند <sub>1</sub>۶۵۰ مربوط میشود. همچنین پیک موجود در <sup>1-</sup>mm – ۱۶۵۰ مربوط به کشش باند O-C و پیک متناظر با محدوده <sup>-</sup>mm



شکل ۹ طیف عبوری مادون قرمز (الف) MgAl2O4، (ب) PLA خالص، (ج) PLA\MgAl2O4 تولید شده به روش دوغابی و (د) PLA\MgAl2O4 تولید شده به روش FDM

آزمون انجام شده در این پژوهش وجود پیوندهای C=O و C-O-C را تایید میکند که در پلیمر پلی لاکتیک اســـید وجود

دارند [25].

نتیجه گیری در این پژوهش فرآیند سنتز احتراقی که یک روش سریع است برای تولید نانو ماده اسپینلی الومینات منیزیوم استفاده شد که طی آن ذرات MgAl<sub>2</sub>O4 با اندازه میانگین حدودا ۳۴ نانومتر حاصل شد. ساخت کامپوزیت زمینه پلیمری PLA/MgAl<sub>2</sub>O4 با شد. ساخت کامپوزیت زمینه پلیمری PLA/MgAl<sub>2</sub>O4 با گرفت. نتایج بدست آمده از آنالیز XRD نشان دادند که کامپوزیتهایی که به روش FDM تولید می شوند دارای بلورینگی بیشتر و در واقع نظم اتمی بیشتری نسبت به روش دوغابی هستند. تحقیقات انجام شده موید این مهم است که منیزیم موجود در اسپینل بکار رفته، باعث بالا بردن سرعت تخریب PLA می شود. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می دهند که فرآوری این کامپوزیتها به روش لایه نشانی مذاب، تخریب پذیری بیشتری را ایجاد کرده و خواص زیستی مناسبتری را بوجود می آورند.

### واژه نامه

X-ray diffraction (XRD)	پراش پرتو ايکس
نی روبشی scanning electron microscope	ميكروسكوپ الكترو
infrared spectrometer (FT-IR)	طيف سنج فروسرخ
Inductively Coupled Plasma Spectrosco	opy(ICP)

ی سدہ القایبی	طيف سنجي پارسماي جع
Crystallinity	بلورينگى
Bioactive	زيست فعال
Simulated Body Solution (SBF)	محلول شبيه سازي
	شده بدن
Biodegradable	زيست تخريب پذير
Tissue Engineering	مهندسی بافت
Salt washing	آبشويي نمك
Scaffold	داربست
Fused deposition modeling (FDM)	مدل سازي ذوبي

۶.

مراجع

- [1] A. Bouamer, N. Benrekaa and A. Younes, "Characterization of polylactic acid ceramic composites synthesized by casting method", *Materials Today: Proceedings*, vol. 42, pp. 2959-2962, (2021). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.803
- [2] P. K. Penumakala, J. Santo and A. Thomas, "A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites", *Composites Part B: Engineering*, vol. 201, pp. 108336, (2020). https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108336
- [3] E. Sucinda, M. A. Majid, M. Ridzuan, M. Sultan and A. Gibson, "Analysis and physicochemical properties of cellulose nanowhiskers from Pennisetum purpureum via different acid hydrolysis reaction time", *International journal of biological macromolecules*, vol. 155, pp. 241-248, (2020).https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.199
- [4] X. Wang, Y. Tang, X. Zhu, Y. Zhou, and X. Hong, "Preparation and characterization of polylactic acid/polyaniline/nanocrystalline cellulose nanocomposite films" *International journal of biological macromolecules*, vol. 146, pp. 1069-1075,(2020). https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.233
- [5] E. Sucinda, M. A. Majid, M. Ridzuan, E. Cheng, H. Alshahrani and N. Mamat, "Development and characterisation of packaging film from Napier cellulose nanowhisker reinforced polylactic acid (PLA) bionanocomposites", *International journal of biological macromolecules*, vol. 187, pp. 43-53, (2021). https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.069
- [6] K. Jin, Y. Tang, X. Zhu and Y. Zhou, "Polylactic acid based biocomposite films reinforced with silanized nanocrystalline cellulose", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 162, pp. 1109-1117, (2020). https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.201
- [7] R. N. Oosterbeek, K.-A. Kwon, P. Duffy, S. McMahon, X. C. Zhang, S. M. Best and R. E. Cameron, "Tuning structural relaxations, mechanical properties, and degradation timescale of PLLA during hydrolytic degradation by blending with PLCL-PEG", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 170, pp. 109015,( 2019). https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109015
- [8] C.E.Corcione, F. Gervaso, F. Scalera, S.K.Padmanabhan, M. Madaghiele, F. Montagna, A. Sannino, A. Licciulli, and A. Maffezzoli, "Highly loaded hydroxyapatite microsphere/PLA porous scaffolds obtained by fused deposition modelling", *Ceramics International*, vol. 45, no. 2, pp. 2803-2810, (2019). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.297
- [9] J. Lee, H. Lee, K.-H. Cheon, C. Park, T.-S. Jang, H.-E. Kim and H.-D. Jung, "Fabrication of poly (lactic acid)/Ti composite scaffolds with enhanced mechanical properties and biocompatibility via fused filament fabrication )FFF)– based 3D printing", *Additive Manufacturing*, vol. 30, pp. 100883, (2019). https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100883
- [10] A. A. Lopera, V. D. Bezzon, V. Ospina, J. L. Higuita-Castro, F. J. Ramirez, H. G. Ferraz, M. T. Orlando, C. G. Paucar, S. M. Robledo and C. P. Garcia, "Obtaining a fused PLA-calcium phosphate-tobramycin-based filament for 3D printing with potential antimicrobial application", *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 60, no. 1, pp. 169-182, (2023).

- [11] M. Furko, K. Balázsi, and C. Balázsi, "Calcium Phosphate Loaded Biopolymer Composites—A Comprehensive Review on the Most Recent Progress and Promising Trends," *Coatings*, vol. 13, no. 2, pp. 360, (2023). https://doi.org/10.3390/coatings13020360
- [12] T. S. Carvalho, N. Ribeiro, P. M. Torres, J. C. Almeida, J. H. Belo, J. Araújo, A. Ramos, M. Oliveira, and S. M. Olhero, "Magnetic polylactic acid-calcium phosphate-based biocomposite as a potential biomaterial for tissue engineering applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 296, pp. 127175, (2023). https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127175
- [13] M. Asadollahi, E. Gerashi, M. Zohrevand, M. Zarei, S. S. Sayedain, R. Alizadeh, S. Labbaf, and M. Atari, "Improving mechanical properties and biocompatibility of 3D printed PLA by the addition of PEG and titanium particles, using a novel incorporation method," *Bioprinting*, vol. 27, pp. e00228, (2022). https://doi.org/10.1016/j.bprint.2022.e00228
- [14] M. Olam, "Determining of process parameters of the PLA/titanium dioxide/hydroxyapatite filament", Advances in Materials and Processing Technologies, vol. 8, no. 4, pp. 4776-4787, (2022). https://doi.org/10.1080/2374068X.2022.2080332
- [15] M. Mohammadi-Zerankeshi, and R. Alizadeh, "3D-printed PLA-Gr-Mg composite scaffolds for bone tissue engineering applications," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 22, pp. 2440-2446, (2023). https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.108
- [16] M. Ghodrati, S. M. Rafiaei and L. Tayebi, "Fabrication and evaluation of PLA/MgAl2O4 scaffolds manufactured through 3D printing method", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 145, pp. 106001, (2023). https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.106001
- [17] C. Pascual-González, C. Thompson, J. de la Vega, N. Biurrun Churruca, J. P. Fernández-Blázquez, I. Lizarralde, D. Herráez-Molinero, C. González and J. LLorca, "Processing and properties of PLA/Mg filaments for 3D printing of scaffolds for biomedical applications", *Rapid Prototyping Journal*, vol. 28, no. 5, pp. 884-894, (2022).
- [18] Y. Zhang, C. Li, W. Zhang, J. Deng, Y. Nie, X. Du, L. Qin and Y. Lai, "3D-printed NIR-responsive shape memory polyurethane/magnesium scaffolds with tight-contact for robust bone regeneration", *Bioactive materials*, vol. 16, pp. 218-231, (2022). https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.12.032
- [19] Z. Lin, X. Sun and H. Yang, "The role of antibacterial metallic elements in simultaneously improving the corrosion resistance and antibacterial activity of magnesium alloys", *Materials & Design*, vol. 198, pp. 109350, (2021). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109350
- [20] H. Lee, D. Y. Shin, Y. Na, G. Han, J. Kim, N. Kim, S.-J. Bang, H. S. Kang, S. Oh, C.-B. Yoon, J. Park, H.-E. Kim, H.-D. Jung and M.-H. Kang, "Antibacterial PLA/Mg composite with enhanced mechanical and biological performance for biodegradable orthopedic implants", *Biomaterials Advances*, vol. 152, pp. 213523, (2023). https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2023.213523
- [21] F. Ali, A. Al Rashid, S. N. Kalva, and M. Koç, "Mg-Doped PLA Composite as a Potential Material for Tissue Engineering—Synthesis, Characterization, and Additive Manufacturing", *Materials*, vol. 16, no. 19, pp. 6506, (2023). https://doi.org/10.3390/ma16196506
- [22] B. Niemczyk-Soczynska, A. Gradys, D. Kolbuk, A. Krzton-Maziopa and P. Sajkiewicz, "Crosslinking kinetics of

methylcellulose aqueous solution and its potential as a scaffold for tissue engineering", *Polymers*, vol. 11, no. 11, pp. 1772, (2019). https://doi.org/10.3390/polym11111772

- [23] V. Santos-Rosales, A. Iglesias-Mejuto, and C. A. García-González, "Solvent-free approaches for the processing of scaffolds in regenerative medicine", *Polymers*, vol. 12, no. 3, pp. 533, (2020).https://doi.org/10.3390/polym12030533
- [24] W. J. Choi, K. S. Hwang, H. J. Kwon, C. Lee, C. H. Kim, T. H. Kim, S. W. Heo, J.-H. Kim, and J.-Y. Lee, "Rapid development of dual porous poly (lactic acid) foam using fused deposition modeling (FDM) 3D printing for medical scaffold application", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 110, pp. 110693,(2020). https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110693
- [25] S. M. Rafiaei, and M. Shokouhimehr, "Effect of fuels on nanostructure and luminescence properties of combustion synthesized MgAl2O4: Eu3+ phosphors", *Journal of Molecular Structure*, vol. 1193, pp. 274-279, (2019). https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.057
- [26] Y. S. Cho, B.-S. Kim, H.-K. You and Y.-S. Cho, "A novel technique for scaffold fabrication: SLUP (salt leaching using powder)", *Current Applied Physics*, vol. 14, no. 3, pp. 371-377, (2014). https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.12.013
- [27] O. Padmaraj, M. Venkateswarlu and N. Satyanarayana, "Structural, electrical and dielectric properties of spinel type MgAl2O4 nanocrystalline ceramic particles synthesized by the gel-combustion method", *Ceramics International*, vol. 41, no. 2, pp. 3178-3185, (2015). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.169
- [28] F. Wang, X. Yang, and J. Zhang, "Enhanced reactivity of methane combustion over Si-modified MgAl2O4 supported PdO catalysts," *Journal of the Energy Institute*, vol. 106, pp. 101152, (2023). https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.101152
- [29] M. Cao, T. Cui, Y. Yue, C. Li, X. Guo, X. Jia and B. Wang, "Preparation and characterization for the thermal stability and mechanical property of PLA and PLA/CF samples built by FFF approach", *Materials*, vol. 16, no. 14, pp. 5023,(2023). https://doi.org/10.3390/ma16145023
- [30] M. Khalilian, S. Golabi and M. Khodaei, "Characterization of Thermal and Structural Properties of Poly Lactic Acid Parts Fabricated By Fused Depositing Modeling", *New Process in Material Engineering*, 15(4), 77-85, (2021). (In Persian)
- [31] J. Jayaramudu, K. Das, M. Sonakshi, G. S. M. Reddy, B. Aderibigbe, R. Sadiku and S. S. Ray, "Structure and properties of highly toughened biodegradable polylactide/ZnO biocomposite films", *International journal of biological macromolecules*, vol. 64, pp. 428-43,(2014). https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.12.034
- [32] M. Arastouei, M. Khodaei, S. M. Atyabi and M. J. Nodoushan, "Poly lactic acid-akermanite composite scaffolds prepared by fused filament fabrication for bone tissue engineering", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 6, pp. 14540-14548, (2020). https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.036
- [33] C. Zhao, H. Wu, J. Ni, S. Zhang and X. Zhang, "Development of PLA/Mg composite for orthopedic implant: Tunable degradation and enhanced mineralization", *Composites Science and Technology*, vol. 147, pp. 8-15, (2017). https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.04.037

- [34] S.S. Milani, M.G. Kakroudi, N. P. Vafa, S. Rahro and F. Behboudi, "Synthesis and characterization of MgAl2O4 spinel precursor sol prepared by inorganic salts", *Ceramics International*, vol. 47, no. 4, pp. 4813-4819, (2021). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.051
- [35] S. Dash, R. K. Sahoo, A. Das, S. Bajpai, D. Debasish and S. K. Singh, "Synthesis of MgAl2O4 spinel by thermal plasma and its synergetic structural study", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 726, pp. 1186-1194, (2017). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.085
- [36] S. J. Álvarez-Méndez, J. L. Ramos-Suárez, A. Ritter, J. M. González and Á. C. Pérez, "Anaerobic digestion of commercial PLA and PBAT biodegradable plastic bags: Potential biogas production and 1H NMR and ATR-FTIR assessed biodegradation", *Heliyon*, vol. 9, no. 6, (2023).https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16691
- [37] N. Choksi, H. Desai, "Synthesis of biodegradable polylactic acid polymer by using lactic acid monomer," *International Journal of Applied Chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 377-384, (2017.)



# The Effect of Carbon Black Distribution on Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Properties of Polyethylene composite

Research Article Ali shajari<sup>1</sup>; Fatemeh Najarnia<sup>2</sup>, Mohsen Haddad Sabzevar<sup>3</sup>, Samaneh Sahebian<sup>4</sup> *DOI:* 10.22067/jmme.2024.80076.1096

#### **1.Introduction**

Conductive polymer matrix composites have attracted considerable attention due to their many applications, as shields against electromagnetic waves, batteries, and sensors. The adjustable electrical conductivity, corrosion resistance, and low density of these materials have led to their utilization in various fields. Long-term exposure to electromagnetic waves is a serious threat to human health, making the design and development of electromagnetic protective materials is essential. When a conductive reinforcement is added to the polymer matrix, electrical conductivity is improved in the polymer matrix composite. As the electrical conductivity of the structure increases, the composite's protection against electromagnetic waves also improves. One of the allotropes of carbon is carbon black, commonly used as a reinforcement in rubber, a pigment in plastics, and a reinforcing phase in conductive composites. Its inherent conductivity, desirable chemical stability, and low cost have led to carbon black widely used in polymer matrix composites. The aim of the current research is to make a conductive polymer matrix composite using segregated structure to enhance electrical conductivity and provide protection against electromagnetic waves. To achieve this goal, composites of high-density polyethylene (HDPE) and carbon black (CB were made) in various weight percentages using mechanical blending and hot pressing.

#### 2. Method

In this study, carbon black was added to polyethylene powder at concentrations of 2%, 5%, 5.7%, and 10% by weight. To produce HDPE/carbon black composite granules, the raw materials were subjected to mechanical mixing for 10 min. In the final stage, hot pressing was employed to fabricate nanocomposites. To produce segregated structure composite, the molded powders were subjected to a load of 16 tons for 3 minutes at 120°C.

Additionally, for the fabrication of polymer composites with a random distribution of the secondary phase, samples were subjected to a pressure load of 30 tons at a temperature of  $180^{\circ}$ C.

#### Table 1. Electrical Conductivity of HDPE-Carbon black Composites

conductivity (S/m) Electrical	sample code
0.007	r-CB2
20	s-CB2
0.011	r-CB5
59	s-CB5
72	s-CB7.5
78	s-CB10

#### 3. Results and discussion

electron microscopy images revealed that in the CB-2 composite powder, carbon black particles are present on the surface of polymer granules. However, in the CB-7.5 composite powder, with an increase in the weight percentage of carbon black, a significant amount of carbon black particles is deposited on the polymer granules, indicating the formation of a conductive network at the surface of the granules in the segregated structure. In the r-CB2 sample, the addition of 2% by weight of carbon black resulted in an electrical conductivity of 0.007 S/m. In contrast, in the s-CB2 sample, with a similar amount of carbon black, the electrical conductivity increased approximately 3000 times and reached 20 S/m. The results of the wave absorption rate show that in the samples of these composites, the dominant mechanism of protection is the absorption mechanism .This significant increase in

<sup>\*</sup>Manuscript received: January 5, 2023, Revised May 20, 2023, Accepted, February 5, 2024.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> M.sc Student, Department of material science and engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> PHD student, Department of material science and engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Professor, Department of material science and engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> 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.

electrical conductivity suggests the successful creation of segregated structure in the s-CB2 sample.



Figure 2. Comparison of protection level with absorption and reflection mechanisms and total protection in s-CB2 composite.



Figure 1. Comparison of Absorption and Reflection in s-CB5 and r-CB5 composites.

#### 4. Conclusions

The creation of a segregated structure has significantly enhanced electrical conductivity compared to a random structure. In the sample containing 2% carbon black, electrical conductivity has increased from 0.007 S/m in the random structure to 20 S/m in the segregated structure. With an increase in the percentage of carbon black, conductivity improved further, reaching 78 S/m with the addition of 10% by weight of carbon black. The trend of maximum composite protection shows an increase from 6 dB to 16 dB with a change in the weight percentage of carbon black from 2% to 5%. This is attributed to the thick layer of carbon black coating at the surfaces of polymer granules in the structure.



تأثیر توزیع کربنسیاه در پلیاتیلن بر رسانایی و محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس\* <sup>مقاله</sup> پژوهشی

على شجرى<sup>(۱)</sup> فاطمه نجارنيا<sup>(۱)</sup> محسن حداد سبزوار<sup>(۳)</sup> سمانه صاحبيان<sup>(۴)</sup> DOI: 10.22067/jmme.2024.80076.1096

چکید استفاده از توزیع تجمعی فاز ثانویه در کامپوزیت یکی از راههای موثر برای کاهش آستانه نفوذ الکتریکی، افزایش رسانایی و بهبود محافظت ماده در برابر امواج الکترومغناطیس میبا شد. در این پژوهش از فرآیند اختلاط مکانیکی و پرس گرم برای ساخت کامپوزیتهای پلی اتیلن/کربن سیاه، با توزیع تجمعی و تصادفی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپی نشان داد که در طی فرایند اختلاط مکانیکی، پوشش دهی پلیمر با کربن سیاه به خوبی انجام شده است. در نمونه حاوی تصادفی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپی نشان داد که در طی فرایند اختلاط مکانیکی، پوشش دهی پلیمر با کربن سیاه به خوبی انجام شده است. در نمونه حاوی ۲ در صد وزنی کربن سیاه با ایجاد ساختار تجمعی، ر سانایی الکتریکی ن سبت به ساختار تصادفی، حدود ۲۰۰۰ برابر افزایش یافته است. با استفاده از آزمون تحلیلگر شبکه برداری مشاهده شد که با افزایش میزان کربن سیاه از ۲ به ۵ در صد وزنی، بیشینه میزان محافظت الکترومغناطیس کامپوزیت از 46 به 46 اف افزایش یافته است.

**واژه های کلیدی** کامپوزیت زمینه پلیمری رسانا، محافظت الکترومغناطیس، رسانایی الکتریکی، توزیع تجمعی، کربنسیاه.

## Effect of Carbon Black Distribution on Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Properties of Polyethylene Composite

A 11 O1	<b>T</b> . <b>1 N</b>		0 1011
Ali Shajari	Fatemeh Najarnia	Mohsen Haddad Sabzevar	Samaneh Sahebian

**Abstract** The application of conductive particles with segregated distribution in the polymeric matrices is one of the most effective ways to reduce percolation threshold, increase conductivity, and improve EMI shielding properties. In this study, mechanical mixing and hot compression molding were used to fabricate polyethylene/carbon black composite with segregate and random distributions. Microscopic images showed that during the mechanical mixing process, the polymeric granules were well coated with carbon black. The electrical conductivity of segregated structure composite (2 wt% carbon black) increased about 3000 times compared to the random structure(2%wt carbon black). Using the vector network analyzer, it was revealed that by increasing the black carbon content from 2 to 5 wt%, the maximum EMI shielding effectiveness of the composite increased from 6 dB to 16 dB, respectively.

**Keywords** Conductive polymer composite, conductive property, segregated structure, carbon black, Electromagnetic Interference Shielding Properties.

(۴) استادیار،گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد،

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

<sup>\*</sup> تاريخ دريافت مقاله ١٤٠١/١٥/١٥ و تاريخ پذيرش آن ١٤٠٢/٢/٣٠ مي،اشد.

<sup>(</sup>۱) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی،گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

<sup>(</sup>۲) دانشجوی دکتری مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

<sup>(</sup>۳) استاد،گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

۶۰۰۰ S/cm و سطح ویژه <sup>1</sup>-۳ ۲۶۳۰ موجب انجام پژوهشهای بسیاری پیرامون کامپوزیتهای زمینه پلیمری تقویتشده با گرافن شده است. با این وجود، هزینه قابل توجه فرآوری، استفاده از گرافن و نانولوله کربنی را در ساخت نمونه های کامپوزیتی رسانا محدود نموده است. یکی دیگر از مواد پایه کربنی، کربن سیاه است که معمولا به عنوان تقویتکننده در لاستیک، رنگ در پلاستیکها و فاز تقویتکننده در کامپوزیتهای رسانا کاربرد دارد. رسانایی ذاتی مناسب، پایداری شیمیایی مطلوب و هزینه کم سبب شده تا کربن سیاه کاربری زیادی در کامپوزیتهای زمینه پلیمری داشته باشد [2,3,8-1].

در کامپوزیت های با توزیع تصادفی فاز رسانا، معمولا بایستی مقدار قابل توجهی از فاز رسانا به پلیمر افزوده شود تا رسانایی الکتریکی مطلوب در ساختار حاصل شود. یکی از چالش های ساخت CPC (conductive Polymer Composites) ها، کاهش آستانه نفوذ (میزان فاز رسانای مورد نیاز برای انتقال عایق/رسانا) است [12]؛ چرا که افزایش میزان فاز رسانا منجر به کاهش خواص مکانیکی و بروز مشکلاتی در فراوری کامپوزیت می شود. ضمن اینکه با توجه به هزینه بیشتر فاز تقویت کننده نسبت به زمینه پلیمری، با افزایش میزان فاز رسانا هزینه تولید CPC افزایش می یابد. بنابراین ساخت CPC با هدف کاهش مقدار فاز رسانا و با هزینه کم موضوع جذابی برای محققین و صنعتگران است [8,13,14].

محققین از روش های مختلفی برای کاهش آستانه نفوذ استفاده میکنند. ایجاد ساختار تجمعی یکی از سادهترین و موثرترین روش هاست [15]. در کامپوزیت های با ساختار تجمعی، فاز رسانا به جای توزیع تصادفی در زمینه، تنها در مرز ذرات پلیمری قرار می گیرد. در نتیجه مسیرهای رسانای متراکم زیادی بین ذرات پلیمری ایجاد می شود و با افزایش تماس ذرات رسانا با يكديگر، اَستانه نفوذ كاهش مييابد. علاوه براين، با ايجاد ساختار تجمعی، تعداد زیادی قفس در ساختار به وجود میآید که امواج الکترومغناطیس پس از بازتابهای متوالی داخل قفسها انرژی خود را از دست داده و میرا می شوند. در نتیجه با ایجاد ساختار تجمعي، نهتنها رسانايي الكتريكي كامپوزيت به ازاي مقدار مشخصي از تقويت كننده افزايش يافته، بلكه ميزان محافظت در برابر امواج الكترومغناطيس نيز بهبود پيدا ميكند [1,2,15,17]. چنگ (Cheng) و همکارانش به بررسی محافظت الكترومغناطيس و رسانايي كامپوزيت زمينه پليمري رسانا تقويت شده با نانولوله کربنی و کربنسیاه پرداختند. نتایج تحقیق آنها

## مقدمه

کامپوزیتهای زمینه پلیمری رسانا به دلیل کاربردهای فراوان مانند استفاده به عنوان محافظ در برابر امواج الكترومغناطيس، باترىها، پوششهاى ضد الكتريسيته ساكن، حسگرهاى الکتروشیمی و سنسورها توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب كرده اند [4-1]. رسانايي الكتريكي قابل تنظيم، مقاومت در برابر خوردگی همراه با چگالی کم باعث شده تا این دسته از مواد در حوزههای کاربردی مختلف مورد استفاده قرار گیرند [5]. از طرفی با گسترش وسایل الکترونیکی و مخابراتی در دهههای اخير، تداخل الكترومغناطيس به مشكلي جدى تبديل شده است که می تواند منجر به اختلال در عملکرد قطعات الکترونیکی شود. ضمن اینکه قرار گرفتن در معرض این امواج در بلند مدت تهديدي جدى براي سلامت انسانها محسوب مي شود. به همين دلیل طراحی و توسعه مواد محافظ الکترومغناطیس ضروری به نظر میرسد. روند رو به رشد مطالعات در این حوزه را می توان با مقایسه تعداد مقالات منتشر شده در حوزه کامپوزیتهای زمینه پلیمری محافظ الکترومغناطیس در بازه زمانی سالهای ۲۰۱۶ تا ۲۰۲۰ مشاهده کرد. در سال ۲۰۲۰ حدود ۲۵۰ مقاله در این حوزه منتشر شده است که اهمیت این دسته از کامپوزیتها را به عنوان محافظ الكترومغناطيس نشان ميدهد [6].

پليمرها معمولا رسانايي الكتريكي بسيار ضعيفي دارند. هنگامی که تقویت کننده رسانا به میزان مشخصی به زمینه پلیمری افزوده شود، در کامپوزیت زمینه پلیمری رسانایی الکتریکی ایجاد می شود. با افزایش رسانایی الکتریکی ساختار، میزان محافظت كامپوزيت در برابر امواج الكترومغناطيس افزايش مييابد [1]. در كامپوزيتهاى زمينه رسانا (CPC) ( conductive Polymer Composites) فازهای مختلفی را می توان به عنوان تقویت کننده به کار برد. تقویت کننده های فلزی به دلیل رسانایی الکتریکی ذاتی بالا از ترکیبات بسیار جذاب در ساخت کامپوزیتهای رسانا برشمرده میشوند؛ اما چگالی قابل توجه و مشکلات مربوط به فرآوری کامپوزیتهای تقویتشده با مواد فلزی استفاده از آنها را محدود ميكند [7]. مواد پايه كربني از جمله رايجترين تقویتکنندههای مورد استفاده در کامپوزیتهای زمینه پلیمری رسانا هستند. در این میان نانولولههای کربنی با نسبت ابعادی و سطح ویژه بالا و نیز خواص الکتریکی و مکانیکی عالی بسیار مورد توجه محققان بوده است. گرافن نیز از دیگر آلوتروپ های كربني است كه علاوه بر رسانايي الكتريكي، خواص مكانيكي و حرارتی پلیمر را افزایش میدهد. مدول یانگ TPa و رسانایی
نشان داد که با ایجاد ساختار تجمعی، آستانه نفوذ کم ۰/۰۹ درصد حجمی و رسانایی ۳/۳۳ S/m قابل حصول است [۸]. در مطالعه دیگر هنگ (Hong) و همکارانش، برای ساخت کامپوزیت پلیمری رسانا با توزیع تجمعی، با فناوری لیزر زینترینگ از پلی-آمید تقویت شده با کربن سیاه به عنوان فاز رسانا استفاده کردند و حد آستانه ۸۷/۰ درصد وزنی در ساختار تجمعی را ایجاد نمودند [3]. آلام (Alam) و همکاران، با استفاده از گرافن و پلی-پروپیلن کامپوزیت پلیمری با ساختارتجمعی را فراوری و به بیشینه رسانایی ۳/۶ ۶/۸ دست یافتند. در این تحقیق با افزودن ما درصد وزنی گرافن، میزان محافظت الکترومغناطیس B/۳ dB

هدف از تحقیق حاضر ساخت کامپوزیت زمینه پلیمری رسانا با استفاده از توزیع تجمعی فاز تقویت کننده به منظور بهبود رسانایی الکتریکی و محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس است. به این منظور کامپوزیت های پلی اتیلن با چگالی بالا (High Density Polyethylene) (HDPE) و کربن سیاه (CB) (HDPE) در درصدهای وزنی مختلف با استفاده از اختلاط مکانیکی و پرس گرم ساخته شد و میزان رسانایی الکتریکی و میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس مورد بررسی قرار گرفت.

(Carbon Simorgh Co) به عنوان فاز زمینه و تقویت کننده کامپوزیت پلیمری رسانا انتخاب شدند. در این پژوهش ۲، ۵، ۷/۷ و ۱۰ درصد وزنی کربن سیاه به پودر پلیمری اضافه شد. به منظور تولید گرانولهای کامپوزیتی پلی اتیلن/کربنسیاه ،مواد اولیه به مدت ۱۰ دقیقه تحت اختلاط مکانیکی قرار گرفتند. در مرحله نهایی برای ساخت نانوکامپوزیت از پرس گرم استفاده شد. در تولید کامپوزیت هایی با ساختار توزیع تجمعی، با افزایش دما و رسيدن به دماي ذوب پليمر، ويسكوزيته مذاب پليمري كاهش یافته و باعث نفوذ ذرات رسانا به داخل پلیمر شده و منجر به عدم ایجاد ساختار با توزیع تجمعی میشود. بنابراین نیاز به انتخاب دما قبل از دمای ذوب پلیمر می باشد. در این پژوهش برای ساخت کامپوزیت با ساختار تجمعی، دمای C° ۱۲۰ برای فرآوری کامپوزیت انتخاب گردید. پودرهای قالب گیری شده به مدت ۳ دقیقه در C° ۱۲۰ تحت بار ۱۶ تن قرار گرفت تا كامپوزيت پليمرى با توزيع تجمعي فاز ثانويه حاصل شود. همچنین برای ساخت کامپوزیتهای پلیمری با توزیع تصادفی فاز ثانویه، نمونهها در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد تحت فشار بار ۳۰ تن قرار گرفتند. علت افزایش دما و فشار در نمونه تصادفي، ايجاد شرايط مطلوب براي حصول اطمينان از نفوذ كامل ذرات رسانا به داخل نواحی پلیمری میباشد. خلاصه مراحل آمادهسازی و ساخت کامپوزیت در شکل (۱) آمده است.

**روش پژوهش** پودر پلیمر با چگالی بالا (Jam Petrochemical Co) و کربن سیاه



شکل ۱ خلاصه مراحل ساخت کامپوزیت با توزیع رندوم و تجمعی

(۴)

(V)

در جدول (۱)، نحوه کدگذاری کامپوزیتها آمده است. کامپوزیت با توزیع تصادفی کربن سیاه با کد r-CB و کامپوزیتهای با توزیع تجمعی با کد s-CB نامگذاری شده اند.

جدول ۱ نامگذاری نمونههای کامپوزیت پلیاتیلن تقویت شده با کربن سیاه

توزيع فاز ثانويه	درصد وزنی کربن سیاہ	كد نمونه
تصادفي	٢	r-CB2
تجمعى	٢	s-CB2
تصادفى	۵	r-CB5
تجمعى	۵	s-CB5
تجمعى	V/۵	s-CB7.5
تجمعى	۱.	s-CB10

#### مشخصهيابي

مورفولوژی پودر پلیمر و پودر کامپوزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) (FESEM) مدل (Emission Scanning Electron Microscope) مدل BRNO-LMU) مدل BRNO-LMU با ولتاژ  $1 \cdot kV$  بررسی شد. برای مشاهده سطح شکست کامپوزیت، نمونه به مدت ۴۰ دقیقه در نیتروژن مایع قرار گرفته و سپس شکسته شد. برای اندازه گیری رسانایی الکتریکی نمونههای کامپوزیتی، از دستگاه پروب چهارسر مجهز به الکترومتر ساخت شرکت Keithley استفاده شد. مقاومت الکتریکی نمونهها اندازه گیری و با استفاده از رابطه (۱) رسانایی الکتریکی بر حسب زیمنس بر متر (S/m) محاسبه شد [17].  $\sigma = \frac{1}{Rwt}$ 

در این رابطه، مقادیر σ، R، w، R و t به ترتیب رسانایی، مقاومت الکتریکی، عرض، طول و ضخامت نمونه هستند. برای اندازه گیری میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در باند ایکس (۲۱–۸ گیگاهرتز) از د ستگاه تحلیلگر شبکه برداری (VNA) (Vector Network Analyzer) استفاده شد. مطابق با استاندارد WR90 نمونه ها به ابعاد ۲۲/۸۶ ۱۰ mm<sup>2</sup> برش زده شد. بعد از اندازه گیری پارامترهای پراکندگی S11 و S12 و S12 میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس با استفاده از روابط (۲) تا (۷) محاسبه گردید [13].

$$\mathbf{R} = \mathbf{S}_{11}^2 \tag{(Y)}$$

$$T = S_{12}^2 \tag{(\Upsilon)}$$

A=1-R-T

پارامترهای R، R و T به ترتیب کسر توان بازتاب، جذب و عبور موج الکترومغناطیس از نمونه را نشان میدهند. با ا ستفاده از روابط (V–۵) میزان محافظت از طریق مکانیزم بازتاب (SE<sub>R</sub>)، محافظت با مکانیزم جذب (SEA) و میزان محافظت کل (SE<sub>Total</sub>) نمونه محاسبه گردید.

- $SE_{R} = -10 \text{ Log (1-R)}$
- $SE_{A} = -10 \text{ Log } (T/1-R)$ (9)
- $SE_{Total} = SE_R + SE_A$

#### نتايج و بحث

تصویر مورفولوژی گرانولهای HDPE اولیه در شکل (۲) آورده شده است. اندازه گرانولهای پلیمری در بازه ۲۰۰-۵۰۰ میکرون بوده و در سطح گرانولها ناهمواری مشاهده می شود. این ناهمواریها برای قرارگیری فاز تقویتکننده بر روی سطح گرانولها و ایجاد قفل شدگی مکانیکی و بهبود استحکام فصل مشترک مطلوب است.



شکل ۲ تصویر FESEM گرانولهای HDPE اولیه

شکل (۳) تصویر FESEM از پودر کامپوزیت حاوی ۲ و ۷/۵ درصد کربن سیاه را نشان میدهد. همانطور که در شکل (۳) قسمتهای الف و ج مشاهده میشود، پس از انجام اختلاط مکانیکی، ابعاد گرانول ها به حدود ۸۰ تا ۱۵۰ میکرون رسیده است. با مشاهده قسمتهای (ب و د) شکل (۳) میتوان میزان پوششدهی در دو درصد وزنی مختلف را مقایسه کرد. در پودر ٧.

کامپوزیت 2-CB ذرات کربن سیاه روی سطح پلیمر قرار گرفته-اند؛ ولی پوشش دهی پلیمر کامل نشده است. اما در پودر کامپوزیت 7.5-CB با افزایش درصد وزنی کربن سیاه، مقدار قابل توجهی از ذرات کربن سیاه بر روی گرانول های پلیمری قرار گرفته اند که نوید ایجاد شبکه رسانا در مرزهای گرانول ها در ساختار تجمعی را می دهد. همانطور که در شکل (۳) قسمت د نشان داده شده است، در بعضی از قسمت ها مقدار بیشتری کربن سیاه روی سطح پلیمر تجمع یافته اند.

در جدول (۲)، نتایج رسانایی الکتریکی نمونههای کامپوزیتی نشان داده شده است. در نمونه r-CB2 افزودن ۲ درصد وزنی کربن سیاه، رسانایی الکتریکی VS/m ایجاد کرده است؛ اما در نمونه S-CB2 با افزودن مقدار مشابه کربن سیاه، رسانایی الکتریکی حدود ۳۰۰۰ برابر افزایش یافته و به V. S/m رسیده است. این افزایش مقدار رسانایی الکتریکی نشان میدهد که در

نمونه CB2- هساختار توزیع تجمعی با موفقیت ایجاد شده است. ذرات کربن سیاه که در مرز گرانولهای پلیمری قرار گرفتهاند، مسیرهای رسانا را به وجود آورده و سبب ایجاد شبکه رسانا درون ساختار کامپوزیت شده است. نتیجه ایجاد ساختار مذکور افزایش چشمگیر رسانایی الکتریکی ماده است. همان طور که در جدول (۲) مشخص است، در کامپوزیتهای با توزیع تجمعی، با افزایش درصد کربن سیاه، رسانایی الکتریکی روند افزایشی را نشان می دهد، به گونهای که در نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی کربن سیاه، رسانایی به S/m رسیده است. با افزایش مقدار فاز رسانا، ذرات کربنی بیشتری به پلیمر متصل شده و پوشش همگن تری از فاز رسانا بر سطح گرانولهای پلیمری ایجاد شده است. در نتیجه فخامت لایه رسانا در مرز گرانولها و رسانایی الکتریکی ساختار افزایش یافته است.



شکل ۳ تصویر FESEM (الف، ب) پودر کامپوزیت s-CB2 و (ج، د) پودر کامپوزیت s-CB7.5



شکل ۴ مقادیر محافظت کامپوزیت در برابر امواج الکترومغناطیس: الف) مقایسه میزان محافظت با مکانیزم های جذب و بازتاب و محافظت کل در کامپوزیت S-CB2 و ب) مقایسه محافظت موثر کل در کامپوزیتهای -s CB2 و CB5.

شکل (۵) میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در کامپوزیت r-CB5 را نشان می دهد. در این کامپوزیت میزان محافظت کم و حداکثر عدد محافظت به ۴/۸ دسی بل رسیده است. در این کامپوزیت به علت توزیع تصادفی کربن سیاه در زمینه پلیمری و عدم ایجاد ساختار تجمعی، رسانایی الکتریکی به S/m ۱۰/۰۱۱ کاهش پیدا کرده است. در نتیجه میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس نسبت به نمونه CB5 کاهش چشمگیری داشته است. میانگین میزان محافظت موثر کل در کامپوزیت ۲-۵۰ ها دسی بل می باشد. اما در کامپوزیت -۲ جدول ۱ رسانایی الکتریکی نمونههای کامپوزیتی

رسانايي الكتريكي(S/m)	كد نمونه
• / • • V	r-CB2
۲.	s-CB2
•/• ) )	r-CB5
۵۹	s-CB5
77	s-CB7.5
٧٨	s-CB10

در شکل (۴) میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس دو كاميوزيت s-CB2 و s-CB5 نشان داده شده است. در قسمت الف سهم هریک از مکانیزمهای جذب و بازتاب در کامیوزیت s-CB2 آورده شده است. این نمودار نشان میدهد که سهم مکانیزم جذب بیشتر از مکانیزم بازتاب است. برای مقایسه، در فرکانس ۱۱ گیگاهرتز میزان جذب و بازتاب امواج الکترومغناطیس به ترتیب برابر با ۴/۹ و ۰۸۸ دسیبل است و بیانگر این نکته است که مکانیزم غالب محافظت در این كامپوزيت، مكانيزم جذب امواج الكترومغناطيس است. در كامپوزيتهاي رسانا با توزيع تصادفي فاز ثانويه، ميزان محافظت در برابر امواج الكترومغناطيس بسيار كم مي باشد. اما در كامپوزيت رسانا با توزيع تجمعي، به دليل ايجاد لايه رسانا در مرز گرانول-های پلیمری، هر ذره پلیمر مانند قفسی رفتار میکند و امواج الكترومغناطيس چندين بار درون ذره انعكاس يافته و داخل ماده به صورت گرما تضعیف می شوند و در نتیجه میزان محافظت و جذب در برابر امواج افزایش می یابد [17]. بنابراین در نمونه -s CB2 ایجاد ساختار با توزیع تجمعی منجر به افزایش میزان جذب كاميوزيت شده است. در شكل (۴) قسمت ب، ميزان محافظت موثر كل (Total Shielding Effectiveness) (SE Total) کامپوزیت در دو نمونه با ساختار تجمعی مقایسه شده است. افزایش درصد کربن سیاه از ۲ به ۵، منجر به افزایش میزان محافظت موثر شده است. با افزایش درصد کربن سیاه، میزان قرارگیری ذرات کربن سیاه در سطح ذرات پلیمری، ضخامت پوشش کربن روی ذرات و میزان بازتابهای متوالی و در نتیجه تضعيف امواج درون قفسها افزايش يافته است كه سبب افزايش میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس شده است.

CB5، میانگین محافظت موثر کل به ۲/۹ دسیبل کاهش پیدا کرده است.



شکل ۵ مقادیر محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در کامپوزیت -r CB5

به منظور مقایسه بهتر میزان محافظت با مکانیزم جذب و بازتاب در دو نمونه S-CB5 و r-CB5- مقدار جذب و بازتاب در بیشینه محافظت در نمودار شکل (۶) مشخص شده است. رسانایی الکتریکی ناچیز در نمونه r-CB5- نشان میدهد که مسیرهای رسانا در ساختار تشکیل نشده است. به همین دلیل میزان SEA و SEA نسبت به نمونه cB5- کاهش پیدا کرده است. علیرغم کاهش میزان محافظت، در نمونه با ساختار تصادفی، به علیرغم کاهش میزان محافظت، در نمونه با ساختار تصادفی، به است. اما در نمونه cB5- با ایجاد ساختار تجمعی، مقدار جذب امواج الکترومغناطیس افزایش قابل توجهی داشته است.



شکل ۶. مقایسه میزان جذب و بازتاب در نمونه s-CB5 و

در شکل (۷) نتیجه میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در نمونه CB10- نشان داده شده است. از مقایسه با شکل (۴–ب) مشخص می شود که با افزایش در صد کربن از ۵ به ۱۰، میزان محافظت در برابر امواج افزایش یافته است. در نمونه CB5- مقدار میانگین میانگین محافظت کل در برابر امواج، ۱۳ دسری بل بود. این مقدار در نمونه CB10- به ۱۴٫۸ دسری بل افزایش یافت. با افزایش مقدار کربن سیاه در مسیرهای رسانا و افزایش رسانایی، میزان محافظت در برابر امواج نیز افزایش پیدا کرده است.



شکل ۷ مقادیر محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در کامپوزیت s-CB10

در شکل (۸) سطح شکست کامپوزیتهای CB5 و CB5 و مقایسه شده است. در شکل (۸–الف)، تعدادی از ذرات پلیمری در تصویر مشخص شدهاند. هنگام اعمال نیروی فشاری در فرایند پرس گرم، ذرات در جهت عرضی کشیده شده و تغییر شکل دادهاند. با توجه به این که در طی فرآیند ساخت نمونه کامپوزیتی با ساختار توزیع تجمعی، ذوب کامل ذرات پلیمری اتفاق نمی-افتد، اتصال مکانیکی بین ذرات ضعیف بوده و در هنگام شکست نمونه، ترکها در مرز ذرات به وجود آمده و سبب شکس کامپوزیت شده است. اما در کامپوزیت CB5-۲ (شکل ۸–ب) به علت دمای بالا در هنگام قالب گیری کامپوزیت، گرانولهای پلیمر کاملا ذوب و ساختار کامپوزیت تصادفی ایجاد شده است. در نتیجه سطح شکست کامپوزیت صاف بوده و شکست درون دانهای ایجاد شده است.



شكل ٨ تصوير FESEM از سطح شكست (الف) كامپوزيت s-CB 5 و (ب) كامپوزيت r-CB5

و جذب در كاميوزيت افزايش يافته است. روند افزايش بيشينه محافظت کامپوزیت از B ۶ به B ۱۶ با تغییر درصد وزنی کربن سیاه از ۲ به ۵ درصد، نشان دهنده ایجاد لایه یوششی یکنواخت و ضخیم کربن سیاه در مرزهای گرانولهای کامیوزیتی در ساختار محافظت به dB ۱۸ میرسد. تصاویر سطح شکست از کامپوزیتهای s-CB5 و r-CB5، مشخص کرد که در کامپوزیت با ساختار تصادفی، شکست به صورت بیندانهای بوده؛ اما در ساختار توزيع تجمعي به علت اتصال مكانيكي ضعيف بين دانهها، شکست از مرز دانه اتفاق افتاده است.

تقدير و تشكر

#### نتىچە گىرى

در این پژوهش تاثیر توزیع تجمعی و تصادفی کربن سیاه در کامپوزیت HDPE/CB بر خواص رسانایی الکتریکی و محافظت الکترومغناطیس مورد بررسی قرار گرفت. نمونههای کامپوزیتی با استفاده از روش اختلاط مکانیکی و پرس گرم ساخته شدند. با است. با افزایش بیشتر درصد وزنی کربن سیاه به ۱۰، بیشینه ایجاد ساختار تجمعی، رسانایی الکتریکی نسبت به ساختار تصادفی به طور قابل ملاحظهای افزایش یافته است. در نمونه حاوی ۲ درصد کربن سیاه، رسانایی الکتریکی از S/m ۰/۰۰۷ در ساختار تصادفی، به S/m در ساختار تجمعی رسیده است. با افزایش درصد کربن سیاه، رسانایی بهبود یافته و با اضافه کردن ۱۰ درصد وزنی کربن سیاه، رسانایی به ۷۸ S/m رسیده است. نتايج أزمون جذب امواج الكترومغناطيس نشان داد كه با ايجاد ساختار توزيع تجمعي نسبت به ساختار تصادفي، ميزان محافظت

مراجع

- [1] 1. T. Gong, S.P. Peng, R.Y. Bao, W. Yang, B.H. Xie and M.B. Yang, "Low percolation threshold and balanced electrical and mechanical performances in polypropylene/carbon black composites with a continuous segregated structure", Composites Part B: Engineering, vol. 99, pp. 348-357, (2016). https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.031
- [2] 2. R. Ou, S. Gupta, C. A. Parker and R. A. Gerhardt, "Fabrication and electrical conductivity of poly (methyl methacrylate)(PMMA)/carbon black (CB) composites: comparison between an ordered carbon black nanowire-like segregated structure and a randomly dispersed carbon black nanostructure", The Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, no. 45, pp. 22365-22373, (2006). https://doi.org/10.1021/jp0644980
- [3] R. Hong, Z. Zhao, J. Leng, J. Wu and J. Zhang, "Two-step approach based on selective laser sintering for high

performance carbon black/polyamide 12 composite with 3D segregated conductive network", *Composites Part B: Engineering*, vol. 176, p. 107214, (2019). https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107214

- [4] T. Lan, P. Brigandi, X. Yu, M. Q. Tran, J. M. Cogen, T. J. Person and J. Huang, "Tunable morphology and resistivity of ternary polymer composites of carbon black/low density polyethylene/ethylene- vinyl acetate with carbon blacks having different surface properties", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 34, p. 50845, (2021). https://doi.org/10.1002/app.50845
- [5] H. Cheng, X. Sun, B. Huang, L. Xiao, Q. Chen, C. Cao and Q. Qian, "Endowing Acceptable Mechanical Properties of Segregated Conductive Polymer Composites with Enhanced Filler-Matrix Interfacial Interactions by Incorporating High Specific Surface Area Nanosized Carbon Black", *Nanomaterials*, vol. 11, no. 8, p. 2074, (2021). https://doi.org/10.3390/nano11082074
- [6] M. Wang, X.H. Tang, J.H. Cai, H. Wu, J.B. Shen, and S.Y. Guo, "Construction, mechanism and prospective of conductive polymer composites with multiple interfaces for electromagnetic interference shielding: a review", *Carbon*, vol. 177, pp. 377-402, (2021). https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.047
- [7] H. Duan, Y. Xu, D.X. Yan, Y. Yang, G. Zhao, and Y. Liu, "Ultrahigh molecular weight polyethylene composites with segregated nickel conductive network for highly efficient electromagnetic interference shielding", *Materials Letters*, vol. 209, pp. 353-356, (2017). https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.053
- [8] C.H. Cui, H. Pang, D. X. Yan, L. C. Jia, J. Lei and Z. M. Li, "Percolation and resistivity-temperature behaviours of carbon nanotube-carbon black hybrid loaded ultrahigh molecular weight polyethylene composites with segregated structures", *RSC advances*, vol. 5, no. 75, pp. 61318-61323, (2015). https://doi.org/10.1039/C5RA08847J
- [9] H. Liu, S. Wu, C. You, N. Tian, Y. Li and N. Chopra, "Recent progress in morphological engineering of carbon materials for electromagnetic interference shielding", *Carbon*, vol. 172, pp. 569-596, (2021). https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.067
- [10] I. Burmistrov, N. Gorshkov, I. Ilinykh, D. Muratov, E. Kolesnikov, S. Anshin, I. Mazov, J.P. Issi and D. Kusnezov, "Improvement of carbon black based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT", *Composites Science and Technology*, vol. 129, pp. 79-85, (2016).https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.03.032
- [11] F. E. Alam, J. Yu, D. Shen, W. Dai, H. Li, X. Zeng, Y. Yao, N. Jiang and C. T. Lin, "Highly conductive 3D segregated graphene architecture in polypropylene composite with efficient EMI shielding", *Polymers*, vol. 9, no. 12, p. 662, (2017). https://doi.org/10.3390/polym9120662
- [12] W. Zhai, Sh. Zhao, Y. Wang, G. Zheng , K. Dai, Ch. Liu and Ch. Shen, "Segregated conductive polymer composite with synergistically electrical and mechanical properties", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 105, pp. 68-77, (2018). https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.11.008
- [13] Y.P. Zhang, Ch. G. Zhou, W. J. Sun, T. Wang , L. Ch. Jia, D. X. Yan, Zh. M. Li, "Injection molding of segregated carbon nanotube/polypropylene composite with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical performance", *Composites Science and Technology*, vol. 197, p. 108253, (2020). https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108253
- [14] Y. Wang, Z. W. Fan, H. Zhang, J. Guo, D. X. Yan, Sh. Wang, K. Dai and Zh. M. Li, "3D-printing of segregated

carbon nanotube/polylactic acid composite with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical performance", *Materials & Design*, vol. 197, p. 109222, (2021). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109222

- [15] Y. Bao, L. Xu, H. Pang. D. X. Yan, Ch. Chen, W. Q. Zhang, J. H. Tang and zh. M. Li, "Preparation and properties of carbon black/polymer composites with segregated and double-percolated network structures", *Journal of Materials Science*, vol. 48, no. 14, pp. 4892-4898, (2013). https://doi.org/10.1007/s10853-013-7269-x
- [16] F. Sharif, M. Arjmand, A. A. Moud, U. Sundararaj and E. P. Roberts, "Segregated hybrid poly (methyl methacrylate)/graphene/magnetite nanocomposites for electromagnetic interference shielding", ACS applied materials & interfaces, vol. 9, no. 16, pp. 14171-14179, (2017). https://doi.org/10.1021/acsami.6b13986
- [17] S. Moazen, S. Sahebian, and M. Haddad-Sabzevar, "Low percolation behavior of HDPE/CNT nanocomposites for EMI shielding application: Random distribution to segregated structure," *Synthetic Metals*, vol. 281, p. 116900, (2021). https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116900



# Optimization of Fracture Toughness and Hardness by Taguchi Method in $ZrB_2\mbox{-}SiC_{np}\mbox{-}ZrC\mbox{-}CNFs$

Research Article

Gholamreza Davoudi<sup>1</sup>, Mohammad Morad Sheikhi<sup>2</sup>, Zohre Balak<sup>3</sup>, Shahrouz Yosefzadeh<sup>4</sup> DOI: 10.22067/jmme.2024.85569.1131

#### **1-Introduction**

 $ZrB_2$  has a combination of mechanical and physical properties, which has made it an attractive material for high-temperature applications and of interest to researchers in recent years. Such as good properties have been made it a potential and actual candidate in the aerospace industry (rocket or projectile propellant, etc.), abrasive applications, cutting tools and turbines, refractory crucibles, furnace elements, high-temperature spray nozzles, and additives in composite systems.

In addition to the problem of its sinter ability,  $ZrB_2$ , like other ceramic materials, is inherently brittle, which limits its application in the monolithic phase.

Carbon with different sources and morphologies has been used as a sintering aid to improve the sinter ability or mechanical properties of monolithic  $ZrB_2$  or  $ZrB_2$ -SiC composite. Carbon improves the sinter ability of  $ZrB_2$  or  $ZrB_2$ -SiC by reacting with oxide impurities on the surfaces of primary powders such as  $ZrO_2/B_2O_3$  on  $ZrB_2$  and  $SiO_2$ on SiC particle surfaces and minimizing or removing them. It is reported that chopped carbon fibers improve the fracture toughness of  $ZrB_2$ -SiC composites by activating the mechanisms of fiber deboning, bridging, pull-out, and crack deviation. In addition to carbon, the addition of carbides also helps to improve densification with a similar mechanism.

This research aims to optimize the chemical composition and sintering parameters to achieve a composite with desirable mechanical properties. For this purpose, the variables (ZrC, CNFs, T, and t) were defined in three levels. Due to the high number of samples required for optimization, Taguchi's experimental design was used using Minitab software. Also, ANOVA analysis was used to determine the importance of each variable. The novelty of this research is the investigation of chemical composition, the use of carbon fiber and SiC particles on the nanoscale, on the sintering parameters simultaneously which according to the author's knowledge, has not been studied before

#### 2- Experimental procedure

Firstly, the initial materials consisting of  $ZrB_2$  (2 µm, Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, China, > 99), SiC<sub>np</sub> (45 nm, Twig LeafLane, USA, > 99), CNFs (OD: 200-600nm, L < 50 µm, Twig LeafLane, USA, > 99) and ZrC (< 10 µm, Alfa-Aesar, > 99) were purchased. Four variables (ZrC, CNFs, temperature, and time sintering) in three levels (were defined for mechanical properties optimization. Hence, the DOE method was applied to reduce the required samples. According to the number of variables and their levels, the L<sub>9</sub> array was determined by Taguchi: (Temperature) are 1725, 1800, and 1875 °C, B (Time) are 4, 7 and 11 min, C(CNFs) are 5, 10 and 15 Vol% and D (ZrC) are 5, 10 and 15 Vol%.

To obtain the homogenous mixture of powders, a planetary ball mill was used. The sintering process was conducted via SPS (SPS: 20T-10, China). Then, the samples were polished to remove the graphite and reach a smooth surface. Finally, to evaluate the microstructure and mechanical properties, the samples were cut by the wirecut method. X-ray diffraction (XRD, (Bruker Advance D8, and Germany)) was applied to phase identification. Scanning electron microscopy (Vega Tscan, Czech Republic) was employed for microstructural evaluation. The hardness of samples was evaluated by the Macro-Vickers method with a diamond indenter (Zwick Roell, ZHV 10, Germany) under the 30 Kg load for 15 s on the polished sections as an average of 5 indentations. Indentation fracture toughness ( $K_{IC}$ ) was estimated from

<sup>2</sup> Associate Professor, Faculty of Mechanical Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran.

<sup>\*</sup>Manuscript received: December 1, 2023, Revised February 21, 2024, Accepted, April 3, 2024.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> PHD student, Department of Mechanical Engineering, Aligudarz Branch, Islamic Azad University, Aligudarz, Iran.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Corresponding Author. Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran. **Email:** zbalak1983@gmail.com

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Aligudarz Branch, Islamic Azad University, Aligudarz, Iran.

the lengths of the diagonal indentation-induced cracks after Vickers hardness measurements.

#### **3- Results and Discussion**

The values of open porosity, hardness, and fracture toughness of all samples are presented in Table 1. To investigate the effect of each variable (temperature, time, SiC, and CNFs) the data were entered in Minitab software and their signal-to-noise values were obtained. sample 8 has the best mechanical properties and sample 1 has the lowest properties. Analysis of variance (ANOVA) was used to determine their importance and effectiveness.

Table 1. Results of porosity, hardness, and fracture toughness

samples	Result				
	Porosity Hardness		Fracture Toughness		
	%	(HV)	$(MPa.m^{1/2})$		
1	12.11±0.7	$190 \pm 10$	3.8±0.1		
2	$9.60 \pm 0.6$	$249 \pm 15$	$5.0 \pm 0.2$		
3	$9.20 \pm 0.5$	$231\pm14$	$4.9 \pm 0.1$		
4	$5.80 \pm 0.4$	$272\pm20$	$5.4 \pm 0.2$		
5	6.11±0.4	$275\pm22$	5.8 <u>+</u> 0.3		
6	$3.22 \pm 0.3$	$290\pm 25$	$5.7 \pm 0.2$		
7	$1.25 \pm 0.2$	297±27	6.7 <u>±</u> 0.3		
8	0.11±0.08	$400 \pm 33$	$7.3 \pm 0.4$		
9	$1.04 \pm 0.1$	$320\pm28$	7.0±0.3		

In Figure 1, the X-ray diffraction pattern of the ZS-5 Vol% ZrC-20 Vol% CNFs composite sintered at 1800 °C and 7 min (sample 5) is given. According to the identified phases, no new phases have been identified except for the phases related to raw materials. This means that despite the high temperature of the sintering process of this sample, the primary powders did not react chemically with each other and therefore a new phase was not synthesized. In addition to XRD, an elemental distribution map was used for phase identification.



Figure. 1. XRD images of the composite 5.

Figure 2 shows the FE-SEM image of the polished crosssection of sample 5 along with its elemental distribution map, in which the identified elements include Zr, Si, C, and B.



Figure. 2. Elemental map analysis of sample 5.

It is clear that sample 8 with the chemical composition of ZS-15ZrC-10CNF sintered at  $1875^{\circ}$ C for 7 minutes has the lowest amount of porosity (almost zero (0.1%)): it means that Sample 8 is almost completely consolidated. In contrast, in sample 1, which contains 5Vol% ZrC and 10 Vol% CNF and is sintered at 1725 °C for 4 minutes, the highest amount of porosity (12%) has been created. The presence of ZrC also reduces porosity, which may be related to the formation of a solid solution with ZrB<sub>2</sub>. The addition of CNF increases the porosity in the sample to some extent.



Figure. 3. S/N curves of porosity against T, t, ZrC, Cnf

The highest level of hardness was obtained in sample 8 which is equal to 400 and the lowest level was obtained in sample 1 which is equal to 190 Vickers.



Figure. 4. Optical microscopy of indent induced in Sample 8



Figure. 5. S/N curves of hardness against T, t, ZrC, Cnf

The improvement of fracture toughness with the presence of carbon nanofibers can be attributed to its effect on the activation of toughening mechanisms such as crack deflection and branching. The fracture toughness values of samples 2, 5, and 8 were 5, 5.28, and 7.3 MPm<sup>1/2</sup>, respectively (Table 1). Examining the crack propagation path in these samples (Figure 6) shows that in sample 8, more crack deflection mechanisms are activated and the crack goes a more tortuous path and thus consumes more energy in comparison with others.



Figure. 6. FE-SEM images of the crack propagation of composites a) 2, b) 5, and c) 8 (Crack indentation)

#### 4- Conclusion

ZrB<sub>2</sub> ceramics with different types and amounts of additives (both ZrC and CNFs) and processing conditions were sintered via SPS according to L9 array. Since with the increase in temperature and time of the process, the porosity decreased significantly and the reduction of porosity is the most effective factor on the final hardness and toughness of the samples, so the hardness and fracture toughness also increased, which is the main reason for the efficiency of the SPS process in controlling the grain size. The in-situ synthesized ZrC phase, which has a higher density than other phases, is attached to ZrB<sub>2</sub> and ZrC particles. The presence of ZrC reduces the porosity, which is due to the formation of a solid solution with ZrB<sub>2</sub>. Adding the volume percentage of CNF has increased the hardness and fracture toughness to some extent. Sample 8 has the highest Vickers hardness  $(400\pm33 \text{ kg/mm}^2)$  and fracture toughness (7.3 $\pm$ 0.4 MPa.m<sup>1/2</sup>). In total, the synergism of CNF and ZrC up to 15 percent by volume had a positive and constructive effect in improving the physical, mechanical and microstructure properties.



بهینه سازی چقرمگی شکست و سختی به روش تاگوچی در ZrB2-SiCnp-ZrC-CNFs \* مقاله پژوهشی

غلامرضا داودی <sup>(۱)</sup> محمد مراد شیخی <sup>(۲)</sup> زهره بلک <sup>(۳)</sup> شهروز یوسف زاده <sup>(۴)</sup> DOI: 10.22067/jmme.2024.85569.1131

چکید در این تحقیق، به بررسی اثر افزودن نانوذرات کاربید سیلیسیوم، کاربیدزیرکونیوم و نانوالیاف کربن در دماها و زمان های مختلف تف جوشی بر چقرمگی شکست و سختی سرامیک ZrB2 پرداخته شده است. با توجه به تعداد بالای نمونه های مورد نیاز، (چهار متغیر در سه سطح) به منظور بهینه سازی چقرمگی شکست و سختی از طراحی آزمایش به روش تاگوچی با آرایه L9استفاده شد. سختی و چقرمگی شکست کامپوزیت های ساخته شده به روش تف جوشی با جرقه پلاسما، به روش های ماکرو ویکرز و اندازه گیری طول ترک مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نمونه ۸ با ترکیب شیمیایی -SrB2 جوشی با جرقه پلاسما، به روش های ماکرو ویکرز و اندازه گیری طول ترک مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نمونه ۸ با ترکیب شیمیایی -For Fetter با جرقه پلاسما، به روش های ماکرو ویکرز و اندازه گیری طول ترک مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نمونه ۸ با ترکیب شیمیایی -For Sic-15ZrC-10CNF تف جوشی شده در دمای ۱۸۷۵ درجه سانتی گراد به مدت ۷ دقیقه دارای بیشترین میزان سنختی ماکرو ویکرز (۳۳±۰۰ کیلوگرم بر میلی متر مربع) و چقرمگی شکست (۲/±۲/۱۰ مگاپا سکال. جذر متر) است. هم چنین تحلیل واریانس (۸۵/۵۸) نشان داد که دما و زمان موثر ریز موثرین

**واژه های کلیدی** چقرمگی شکست، سختی، تف جوشی با جرقه پلاسما، روش تاگوچی، دی بوراید زیرکونیوم.

#### $Optimization \ of \ Fracture \ Toughness \ and \ Hardness \ by \ Taguchi \ Method \ in \ ZrB_2-SiC_{np}-ZrC-CNFs$

Gholamreza Davoudi Mohammad Morad Sheikhi Zohre Balak Shahrouz Yosefzadeh

**Abstract** In this research, the effect of adding silicon carbide nanoparticles, zirconium carbide, and carbon nanofibers at different sintering temperatures and times on fracture toughness and hardness of ZrB2 ceramics has been investigated. Due to the high number of required samples (four variables in three levels) to optimize the fracture toughness and hardness, the design of the experiment (DOE) by the Taguchi method was used. The hardness and fracture toughness of the composites fabricated by spark plasma sintering (SPS) were evaluated by macro-Vickers and crack length measurement methods respectively. The results showed that sample 8 with the chemical composition of ZrB2-25Vol%SiC-15ZrC-10CNF sintered at 1875°C for 7 minutes has the maximum amount of HV hardness ( $400\pm33$ ) and fracture toughness ( $7.3\pm0.4$ ) Mpa.m<sup>1/2</sup>. Also, analysis of variance (ANOVA) indicated that temperature and time are the most effective variables on fracture toughness (with contributions of 84% and 10.5% respectively) and hardness (with contributions of 74.3% and 15.9% respectively).

Key words Fracture toughness, hardness, SPS, Taguchi, ZrB<sub>2</sub>.

(۳) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه علوم و مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

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

Email: zbalak1983@gmail.com

<sup>\*</sup> تاريخ دريافت مقاله ۱۴۰۲/۹/۱۰ و تاريخ پذيرش آن۱۴۰۳/۱/۱۵ مي،اشد.

<sup>(</sup>۱) دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مکانیک، واحد الیگودرز، دانشگاه آزاد اسلامی، الیگودرز، ایران.

<sup>(</sup>۲) دانشیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت معلم شهید رجایی، تهران، ایران.

#### مقدمه

دی بوراید زیر کونیوم دارای ترکیبی از خواص مکانیکی و فیزیکی است که آن را برای کاربردهای دما بالا به مادهای جذاب و مورد توجه محققین طی سالهای اخیر تبدیل نموده است. این سرامیک دارای نقطه ذوب بالا ( $^{\circ}$  ۳۲۴۵)، هدایت حرارتی بالا (-WM ا-1K-1 میلام)، مقاومت به شوک حرارتی خوب و ایده آل، ضریب انبساط حرارتی پایین ( $^{-}_{0} ~ ? - 1 \times 0.0$ )، حفظ استحکام در دماهای بالا و پایداری شیمیایی میباشد [1]. خواصی چون پایداری شیمیایی خوب در برابر اسیدها، هدایت حرارتی و الکتریکی بالا و سختی بالا سبب شده اند که به عنوان یک کاندیدای بالقوه و بالفعل در صنایع هوافضا (اتاقک احتراق موشک، پیشرانه ی موشک یا پرتابه و ...) و کاربردهای سایشی، ابزار برش و توربین ها، بوته های ذوب ، نازل های اسپری های دما بالا و افزودنی در سیستم های کامپوزیتی جهت بهبود خواص مکانیکی و حرارتی مطرح شود [2-1].

مطالعات نشان مي دهد كه طي فرآيند تف جوشي فاز خالص دى بورايد بدون اعمال فشار، امكان رسيدن به چگالى كامل وجود ندارد که ناشی از پیوندهای کووالانسی قوی و ضریب نفوذ در خود پايين و به علاوه ساختار كريستالي هگزاگونال آن مي باشد چراکه در ساختارهای هگزاگونال (شش ضلعی) رشد دانه ناهمسانگرد بوده و سبب حبس شدن تخلخل می شود [6,7]. در کاربردهای هوا-فضای این سرامیکها، مطالعاتی پیرامون چگالش آن ها انجام شده، چرا که کاهش چگالش سبب کاهش خواص آن ها میشود. بدون استفاده از افزودنیها، چگالش سرامیک MPa فقط در دمای بالای □ ۲۰۰۰ و با اعمال فشارهای ZrB<sub>2</sub> ۲۰-۲۰ یا دماهای کمتر ( 🗌 ۱۸۴۰ – 🗌 ۱۷۹۰) با اعمال فشارهای بالاتر امکانپذیر است. با وجود این که افزودن SiC سبب بهبود چگالش کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiC می شود ولی هنوز هم دماهای تف جوشي بالاي 🗌 ١٨٥٠ نياز است[٧]. علاوه بر مشكل تف جوشي پذیری، ZrB2 هم چون سایر مواد سرامیکی، به طور ذاتی شکننده است که کاربرد آن را به طور خالص محدود می نماید.

کربن با منابع و مورفولوژیهای (شکل های) مختلف به عنوان کمک تف جوشی برای بهبود خواص مکانیکی ZrB<sub>2</sub> تک جزء یا ZrB<sub>2</sub>-SiC مورد استفاده قرار گرفته است. در واقع کربن با واکنش با ناخالصیهای اکسیدی روی سطوح پودرهای اولیه و

به حداقل رساندن یا حذف آن ها هم چون ZrO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> روی ذرات ZrB<sub>2</sub> و SiO<sub>2</sub> روی سطوح SiC سبب بهبود فرآیند چگالش یا تف جوشی پذیری می شود. گزارش شده که الیاف کربن، از طریق فعال نمودن مکانیزمهای گسیختگی (عدم اتصال) الیاف (fiber debonding)، پلزنی، بیرون زدن و انحراف ترک سبب بهبود چقرمگی شکست کامپوزیتهای ZrB<sub>2</sub>-SiC می شوند. علاوه بر کربن، افزودن کاربیدها نیز با مکانیزمی مشابه به بهبود چگالش کمک می نماید [8].

طی مطالعات انجام شده، مشخص شده که نوع روش نیز، پارامتری مؤثر بر چگالش و خواص مکانیکی می باشد. به عنوان مثال تف جوشی سریع روی سرامیک غیر اکسیدی B4C رشد دانه کمتر و چگالی نسبی بالاتری را در مقایسه با تف جوشی آهسته نشان می دهد. لذا، تف جوشی با جرقه پلاسما (SPS) که قابلیت گرم کردن نمونه تا ۲۰۱۸ را دارد، به عنوان روشی جذاب برای رسیدن به UHTC ( Ichce, به عنوان روشی جذاب برای رسیدن به UHTC ( Ichce, اور).

تاکنون مطالعات بسیاری پیرامون نوع افزودنی ها و مقدار آن ها، فرآیند تف جوشی و متغیرهای آن بر تف جوشی پذیری و خواص مکانیکی سرامیک ZrB2 انجام شده است. با توجه نقش مؤثر و سازنده SiC و الیاف کربن در بهبود تف جوشی پذیری و چقرمگی شکست، به علاوه اثر مثبت آن ها و ZrZ بر استحکام خمشی، هر سه بعنوان افزودنی در این تحقیق مورد مطالعه گرفت. نیز با توجه به کارآمدی فرآیند SPS در تف جوشی سرامیک های دما بالا (UHTC)، این روش انتخاب شد و پارامترهای دما و زمان تف جوشی نیز بعنوان متغیر درنظر گرفته شدند.

هدف این تحقیق بهینه سازی ترکیب شیمیایی و پارامترهای تف جوشی برای دستیابی به کامپوزیت با خواص مکانیکی مطلوب است. برای این منظور چهار متغیر شامل؛ کاربید زیرکونیوم، نانو الیاف کربن، دمای نگهداری و زمان ماندگاری (۱) T ،CNFs ،ZrC) و t) در سه سطح او ۲ و ۳ مطابق جدول (۱) تعریف شدند. با توجه به تعداد بالای نمونه های مورد نیاز برای بهینه سازی، از طرح آزمایشی تاگوچی با استفاده از نرم افزار بهینه سازی، از طرح آزمایشی تاگوچی با استفاده از نرم افزار برای تعیین اهمیت هر یک از متغیرها از تحلیل ANOVA استفاده شد. نکته جدید و شاخص این تحقیق، بررسی ترکیبات شیمیایی شد. نکته جدید و شاخص این تحقیق، بررسی ترکیبات شیمیایی

٣

۲

٣

٣

۱

ذرات SiC در مقیاس نانو است که با توجه به دانش نگارنده تاكنون مطالعه نشده است.

# فعاليت هاي تجربي

در مرحله اول، مواد اوليه شامل ZrB2 (٢ميكرومتر، موسسه شمال غرب برای تحقیقات فلزات غیر آهنی، چین، > ۹۹)، SiCnp (۴۵ نانومتر، Twig LeafLane، ايالات متحده، <٩٩) ، -OD: 200-Twig LeafLane ، ايالات ۵۰ > L ،600nm)) CNFs ال متحده أمريكا، > ٩٩)) و ZrC (۳ ميكرومتر، Alfa-Aesar، > ٩٩) خریداری شد. از آنجایی که در این تحقیق چهار متغیر (ZrC، CNFs، دما و زمان تف جوشی) در سه سطح برای بهینه سازی خواص مکانیکی تعریف شده است، (برای ساخت، ۳۴ نمونه نیاز است که عملا غیر ممکن است)، از این رو از روش طراحی آزمایشات DOE (Design of Experiment) DOE برای بهینه سازی خواص مکانیکی استفاده شد. با توجه به تعداد متغیرها و سطوح آن ها، آرایه L9 توسط تاگوچی تعیین شد (جدول ۱ را ببینید) در این جدول، A، B، A و D، چهار متغیر مستقل معرفی شده و A ، ۲ و ۳ سطوح هر متغیر هستند که به شرح زیر است؛ برای A (دما) ۱۸۰۰، ۱۸۲۵ و ۱۸۷۵ B، C (زمان) ۴، ۷ و ۱۱ دقیقه، C(CNFs)، ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ درصد حجمی و (D (ZrC)، ۵ و ۱۰ و ۱۵ درصد حجمی هستند.

نمونه ها	А	В	С	D
١	١	١	١	١
٢	١	٢	٢	٢
٣	١	٣	٣	٣
۴	٢	١	٢	٣
۵	٢	٢	٣	١
۶	۲	٣	١	۲

٣

٣

٣

٧

٨

٩

جدول ۱ طراحی آرایه L9 متعامد تاگوچی

قبل از فرآیند پخت، ترکیب شیمیایی هر نمونه بر اساس Lo توزین شد. برای بدست آوردن مخلوط همگن پودرها از آسیاب گلوله ای سیاره ای استفاده شد. جزئیات در تحقیق قبلی ما ارائه شده است [11]. فرآيند يخت از طريق SPS: 20T-10) ( چين) انجام شد. سيس نمونه ها صيقل داده شدند تا گرافيت حذف شود و از طريق كاغذ سنباده ۲۰۰۰ به سطحي صاف برسد. در نهایت، برای ارزیابی ریزساختار و خواص مکانیکی، نمونه ها به روش وایرکات برش داده شدند. پراش اشعه ایکس (XRD، (Bruker Advance D8، آلمان)) برای شناسایی فاز استفاده شد. ميكروسكوب الكتروني روبشي (Vega Tescan، جمهوري چک و KYKY EM8000، چین) برای ارزیابی ریزساختاری استفاده شد. سختي نمونه ها به روش ماكرو ويكرز با فرو رونده الماسي (Zwick Roell, ZHV 10, Germany) تحت بار ۳۰ کیلوگرمی به مدت ۱۵ ثانیه بر روی مقاطع صیقلی به طور میانگین ۵ فرورفتگی (ایندنت) ارزیابی شد. چقرمگی شکست اثر ایندنت ها (KIC) از طول ترکهای مورب ناشی از فرورفتگی پس از اندازه گیری سختی ویکرز برآورد شد.

#### نتايج و بحث

مقادیر تخلخل های باز، سختی و چقرمگی شکست تمامی نمونه ها در جدول (۲) ارایه شده است. به منظور بررسی اثر هر یک از متغیرها (دما، زمان، کاربید زیرکونیوم و الیاف کربن) بر آن ها (مقادیر به دست آمده درجدول ۲)، داده ها درنرم افزار Minitab وارد شده و مقادیر سیگنال به نویز آن ها به دست آمد. مقادیر سیگنال به نویز تخلخل، سختی و چقرمگی شکست تمامی نمونه ها درجدول (۳) ارایه شده است. با بررسی مقادیر ارایه شده در جداول (۲) و (۳)، مشاهده می شود که در میان تمامی ۹ کامپوزیت ساخته شده، نمونه ۸ دارای بهترین خواص مکانیکی و در مقابل نمونه یک دارای کمترین خواص مکانیکی می باشند. برای بررسی روند تأثیر هر یک از متغیرها با استفاده از مقادیر سیگنال به نویز به دست آمده در جدول (۳)، نمودار هریک به صورت مجزا رسم شده است. هم چنین برای مشخص نمودن میزان اهمیت و اثرگذاری آن ها، از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شد.

٨۴

نمونه ها	تخلخل باز ٪	چقرمگی (مگاپاسکال.جذر متر)	سختی (ویکرز)
١	17/11±•/v•	٣/٨±•/١	۱۹۰ <u>+</u> ۱۰
۲	٩/۶·±·/۶·	۵/۰±۰/۲	749 ± 10
٣	۹/۲·±·/۵۰	۴/٩±٠/١	7771 ± 14
۴	۵/۸۰±۰/۴۰	۵/۴±۰/۲	7 ± 7 • 7
۵	۶/۱۱ <u>±</u> ۰/۴۰	۵/۸±۰/۳	77 ± 277
۶	٣/٢٢±•/٣•	۵/٧±۰/۲	79. ± 70
v	1/10±·/1·	۶/٧±٠/٣	$797 \pm 77$
^	·/\\±·/·٨	٧/٣ <u>±</u> ./۴	۴۰۰ <u>+</u> ۳۳
٩	\/• ¥±•/\•	٧/•±•/٣	۸۲ ± ۲۸

جدول ۲ نتایج تخلخل، سختی و چقرمگی شکست همه نمونه ها

جدول ۳ نسبت S/N برای همه نتایج (تخلخل، سختی و چقرمگی شکست)

الم و الم	تخلخل باز	چقرمگی	سختى
تمونه ما	7.	(مگاپاسکال.جذر متر)	(ويكرز)
١	21/8829	11/0907	40/0701
۲	19/9404	13/9/944	41/924.
٣	19/7201	۱۳/۸۰۳۹	40/2022
۴	10/7978	14/8419	41/2914
۵	10/711	10/8818	<b>۴</b> ۸/۷۸۶۷
۶	1./10/1	10/11/0	49/141.
V	1/9377	18/0710	49/4001
٨	19/1771	11/1990	67/+417
٩	•/٣۴•٧	18/9.2.	۵۰/۱۰۳۰

#### شناسایی فاز

 $ZrB_2$  - در شکل (۱۱)، الگوی پراش اشعه ایکس (xrd) کامپوزیت -ZrB - در دمای C دمای Xo ۰ °C در دمای C 25 Vol% SiC-5 Vol% ZrC-20CNFs و زمان ۷ دقیقه پخته شده است (نمونه ۵) آورده شده است. فازهای شناسایی شده شامل ZrC ،SiC ،ZrB2 و کربن است. با توجه به فازهای شناسایی شده شامل ZrB ، کربن است. با مربوط به مواد اولیه، فاز جدیدی شناسایی نشده است. این بدان معنی است که با وجود دمای بالای فرآیند تف جوشی این نمونه شیمیایی نداده و در نتیجه فاز جدیدی سنتز نشد. برای بررسی دقیق تر، تمام واکنش های شیمیایی ممکن بین پودرهای اولیه از نمور اولیه از تقطه نظر ترمود یاری بررسی نقطه نظر ترمودینامیکی با استفاده از نرم افزار XL مورد بررسی قطه نظر ترمودی این برانه شیمیایی نداده و در نتیجه فاز جدیدی سنتز نشد. برای بررسی دقیق تر، تمام واکنش های شیمیایی ممکن بین پودرهای اولیه از قرار گرفت. نتایج این بررسی ها در جدول (۴) ارائه شده است.

مشاهده می شود که تنها فازهای جدیدی که می توانند در طی واکنش های ترمودینامیکی (۱)–(۳) تشکیل شوند، شامل ZrB<sub>2</sub>، ZrC و SiC هستند. به عبارت دیگر، بخشی از پیک های شناسایی شده در الگوی XRD (شکل ۱) مربوط به دانه های ZrC ،ZrB<sub>2</sub> و SiC است که به تازگی سنتز شده اند و از طریق واکنش های کربوترمال (کربن گرمایی) با ناخالصی های اکسیدی که سطح ذرات اوليه آن ها را مي پوشانند (SiO<sub>2</sub> ،B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ايجاد شده اند. كربن در انواع مختلف مانند گرافيت [4]، نانو كربن سياه [3]، نانولوله كربني [8]، گرافن [9] و فيبر كربن [12] مي تواند با ناخالصي هاي اكسيد واكنش نشان دهد اگر دما به اندازه كافي بالا باشد. به عنوان مثال، ژو و همکاران. [13] با موفقیت سرامیک ZrB2 تقویت شده با مقادیر ۲۰ vol SiC/ و ۵ vol٪ کربن سیاه را با روش پرس داغ در دمای <sup>°</sup>C ۱۹۰۰ ساختند به نحوی که نمونه مورد نظر به تراکم کامل رسید. در حالی که کربن با ناخالصی ها واکنش می دهد، ذرات بسیار ریز ZrB2 و ZrC با قابلیت تف جوشي بالا روى سطح پودرهاي اوليه ايجاد مي شوند. از آنجايي که، این ذرات فوقالعاده ریز جدید به دلیل به حداقل رساندن انرژی آزاد سطح، نیروی محرکه بالاتری برای چگالش دارند، در نتيجه باعث افزايش قابليت تف جوشي مي شوند.

علاوه بر تجزیه و تحلیل XRD، نقشه توزیع عنصری برای شناسایی فاز استفاده شد. شکل (۲) تصویر FE-SEM از مقطع صیقلی نمونه ۵ را به همراه نقشه توزیع عنصری آن نشان می دهد. مشاهده می شود که عناصر شناسایی شده شامل C Si Zr و B هستند. با توجه به نحوه توزیع عناصر و مطالعات قبلی انجام شده در این زمینه [14] می توان نتیجه گرفت که ریزساختار حاوی ZrC و ZrB2 با رنگ تقریبا خاکستری و Si V با رنگ سیاه است. برای شناسایی نانوالیاف کربنی، سطح شکست نمونه بررسی شد. شکل (۳) تصویر سطح شکست نمونه ۵ را نشان می دهد. با توجه به تحلیل نقطه ای، نقاط ۳۴۲ و ۳۴۳ مربوط به نانوالیاف کربن است



Reaction		$\Delta G_{1800 \ \circ C}$
5Cnf +B2O3(l)+ZrO2 =ZrB2 +5CO(g)	(1)	-53.78
3Cnf +ZrO2 =2CO (g)+ZrC	(2)	-10.4
3Cnf+SiO <sub>2</sub> =SiC+2CO (g)	(3)	-21.6
ZrB2+SiC=ZrC+B4C	(4)	108.19

جدول ۴ واکنش های شیمیایی بین پودرهای اولیه و ناخالصی های اکسید همراه با ΔG۱۸۰۰ آن ها



شکل ۲ آنالیز نقطه ای (سطح) نمونه ۵



شکل ۳ آنالیز نقطه ای (سطح شکست) نمونه ۵

SiC-Cf تهیه شده با روش پخت بدون فشار در دماهای °C ۲۱۰۰ و C° ۲۱۵۰ بررسی کردند. آن ها از یودرهای ZrB2 و SiC به ترتیب در ۱۰ میکرومتر و ۴۰ نانومتر و الیاف کربن با قطر ۱/۵ و طول ۱۵۰ میکرومتر استفاده کردند و همین نتیجه را گزارش كردند (افزايش تخلخل با صعود فيبر كربن). همان طور كه قبلا ذکر شد، Cnf از طریق واکنش های (۱) تا (۳) با ناخالصی های اکسید واکنش می دهد (جدول ۴)، و SiC ،ZrB و ZrC جدید را همراه با محصولات گازی مانند CO در طی فرآیندهای تف جوشي ايجاد مي كند. اول، آزادسازي محصولات گازي با افزايش مقدار الياف كربن افزايش مي يابد و منجر به افزايش تخلخل مي شود. دوم، تفاوت در ضريب انبساط حرارتي بين الياف كربن، SiC و ZrB<sub>2</sub> منجر به القای تنش کششی و فشاری در فاز زمینه و فاز ثانویه می شود و در نتیجه منجر به ایجاد تخلخل در سطح مشترك مي شود. هم چنين با افزايش مقدار الياف كربن، تجمع آن ها افزایش می یابد که متعاقبا از پخت پذیری کامل کامپوزیت جلوگیری می کند و باعث ایجاد تخلخل می شود. به منظور تعیین میزان اهمیت هر یک از متغیرها بر درصد تخلخل، از آنالیز واريانس استفاده شد. نتايج آناليز واريانس درصد تخلخل ها درجدول (۵) آورده شده است. مشاهده می شود که دما، نانو الیاف کربن، کاربیدزیرکونیوم و زمان به ترتیب با ۷۸/۳، ۹٪، ۶/۴ و ۶/۳ بیش ترین تا کمترین میزان تأثیر را بر میزان تخلخل دارا مي باشند. مشخص است كه دما موثرترين فاكتور بر ميزان تخلخل نمونه مي باشد و ساير فاكتورها در اين تحقيق از تأثير بسيار كمترى برخوردار مي باشند.

#### تخلخل و سختی

درصد تخلخل های باز به عنوان معیاری برای ارزیابی میزان چگالش کامپوزیت های ساخته شده، اندازه گیری و در جدول (۲) ارائه شده است. واضح است که نمونه ۸ با ترکیب شیمیایی ZrB2-25Vol%SiC-15ZrC-10CNF تف جوشی شده در دمای °C ۱۸۷۵، زمان ۷ دقیقه دارای کمترین میزان تخلخل (تقريبا صفر (۱/٪۰)) مي باشد: به اين معنى كه نمونه ۸ تقريبا به طور کامل تف جوشی شده است. در مقابل در نمونه یک که حاوی SVol%ZrC و 10CNF می باشد و در دمای ℃ ۱۷۲۵ و زمان ۴ دقیقه تف جوشی شده، بیش ترین میزان تخلخل (٪۱۲) ایجاد شده است. با توجه به اینکه هر چهار متغیر درصد کاربیدزیرکونیوم، نانوالیاف کربن، دما و زمان در این دو نمونه متفاوت می باشد، به منظور مشخص نمودن تأثیر هریک از متغیرها بر میزان تخلخل، میزان S/N هر ۹ نمونه با استفاده از نرم افزار MINITAB و در ادامه نمودارهای S/N تخلخل برحسب هر يک از آن ها به طور جداگانه رسم شد (شکل ۴). واضح است كه افزايش دما به طور پيوسته سبب كاهش تخلخل ها مي شود. زمان تف جوشی نیز تا ۷ دقیقه کاهش تخلخل ها شده ولی افزایش بیش تر آن تأثیر محسوسی ندارد. حضور ZrC نیز سبب كاهش ميزان تخلخل مي شود كه دليل أن تشكيل محلول جامد با ZrB2 است. افزودن نانوالیاف کربن تا حدودی سبب افزایش تخلخل در نمونه مي شود كه دليل آن آگلومره يا كلوخه اي شدن نانوالیاف کربن باشد. نصیری و همکارانش [15] تأثیر الیاف کربن خرد شده را بر تراکم و خواص مکانیکی نانوکامیوزیت -ZrB<sub>2</sub>



شکل ۴ منحنی های S/N تخلخل باز در برابر ۴ منحنی های

برای اندازه گیری سختی با روش ماکرو ویکرز، روی سطح يوليش شده هر نمونه ۵ ايندنت ايجاد شد. شكل (۵)، اثر ايندنت ایجاد شده در نمونه ۸ را نشان می دهد. اعداد سختی به دست آمده تمامي كاميوزيت هاي تفجوشي شده در جدول (۴) گزارش شده است. بیش ترین میزان سختی در نمونه ۸ و معادل ۴۰۰ ویکرز و کمترین میزان آن در نمونه یک و معادل ۱۹۰ ویکرز به دست آمد. مقادیر S/N سختی تمام نمونه ها در جدول (۳) لیست شده است؛ با استفاده از این مقادیر و نرم افزار minitab، نمودارهای S/N سختی برحسب متغیرهای تحقیق در شکل (۶) ارایه شده است. مشاهده می شود که میزان سختی با افزایش دما از ۱۷۲۵ تا ۱۸۷۵ درجه سانتی گراد به طور پیوسته افزایش می يابد. با توجه به مطالعات انجام شده [14] مشخص شده كه اندازه دانه ریزساختار و میزان تخلخل موجود در آن دو عامل موثر بر سختی، می باشند. معمولا افزایش دما کاهش میزان تخلخل و افزایش اندازه را به دنبال دارد. با توجه به شکل (۴) و نتایج جدول (۵) نتیجه گیری شد که دما موثرترین عامل بر میزان بوده که با افزایش آن، تخلخل به طور چشمگیری کاهش می یابد. از سوى ديگر، در كار قبلي [11] مشخص شد كه افزايش دما سبب افزایش اندازه دانه می شود. از این رو، دو عامل میزان تخلخل و اندازه دانه در تقابل با یکدیگر می باشند. روند مشاهده شده در نمودار S/N دما در شکل (۶)، بیانگر آن است که کاهش تخلخل در مقایسه با اندازه دانه عامل موثرتری در سختی نهایی نمونه می باشد. البته این موضوع می تواند ناشی از کارآیی فرآیند SPS در كنترل اندازه دانه نيز باشد.

بررسی پارامتر زمان بر سختی (شکل ۶) نشان می دهد که تا زمان تفجوشی ۷ دقیقه، روند نمودار افزایشی و پس آن کاهشی بوده است که با توجه به عملکرد مشابه زمان تفجوشی

در مقایسه با دما بر دو پارامتر اندازه دانه و تخلخل، می توان علت این مسئله را به افزایش اندازه دانه در زمان ۱۰ دقیقه نسبت داد. علاوه بر پارامترهای فرآیند ساخت (دما و زمان تفجوشی)، ترکیب شیمیایی نیز از جمله عوامل موثر بر اندازه دانه و تخلخل و در نتیجه سختی می باشد. مشاهده می شود که حضور ZrC در ریزساختار در مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد حجمی، سبب افزایش سختی می شود. با توجه به نمودار تأثیر ZrC بر تخلخل (شکل ۴) و آنچه پیش تر گفته شد، کاربیدزیرکونیوم تأثیر کمی بر میزان تخلخل دارد. در واقع دلیل اصلی افزایش سختی با حضور ZrC

بررسی نمودار نانوالیاف کربن بیانگر عدم تأثیر محسوس آن بر سختی می باشد. کاهش اندک رخ داده شده در سختی درحضور ۱۵ درصد حجمی نانوالیاف کربن نیز ناشی از اثر منفی بر کاهش تخلخل می باشد. میزان اهمیت چهار متغیر مورد بررسی بر سختی، با استفاده آنالیز واریانس در جدول (۶) ارایه شده است. دما و زمان با ۷۴/۳ و ۱۵/۹درصد به ترتیب مؤثرین عوامل بر سختی می باشند. پس از آن، ZrC با ۸/۳٪ و CNF با ۵/۱٪ قرار دارند.



شکل ۵ اثر ایندنت ویکرز و مسیر ترک نمونه ۸

پارامترهای فرآیند	درجه آزادی (DOF)	مجموع مربعات (S)	واريانس (V)	مجموع خالص ('S)	درصد مشارکت (%)P
دماي تفجوشي	۲	19/8.8.	٩/٨٠٣٠٠	19/8.8.	۷۴/۳
زمان ماندگاری	۲	4/20.4	7/17077	4/20.4	10/9
نانو الياف كربن	۲	•/٣۶۶١	•/115.4	•/٣۶۶١	١/۵
كاربيد زيركونيوم	۲	7/1777	1/09140	7/1777	$\Lambda/\Upsilon$
خطاي باقيمانده	•				
مجموع	٨	79/2404			1

جدول ۵ نتایج ANOVA نشان دهنده اهمیت فاکتورهای SPS بر سختی



شکل ۶ منحنی های S/N سختی در برابر T, t, ZrC, Cnf

(شکل ۴) نشان می دهد که کمترین میزان تخلخل در زمان ۷ دقیقه رخ داده و در مقادیر بیش تر تغییر چندانی رخ نمی دهد، از این رو بهبود چقرمگی شکست را می توان به کاهش میزان تخلخل نسبت داد.

به علاوه بررسی ترکیب شیمیایی نمونه ها نشان می دهد (شکل ۷)، افزودن کاربیدزیرکونیوم و نانوالیاف کربن تا مقادیر ۱۰ درصد حجمی سبب افزایش چقرمگی شکست شده و با افزودن مقادیر بیش تر (۱۵ درصد حجمی) تقریبا ثابت باقی می ماند. اثر مثبت کاربیدزیرکونیوم بر چقرمگی شکست ناشی از عملکرد آن در جلوگیری از رشد دانه می باشد [11]. به علاوه همان گونه که در بخش قبلی گفته شد [11] کاربیدزیرکونیوم، از طریق تشکیل محلول جامد سبب کاهش میزان تخلخل می شود که بهبود چقرمگی شکست را به همراه دارد.

با اعمال انرژی شکست توسط نوک فرو رونده ویکرز (ایندنت)، عموما زمینه سرامیکی شکسته می شود، اما الیاف کربن با پل زدن در مسیر ترک ها، از شکستن زمینه جلوگیری می کند و استحکام شکست را تقویت می نماید. بهبود چقرمگی شکست با حضور نانوالیاف کربن را می توان ناشی از اثر آن بر فعال کردن مکانیزم های چقرمه شدن چون انحراف ترک و شاخه ای شدن نسبت داد. چرا که طی این مکانیزم ها، ترک مسیر پر پیچ و خم

#### چقرمگی شکست

به منظور بررسی چقرمگی شکست کامپوزیت های ساخته شده، ابتدا مقادیر سیگنال به نویز آن ها با استفاده از نرم افزار minitab به دست آمد (جدول ۴). در ادامه با استفاده از این مقادیر، نمودارهای سیگنال به نویز چقرمگی شکست برحسب متغیرهای دما، زمان، کاربیدزیرکونیوم و نانوالیاف کربن در شکل (۷) رسم شده است. مشاهده می شود که با افزایش دما، از ۱۷۲۵ تا ۱۸۷۵ درجه سانتی گراد، چقرمگی شکست به طور پیوسته افزایش می یابد. طبق مطالعات پیشین [11] میزان تخلخل های موجود در ريزساختار و اندازه دانه فاز ثانويه از جمله عوامل مؤثر بر چقرمگی شکست می باشند به نحوی که با کاهش درصد تخلخل ها و اندازه دانه فاز ثانویه، چقرمگی بهبود می یابد. با توجه به اینکه در این تحقیق افزایش دما، از سویی کاهش میزان تخلخل ها را در پی دارد و از سویی دیگر، به دلیل کارآمدی فرآیند SPS در جلوگیری از افزایش قابل توجه اندازه دانه [11]، رشد چشمگیری در اندازه دانه رخ نداده است، افزایش دما، بهبود چقرمگی شکست را به همراه دارد. با توجه به شکل (۷)، بیش ترین میزان چقرمگی شکست در زمان ۷ دقیقه رخ داده و افزایش بیش تر زمان ماندگاری تا ۱۰ دقیقه سبب کاهش چقرمگی شكست نمونه شده است. بررسی روند تغییرات درصد تخلخل

تری را طی کرده و از این رو انرژی بیش تری را مصرف می کند که در نهایت سبب افزایش چقرمگی می شود. به منظور بررسی مکانیزم های چقرمه شدن، مسیر انتشار ترک در نمونه های ۲ و ۵ و ۸ در شکل (۸) ارائه شده است.

هم چنین تصاویر نقشه توزیع عناصر (map) در مسیر ترک نیز در شـــکل های (۹) و (۱۰) آمده اســـت. مقادیر چقرمگی شــکســـت نمونه های ۲، ۵ و ۸ به ترتیب ۵، ۵/۸ و ۷/۳ مگا

پاسکال.جذر متر به دست آمد (جدول ۴). بررسی تصاویر مسیر انتشار ترک در این نمونه ها (شکل ۸) نشان می دهد که در نمونه ۸ مکانیزم های انحراف و انشعاب ترک بیش تری فعال شده و ترک مسیر پر پیچ و خم تری را طی کرده و در نتیجه انرژی بیش تری را مصرف نموده و این باعث شده است که مقدار چقرمگی شکست در این نمونه نسبت به سایر نمونه ها بالاتر باشد.



شکل ۷ منحنی های S/N چقرمگی شکست در برابر T, t, ZrC, Cnf

پارامترهای	درجه آزادی	مجموع مربعات	واريانس	مجموع خالص	درصد مشاركت
فرآيند	(DOF)	(S)	(V)	(S')	P(%)
دماي تفجوشي	٢	T1/TTA	1./9914	21/2228	۸۴/۰
زمان ماندگاری	۲	2/9043	1/3777	2/9042	۱۰/۵
محتوى Cnf	۲	•/۵۵۶۸	•/7٧٨۴	•/۵۵۶۸	۲/۲
محتوى ZrC	۲	•/A•۵A	•/4•11	•/A•QV	٣/٣
خطاي باقيمانده	•				
مجموع	٨	20/2291			۱

جدول ۶ نتایج ANOVA نشان دهنده اهمیت فاکتورهای SPS بر چقرمگی شکست



شکل ۸ تصاویر FE-SEM از انتشار ترک کامپوزیت های (الف) نمونه ۲، (ب) نمونه ۵، و (ج) نمونه ۸ (تورفتگی ترک)



شکل ۹ تحلیل نقشه عنصری اثر ایندنت ماکرو ویکرز در نمونه ۲



شکل ۱۰ تحلیل نقشه عنصری اثر ایندنت ماکرو ویکرز در نمونه ۵

نتيجه گيرى

۹ عدد سرامیک پایه ZrB2-SiC با مقادیر مختلف افزودنی های ZrC و CNF و شرایط فرآوری (دماهای ۱۷۲۵، ۱۸۰۰ و °C ۱۸۷۵ ، زمان های ۴ و ۷ و ۱۰ دقیقه) از طریق روش SPS طبق آرایه Lo تف جوشی شد. بر این اساس نتایج ذیل حاصل شده است.

 ۱. از آنجا که با افزایش دما و زمان فرآیند، تخلخل به طور چشم گیری کاهش یا فت و کاهش تخلخل مؤثرترین عا مل بر سختی و چقرمگی نهایی نمونه ها است، لذا میزان سختی و چقرمگی شکست نیز افزایش یافته، که دلیل اصلی آن کارآمد بودن فرآیند sps در کنترل اندازه دانه است. بر اساس آنالیز واریانس دما و زمان موثرترین متغیرها بر چقرمگی شکست (به ترتیب با سهم ۸۴٪ و ۱۰/۵٪) و سختی (با سهم ۷۴/۳٪ و

۹٪./۱۵) گزارش شده است.

- ۲. فاز ZrC سنتز شده درجا که چگالی بالاتری نسبت به دیگر فازها دارد به ذرات ZrB<sub>2</sub> و ZrC پیوسته و باعث تقویت رفتار تف جوشی نمونه ها شده است. حضور ZrC سبب کاهش میزان تخلخل می شود که دلیل آن تشکیل محلول جامد با میزان تخلخل می شود که دلیل آن تشکیل محلول جامد با ZrB2 است. علت اصلی افزایش سختی با حضور ZrC عملکرد آن به عنوان یک ممانعت کننده از رشد دانه است. افزودن درصد حجمی CNF تا حدودی سبب افزایش سختی و چقرمگی شکست شده است.
- ۲. نمونه ۸ با ترکیب شیمیایی -SiC-15ZrC کراد به مدت 10CNF پخته شده در دمای ۱۸۷۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰۰±۳۳ بیشترین میزان سختی ویکرز (۳۳±۰۰۰ کیلوگرم بر میلی متر مربع) و چقرمگی شکست (۴/±۰۰

Vickers hardness Indent Single point notch beam test (SENB) Fracture toughness انحراف ترک Crack deflection انشعاب ترک Crack branching گسيختگي الياف Fiber debonding شكست ذره Grain fracture بهينهسازي Optimization Design of experiment طراحي أزمايش ها روش تاگوچی Taguchi method آرائه متعامد Orthogonal array Sintering تحليل واريانس Analysis of variance (ANOVA) زمان نگھدارى Dwell time آسياب گلولهاي Ball mill ميكروسكوب الكتروني روبشي Scanning electron microscope (SEM) ميكروسكوپ الكتروني روبشي نشر ميداني Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) ميكر وسكوب الكتروني عبوري Transmission electron microscope (TEM) آناليز پراش اشعه پرتو ايکس X-ray diffraction analysis (XRD) طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS) Mapping analysis (MAP) آناليز عنصري ظاهر شناسى Morphology

Thermal shock

شوک حرارتی

مگاپاسکال. جذر متر) است. بررسی انتشار مسیر ترک نشان سختی ویکرز داد فعال شدن مکانیزمهای سختکننده مانند انحراف ترک و گوه فرو رونده انشعاب در این نمونه، منجر به افزایش چقرمگی شکست تست تیر بریدگی تک لبه نسبت به نمونههای دیگر شده است. ۹. در مجموع همافزایی نانو الیاف کربن و زیرکونیوم کاربید تا چقرمگی شکست ۱۵ درصد حجمی، اثر مثبت و سازندهای در بهبود خواص انحراف ترک فیزیکی، مکانیکی و نیز ریزساختار ایفا نمودند.

#### واژه نامه

اسپارک پلاسما زینترینگ (SPS) Spark plasma sintering (SPS) سرامیکهای فوق دما بالا

Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs)

کامیوزیتهای پایه دی بوراید زیرکونیوم

تف جو شبي

ZrB <sub>2</sub> -SiC Composite based (ZS)	
Zirconium carbide (ZrC)	زيركونيوم كاربايد
Silicon carbide (SiC)	سيليكون كاربايد
Carbon nano fiber (CNFs)	نانو الياف كربن
Additive	افزودني
Synergic	همافزايي
Anisotropic	ناهمسانگرد
Self-diffusion coefficient	ضريب خود نفوذ
In-situ synthesize	سنتز درجا
Solid solution	محلول جامد
Physical properties	خواص فيزيكي
Mechanical properties	خواص مكانيكي
Densification	چگالش
Open porosity	تخلخل باز
Identify phases	شناسایی فازها
Microstructure	ريزساختار
ability Sinter	پخت پذیری
Propagation	انتشار
Agglomeration	كلوخه شدن
Three-point bending test	تست خم کاری سه نقطه
Flexural strength	استحكام خمشي

مراجع

- J.K. Sonber, T.S.R.Ch. Murthy, C. Subramanian, N. Krishnamurthy, et al., "Effect of CrSi2 and HfB2 addition on densification and properties of ZrB2", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 31, no.2, pp. 125-131, (2012). https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.10.001
- [2] T.G. Aguirre, C. L. Cramer, E. Cakmak, M. J. Lance, R. A. Lowden, "Processing and microstructure of ZrB2– SiC composite prepared by reactive spark plasma sintering", *Results in Materials*, vol.11, no.1, pp. 200-217, (2021).https://doi.org/10.1016/j.rinma.2021.100217
- [3] I. Farahbakhsh, Z. Ahmadi and M. Shahedi Asl, Densification, "microstructure and mechanical properties of hot pressed ZrB2–SiC ceramic doped with nano-sized carbon black", *Ceramics International*, vol. 43, no. 11, pp. 8411-8417. (2017). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.188
- [4] M. Shahedi Asl, Y. Pazhouhanfar, A. Sabahi Namini, S. Shaddel and M. Fattahi, "Role of graphite nano-flakes on the characteristics of ZrB2-based composites reinforced with SiC whiskers", *Diamond and Related Materials*, vol. 10, no.5, pp. 1077-1086, (2020). https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107786
- [5] E.W. Neuman, G.E. Hilmas and W.G. Fahrenholtz, "Processing, microstructure, and mechanical properties of large-grained zirconium diboride ceramics", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 1, no.2, pp. 196-204, (2016). https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.06.017
- [6] M.R. Derakhshandeh, A. Fazili, R. Behjat Golenji, F. Alipour, M. J. Eshraghi and L. Nikzad, "Fabrication of (TixZr1-x)B2-(ZrxTi1-x)N composites by reactive spark plasma sintering of ZrB2-TiN", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 10, no.5, pp. 887-899, (2021). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161403
- Z. Wang, Z. Wu and G. Shi, "The oxidation behaviors of a ZrB2–SiC–ZrC ceramic", *Solid State Sciences*, vol. 13, no.3, pp. 534-538, (2011). https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.022
- [8] M. Shahedi Asl, I. Farahbakhsh and B. Nayebi, "Characteristics of multi-walled carbon nanotube toughened ZrB2– SiC ceramic composite prepared by hot pressing", *Ceramics International*, vol. 42, no.1, pp. 1950-1958, (2016). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.165
- M. Shahedi Asl, B. Nayebi and M. Shokouhimehr, "TEM characterization of spark plasma sintered ZrB2–SiC– graphene nanocomposite", *Ceramics International*, vol. 44, no.13, pp. 15269-15273, (2018). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.170
- [10] F. Monteverde, C. Melandri and S. Guicciardi, "Microstructure and mechanical properties of an HfB2+30vol.% SiC composite consolidated by spark plasma sintering", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 100, no.2, pp. 513-519, (2006). https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.02.003
- [11] G. Davoudi, M. M. Sheikhi, Z. Balak, S. Yousefzadeh, "Applying the Taguchi to Optimization *the densification*, and flexural strength of ZrB2–SiC–ZrC-CNFs", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 301, no.1, pp. 127625-127633, (2023). https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127625
- [12] M. Shahedi Asl, B. Nayebi, Z. Ahmadi, M. Jaberi Zamharir and M. Shokouhimehr, "Effects of carbon additives on the properties of ZrB2–based composites, A review", *Ceramics International*, vol. 44, no.7, pp. 7334-7348, (2018). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.214

- ٩۴
- [13] S. Zhou, Z. Wang, X. Sun and J. Han, "Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of zirconium diboride containing silicon carbide ceramic toughened by carbon black", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, no.2, pp. 470-473, (2010). https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.028
- [14] A. Rezapour, Z. Balak, "Fracture toughness and hardness investigation in ZrB2–SiC–ZrC composite", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 241, no.4, pp. 122284-122396, (2020). https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122284
- [15] Z. Nasiri, M. Mashhadi and A. Abdollahi, "Effect of short carbon fiber addition on pressureless densification and mechanical properties of ZrB2–SiC–Csf nanocomposite", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 51, no.2, pp. 216-231, (2015).https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.04.005
- [16] Z. Balak, M. Zakeri, M. Rahimipour and E. salahi, "Taguchi design and hardness optimization of ZrB2-based composites reinforced with chopped carbon fiber and different additives and prepared by SPS", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 639, no.1, pp. 617-625, (2015). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.131

#### CONTENTS

Characterization of Polycaprolacton/ Gelatin/ Chitosan Scaffold fabricated by Dual Electrospinning Method Mina Parnian - Seyed Mojtaba Zebarjad	1
Investigation of the Mechanical Properties of Stainless Steel Foams Manufactured through Leachable Spherical Urea Granules as a Space Holder Masoud Sahraei - Ali Mohammad Naserian-Nik - Hamid Sazegaran	15
Effects of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nano-Particles on Mechanical Properties of Lead Foams Hamid Sazegaran – Hadi Nasiri	31
Production and Characterization of PLA/MgAl2O4 Scaffolds by 3D Printing Method (FDM) and Their Comparison with Slurry Method Mehran Ghodrati - Seyed Mahdi Rafiaei	51
Effect of Carbon Black Distribution on Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Properties of Polyethylene Composite Ali Shajari - Fatemeh Najarnia - Mohsen Haddad Sabzevar - Samaneh Sahebian	65
<b>Optimization of Fracture Toughness and Hardness by Taguchi Method in</b> <b>ZrB<sub>2</sub>-SiC<sub>np</sub>-ZrC-CNFs</b> Gholamreza Davoudi - Mohammad Morad Sheikhi - Zohre Balak - Shahrouz Yosefzadeh	77



## JOURNAL OF METALLORGICAL AND MATERIALS ENGINEERING FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

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

#### **Editorial Board:**

R. Azari khosroshahi	Associate Professor	Sahand University of Technology
G. R. Ebrahimi	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
R. Bagheri	Professor	Sharif University of Technology
J. Javadpour	Professor	Iran University of Science & Technology
G .Barati Darband	Assistant Professor	Ferdowsi University of Mashhad
A. Haerian Ardakani	Professor	Sadjad University of Technology
M. Haddad Sabzevar	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. M. Zebarjad	Professor	Shiraz University
S. A. Sajjadi	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
M. Salehi	Professor	Isfahan University of Technology
M. R. Torroghinejad	Associate Professor	Isfahan University of Technology
H. Arabi	Professor	Iran University of Science & Technology
A. R. Kiani Rashid	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
J. Vahdati Khaki	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
Dr. Jinyang Li	Associate Professor	Applied Chemistry, Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan, China
Dr. Ionela Poenita Birloaga	Associate professor	Chemical Engineering at University of L'Aquila
Dr. Masoud Sakaki	Postdoctoral Researcher	University of Duisburg-Essen, Germany
Dr. Hossein Shalchian	Postdoctoral Researcher	Laboratory of Integrated Treatment of Industrial Waste and Wastewater, University of L'Aquila, Italy
Dr. Farhad Saba	Postdoctoral Researcher	School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China

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

Administrative Director: T. Hooshmand

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

سال ۲۵ شما. و ۲۰ سره

#### ISSN 2008-7462



of Mashhad

# JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS

## ENGINEERING

Characterization of Polycaprolacton/ Gelatin/ Chitosan Scaffold fabricated by Dual Electrospinning Method Mina Parnian - Seyed Mojtaba Zebarjad 1

77

Investigation of the Mechanical Properties15of Stainless Steel Foams ManufacturedthroughthroughLeachableSphericalUreaGranules as a Space HolderMasoud Sahraei - Ali Mohammad Naserian-NikHamid Sazegaran

Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Particles on Mechanical 31 Properties of Lead Foams Hamid Sazegaran – Hadi Nasiri

Production and Characterization of<br/>PLA/MgAl2O4 Scaffolds by 3D Printing<br/>Method (FDM) and Their Comparison<br/>with Slurry Method<br/>Mehran Ghodrati - Seyed Mahdi Rafiaei51

Effect of Carbon Black Distribution on65ConductivityandElectromagneticInterferenceShieldingPropertiesofPolyethylene CompositeAliShajari - Fatemeh Najarnia - Mohsen HaddadAli Shajari - Fatemeh Najarnia - Mohsen HaddadSabzevar - Samaneh Sahebian

Optimization of Fracture Toughness and Hardness by Taguchi Method in ZrB<sub>2</sub>-SiC<sub>np</sub>-ZrC-CNFs

Gholamreza Davoudi - Mohammad Morad Sheikhi Zohre Balak - Shahrouz Yosefzadeh

> Vol. 35, No. 2 Summer 2024

Serial No. 34