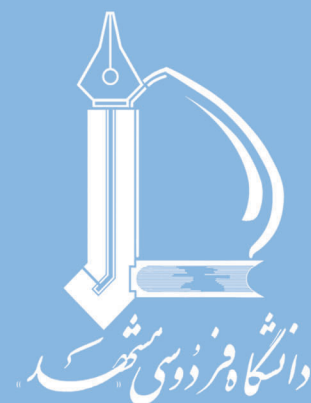




نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

فصلنامه

شماره پیاپی: ۳۶

سال ۳۵، شماره ۴

زمستان، ۱۴۰۳

- ۱ تأثیر عملیات حرارتی آنیل چند مرحله‌ای بر فصل مشترک ذرات تنگستن با زمینه در آلیاژ سنگین تنگستن
علی حریمی - حسن نجفی - ابوالفضل رضایی بزاز
کاظم زویچی ترک - غلامرضا ابراهیمی
- ۱۹ تأثیر فرایند نورد بر خواص مواد تولید شده به روش ساخت افزایشی (پرینت سه بعدی): مقاله مروری
سید میثم شریف موسوی - فرشاد نظری - رضا مسلمانی
- ۴۹ شبکه‌های فلزی - فنولی به عنوان رابط زیستی ضد میکروبی و ضد سرطانی در کاربردهای زیست- پزشکی
شقایق کهزادی - زهرا محمدی
- ۷۹ مدل سازی منحنی حد شکل دهی ورق های فولادی بر اساس پارامترهای مدل GTN و متغیرهای معادله کارسختی سوئیفت
مهدی چلوویان - عبدالواحد کمی
- ۹۵ تأثیر افزودن نانوصفحات دی سولفید تنگستن بر روی ریزساختار و خواص سایشی آلیاژ Al-8Si-3Cu-2Zn تولید شده به روش متالورژی پودر
محمد علی پور
- ۱۰۷ اثر آنیل انحلالی بر ریزساختار و سختی سوپرآلیاژ پایه نیکل TM-321
ابوالفضل رستگاران - معصومه سیف اللهی - آدلی آخوندزاده



نشریه مهندسی متالورژی و مواد

ISSN: 2008-7462

سر دبیر: جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسئول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز: دانشگاه فردوسی مشهد

شماره نامه مجوز: ۱۴۸۴۲۳

هیئت تحریریه:

دکتر رسول آذری خسروشاهی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
دکتر غلامرضا ابراهیمی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر رضا باقری	استاد	دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر قاسم براتی دربند	استادیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جعفر جوادپور	استاد	دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علی حائریان اردکانی	استاد	مشهد، دانشگاه صنعتی سجاد
دکتر محسن حداد سبزواری	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر ابوالفضل رضائی بزاز	دانشیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید مجتبی زبرد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز
دکتر سید عبدالکریم سجادی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر مهدی صالحی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر محمدرضا طرقي نژاد	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر حسین عربی	استاد	دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علیرضا کیانی رشید	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جلیل وحدتی خاکی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جین یانگ لی	دانشیار	شیمی کاربردی، دانشگاه علم و فناوری، ووهان، چین
دکتر یونلا پونیتا بیرلو آگا	دانشیار	دانشگاه لواکوئیل، ایتالیا
دکتر مسعود سکاکی	پسا دکتری	دانشگاه دویسبورگ-اسن، آلمان
دکتر حسین شالچیان	پسا دکتری	دانشگاه لواکوئیل، ایتالیا
دکتر فرهاد صبا	پسا دکتری	دانشکده علوم و مهندسی مواد، دانشگاه شانگهای جیانو تونگ، شانگهای، چین

مسئول دفتر نشریه: تکتیم هوشمند

ویراستار متن: دکتر سحر ملازاده بیدختی - الهام دهقان

ویرایش و صفحه آرایی: عاطفه نوعی باغبان-تکتیم هوشمند

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

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

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

فهرست مطالب

- ۱ **تأثیر عملیات حرارتی آنیل چند مرحله‌ای بر فصل مشترک ذرات تنگستن با زمینه در آلیاژ سنگین تنگستن**
علی حریمی - حسن نجفی - ابوالفضل رضایی بزاز - کاظم زویچی ترک - غلامرضا ابراهیمی
- ۱۹ **تأثیر فرایند نورد بر خواص مواد تولید شده به روش ساخت افزایشی (پرینت سه‌بعدی): مقاله مروری**
سید میثم شریف موسوی - فرشاد نظری - رضا مسلمانی
- ۴۹ **شبکه‌های فلزی - فنولی به عنوان رابط زیستی ضد میکروبی و ضد سرطانی در کاربردهای زیست پزشکی**
شقایق کهزادی - زهرا محمدی
- ۷۹ **مدل سازی منحنی حد شکل دهی ورق های فولادی بر اساس پارامترهای مدل GTN و متغیرهای معادله کارسختی سوئیفت**
مهدی چلوویان - عبدالواحد کمی
- ۹۵ **تأثیر افزودن نانوصفحات دی سولفید تنگستن بر روی ریزساختار و خواص سایشی آلیاژ Al-8Si-3Cu-2Zn تولید شده به روش متالورژی پودر**
محمد علی پور
- ۱۰۷ **اثر آنیل انحلالی بر ریزساختار و سختی سوپرآلیاژ پایه نیکل TM-321**
ابوالفضل رستگاران - معصومه سیف الهی - آدلی آخوندزاده



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

Effect of Cyclic Annealing Heat Treatment on Tungsten Particles and Matrix Interface in Heavy Tungsten alloy

Research Article

Ali Harimi,¹ Hasan Najafi ², Abolfazl Rezaee-Bazzaz ³ , kazem Zavichi Turk ⁴, Gholamreza Ebrahimi ⁵

DOI: [10.22067/jmme.2024.88925.1151](https://doi.org/10.22067/jmme.2024.88925.1151)

1- Introduction

Heavy tungsten alloys are composed of strong tungsten particles and ductile matrix phases. Due to their high density and superior mechanical properties, these alloys are utilized in applications such as counterweights, radiation shielding, and kinetic energy penetrators. These alloys are typically produced via powder metallurgy, where tungsten powders are mixed with other powders such as Ni-Cu, Ni-Fe, Ni-Co, or Ni-Cr, followed by compaction and sintering. The mechanical properties of these composites are highly dependent on factors such as impurity levels, strength, and the morphology of phase boundaries, especially at the tungsten-tungsten and tungsten-matrix interfaces. Post-sintering, these alloys often exhibit suboptimal mechanical properties due to factors such as hydrogen embrittlement from sintering in a hydrogen atmosphere, excessive tungsten particle growth, weak bonding between tungsten particles and the matrix due to impurity segregation at the interfaces, and the formation of intermetallic phases caused by slow cooling rates. Heat treatment is proposed as an effective method to address these issues, including the removal of hydrogen embrittlement, enhancement of interface strength, and reduction of tungsten particle contiguity. This process aids in the elimination of hydrogen from the alloy's structure, thereby significantly improving its mechanical properties. Additionally, heat treatment facilitates the infiltration of the matrix phase into the tungsten particle interfaces, thereby reducing particle contiguity. This study examines the effect of multi-stage annealing heat treatment on the

bonding strength between the matrix and tungsten particles and the contiguity of these particles.

2- Experimental

Heavy tungsten alloy samples with a chemical composition of W93.5-Ni4.5-Fe1.95 (wt%) were prepared using pure elemental powders with particle sizes ranging from 2 to 5 micrometers. The powders were mixed for 3 hours using a rotary ball mill. The mixed powders were then compacted under a pressure of 200 MPa using a cold isostatic press (EPSI-Q25). Subsequently, the samples were placed in a horizontal tube furnace (Carbolite STF 15/75/610D) under a hydrogen atmosphere and sintered at 1480°C for one hour until a density of 99.7±0.2% of the theoretical density was achieved. After the sintering process was completed, the samples were air-cooled (S1). Following the sintering stage, the samples were held at 1200°C for 2 hours under vacuum and then air-cooled (S2). A multi-stage heat treatment was also applied to the samples, as shown in Figure 1. Initially, the samples were held at 1200°C for 2 hours under a nitrogen atmosphere and then quenched in water. Subsequently, in two consecutive stages, the samples were held at 1200°C under a nitrogen atmosphere for one hour and then quenched in water (S3). The microstructure of the polished samples was examined using optical microscopy (Olympus Cx23) and scanning electron microscopy (SEM) (LEO-VP 1450). The contiguity of tungsten particles in the microstructure was calculated from scanning electron microscopy images using the following equation:

*Manuscript received July 13, 2024, Revised August 13, 2024, Accepted, September 8, 2024.

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

² M.sc Student, Department of material science and engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran.

³ Corresponding Author: Associate Professor, Department of material science and engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran. **Email:** bazaz-r@um.ac.ir

⁴ Metallic Materials Research Center (MMRC), Maleke Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

⁵ Professor, Department of material science and engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran.

$$C_{ss} = 2N_{ss}/(2N_{ss} + N_{sl}) \quad (1)$$

Where N_{ss} is the number of intersections of the test line with tungsten-tungsten boundaries, N_{sl} is the number of intersections with tungsten-matrix interfaces, and C_{ss} represents the contiguity of tungsten particles. Tensile tests were conducted at room temperature. The samples were prepared according to ASTM-E8 standards and subjected to tensile testing using a Zwick-Roell Z250 testing machine equipped with an extensometer. The fracture surfaces obtained from the tensile tests were also analyzed using scanning electron microscopy (TESCAN BRNO-Mira3 LMU).

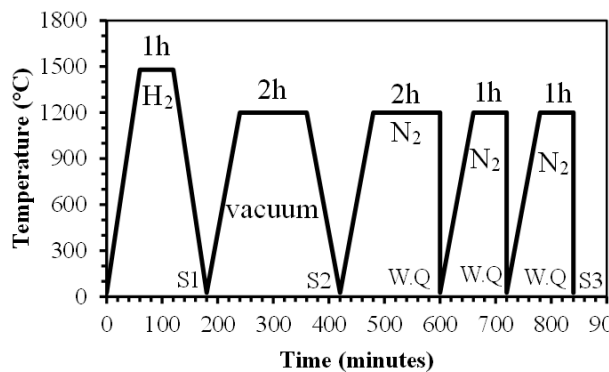


Figure 1: Schematic of the sintering process and cyclic heat treatment on tungsten heavy alloy samples.

3- Results and Discussion

This study investigates the effect of cyclic heat treatment on tungsten-heavy alloys by comparing heat-treated samples (S2 and S3) with sintered samples (S1). After undergoing liquid-phase sintering, the alloy consists of a matrix (iron and nickel) with dispersed tungsten particles. The density of the samples was measured to be $99.7\% \pm 0.2$ of the theoretical density. One of the most critical factors influencing the mechanical properties of tungsten heavy alloys is the contiguity of tungsten particles. Figure 2 illustrates the tungsten particle contiguity in the samples, calculated using equation (1). The cyclic annealing heat treatment reduced particle contiguity from 0.44 to 0.31, demonstrating the significant influence of this process on the alloy's microstructure.

Figure 3 presents the tensile strength (MPa) and elongation (%) results from tensile tests conducted on the samples after sintering and cyclic heat treatment. The tensile strength of the samples increased from 842 MPa (S1) to 960 MPa (S3), while elongation improved from 3.5% in S1 to 9.9% in S3. This improvement is attributed to the strengthening of interfacial bonds between the tungsten particles and the matrix, a reduction in hydrogen embrittlement in the matrix, and a decrease in particle contiguity. Previous studies by German et al. confirmed that reducing particle contiguity in tungsten-heavy alloys leads to improved mechanical properties. Similarly, Ravi et al. showed that in a 90W-6Ni-2Fe-2Co alloy, heat

treatment in a vacuum followed by quenching increased the tensile strength from 619 MPa to 934 MPa due to enhanced tungsten-matrix bonding and reduced hydrogen embrittlement.

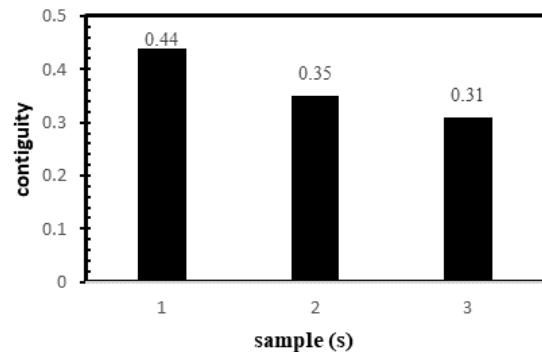


Figure 2: The tungsten particle contiguity in samples of tungsten heavy alloy (samples S1, S2, and S3).

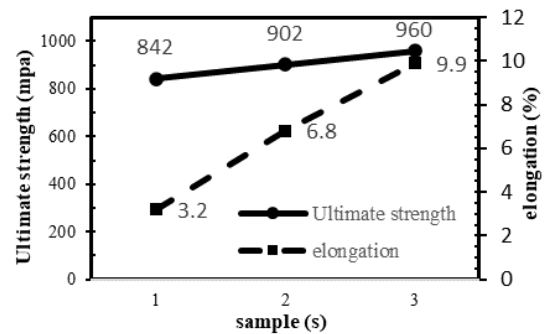


Figure 3: Ultimate tensile strength and elongation of tungsten heavy alloy samples S1, S2, and S3.

Fractography of the samples using scanning electron microscopy (SEM), shown in Figure 4, revealed four primary modes of fracture: 1) brittle fracture of tungsten particles, 2) brittle fracture of the matrix, 3) separation at the tungsten-matrix interface, and 4) tungsten particle-particle separation due to particle contiguity. In sample S3, matrix fracture and separation at the tungsten contiguity regions were the dominant modes of failure, indicating that the cyclic heat treatment improved the bonding strength between tungsten particles and the matrix.

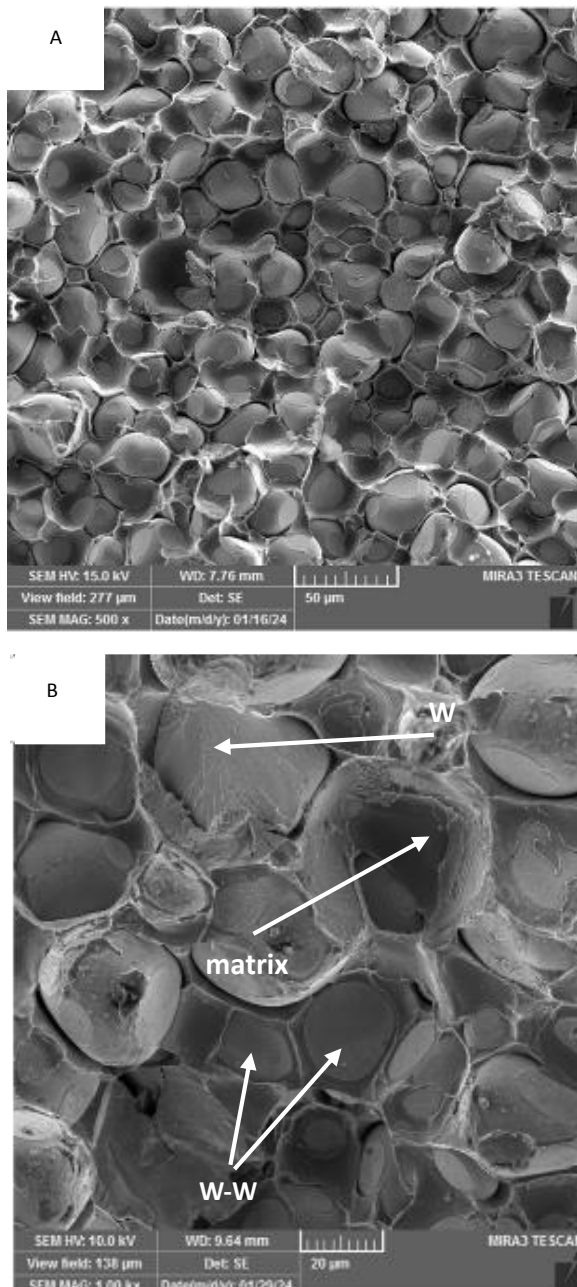


Figure 4: Scanning electron microscope images of the fracture surface from the tensile test of samples A: S1, B: S3

In addition, cyclic heat treatment at 1200°C followed by quenching addressed the issue of segregation of elements such as C, O, N, and S at the tungsten-matrix interface. This process homogenized the matrix composition and prevented re-segregation. Moreover, the mismatch in thermal expansion coefficients between tungsten and the matrix ($4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ for tungsten vs. $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ for the matrix) induced mechanical stresses at the interface, reducing tungsten particle contiguity. Although some hydrogen embrittlement persisted, cyclic heat treatment effectively improved the mechanical properties by enhancing interfacial bonding strength, reducing particle contiguity, and mitigating embrittlement.

4- Conclusion

This study investigated the effect of cyclic heat treatment after sintering on tungsten heavy alloy samples. The results showed that cyclic heat treatment reduced particle contiguity from 0.44 to 0.31, with only a slight increase in hardness from 28.5 to 31 Rockwell C. The treatment also enhanced tensile strength, increasing from 842 MPa to 960 MPa, and improved elongation from 3.2% to 9.9%. Additionally, the fracture mode changed from interfacial tungsten particle-matrix failure to matrix failure.



تأثیر عملیات حرارتی آنیل چند مرحله‌ای بر فصل مشترک ذرات تنگستن با زمینه در آلیاژ سنگین تنگستن*

مقاله پژوهشی

علی حریمی^(۱) حسن نجفی^(۲) ابوالفضل رضایی بزاز^(۳) کاظم زویچی ترک^(۴) غلامرضا ابراهیمی^(۵)

DOI: 10.22067/jmme.2024.88925.1151

چکیده آلیاژهای سنگین تنگستن با استفاده از تفجوشی فاز مایع برای استفاده در وزنه‌های تعادل، محافظ‌های تشعشع و پرتابه‌های ضدزره ساخته می‌شوند. تغییر در هر کدام از متغیرهای ساخت این آلیاژها تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر رفتار مکانیکی این آلیاژها دارد. هدف از پژوهش حاضر تأثیر عملیات حرارتی آنیل چند مرحله‌ای بر استحکام فصل مشترک ذرات تنگستن با زمینه در آلیاژ فوق است. آلیاژ تنگستن با ترکیب شیمیایی $93.5W-5.4Ni-1.95Fe$ (درصد وزنی) ابتدا در قالب پلاستیکی فشرده‌سازی (ایزواستاتیک سرد) شد و پس از فرایند تفجوشی فاز مایع در دمای $1480^\circ C$ ، دو سیکل عملیات حرارتی آنیل بر روی نمونه‌ها انجام شد. به منظور بررسی ویژگی‌های مکانیکی از آزمون کشش و سختی استفاده شد. همچنین ریزساختار و سطح شکست (حاصل از آزمون کشش) این نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد به دلیل تنش‌های حرارتی در هنگام سرمایش و گرمایش در حین انجام عملیات حرارتی آنیل چند مرحله‌ای فاز زمینه به فصل مشترک ذرات تنگستن نفوذ کرده و باعث کاهش میزان مجاورت (از 0.44 به 0.31) این ذرات شده است. همچنین انجام عملیات حرارتی آنیل چند مرحله‌ای سبب کاهش ناخالصی‌ها در فصل مشترک ذرات تنگستن با زمینه شده و این امر سبب افزایش استحکام نهایی (از 842 مگاپاسکال به 960 مگاپاسکال) شده است. مقایسه تصاویر شکست‌نگاری نمونه اولیه با نمونه‌های آنیل چند مرحله‌ای بیانگر تغییر حالت شکست از گسیختگی در محل اتصال ذرات تنگستن و زمینه به شکست در فاز زمینه می‌باشد.

واژه‌های کلیدی آلیاژ سنگین تنگستن، فصل مشترک تنگستن - زمینه، عملیات حرارتی چند مرحله‌ای، تفجوشی، مجاورت.

Effect of Cyclic Annealing Heat Treatment on Tungsten Particles and Matrix Interface in Heavy Tungsten Alloy

Ali Harimi Hasan Najafi Abolfazl Rezaee-Bazzaz kazem Zavichi Turk Gholamreza Ebrahimi

Abstract Heavy tungsten alloys are made by liquid phase sintering for application in protective weights, radiation shields, and anti-missiles. The change in each of the production parameters of these alloys affects the mechanical behavior of these alloys. The aim of this research is to assess the effect of annealing heat treatment cyclic on the bonding strength of tungsten particles with the matrix. Tungsten alloy with a chemical composition of $93.5W-5.4Ni-1.95Fe$ (in wt.%) is first compressed in a plastic mold (cold isostatic) following by liquid phase sintering at $1480^\circ C$ and two cycles of annealing heat treatment. In order to study the mechanical properties, tensile and hardness tests are used. Also, the microstructures and fracture surfaces (after tensile test) of the samples are examined using optical and scanning electron microscopes. The obtained results show that due to the thermal stresses during cooling and heating through the cyclic annealing heat treatment, the matrix phase is penetrated into the interface of tungsten particles which causes a decrease in the contiguity (from 0.44 to 0.31). Also, the cyclic annealing heat treatment reduces the impurities in the interface between tungsten particles and the matrix, resulting in an increase in strength (from 842 MPa to 960 MPa). Comparison of fracture surfaces of samples with annealing cyclic shows the change of brittle fracture mechanism to soft fracture.

Keywords Heavy tungsten alloys, Sintering, Heat treatment, Particles/matrix interface, Contiguity.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۴/۲۳ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۶/۲۰ می‌باشد.

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

(۲) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۳) نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۴) کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد فلزی، دانشگاه مالک اشتر، تهران.

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

Email: bazaz-r@um.ac.ir

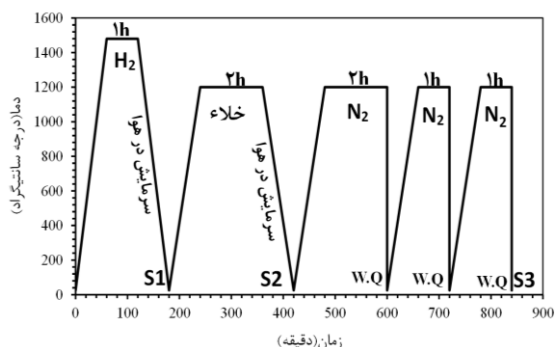
مقدمه

آلیاژهای سنگین تنگستن از ذرات تنگستن مستحکم و فازهای زمینه انعطاف‌پذیر تشکیل شده‌اند، به طوری که برای اجزایی که نیاز به چگالی بالا و خواص مکانیکی بالا دارند، مانند وزنه تعادل، سپر تابش و پرتابه انرژی جنبشی کاربرد دارند. به دلیل ساختار کامپوزیتی، خواص مکانیکی آلیاژهای سنگین تنگستن به شدت به عوامل مختلف، مانند میزان ناخالصی، استحکام و مورفولوژی مرز فازها به اصطلاح فصل مشترک تنگستن - تنگستن و زمینه - تنگستن وابسته است [4-1]. به دلیل دمای ذوب بالای تنگستن، تهیه آلیاژهای سنگین تنگستن معمولاً به روش متالورژی پودر انجام می‌شود [5]. معمولاً ترکیبی از پودرهای $Ni - Fe$ ، $Ni - Cu$ ، $Ni - Co$ یا $Ni - Cr$ با پودر تنگستن مخلوط سپس فشرده‌سازی شده و نهایتاً خشته‌های خام در حضور فاز مایع تف‌جوشی می‌شوند. این آلیاژها به واسطه وجود ذرات تنگستن با اندازه‌ای در حدود ۱۵۰۰-۵۰ میکرومتر دارای چگالی و استحکام بالا و به واسطه داشتن زمینه $Ni-Fe$ انعطاف‌پذیری خوبی را دارند. خواص نهایی این آلیاژها عمیقاً وابسته به متغیرهای فرایند تف‌جوشی و عملیات حرارتی ثانویه می‌باشد؛ که این متغیرها با تغییر ترکیب شیمیایی و ابعاد نمونه تغییر می‌کنند. نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن بعد از تف‌جوشی خواص مکانیکی مطلوبی ندارند، دلیل این امر عبارت است از: (۱) تردی هیدروژنی حاصل از تف‌جوشی در اتمسفر هیدروژن، (۲) میزان مجاورت بالای ذرات تنگستن به دلیل رشد این ذرات در هنگام فرایند تف‌جوشی، (۳) استحکام پیوند ضعیف، ذرات تنگستن با زمینه به دلیل جدایش ناخالصی‌ها در فصل مشترک تنگستن - زمینه و (۴) تشکیل فازهای بین فلزی به دلیل کند بودن سرعت سرمایش در مرحله تف‌جوشی این آلیاژها می‌باشد. عملیات حرارتی یکی از مؤثرترین راه‌ها برای اصلاح جدایش در فصل مشترک، حذف تردی هیدروژنی و فازهای بین فلزی ایجاد شده در حین تف‌جوشی و کاهش میزان مجاورت ذرات تنگستن می‌باشد [6,7]. پس از تف‌جوشی فاز زمینه این آلیاژها به دلیل حضور عناصر آهن و نیکل حساسیت شدیدی به تردی هیدروژنی دارد؛ که این تردی هیدروژنی تأثیر شدیدی بر کاهش ازدیاد طول و استحکام نهایی این آلیاژها دارد [8]. با انجام عملیات حرارتی پس از فرایند تف‌جوشی می‌توان هیدروژن را از ساختار خارج کرده و خواص مکانیکی را به شکل چشم‌گیری افزایش داد [9-11]. علاوه بر این خروج هیدروژن از

داخل آلیاژ یک فرایند نفوذی می‌باشد که به ترکیب شیمیایی، دما، شیب غلظتی، ابعاد نمونه و زمان وابسته است [12]. بنابراین می‌توان چنین نتیجه گرفت، برای هر ترکیب شیمیایی و فرایند تف‌جوشی نیاز به طراحی فرایند عملیات حرارتی مناسبی می‌باشد. از طرفی خواص مکانیکی این آلیاژها وابسته به استحکام فصل مشترک زمینه و ذره تنگستن می‌باشد [13]. ژو و همکاران [14] نشان دادند که استحکام نهایی، چقرمگی و ازدیاد طول رابطه مستقیم با استحکام پیوند زمینه و ذرات تنگستن دارند. استحکام پیوند بالاتر باعث شکست نرم زمینه و برش ذره‌های تنگستن می‌شود [14,15]. استحکام فصل مشترک بین ذرات تنگستن و زمینه وابسته به خلوص پودر تنگستن، ترکیب شیمیایی زمینه و اندازه ذرات تنگستن می‌باشد. لازم به ذکر است فرایند عملیات حرارتی مناسب پس از فرایند تف‌جوشی، از جدایش ناخالصی‌ها در فصل مشترک تنگستن و زمینه جلوگیری می‌کند و این امکان فراهم می‌گردد تا ناخالصی‌ها به طور همگن در سراسر زمینه توزیع شوند [16]. ادموندز و همکاران نشان دادند استحکام فصل مشترک تنگستن - زمینه با سرکوب جدایش ناخالصی‌ها مانند هیدروژن، فسفر و گوگرد از طریق عملیات حرارتی در اتمسفر غیر هیدروژنی و سپس کوئنچ کردن در آب افزایش می‌یابد [17]. با توجه به تنوع در ترکیب شیمیایی این آلیاژها نیاز است عملیات حرارتی مناسبی برای ترکیبات مختلف جهت افزایش استحکام پیوند ذره تنگستن - زمینه طراحی گردد. از طرفی تنش‌های حرارتی در هنگام سرمایش و گرمایش در حین انجام عملیات حرارتی ایجاد می‌شود که این امر موجب نفوذ فاز زمینه به فصل مشترک ذرات تنگستن شده و میزان مجاورت این ذرات را کاهش می‌دهد [18]. همچنین با افزایش مقدار تنگستن در ترکیب شیمیایی آلیاژ سنگین تنگستن میزان مجاورت ذرات تنگستن نیز افزایش می‌یابد [16]. به همین دلیل نیاز است فرایند عملیات حرارتی به گونه‌ای طراحی شود که میزان مجاورت ذرات به حداقل مقدار ممکن کاهش یابد. در پژوهش حاضر تأثیر عملیات حرارتی آنیل چند مرحله‌ای بر استحکام پیوند زمینه و ذره تنگستن و میزان مجاورت ذرات تنگستن نمونه آلیاژ سنگین تنگستن با ترکیب شیمیایی ۹۳/۵ درصد تنگستن ۴/۵ درصد نیکل و ۱/۹۵ درصد آهن مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش انجام آزمایش

به منظور بررسی استحکام پیوند ذرات تنگستن با زمینه و تأثیر عملیات حرارتی چند مرحله‌ای از آزمون کشش در دمای محیط استفاده شد. نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM-E8 آماده‌سازی شدند و با استفاده از دستگاه Zwick-Roell مدل Z250 به همراه اکستنسومتر (به منظور محاسبه دقیق میزان ازدیاد طول) تحت آزمون کشش قرار گرفتند. پس از انجام آزمون کشش، ریزساختار در نزدیکی محل شکست و جهت کشش نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت. همچنین سطح شکست حاصل از آزمون کشش پس از پاکسازی به کمک دستگاه اولتراسونیک با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN BRNO-Mira3 LMU) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آزمون سختی راکول سی با استفاده از دستگاه RMT کمپانی MATSUZAWA انجام شد.



شکل ۱ شماتیک فرایند تف‌جوشی و عملیات حرارتی چند مرحله‌ای بر روی نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن

نتایج و بحث

جهت بررسی تأثیر فرایند عملیات حرارتی، نمونه‌های عملیات حرارتی شده (S2 و S3) با نمونه‌های تف‌جوشی شده (S1) مقایسه شدند. آلیاژ سنگین تنگستن پس از انجام فرایند تف‌جوشی فاز مایع، دارای ساختاری متشکل از زمینه (آهن و نیکل) و ذرات تنگستن پخش شده در این زمینه می‌باشد. شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ نوری از نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن را نشان می‌دهد. در این تصاویر می‌توان ذرات تنگستن (شکل ۲-الف) قرار گرفته در زمینه آهن و نیکل (شکل ۲-ب و ج) را مشاهده کرد. با توجه اینکه چگالی نمونه‌ها 99.7 ± 0.2 درصد چگالی نظری می‌باشد، به نظر می‌رسد تمامی نمونه‌ها عاری از تخلخل و حفرات باشند. به منظور بررسی دقیق‌تر ریزساختار تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن تهیه شد.

نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن با ترکیب شیمیایی $93/5W-4/5Ni$ (درصد وزنی) با استفاده از پودرهای عنصری خالص با اندازه بین ۵-۲ میکرومتر تهیه شدند. پودرهای ذکر شده با استفاده آسیاب دورانی به مدت ۳ ساعت مخلوط شدند. پودرهای مخلوط شده با استفاده از پرس ایزواستاتیک سرد EPSI-Q25 در قالبی استوانه‌ای شکل از جنس لاستیک (پلی یورتان) با ابعاد ۱۵ در ۱۱۵ میلی‌متر، تحت فشار ۲۰۰ مگاپاسکال فشرده شدند. پس از آن نمونه‌ها در کوره لوله‌ای افقی Carbolit (STF 15/75/610D) تحت گاز هیدروژن قرار داده شد و به مدت یک ساعت در دمای $1480^\circ C$ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به چگالی 99.0 ± 0.2 درصد چگالی نظری (محاسبه چگالی به روش ارشمیدوس) تف‌جوشی شدند. پس از اتمام فرایند تف‌جوشی نمونه‌ها در هوا سرد شدند (S1). پس از اتمام مرحله تف‌جوشی نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای $1200^\circ C$ درجه سانتی‌گراد تحت خلاء نگهداری شدند و پس از آن در هوا سرد شدند (S2). همچنین عملیات حرارتی چند مرحله‌ای مطابق با شکل شماتیک (۱) به روی نمونه‌ها اجرا شد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد ابتدا نمونه‌ها در دمای $1200^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت گاز نیتروژن نگهداری شدند و سپس در آب کوئنچ شدند (W.Q). پس از آن در دو مرحله متوالی نمونه‌ها در دمای $1200^\circ C$ درجه سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن به مدت یک ساعت نگهداری شدند و سپس در آب کوئنچ شدند (S3). نمونه‌های تف‌جوشی و عملیات حرارتی شده (نمونه‌های S1، S2 و S3) در جهت طولی با استفاده از دستگاه وایرکات (DK7740ZB) برش خورده و سپس پولیش شدند. ریزساختار نمونه‌های پولیش شده با استفاده از میکروسکوپ‌های نوری (Olympus Cx23) و الکترونی روبشی (SEM) LEO-VP 1450 تهیه شد.

یکی از مهم‌ترین مؤلفه‌های مؤثر بر خواص مکانیکی میزان مجاورت ذرات تنگستن می‌باشد. میزان مجاورت ذرات تنگستن در ریزساختار به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد [19].

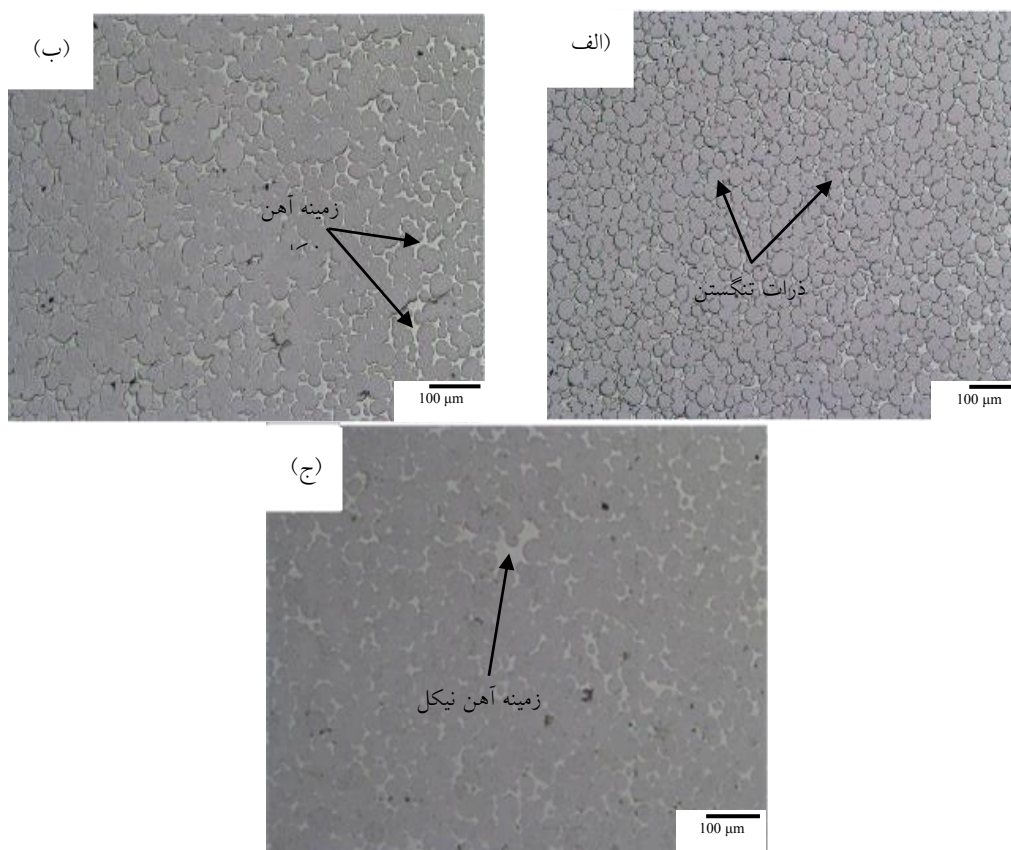
$$C_{ss} = \frac{2N_{ss}}{(2N_{ss} + N_{sl})} \quad (1)$$

که در آن N_{ss} تعداد تقاطع‌های خط اتصال با مرزهای تنگستن - تنگستن، N_{sl} تعداد تقاطع‌های خط اتصال با فصل مشترک زمینه - تنگستن و C_{ss} میزان مجاورت ذرات تنگستن می‌باشد.

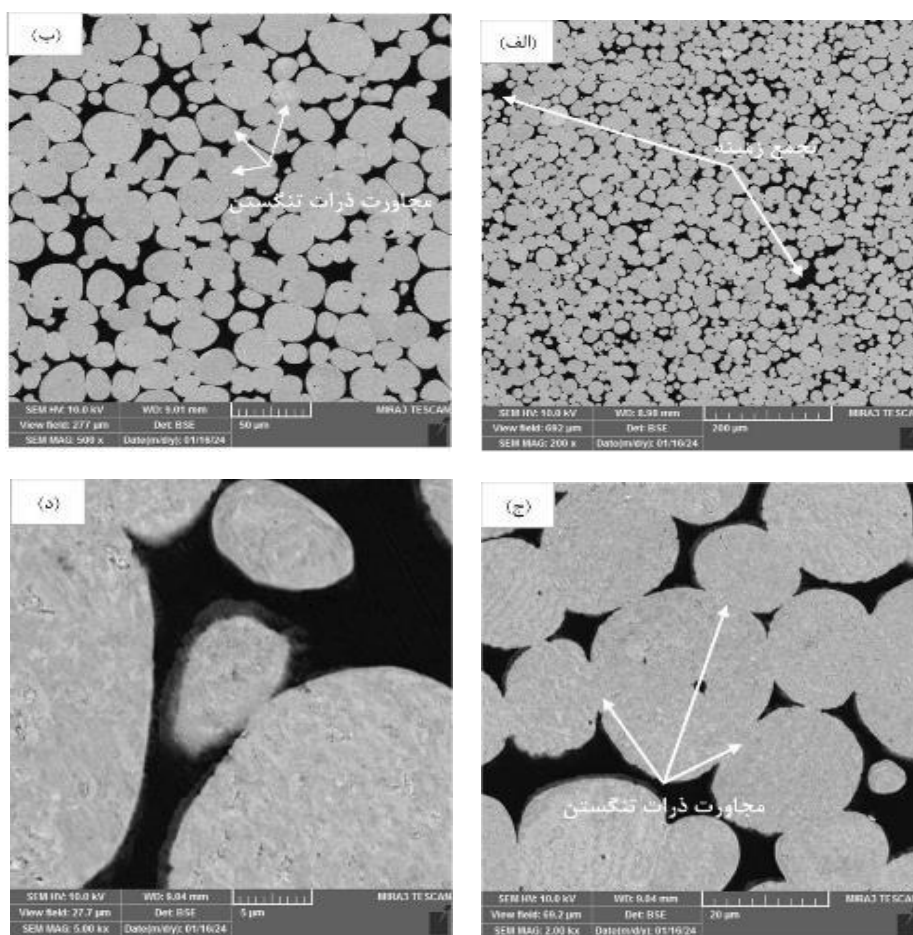
شکل (۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه S2 را نشان می‌دهد. تجمع فاز زمینه شکل (۴-الف و ب) و مجاورت ذرات تنگستن (شکل ۴-ج) در قسمت‌هایی از تصویر قابل مشاهده می‌باشد.

شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه S3 را نشان می‌دهد. مجاورت ذرات تنگستن شکل (۵-ب) و قرارگیری زمینه در فصل مشترک ذرات تنگستن شکل (۵-ب) در قسمت‌هایی از تصویر قابل مشاهده می‌باشد. همچنین شکل (۵-ج) فصل مشترک ذره تنگستن - زمینه را نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان چنین نتیجه گرفت با انجام عملیات حرارتی آنیل چند مرحله‌ای، لایه نازکی از فاز زمینه در فصل مشترک ذرات تنگستن نفوذ کرده است (شکل ۵-ب) که این امر سبب کاهش میزان مجاورت ذرات تنگستن شده است.

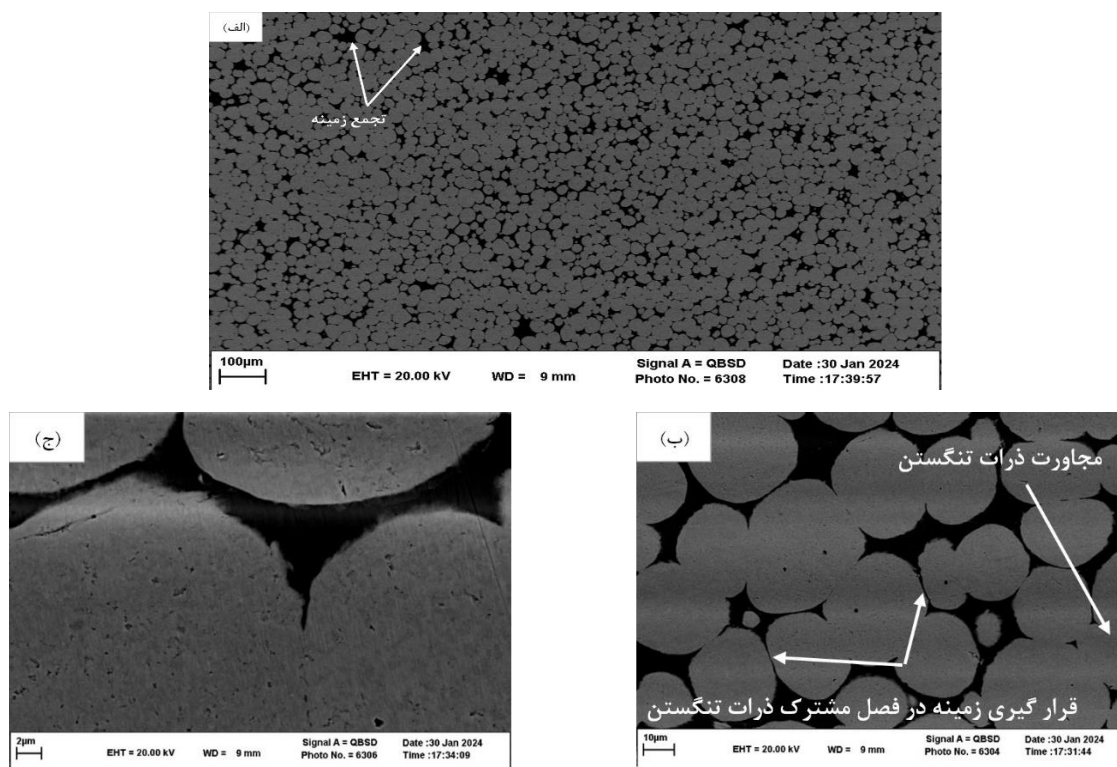
شکل ۳ (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه S1 را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، ریزساختار شامل ذرات تنگستن (کروی شکل) سفید رنگ و فاز زمینه (سیاه رنگ) می‌باشد. دلیل تفاوت رنگ فاز زمینه و ذرات تنگستن اختلاف جرم اتمی عناصر تشکیل دهنده این فازها (تنگستن $183,84 \text{ amu}$ ، آهن $55,84 \text{ amu}$ ، نیکل $58,69 \text{ amu}$) می‌باشد. همچنین تجمع فاز زمینه شکل (۳-الف) و مجاورت ذرات تنگستن شکل (۳-ب) در ریزساختار مشاهده می‌گردد. شکل (۳-ج) مجاورت ذرات تنگستن را در بزرگ‌نمایی بالاتر نشان می‌دهد؛ همان طور که مشاهده می‌گردد چند ذره تنگستن به هم چسبیده و فاز زمینه در بین این ذرات جایی ندارد. همچنین در شکل (۳-د) مرز ذرات تنگستن و زمینه قابل مشاهده است. با توجه به تصاویر شکل (۳) می‌توان چنین نتیجه گرفت که ذرات تنگستن مجاورت زیادی با یکدیگر دارند و فاز زمینه در بین آن‌ها به صورت یکنواخت توزیع نشده است.



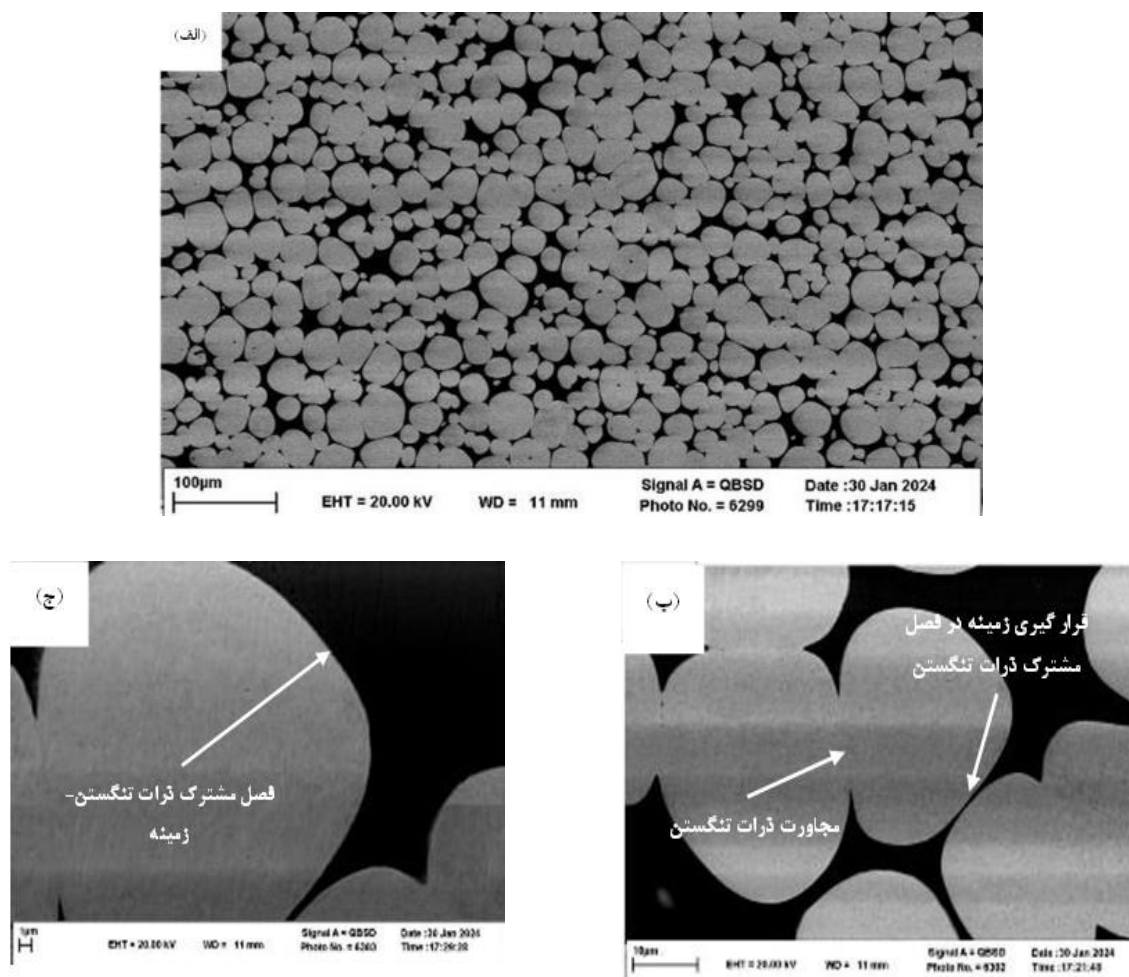
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار نمونه‌های: (الف) نمونه S1، (ب) نمونه S2 و (ج) نمونه S3



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه S1: الف، ب، ج و د در بزرگ‌نمایی‌های مختلف



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه S2: الف، ب و ج در بزرگ‌نمایی‌های مختلف



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه S3: الف، ب و ج در بزرگ‌نمایی‌های مختلف

بعد از فرایند تف‌جوشی و عملیات حرارتی چند مرحله‌ای را نشان می‌دهد. با انجام عملیات حرارتی ثانویه استحکام کششی از ۸۴۲ (نمونه S1) به ۹۶۰ (نمونه S3) مگاپاسکال و ازدیاد طول از ۳/۵ درصد (نمونه S1) به ۹/۹ درصد (نمونه S3) افزایش یافته است که علت این امر را می‌توان به افزایش استحکام فصل مشترک ذرات و زمینه، کاهش میزان تردیدی هیدروژنی زمینه و کاهش میزان مجاورت ذرات تنگستن نسبت داد. جرمن و همکارانش [16] نشان دادند که کاهش میزان مجاورت برای آلیاژ سنگین تنگستن منجر به بهبود خواص مکانیکی شده است. راوی و همکارانش [20] نشان دادند برای آلیاژ 90W-6Ni-2Fe-2Co با انجام عملیات حرارتی در خلأ و سپس کوئنچ استحکام کششی از ۶۱۹ به ۹۳۴ مگاپاسکال افزایش یافته است که دلیل این امر را به افزایش استحکام پیوند ذره تنگستن - زمینه و کاهش تردی هیدروژنی نسبت داده‌اند.

میزان مجاورت ذرات تنگستن از مهم‌ترین مؤلفه‌های اثرگذار بر خواص مکانیکی آلیاژهای سنگین تنگستن می‌باشد. شکل (۶) میزان مجاورت ذرات تنگستن در نمونه‌ها که به کمک رابطه (۱) محاسبه شده است را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌گردد، با انجام عملیات حرارتی آنیل چند مرحله‌ای میزان مجاورت ذرات تنگستن در نمونه‌ها از مقدار ۰/۴۴ به ۰/۳۱ کاهش یافته است که بیانگر تأثیر عملیات حرارتی آنیل چند مرحله‌ای بر میزان مجاورت ذرات تنگستن می‌باشد.

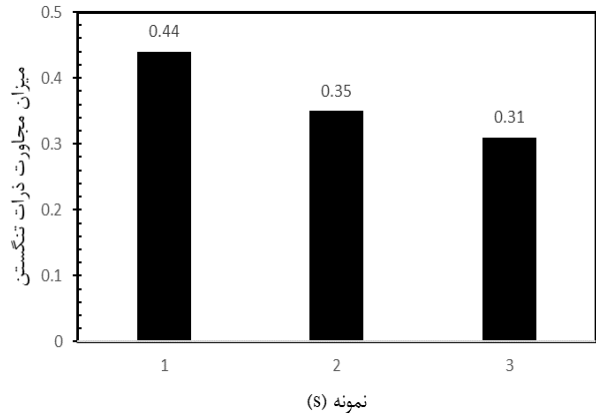
شکل (۷) میزان سختی (راکول سی) نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌گردد انجام عملیات حرارتی آنیل چند مرحله‌ای تغییر قابل ملاحظه‌ای بر سختی نداشته است و سختی تنها از ۲۸/۵ به ۳۱ راکول سی افزایش یافته است.

شکل (۸) میزان استحکام کششی (مگاپاسکال) و ازدیاد طول (%) حاصل از آزمون کشش برای نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن

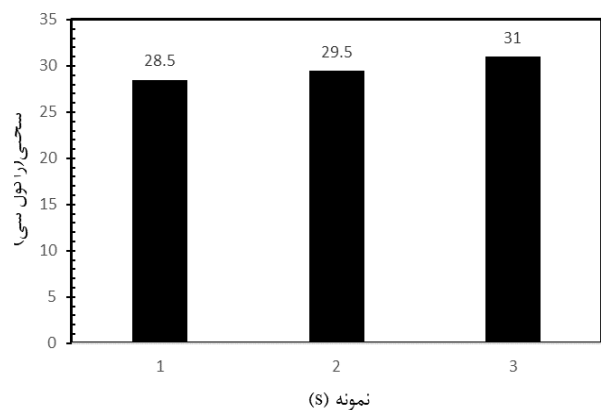
قرار گرفتند. شکل (۹) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست حاصل از آزمون کشش نمونه S1 را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل (۹-الف) مشاهده می‌گردد شکست در چهار حالت: (۱) شکست ترد ذرات تنگستن، (۲) شکست ترد زمینه، (۳) جدایش از فصل مشترک ذره تنگستن - زمینه و (۴) جدایش ذرات تنگستن از ذرات تنگستن (ذرات تنگستن در مجاورت با هم) رخ داده است. شکل (۹-ب) تصویر الکترون ثانویه که تعداد اندکی از ذرات تنگستن دچار شکست ترد شده است را نشان می‌دهد. شکل (۹-ج) همان تصویر شکل (۹-ب) در حالت الکترون برگشتی می‌باشد. همان طور که در مشاهده می‌گردد شکست زمینه به صورت ترد رخ داده است. همچنین زمینه از فصل مشترک ذره تنگستن - زمینه کاملاً جدا شده و تعداد بسیار کمی ذرات تنگستن شکسته شده است. دلیل این امر کافی نبودن مقدار تنش برای شکست ذرات تنگستن می‌باشد؛ به بیان دیگر حالت‌های دیگر شکست زودتر فعال شده و نمونه دچار شکست شده است. مطالب فوق بیانگر تأثیر عملیات حرارتی چند مرحله‌ای بر استحکام پیوند ذرات تنگستن با زمینه می‌باشد، که در تطابق کامل با نتایج دیگر محققان می‌باشد [16].

شکل (۱۰) تصویر میکروسکوپ نوری در جهت کشش و از نزدیکی محل شکست حاصل از آزمون کشش نمونه S1 را نشان می‌دهد. قابل مشاهده است که حفرات در نمونه تشکیل نشده و ساختار تفاوتی با قبل از کشیده شدن شکل (۲-الف) ندارد.

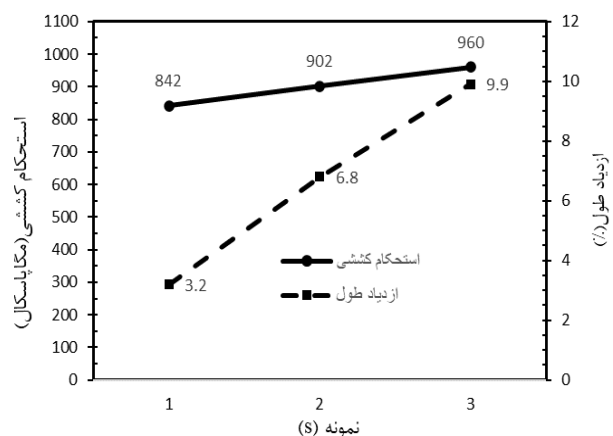
شکل (۱۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست حاصل از آزمون کشش نمونه S2 را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌گردد، مقدار جدایش در فصل مشترک ذره تنگستن - زمینه نسبت به نمونه S1 کاهش یافته است (مقایسه شکل (۹-الف) با شکل (۱۱-الف)). در شکل (۱۱-ب) تصویر الکترون ثانویه و شکل (۱۱-ج) همان تصویر را در حالت الکترون برگشتی نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود شکست زمینه همچنان ترد بوده و تشکیل حفره و یا کشیدگی (شکست نرم) مشاهده نمی‌شود، اما شکست از فصل مشترک ذره تنگستن - زمینه نسبت به نمونه S1 کاهش یافته است (مقایسه شکل (۹) با شکل (۱۱)).



شکل ۶ میزان مجاورت ذرات تنگستن در نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن (نمونه‌های S1، S2 و S3)

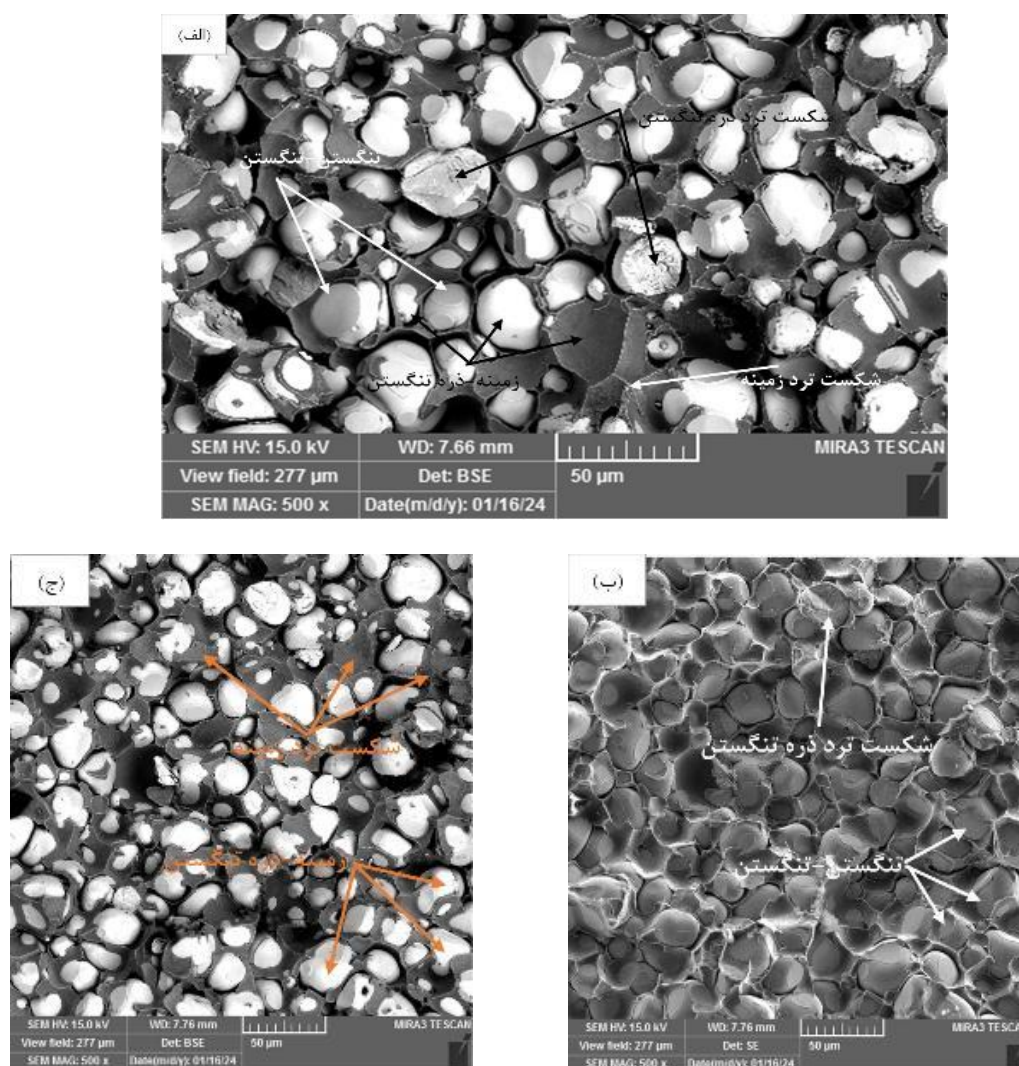


شکل ۷ سختی نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن (نمونه‌های S1، S2 و S3)

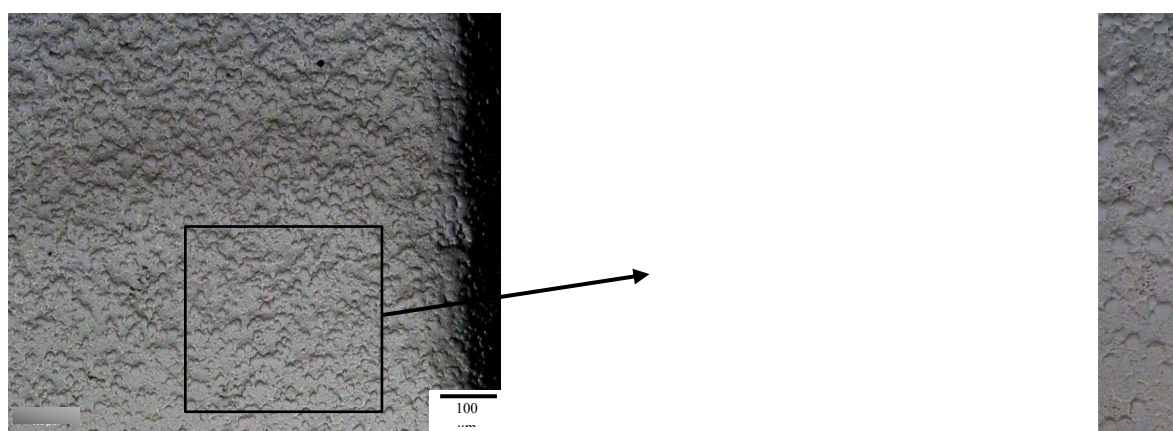


شکل ۸ استحکام کششی و ازدیاد طول نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن (نمونه‌های S1، S2 و S3)

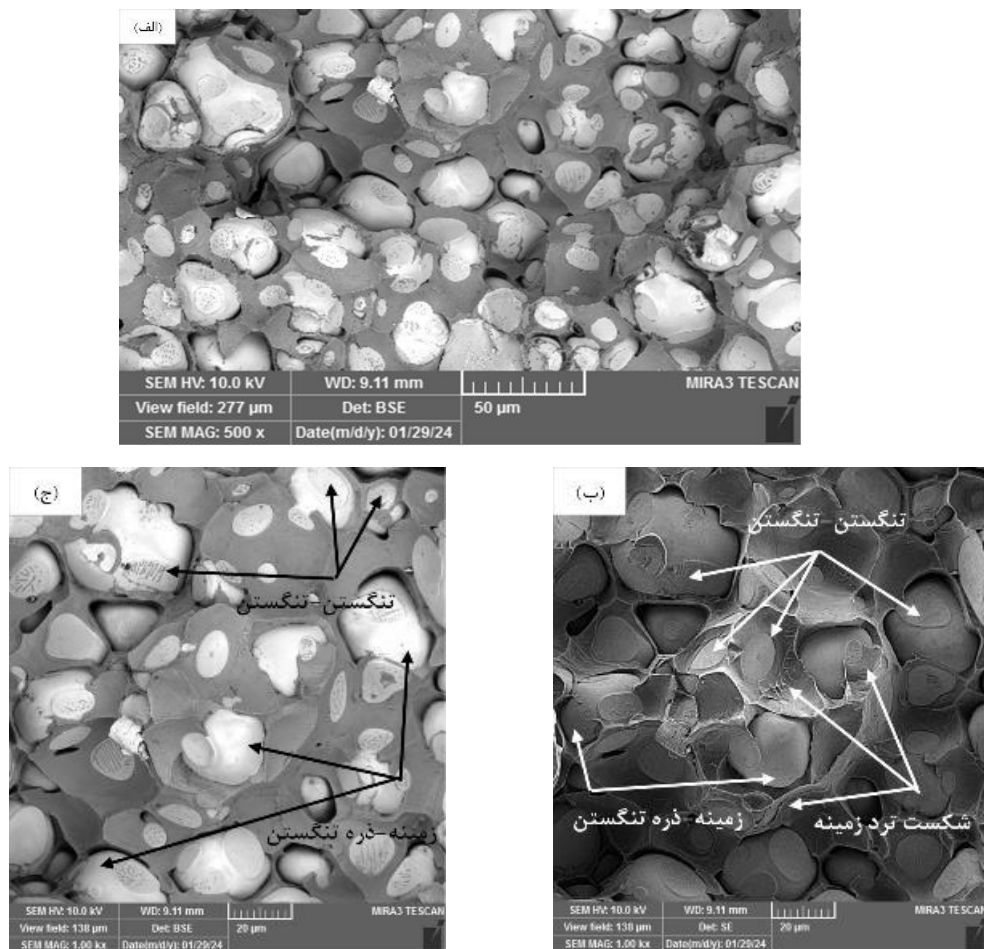
سطح شکست نمونه‌های کشش، جهت بررسی مکانیزم شکست به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی



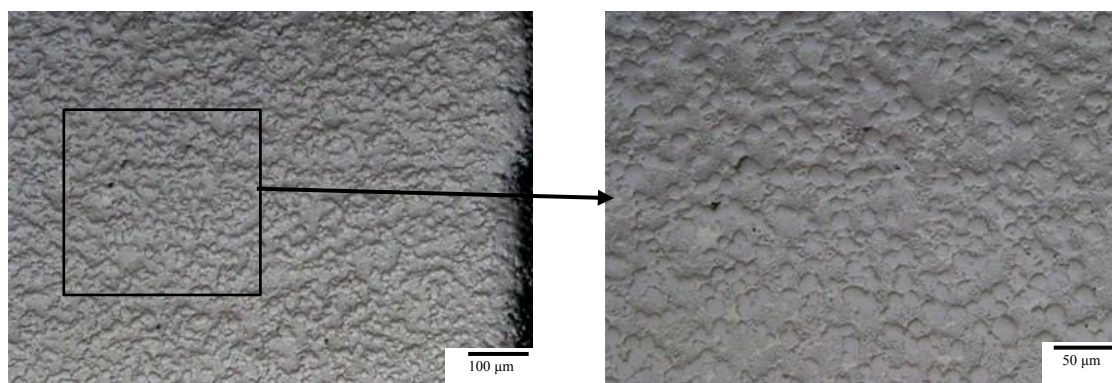
شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست آزمون کشش نمونه S1: (الف) در حالت الکترون‌های برگشتی، (ب) در حالت الکترون‌های ثانویه و (ج) در حال الکترون‌های برگشتی از مناطق مختلف



شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ نوری از نزدیکی محل شکست در آزمون کشش نمونه S1



شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست آزمون کشش نمونه S2: (الف) در حالت الکترون‌های برگشتی، (ب) در حالت الکترون‌های ثانویه و (ج) در حال الکترون‌های برگشتی از مناطق مختلف



شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ نوری از نزدیکی محل شکست در آزمون کشش نمونه S2

شکست حاصل از آزمون کشش نمونه S3 را نشان می‌دهد؛ همان طور که مشاهده می‌شود حالت شکست عمدتاً شکست زمینه و شکست از ناحیه مجاورت ذرات تنگستن می‌باشد (شکل ۱۳ - الف). شکست ترد ذره تنگستن، جدایش تنگستن - تنگستن و شکست ترد زمینه قابل مشاهده است (شکل ۱۳-ب). همان طور

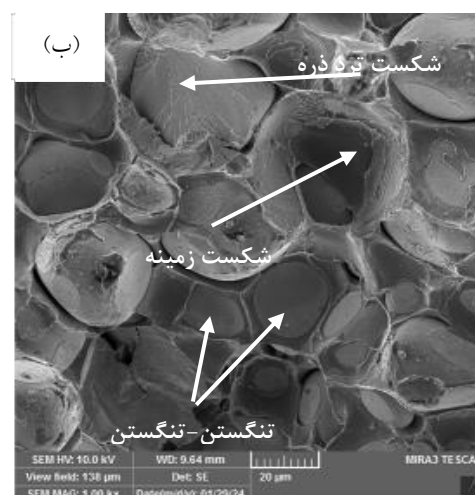
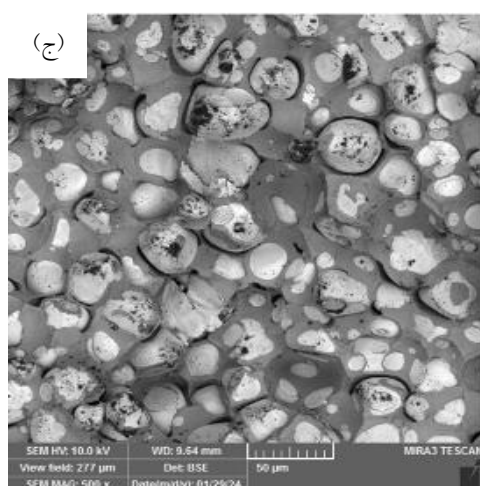
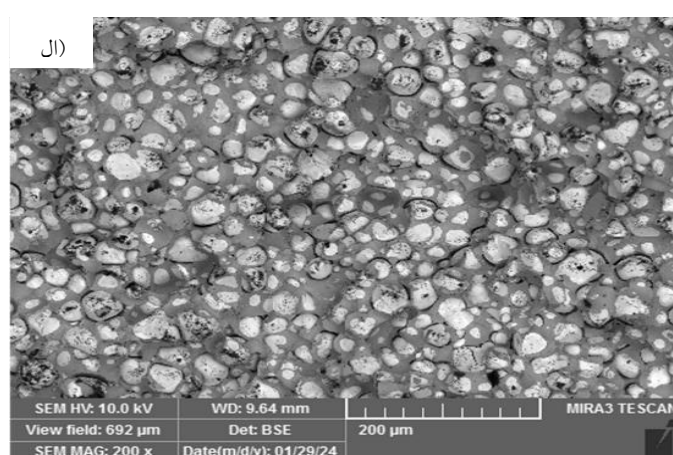
شکل (۱۲) تصویر میکروسکوپ نوری را از نزدیکی محل شکست در آزمون کشش نمونه S2 نشان می‌دهد. در این نمونه مشابه نمونه S1 (شکل ۱۰) آزمون کشش منجر به تشکیل حفره در نمونه نشده و ساختار تفاوتی با قبل از کشیده شدن (شکل ۲

شکل ۲-ب) ندارد.

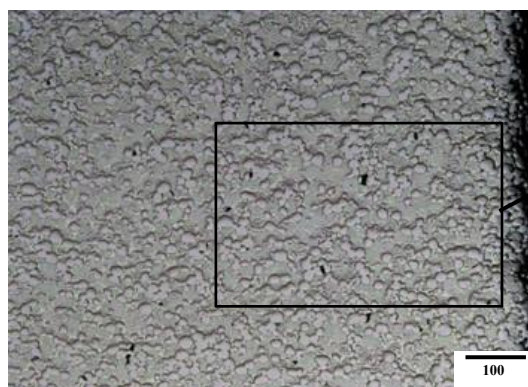
شکل (۱۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح

شکل (۱۴) تصویر میکروسکوپ نوری را از نزدیکی محل شکست در آزمون کشش نمونه S3 نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌گردد تعداد کمی حفره در نزدیکی محل شکست نمونه کشیده شده تشکیل شده است اما ساختار تفاوت چندانی با قبل از کشیده شدن (شکل ۲-ج) ندارد و کشیدگی در ذرات تنگستن مشاهده نمی‌شود.

مشاهده می‌گردد زمینه اطراف یک ذره تنگستن را کاملاً در بر گرفته و به جای شکست از فصل مشترک، زمینه دچار شکست شده است شکل (۱۳-ب). در شکل (۱۳-ج) می‌توان نحوه شکست را در بزرگ‌نمایی بالاتر نسبت به شکل (۱۳-الف) مشاهده کرد.



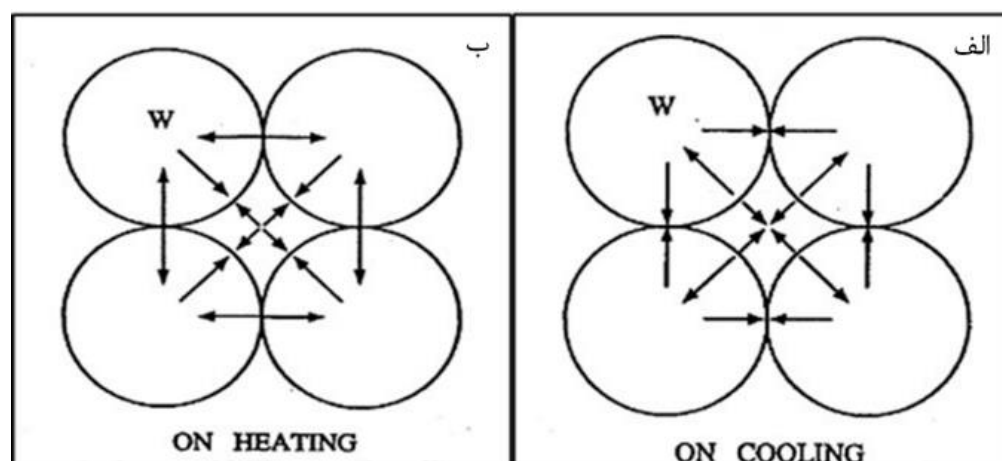
شکل ۱۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست آزمون کشش نمونه S3: الف) در حالت الکترون‌های برگشتی، ب) در حالت الکترون‌های ثانویه و ج) در حال الکترون‌های برگشتی از مناطق مختلف



شکل ۱۴ تصویر میکروسکوپ نوری از نزدیکی محل شکست در آزمون کشش نمونه S3

این به دلیل عدم تطابق در ضریب انبساط حرارتی بین تنگستن و شکست و مقایسه با نمونه‌های S1 و S2 می‌توان چنین نتیجه گرفت که افزایش استحکام نهایی، به دلیل افزایش استحکام پیوند زمینه - ذره تنگستن، کاهش مجاورت ذرات تنگستن و کاهش تردی هیدروژنی می‌باشد. به عبارت دیگر با اعمال نیرو، پیوند زمینه - ذره تنگستن تحمل کافی داشته و به دلیل چسبندگی مناسب، نیرو به ذرات تنگستن و زمینه انتقال یافته است و این امر نهایتاً سبب شکست ذرات تنگستن و زمینه شده است. همچنین ذرات تنگستن بعد از شکست همچنان در فاز زمینه محصور شده و از زمینه جدا نشده است. لازم به ذکر است پس از فرایند تف‌جوشی اتصال در فصل مشترک ذره تنگستن - زمینه استحکام پایینی دارد (نمونه‌های S1) که دلیل این امر جدایش عناصر C، O، N و S در این مناطق می‌باشد [21]. در پژوهش حاضر این مشکل توسط انجام عملیات حرارتی چند مرحله‌ای در دمای بالا (1200°C) و به دنبال آن کوئنچ در آب که علاوه بر همگن شدن ترکیب زمینه سبب جلوگیری مجدد جدایش عناصر C، O، N می‌شود، حل شده است [22]. بررسی نتایج شکست‌نگاری پژوهش حاضر نشان می‌دهد با انجام عملیات حرارتی انحلالی چند مرحله‌ای و سپس کوئنچ، شکست در قسمت اتصال ذره تنگستن - زمینه کاهش یافته که این موضوع مبین افزایش استحکام ذرات تنگستن با زمینه می‌باشد. علاوه بر

این به دلیل عدم تطابق در ضریب انبساط حرارتی بین تنگستن و شکست و مقایسه با نمونه‌های S1 و S2 می‌توان چنین نتیجه گرفت که افزایش استحکام نهایی، به دلیل افزایش استحکام پیوند زمینه - ذره تنگستن، کاهش مجاورت ذرات تنگستن و کاهش تردی هیدروژنی می‌باشد. به عبارت دیگر با اعمال نیرو، پیوند زمینه - ذره تنگستن تحمل کافی داشته و به دلیل چسبندگی مناسب، نیرو به ذرات تنگستن و زمینه انتقال یافته است و این امر نهایتاً سبب شکست ذرات تنگستن و زمینه شده است. همچنین ذرات تنگستن بعد از شکست همچنان در فاز زمینه محصور شده و از زمینه جدا نشده است. لازم به ذکر است پس از فرایند تف‌جوشی اتصال در فصل مشترک ذره تنگستن - زمینه استحکام پایینی دارد (نمونه‌های S1) که دلیل این امر جدایش عناصر C، O، N و S در این مناطق می‌باشد [21]. در پژوهش حاضر این مشکل توسط انجام عملیات حرارتی چند مرحله‌ای در دمای بالا (1200°C) و به دنبال آن کوئنچ در آب که علاوه بر همگن شدن ترکیب زمینه سبب جلوگیری مجدد جدایش عناصر C، O، N می‌شود، حل شده است [22]. بررسی نتایج شکست‌نگاری پژوهش حاضر نشان می‌دهد با انجام عملیات حرارتی انحلالی چند مرحله‌ای و سپس کوئنچ، شکست در قسمت اتصال ذره تنگستن - زمینه کاهش یافته که این موضوع مبین افزایش استحکام ذرات تنگستن با زمینه می‌باشد. علاوه بر



شکل ۱۵ نمودارهای شماتیک که حالت‌های تنش در ذرات تنگستن و فاز زمینه آلیاژ سنگین تنگستن را نشان می‌دهد: الف) در هنگام سرمایش نمونه‌ها و ب) در هنگام گرمایش نمونه‌ها [18]

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر تأثیر عملیات حرارتی چند مرحله‌ای بعد از فرایند تف‌جوشی بر روی نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به آزمون‌های انجام شده، خلاصه نتایج به شرح ذیل می‌باشد:

۱. انجام عملیات حرارتی چند مرحله‌ای سبب کاهش میزان مجاورت در نمونه‌ها از مقدار ۰/۴۴ به ۰/۳۱ شده است.
۲. انجام عملیات حرارتی چند مرحله‌ای تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر سختی نداشته است و سختی تنها از ۲۸/۵ به ۳۱ راکول سی افزایش یافته است.
۳. انجام عملیات چند مرحله‌ای باعث افزایش استحکام کششی از ۸۴۲ مگاپاسکال به ۹۶۰ مگاپاسکال شده است.
۴. ازدیاد طول نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن با انجام فرایند‌های عملیات حرارتی چند مرحله‌ای از ۳/۲ به ۹/۹ درصد افزایش یافته است.
۵. با انجام عملیات چند مرحله‌ای حالت شکست از فصل مشترک ذره تنگستن — زمینه به شکست زمینه تغییر یافته است.

تقدیر و تشکر

همچنین خروج هیدروژن از داخل آلیاژ یک فرایند نفوذی می‌باشد که به دما، شیب غلظتی، ابعاد نمونه و زمان وابسته است [12]. دمای عملیات حرارتی باید به گونه‌ای باشد که باعث تسریع خروج هیدروژن از آلیاژ شود؛ از طرفی سبب درشت شدن ذرات تنگستن، تبلور مجدد ذرات تنگستن و تشکیل فاز مذاب نشود. لازم به ذکر است که برای رسیدن به حداکثر میزان شیب غلظتی هیدروژن عملیات حرارتی باید در خلأ انجام شود؛ که در این پژوهش با انجام عملیات حرارتی تحت خلأ و فراهم کردن شیب غلظتی مناسب تردی هیدروژنی کاهش یافته و استحکام نهایی افزایش یافته است. اما همچنان به نظر می‌رسد، تردی هیدروژنی به طول کامل رفع نشده زیرا شکست زمینه همچنان به صورت عمدتاً ترد می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان چنین نتیجه گرفت که عملیات حرارتی یکی از اجزای ضروری در فرایند تولید آلیاژهای تنگستن می‌باشد. فرایند عملیات با چهار هدف انجام می‌شود: (۱) حذف هیدروژن باقی مانده در ساختار بعد از فرایند تف‌جوشی، (۲) از بین بردن جدایش در فصل مشترک ذره تنگستن - زمینه، (۳) جلوگیری از تشکیل فازهای بین فلزی و (۴) کاهش میزان مجاورت ذرات تنگستن [20].

مراجع

- [1] B. C. Muddle, D. V. Edmonds, "Interfacial segregation and embrittlement in liquid phase sintered tungsten alloys" *Metal Science*, vol. 17, no. 5, pp. 209–218, (1983). <https://doi.org/10.1179/030634583790420899>.
- [2] R. M. German, "Sintered tungsten heavy alloys: Review of microstructure, strength, densification, and distortion" *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 108, no. 105940, pp. 1-20, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105940>.
- [3] K. S. Churn, R. M. German, "Fracture Behavior of W-Ni-Fe Heavy Alloys" *Metallurgical transactions A*, vol. 15, no. 2, pp. 331–338, (1984). <https://doi.org/10.1007/BF02645119>.
- [4] M. H. Hong, J. W. Noh, E. P. Kim, H.-S. Song, S. Lee, and W. H. Baek, "A study on the improvement of the sintered density of W-Ni-Mn heavy alloy" *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 28, no. 5, pp. 835–839, (1997). <https://doi.org/10.1007/s11663-997-0011-9>.
- [5] R. M. German, *Powder Metallurgy Science*. 2nded. Princeton, N.J: Metal Powder Industries Federation, (1994). [E-book] Available: <https://lcn.loc.gov/84060862>.
- [6] R. M. German, "Microstructure effects on tensile properties of tungsten-Nickel-Iron composites" *Metallurgical*

- Transactions A*, vol. 19, no. 6, pp. 1523–1532, (1988). <https://doi.org/10.1007/BF02664666>.
- [7] C. Lea, B. C. Muddle, D. V. Edmonds, "Segregation to interphase boundaries in liquid-phase sintered tungsten alloys" *Metallurgical Transactions A*, vol. 14, no. 3, pp. 667–677, (1983). <https://doi.org/10.1007/BF02643782>.
- [8] A. Bose, R. M. German, "Sintering atmosphere effects on tensile properties of heavy alloys" *Metallurgical Transactions A*, vol. 19, pp. 2467–2476, (1988). <https://doi.org/10.1007/BF02645474>.
- [9] L. Ekbohm, "Influence of microstructure of liquid-sintered tungsten-base composites on the mechanical properties" *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 5, no. 14, pp. 179–184, (1976). Available: <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=PASCAL7780098906>.
- [10] R. M. German, *New Tungsten Heavy Alloy Handbook*. Metal Powder Industries Federation, (2021). [E-book] Available: <https://www.mpif.org>.
- [11] I. Singh, V. Dabhade. "Tungsten heavy alloys for kinetic energy penetrators: a review" *Materials Science and Technology*, vol. 40, no. 7-8, pp. 769–785, (2024). <https://doi.org/10.1177/02670836241260514>.
- [12] H. K. Yoon, S. H. Lee, S. J. L. Kang, and D. N. Yoon, "Effect of vacuum-treatment on mechanical properties of W-Ni-Fe heavy alloy" *Journal of Materials Science*, vol. 18, no. 5, pp. 1374–1380, (1983). <https://doi.org/10.1007/BF01111957>.
- [13] H. S. Song, J. W. Noh, W. H. Baek, S. J. L. Kang, B. S. Chun, "Undulation of W/matrix interface by resintering of cyclically heat-treated W-Ni-Fe heavy alloys" *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 28, no. 2, pp. 485–489, (1997). <https://doi.org/10.1007/s11661-997-0149-8>.
- [14] M. E. Alam, G. R. Odette, "The comparative strength and fracture toughness properties of commercial 95W-3.5Ni1.5Fe and 95W-3.5Ni1.5Cu tungsten heavy alloys" *Nuclear Materials and Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 123–135, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.nme.2023.101467>.
- [15] J. Das, U. R. Kiran, A. Chakraborty, N. E. Prasad, "Hardness and tensile properties of tungsten based heavy alloys prepared by liquid phase sintering technique" *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 27, no. 3, pp. 577–583, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.08.003>.
- [16] R. M. German, L. L. Bourguignon, B. H. Rabin, "Analysis of high tungsten content heavy alloys" *Powder Metallurgy in Defense Technology*, vol. 6, pp. 117–131, (1984). <https://doi.org/10.1007/BF03257677>.
- [17] D. V. Edmonds and P. N. Jones, "Interfacial embrittlement in liquid-phase sintered tungsten heavy alloys" *Metallurgical Transactions A*, vol. 10, no. 3, pp. 289–295, (1979). <https://doi.org/10.1007/BF02658336>.
- [18] W. H. Baek, M. H. Hong, et al. and S. H. Lee, "Heat treatment behavior of tungsten heavy alloy" *Solid State Phenomena*, vol. 118, pp. 35–40, (2006). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.118.35>.
- [19] J. Gurland, "The measurement of grain contiguity in two-phase alloys" *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 212, pp. 452–455, (1958). Available: <https://cir.nii.ac.jp/crid/1570291225577535488>.
- [20] U. Ravi Kiran, S. Kumar Khaple, M. Sankaranarayana, G. V. S. S. Nageswara Rao, T. K. Nandy, "Effect of swaging and aging heat treatment on microstructure and mechanical properties of tungsten heavy alloy" *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 2, pp. 3914–3918, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.647>.

- [21] J. B. Posthill, M. C. Hogwoodand, D. V Edmonds, "Precipitation at Tungsten/Tungsten Interfaces in Tungsten–Nickel–Iron Heavy Alloys" *Powder Metallurgy*, vol. 29, no. 1, pp. 45–51, (1986). <https://doi.org/10.1179/pom.1986.29.1.45>.
- [22] U. Ravi Kiran, J. Kumar, V. Kumar, M. Sankaranarayana, G. V. S. Nageswara Rao, T. K. Nandy, "Effect of cyclic heat treatment and swaging on mechanical properties of the tungsten heavy alloys" *Materials Science and Engineering: A*, vol. 656, pp. 256–265, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.024>



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

The Effect of the Rolling Process on the Properties of Materials Produced by Additive Manufacturing (3D printing) *

Review Paper

Seied Meisam Sharif Mosavi¹, Farshad Nazari² , Reza Mosalmani³

DOI: [10.22067/jmme.2024.89703.1156](https://doi.org/10.22067/jmme.2024.89703.1156)

1-Introduction

The rolling process is one of the common and widely used methods in manufacturing and forming various parts. The rolling process has a significant effect on the mechanical properties and microstructure of materials, which making it important in the manufacturing of products. 3D printing or additive manufacturing is a of the new method in producing parts that allows for the direct creation of parts from digital models. This process is based on creation parts layer by layer and can produce various parts quickly and with high precision. The unique features of additive manufacturing, such as design freedom, no need to dies and auxiliary equipment, and the ability to produce complex and integrated parts, have caught the attention of many industries such as aerospace, oil and gas, marine and automotive industries to use this method. In the other hand, problems such as microstructure defects, distortion, residual stress and anisotropy of mechanical properties are among the challenges in additive manufactured or 3D printed parts. Using the rolling process to modify 3D printed parts is one way to improve the microstructure and mechanical properties of materials. By combining the rolling process with additive manufacturing, hardness, strength, and elongation can be increased by homogenizing and refining grains of the structure. Also, this process can reduce distortion and residual stress in the additive manufactured parts.

2-The effect of the rolling process on parts produced using methods other than 3D printing

Rolling is an essential process in the production and shaping of materials, particularly metal materials. During this process, the raw material passes between two or more rollers, resulting in alterations to the geometry, mechanical properties, and microstructure of the material. This process

can be divided into three categories: cold rolling, warm rolling and hot rolling based on temperature. Cold rolling is performed at ambient temperature, warm rolling is done at a temperature below the recrystallization temperature, and hot rolling is performed at a temperature above the recrystallization temperature of the raw material. Investigating the effect of the rolling process on the mechanical properties and microstructure of materials produced through traditional processes reveals that the rolling process cause to an increase in hardness and strength, as well as a transformation of the microstructure into fine grains. Figure 1 illustrates the schematic of the rolling process.

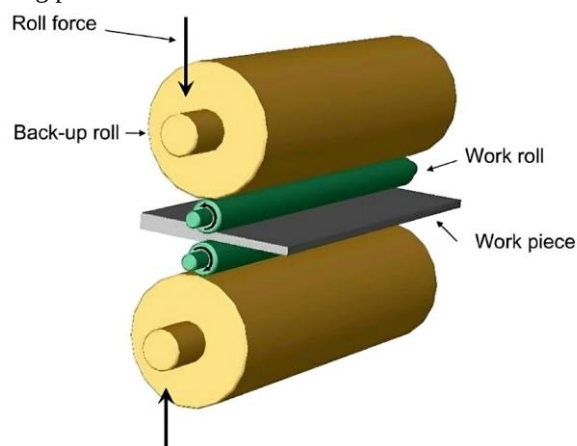


Figure 1: Schematic of the rolling process, including the workpiece, rolling rollers and support rollers

3- Rolling process related to parts produced by 3D printing method

With the growing popularity of 3D printed materials, it is important to examine and understand the effect of the rolling process on the parts created using this method.

*Manuscript received September 7, 2024, Revised September 22, 2024, Accepted October 20, 2024.

¹ MSc. Student, Department of Mechanical Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

² Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. **Email:** f.nazari@scu.ac.ir

³ Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

There are various methods for additive manufacturing of metal parts, including selective laser melting (SLM), wire and arc additive manufacturing (WAAM), etc. The following discusses studies conducted on the effect of the rolling process on parts made by the additive manufacturing method.

3-1- Rolling configurations in 3D printing and hybrid mechanisms

In 2013, Zheng et al. presented a transformative mechanism for the WAAM process. This mechanism features a unique rolling system with three rollers, that can be configured based on the part's characteristics to roll either the top or side surfaces of the deposit (Figure 2). In this research, the study focused on the effect of rolling force and temperature on the shape of the printed layer. The goal was to determine the optimal rolling parameters that could effectively control the height and width of the layers. Rodrigues et al. emphasized the significance of roller design in the interlayer rolling method. They suggested that the geometry of the roller placement should be tailored to the characteristics of the part, such as thickness, to ensure the achievement of homogeneous fine grains. In this study, the WAAM process and Ti-6Al-4V alloy were utilized.

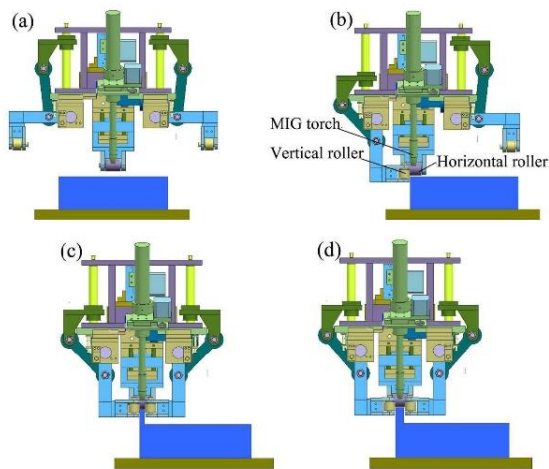


Figure 2: Simulation of metamorphic rolling mechanism for different work condition, (a) one roller, (b) two rollers, (c) three rollers for thin wall with thickness of 6 mm, (d) three rollers for thin wall with thickness of 10 mm

Michel et al investigated ring rolling as a flexible forming process to produce seamless rings of various dimensions and cross-sections. Figure 3 shows the completed design, which includes a rolling table with four mandrels. It should be noted that sometimes different parts may require multiple forming steps to achieve the final geometry. To improve the flexibility of the process, it is beneficial to utilize high-efficiency additive manufacturing methods like WAAM in the ring rolling process. This method offers the opportunity to work on various materials at a high

deposition rate. In this case, more complex sections can be produced with just one ring rolling step. Upon examining the results, it is evident that WAAM pre-forms exhibited good forming behavior did not develop any surface defects. Also, The defects within the rings did not have any negative effect on the rolling process. The condition of the surface, whether raw or machined, does not affect the forming behavior. The combination of WAAM and ring rolling appears to be feasible in achieving the goals of enhancing process efficiency and reducing costs.

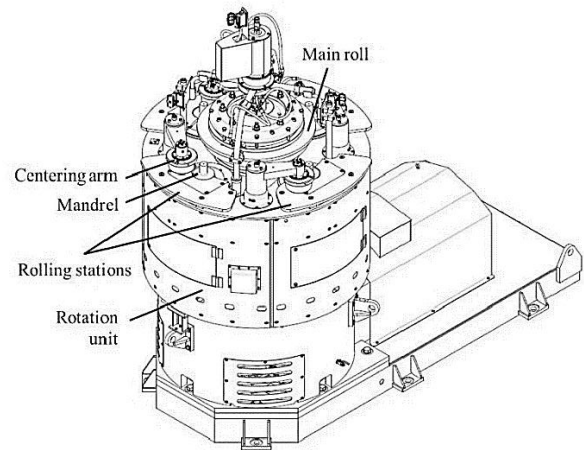


Figure 3: Scheme of the ring rolling automated machine

3-2- Process repeatability

In their research, Martina et al. used the WAAM method to print a piece of Ti-6Al-4V material. They then rolled each layer of the print between passes using the high-pressure rolling method. They demonstrated that rolling the samples in this manner improved the repeatability of the production process, which could aid in the industrial implementation of the process.

3-3- Mechanical properties, microstructure, defects

Zheng et al. demonstrated that utilizing the combined deposition and rolling method can be beneficial for achieving fine graining, preventing hot cracking and enhancing the mechanical properties of parts (refer to Figure 4). Guo et al pointed out that the rolling process improves the fine-grained structure and also increases hardness. Therefore, the mechanical properties of the produced alloy are enhanced when using the WAAM method. Martina et al. proved that applying the rolling process to steel structures produced by the WAAM method, can reduce grain size. The results obtained from this research show that rolling significantly improves the grain refining process, reduces the overall thickness of the layers, and changes the microstructure from a completely columnar state to an axial one. This change is the reason for the recrystallization of the deformed layer during the deposition and melting of the next layer. Wu et al showed that when WAAM process is utilized, the thermal gradient

of the deposition layers and the alternating heating and cooling process result in improved microstructural evolution and mechanical properties of the target part. The cold rolling technique significantly reduces microstructural anisotropy by subjecting the deposits to intense plastic deformation. Interpass cold rolling can also play an important role in reducing hydrogen porosity in aluminum parts manufactured using WAAM process. Maleki et al. have stated that selecting appropriate parameters for the rolling operation can enhance the grain refining process and induce compressive residual stresses in the treated layer. These characteristics can result in improved mechanical properties and decreased surface roughness. Different approaches have been examined to utilize rolling in managing the microstructure of layers on additive manufactured metals, such as performing a rolling pass on the outer surface/finish layer or using interpass rolling.

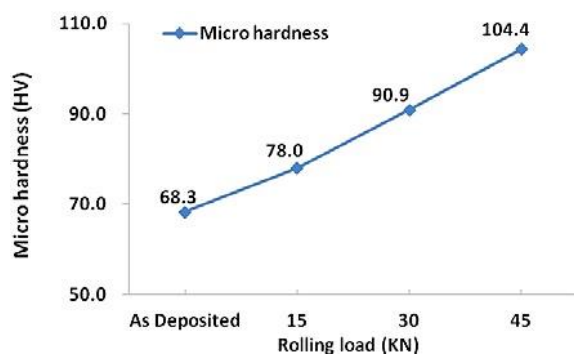


Figure 4: Average microhardness of rolled WAAM ER2319 with increasing rolling load

3-4- Distortion and residual stress

Gu et al. demonstrated that the strength of the alloy is indeed enhanced after heat treatment. However, the main issue lies in controlling distortion. Therefore, inter-pass cold rolling was also applied to the process. This was able to significantly reduce the maximum residual stress. With the help of this process, distortion can be reduced or even eliminated. Martina et al. showed that high-pressure rolling, originally used for welding, is a mechanical stretching method used in manufacturing. In this process, a moving roller applies the load. If the load is sufficient to cause severe plastic compression of the surface in the normal direction, plastic stretching occurs in the direction of rolling, thus reducing the longitudinal residual stresses. In another study, researchers applied high-pressure rolling to each layer of a part produced with Ti-6Al-4V material using the WAAM method in an interpass manner. In the rolled samples, the out-of-plane distortion was reduced by half. Honnige et al. noted that rolling can help control residual stress and distortion in aluminum parts made using Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) process. In this research, rolling was applied vertically on each sediment layer (interpass) and after the completion of

the sediment. Distortion is virtually eliminated by the vertical interpass method unlike with other metals, and can be reversed by lateral rolling. Vertical interpass rolling eliminates distortion, but results in a multidirectional stress field. This includes hydrostatic compressive stresses with approximately 2 mm depth and hydrostatic tensile stresses 5-10 mm depth below the surface.

3-5- Geometry of particles

In their research, Martina et al. applied high-pressure rolling to each layer of a Ti-6Al-4V manufactured component using the WAAM method. In the rolled samples, a change in the sediment's geometry was observed due to plastic deformation. This resulted in an increase in the wall width and a decrease in the layer height. Rolling significantly reduces The standard deviation of layer height, making the WAAM process easier.

3-6- Composite materials and new concepts

In 2019, Zhao et al. conducted research on an innovative method for creating titanium/steel clad plates. Instead of using Ti sheets, pure titanium powder was initially deposited onto steel plates using Cold Spray Additive Manufacturing (CSAM) (Figure 5). The titanium/steel clad plates were then fully coupled by hot rolling and annealing. The mechanical properties of these plates were evaluated at various stages of production through a series of tensile and shear tests. It was found that the titanium/steel coated plates had an excellent shear strength of 280 MPa, ultimate tensile strength of 564 MPa, and a suitable elongation of 18%.

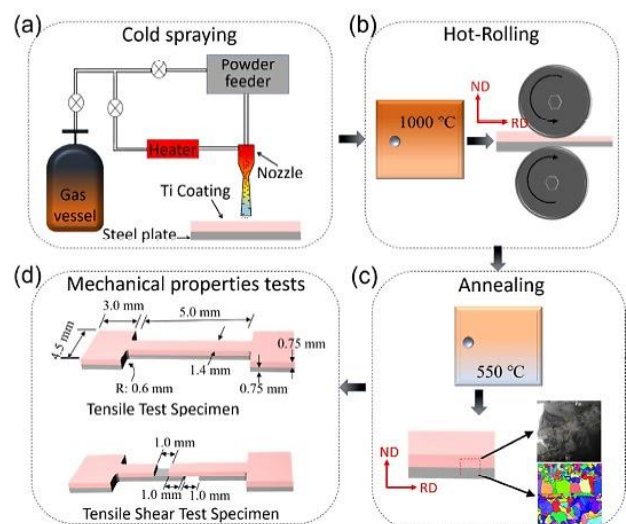


Figure 5: Schematic representation of (a) cold spraying of Ti on steel plate, (b) hot-rolling process, (c) annealing process, and (d) sample dimensions for tensile and shear tests.

4-conclusions

In this review article, research conducted on the effects of the rolling process on mechanical properties, microstructure, residual stress and crack growth in materials produced by additive manufacturing has been investigated and various 3D printing-rolling hybrid processes have been introduced and examined. The results of this research are summarized as follows:

- The strength of 3D printed parts increases through the rolling process. It is caused to increase tensile strength and reduced flexibility.
 - The rolling process can be effective in grain refining and improving the microstructure of materials produced by additive manufacturing. It can convert the material from a completely columnar state to a coaxial one, and to some extent reduce structural defects and porosity in the structure.
 - Various rolling methods, such as high-pressure rolling and interpass rolling, can greatly reduce residual stress and distortion in materials produced using additive manufacturing processes.
 - Compared to the typical additive manufacturing methods, parts made using a combination of deposition and rolling exhibit better surface quality, flatter geometry and significantly less dimensional fluctuation.
 - The design of rollers plays a crucial role in the interlayer rolling method. The placement geometry of the rollers should be carefully designed based on the characteristics of the part. This will help create the desired properties in the 3D printed parts.
 - The hybrid method of additive manufacturing-rolling is effective and useful for grain refining, preventing the formation of defects like cracks, and enhancing the mechanical properties of parts. Additionally, it reduces distortion and residual stress in parts produced by 3D printing.
-



تأثیر فرایند نورد بر خواص مواد تولید شده به روش ساخت افزایشی (پرینت سه بعدی): مقاله مروری*

مقاله مروری

رضا مسلمانی^(۳)فرشاد نظری^(۲)سید میثم شریف موسوی^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2024.89703.1156

چکیده فرایند نورد از روش‌های رایج و پرکاربرد در تولید و شکل دهی قطعات مختلف می‌باشد. فرایند نورد خواص مکانیکی و ریزساختار مواد را تحت تأثیر قرارداده که این امر در تولید محصولات اهمیت فراوانی دارند. چاپ سه بعدی یا ساخت افزایشی از روش‌های جدید در تولید قطعات محسوب شده که توانایی ساخت قطعات را به طور مستقیم از روی مدل‌های دیجیتال داد. این فرایند مبتنی بر ساخت قطعات بصورت لایه لایه بوده و می‌تواند قطعات مختلف را در زمان کوتاه و با دقت بالا تولید نماید. ویژگی‌های منحصر به فرد روش ساخت افزایشی مانند آزادی در طراحی، عدم نیاز به قالب و تجهیزات کمکی، تولید قطعات پیچیده و یکپارچه‌سازی قطعات موجب توجه بسیاری از صنایع مانند هوافضا، نفت و گاز، صنایع دریایی و خودرو به استفاده از این روش تولیدی شده است. البته مشکلاتی مانند وجود عیوب ساختاری، اعوجاج، تنش پسماند و ناهمسانگردی خواص مکانیکی مواد از چالش‌های موجود در تولید افزایشی یا پرینت سه بعدی قطعات محسوب می‌شود. استفاده از فرایند نورد جهت اصلاح قطعات پرینت سه بعدی شده، یکی از روش‌های بهبود میکروساختار و خواص مکانیکی مواد می‌باشد. استفاده از ترکیب فرایند نورد و ساخت افزایشی می‌تواند با همگن سازی و ریزدانه کردن ساختار ماده سبب افزایش سختی و استحکام شده و قابلیت افزایش طول را نیز بهبود بخشد. همچنین این فرایند توانایی کاهش اعوجاج و تنش پسماند را در قطعات تولید شده با روش ساخت افزایشی دارد. **واژه‌های کلیدی** نورد، پرینت سه بعدی، ساخت افزایشی، خواص مکانیکی، ریزساختار، تنش پسماند.

The Effect of the Rolling Process on the Properties of Materials Produced by Additive Manufacturing (3D printing): a Review Paper

Seied Meisam Sharif Mosavi

Farshad Nazari

Reza Mosalmani

Abstract The rolling process is one of the common and widely used methods in manufacturing and forming various parts. The rolling process has a significant effect on the mechanical properties and microstructure of materials, which making it important in the manufacturing of products. 3D printing or additive manufacturing is a of the new method in producing parts that allows for the direct creation of parts from digital models. This process is based on creation parts layer by layer and can produce various parts quickly and with high precision. The unique features of additive manufacturing, such as design freedom, no need to dies and auxiliary equipment, and the ability to produce complex and integrated parts, have caught the attention of many industries such as aerospace, oil and gas, marine and automotive industries to use this method. In the other hand, problems such as microstructure defects, distortion, residual stress and anisotropy of mechanical properties are among the challenges in additive manufactured or 3D printed parts. Using the rolling process to modify 3D printed parts is one way to improve the microstructure and mechanical properties of materials. By combining the rolling process with additive manufacturing, hardness, strength, and elongation can be increased by homogenizing and refining grains of the structure. Also, this process can reduce distortion and residual stress in the additive manufactured parts.

Keywords Rolling process, 3D printing, Additive manufacturing, Mechanical properties, Microstructure, Residual stress

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۶/۱۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۷/۲۹ می‌باشد.

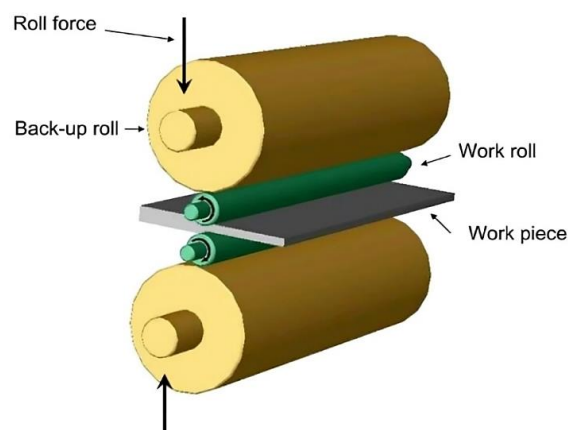
(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز.

(۲) نویسنده مسئول، استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز.

(۳) استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز.

تأثیر فرایند نورد بر قطعات تولیدی با روش های غیر از پرینت سه بعدی

نورد از فرایندهای مهم در تولید و شکل دهی مواد، به خصوص مواد فلزی می باشد. در این فرایند ماده اولیه از بین دو یا چند غلتک عبور می کند که سبب تغییر در هندسه، خواص مکانیکی و ریزساختار ماده می گردد. این فرایند را می توان بر حسب دما به سه دسته نورد سرد، گرم و داغ تقسیم بندی کرد. نورد سرد در دمای محیط انجام می شود، نورد گرم در دمای زیر دمای تبلور مجدد و نورد داغ در دمای بالای دمای تبلور مجدد ماده اولیه انجام می شود [1]. شماتیک فرایند نورد در شکل (۱) ارائه شده و در ادامه به بررسی تعدادی از مطالعات انجام شده در این زمینه پرداخته شده است.



شکل ۱ شماتیک فرایند نورد، شامل قطعه کار، غلطک های نورد و غلطک های پشتیبان [2]

کیم و همکارانش [3] نورد نامتقارن را با نورد معمولی مقایسه کردند. آن ها برای تجزیه و تحلیل کرنش ایجاد شده از روش پراش الکترونی برای بررسی ریزساختارها، با تمرکز بر گسترش جهت گیری دانه ها (GOS) استفاده کردند. نتایج نشان داد نورد نامتقارن جهت الیاف ماده مورد بررسی را ۵ تا ۱۰ درجه جابه جا کرد و انعطاف پذیری را بدون کاهش استحکام افزایش داد. کیم و همکارانش [4] همچنین در پژوهشی دیگر، به کمک فرایند تغییر شکل پلاستیک شدید با استفاده از روش نورد سریع دیفرانسیلی (DSR) موفق به تغییر شکل ورق آلیاژی AZ91 شدند. صفحات نازکی با اندازه دانه میکرونی و با خاصیت ایزوتروپیک مسطح در نتیجه این فرایند ایجاد شد. ورق ها استحکام بالایی با تنش تسلیم حدوداً ۳۲۷ مگاپاسکال و شکل پذیری یا ازدیاد طول ۹ تا ۱۱ درصد را نشان دادند. در

مقایسه با فرایندهای پرس در کانال مساوی زاویه دار (ECAP) و نورد تجمعی (ARB)، (DSR) استحکام و شکل پذیری بالاتری را ارائه می دهد. یو و همکارانش [۵] ورق های تیتانیوم با استحکام بالا (۸۹۵-۹۱۵ MPa) را با استفاده از نورد به روش DSR شکل دهی کردند. آن ها به کمک این فرایند ضخامت را تا ۶۳ درصد در یک پاس کاهش دادند. این فرایند نوارهای برشی یکنواختی را تشکیل داد که منجر به دانه های بسیار ریز با اندازه ۰/۱ تا ۰/۳ میکرومتر شد. ورق های تیتانیوم نورد شده استحکام کششی نهایی ۸۹۵ تا ۹۱۵ مگاپاسکال را نشان دادند. جیانگ و همکارانش [6] در پژوهش خود دریافتند که فرایند نورد نامتقارن بهبود یافته (ASR) استحکام تسلیم آلومینیوم نورد شده را تا حد زیادی افزایش می دهد و در نتیجه دانه های بسیار ریز با مرزهای زاویه دار را ایجاد می کند. لی و همکارانش [7] ریزدانه های تیتانیوم با اندازه دانه متوسط ۸۰ نانومتر را با استفاده از نورد نامتقارن و متقارن در دمای اتاق تولید کردند. سپس تأثیر فرایند آنیلینگ را بر روی آن ها در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه بررسی کردند. در نتیجه تیتانیوم با دانه بندی فوق العاده ریز با اندازه دانه کمتر از ۲۰۰ نانومتر به دست آمد که نشان دهنده پایداری حرارتی نسبتاً خوب است. تجزیه و تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD) جهت گیری های مشخصی را در امتداد صفحات کریستالی نشان داد، که با دمای آنیل بالاتر شدت جهت گیری کمی کاهش یافت. هوانگ و همکارانش [8] جهت بررسی آلیاژ منیزیم AZ80 با قابلیت عملیات حرارتی، از روش نورد DSR با کاهش ضخامت ۳۳ درصد در هر پاس استفاده کردند. ورق نورد شده با این روش استحکام کششی ۳۲۹ مگاپاسکال و ازدیاد طول ۲۵٪ را نشان داد. جان و همکارانش [9] فرایند نورد سطحی اولتراسونیک (USRP) را به عنوان یک روش جدید بررسی کردند. USRP یک فرایند جدید تغییر شکل پلاستیک شدید (SPD) است که طی آن فرایندهای پینینگ اولتراسونیک (UIP) و نورد عمیق (DR) را برای بهبود یکپارچگی سطح و خواص مکانیکی مواد با هم به کار می گیرد. این فرایند گرادیان لایه های سطحی نانو ساختار را تحریک می کند و خواص مکانیکی را بهبود می بخشد و از شکست مواد جلوگیری می کند. در این پژوهش نتایج مربوط به متریال های مختلف ارائه شدند. استپانف و همکارانش [10] ریزساختار و خواص مکانیکی مس پس از ۱ تا ۱۰ پاس فرایند ECAP را با فرایند نورد سرد بر روی این متریال مقایسه کردند. نورد باعث تبدیل ساختار مس از هم محور به لایه ای بدون ریزتر کردن

دانه‌ها شد. همچنین منجر به گسترش مرزهای با زاویه زیاد و بهبود ساختار تشکیل شده گردید. خیری و همکارانش [11] خواص کششی فولاد ضد زنگ AISI 316L نورد سرد را پس از انجام فرایندهای مختلف مانند تبدیل کامل فاز مارتنیت به آستنیت، تبلور مجدد آستنیت باقی مانده و رشد دانه در دماهای مختلف از ۸۵۰ تا ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد، بررسی کردند. نتایج نشان داد که دماهای بالاتر فرایندهای برگشت و تبلور مجدد را تسریع می‌بخشند، اما منجر به دانه‌های درشت‌تر در پایان تبلور مجدد می‌شوند. کاهش دمای آنیل در طول تبلور مجدد کامل، تنش تسلیم و استحکام کششی نهایی را افزایش داد، در حالی که ازدیاد طول کل را کاهش داد. جالب توجه است که وابستگی تنش تسلیم به اندازه دانه بیشتر از استحکام کششی نهایی است، که احتمالاً به دلیل بهبود رفتار سخت‌شدگی و انعطاف‌پذیری ناشی از تبدیل با اندازه دانه درشت‌تر است. رن و همکارانش [12] در پژوهش عملی خود خواص مکانیکی آلیاژ Inconel 718 را با استفاده از روش نورد سرد دو مرحله‌ای، شامل نورد سرد اولیه، فرایند آنیلینگ میانی، نورد سرد ثانویه و عملیات پیری بهبود دادند. چن و همکارانش [13] ورق‌های آلیاژ Mg-5Zn-1Mn را به کمک نورد با نرخ کرنش بالا (HSRR) در دماهای بین ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تولید کردند. آن‌ها ریزساختار و خواص مکانیکی ورق‌های نورد شده را بررسی کردند. نتایج نشان داد که بارش دینامیکی نقش مهمی در تکامل ریزساختاری و خواص مکانیکی دارد. هی و همکارانش [14] آلیاژهای بور آهن حاوی مقادیر مختلف تیتانیوم را با استفاده از روش ذوب القایی خلأ (VIM) تولید کردند. آلیاژها دارای خواص مکانیکی ضعیف، به ویژه از لحاظ شکل‌پذیری بودند. فرایند نورد گرم برای بهبود ریزساختار و خواص مکانیکی استفاده شد. تجزیه و تحلیل ریزساختار نشان داد که نورد گرم باعث کاهش اندازه و بهبود توزیع تقویت‌کننده‌ها می‌شود. آزمایش مکانیکی، بهبود استحکام کششی و ازدیاد طول را نشان داد، در حالی که استحکام تسلیم بدون تغییر باقی ماند. افزایش میزان تیتانیوم در ابتدا باعث کاهش جزئی و سپس افزایش استحکام کششی نهایی و استحکام تسلیم شد. ونگ و همکارانش [15] تأثیر کاهش ضخامت ناشی از نورد و عملیات آنیل بر روی ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژهای آلومینیوم AA5052 را مورد مطالعه قرار دادند. بر اساس نتایج این پژوهش، کاهش بیشتر ضخامت باعث ازدیاد طول دانه‌های هم‌محور می‌شود که منجر به افزایش

استحکام اما کاهش انعطاف‌پذیری می‌گردد. هدایتی و همکارانش [16] تأثیر کاهش ضخامت‌های مختلف از طریق نورد سرد را بر روی ریزساختار و خواص مکانیکی فولاد ضد زنگ AISI 304L تحلیل کردند. نورد سرد در دمای ۰ °C با کاهش ۱۰ تا ۹۰ درصدی ضخامت منجر به تشکیل فاز مارتنیت ناشی از کرنش و افزایش استحکام شد. یافته‌های تجربی با مدل اولسن - کوهن هم‌راستا شدند و بر افزایش استحکام به وجود آمده صحنه گذاشتند. پنیگرهای و جایگانتان [17] اثر دمای نورد بر خواص مکانیکی و ویژگی‌های ریزساختاری آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۳ را مورد بررسی قرار دادند. بر اساس پژوهش انجام شده نورد شدید آلیاژ در نیتروژن مایع و دمای اتاق نشان داد که آلیاژ کرایورول شده دارای استحکام بالاتر در حدود ۲۵۷ مگاپاسکال در مقایسه با آلیاژ نورد شده در دمای اتاق با استحکام ۲۳۲ مگاپاسکال به دلیل چگالی نابه‌جایی بالاتر است (کرایورلینگ یک فرایند نورد ساده در دمای پایین است که در آن دمای پایین توسط نیتروژن مایع حفظ می‌شود. کرایورولینگ یک فرایند تغییر شکل مکانیکی منحصر به فرد است که با استفاده از آن می‌توان به آلیاژهایی با استحکام و شکل‌پذیری بالا دست یافت). پس از نورد انجام شده، عملیات آنیل در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه استحکام کششی و شکل‌پذیری آلیاژ کرایورول شده را بهبود بخشید. جهازی و همکارانش [18] تأثیر دمایی حرارت مجدد، درصد تغییر شکل، زمان بین پاسی و دمای نورد نهایی بر روی فولاد AISI 4130 را مورد تجزیه و تحلیل قرار دادند. سختی، کشش و خواص ضربه‌ای نمونه‌ها اندازه‌گیری و ریزساختار آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. با کنترل دقیق عملیات ترمومکانیکی، تعادل ایدئال میان استحکام و چقرمگی به دست آمد. نتایج نشان دادند که خواص مکانیکی با افزایش درصد نورد در هر پاس بهبود می‌یابد، با این حال، خواص بهینه زمانی به دست می‌آید که ترکیب مناسبی از درصد کاهش ضخامت، و گرم کردن مجدد و دمای نورد به کار گرفته شود. ون لانگ و همکارانش [19] افزایش استحکام فولاد کم کربن را از طریق تغییر شکل نورد با فولاد قرار گرفته تحت عملیات حرارتی دو فازی، بررسی و مقایسه کردند. فولادی که تحت عملیات حرارتی قرار گرفته بود استحکام بالایی در حدود ۷۴۰ MPa و شکل‌پذیری خوبی را با ۱۵٪ ازدیاد طول در هنگام شکست نشان داد؛ در حالی که فولاد نورد شده استحکام ۷۰۰ MPa و ازدیاد طول زیر ۳٪ در هنگام شکست را نتیجه داد.

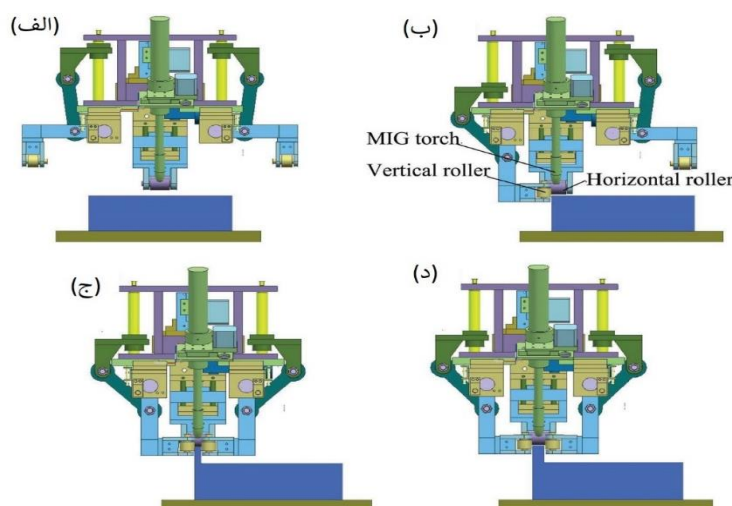
آنچه در شکل (۲) مشاهده می‌شود می‌تواند با توجه به ویژگی‌های قطعه نسبت به نورد کردن سطوح بالا یا جانبی رسوب تغییر کند. در این پژوهش تأثیر نیرو و دمای نورد بر شکل لایه پرینت شده، مورد مطالعه قرار گرفت و پارامترهای بهینه نورد برای کنترل ارتفاع و عرض لایه‌ها به دست آمد. رودریگز و همکارانش [21] عنوان کردند که طراحی غلتک نقش مهمی در روش نورد بین لایه‌ای ایفا می‌کند و هندسه قرارگیری غلتک‌ها باید با توجه به ویژگی‌های قطعه (ضخامت و...) طراحی شود تا بتوان به ریزدانه‌های همگن رسید. آن‌ها در این مطالعه از فرایند WAAM و آلیاژ Ti-6Al-4V استفاده کردند. شکل (۳) ریزساختار ماده مورد مطالعه را قبل و بعد از نورد نشان می‌دهد.

به طور خلاصه، بررسی تأثیر نورد بر خواص مکانیکی و ریزساختار مواد تولید شده با روش‌های عمومی تولید نشان می‌دهند فرایند نورد سبب افزایش سختی و استحکام شده و ریزساختار ماده را به شکل ریزدانه تغییر می‌دهد [3-19].

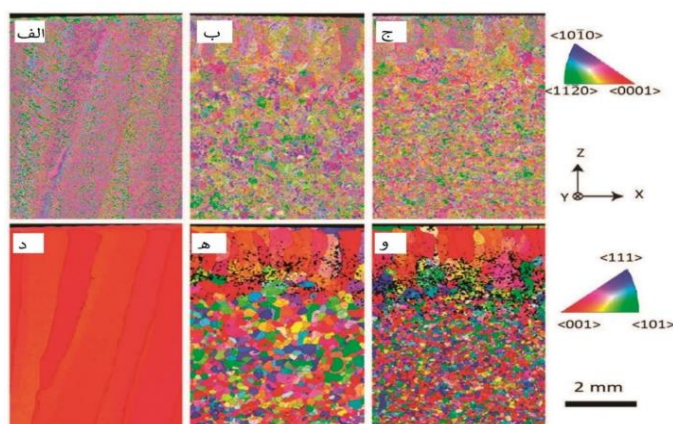
فرایند نورد در قطعات تولید شده به روش پرینت

سه‌بعدی

پیکربندی‌های نورد در پرینت سه‌بعدی و مکانیسم‌های هیبریدی. ژنگ و همکارانش [20] در سال ۲۰۱۳ یک مکانیسم دگرگونی در خصوص فرایند تولید افزایشی سیم و قوس (WAAM) را ارائه کردند که این مکانیسم دارای یک سیستم نورد جدید با سه غلتک است که پیکربندی آن همانند

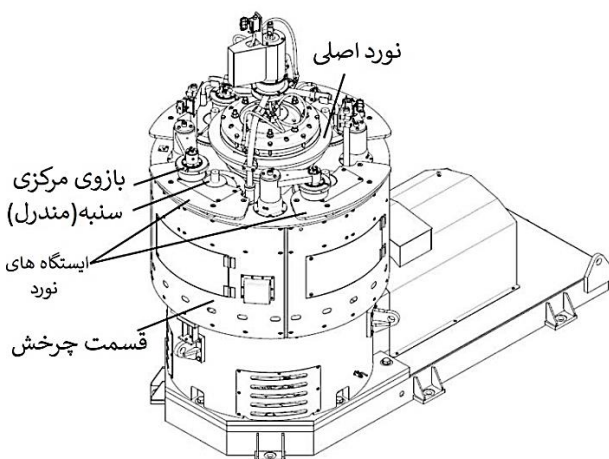


شکل ۲ شبیه‌سازی مکانیزم نورد دگرگونی در شرایط کاری و پیکربندی‌های مختلف: (الف) یک غلتک، (ب) دو غلتک، (ج) سه غلتک برای دیواره نازک با ضخامت ۶ میلی‌متر و (د) سه غلتک برای دیواره نازک با ضخامت ۱۰ میلی‌متر [20]



شکل ۳ نماهای پراش برگشتی الکترون (EBSD) از فاز α (الف - ج) و فاز β بازسازی شده (د - و) در نمونه‌های تولید شده بدون نورد و همراه با نورد با بارگذاری‌های ۵۰ و ۷۵ KN [21]

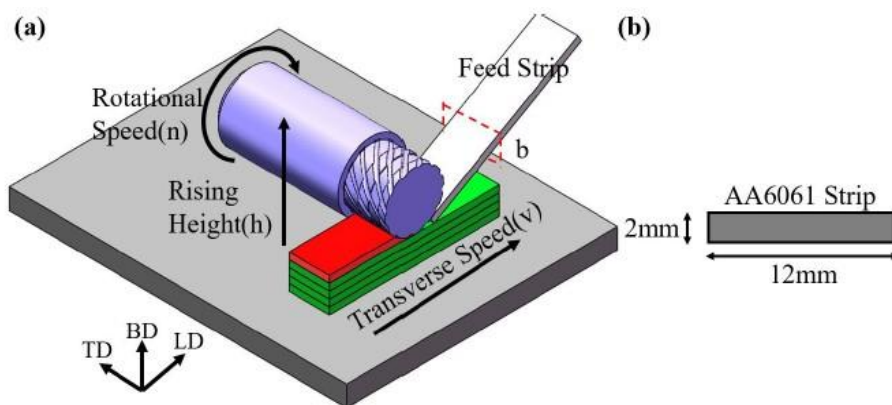
شد. نتایج نشان داد که با انتخاب پارامترهای فرایند مناسب می‌توان از عیوب شکل‌دهی ماکروسکوپی جلوگیری کرد. در نتیجه فرایندهای انجام شده یک ریزساختار لایه‌ای غیر مسطح از دانه‌های هم‌محور ریز و فوق‌العاده ریز که به طور متراکم در کنار یکدیگر ادغام شده‌اند، بدون تخلخل یا نقص زیاد به دست آمد. اگر چه مواد رسوب‌شده از دانه‌های کاملاً هم‌محور تشکیل نشده بودند، ناهمسانگردی خواص مکانیکی کم بود (شکل ۶). استحکام کششی نهایی و ازدیاد طول در هر دو جهت طولی و جهت تشکیل مواد رسوب‌شده به دلیل ریزساختار لایه‌ای غیر مسطح و ایجاد ریزدانه‌ها، به ترتیب با حداکثر مقادیر ۲۱۵ مگاپاسکال و ۳۲ درصد بیشتر از نوارهای فیلر خام بود.



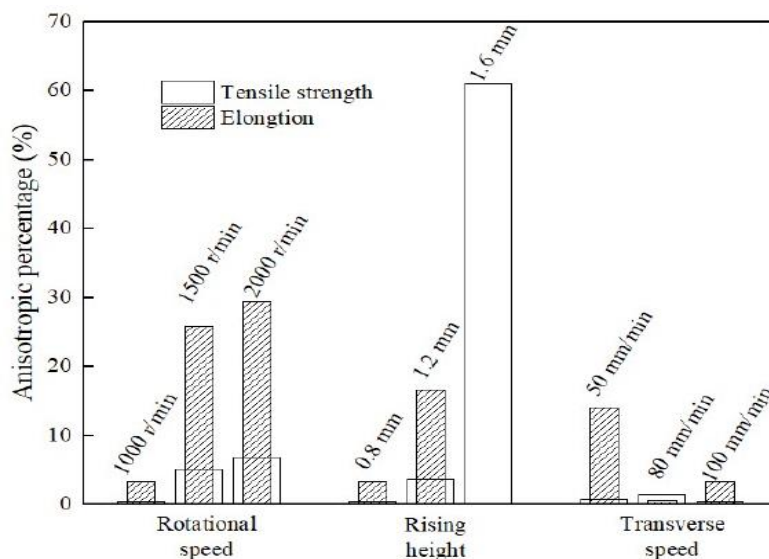
شکل ۴ طرح کلی نورد حلقه‌ای خودکار [22]

میشل و همکارانش [22] نورد حلقه‌ای را به عنوان یک فرایند شکل‌دهی انعطاف‌پذیر برای تولید حلقه‌های بدون درز با ابعاد و مقاطع مختلف، مورد بررسی قرار دادند. شکل (۴) طراحی انجام شده را که شامل یک میز نورد با چهار سنبله می‌باشد نشان می‌دهد. لازم به ذکر است گاهی مقاطع مختلف برای رسیدن به هندسه نهایی ممکن است نیاز به چند مرحله فرم‌دهی داشته باشند. به همین دلیل برای افزایش انعطاف‌پذیری فرایند، استفاده از روش‌های پربازده تولید افزودنی مانند WAAM در فرایند نورد حلقه‌ای مفید می‌باشد. این روش امکان کار بر روی مواد مختلف با نرخ رسوب بالا را فراهم می‌کند. در این حالت، می‌توان مقاطع پیچیده‌تری را تنها با یک مرحله نورد حلقه‌ای تولید کرد. بررسی نتایج نشان می‌دهند که پیش‌فرم‌های WAAM رفتار شکل‌دهی خوبی داشتند و هیچ نقص سطحی روی آن‌ها ایجاد نشد. همچنین، عیوب داخل حلقه‌ها هیچ اثر منفی را بر روند فرایند نورد نشان نداد. شرایط سطح (خام یا ماشین‌کاری شده) بر رفتار شکل‌دهی تأثیری نداشت و ترکیب WAAM و نورد حلقه‌ای با اهداف بهبود کارایی فرایند و کاهش هزینه‌ها قابل اجرا به نظر می‌رسد.

ژی و همکارانش [23] در سال ۲۰۲۳ به عنوان اولین مطالعه از نوارهای آلایژ آلومینیوم H32-۵۰۵۲ با ضخامت ۲ میلی‌متر به عنوان فیلر در فرایند ساخت افزودنی به روش نورد اصطکاکی (FRAM) استفاده کردند. شماتیک این فرایند در شکل (۵) قابل مشاهده است. در این تحقیق تأثیر پارامترهای فرایند از جمله افزایش ارتفاع و سرعت دورانی بر کیفیت شکل‌دهی، ریزساختار و خواص مکانیکی قطعه حاصل بررسی



شکل ۵ (a) شماتیک عملیات FRAM و (b) ابعاد مقطع نوار آلومینیومی به عنوان فیلر [23]



شکل ۶ درصد ناهمسانگردی در پارامترهای مختلف در فرایند FRAM [23]

تکرارپذیری فرایند

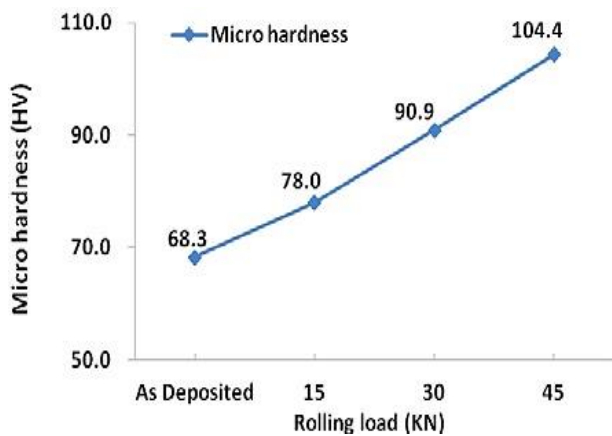
مارتینا و همکارانش [24] در پژوهش خود یک قطعه از جنس Ti-6Al-4V را با روش WAAM پرینت کردند و با استفاده از روش نورد فشار بالا هر لایه از پرینت را به صورت بین پاسی نورد کردند. آن‌ها نشان دادند نمونه‌های نورد شده به این روش تکرارپذیری فرایند تولید را افزایش داده و این امر می‌تواند به اجرای صنعتی فرایند کمک کند.

خواص مکانیکی، ریزساختار، عیوب

ژنگ و همکارانش [20] نشان دادند که روش رسوب و نورد ترکیبی برای ریزدانه‌کردن، جلوگیری از ترک داغ و بهبود خواص مکانیکی قطعات مفید خواهند بود. گو و همکارانش [25] اشاره کردند که فرایند نورد باعث بهبود فرایند ریزدانه‌کردن و همچنین افزایش سختی (شکل ۷) می‌شود، بنابراین با استفاده از روش WAAM خواص مکانیکی آلیاژ تولید شده بهبود داده می‌شود. همچنین در نتایج این پژوهش آمده است که در آینده نزدیک سیم‌های ترکیبی جدید، نورد بین پاسی و عملیات حرارتی پس از ساخت برای بهبود خواص جامع آلیاژهای آلومینیوم با به‌کارگیری روش WAAM اعمال خواهند شد. در این مقاله قطعات مورد بررسی از سیم‌های آلیاژ آلومینیوم ER2319 تولید شدند. مارتینا و همکارانش [26] برای بهبود ریزساختار لایه‌های

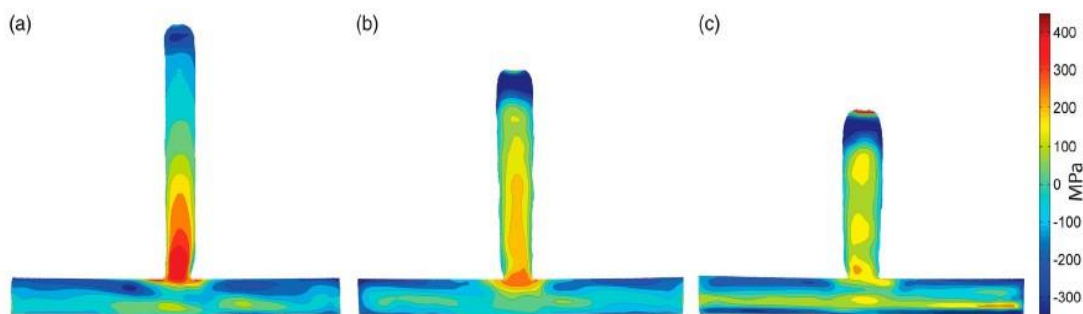
تشکیل شده، اثر نورد بین پاسی فشار بالا را مورد ارزیابی قرار دادند و در این راستا یک غلتک مسطح و یک غلتک پروفیلی را با هم مقایسه کردند. در نتیجه ریزساختار از دانه‌های بزرگ ستونی به دانه‌های هم‌محور که اندازه آن‌ها بین ۵۶ تا ۱۳۹ میکرومتر بود تغییر کردند. نتایج نشان دادند که نورد بین پاسی فشار بالا می‌تواند بر بسیاری از کاستی‌های قطعات تولید شده به روش AM غلبه کند و به طور بالقوه به اجرای صنعتی این فرایند کمک کند. در این پژوهش فرایند تولید افزودنی WAAM و متریال Ti-6Al-4V مورد بررسی قرار گرفتند. آن‌ها همچنین اثبات کردند هنگامی که در سازه‌های فولادی تولید شده به روش WAAM فرایند نورد اعمال شود، این فرایند می‌تواند منجر به کاهش اندازه دانه شود. نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان می‌دهد نورد باعث بهبود قابل توجه فرایند ریزدانه‌کردن، کاهش ضخامت کلی لایه‌ها و تغییر ریزساختار از حالت کاملاً ستونی به هم‌محور می‌شود که دلیل آن تبلور مجدد لایه تغییر شکل یافته در هنگام رسوب کردن و ذوب شدن لایه بعدی باشد. اندازه ناحیه تبلور مجدد متأثر از میزان بار و در نتیجه میزان تغییر شکل ماده قرار می‌گیرد. غلتک مسطح، که دارای مزایای عملی قابل توجهی نسبت به سایر غلتک‌ها است، کاهش‌های مشابهی را در اندازه دانه ایجاد کرد و ممکن است انتخاب بهتری برای بهره‌برداری تجاری از فرایند نورد باشد. این پژوهشگران همچنین در مقاله‌ای دیگر [24] عنوان کردند که

ارتباط بین متریال‌ها و عیوب در فرایندهای WAAM مربوط به متریال‌های مختلف در شکل (۱۰) آورده شده است.

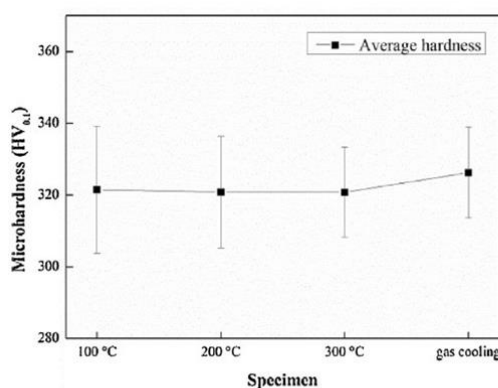


شکل ۷ متوسط میکرو سختی آلیاژ آلومینیوم ER2319 پرینت شده به روش WAAM نورد شده همراه با افزایش بار [25]

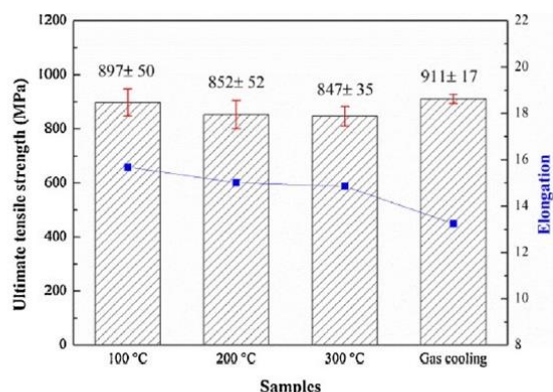
نورد می‌تواند به ریزساختار هم محور منجر شود، لذا این مورد همراه با کاهش تنش پسماند (شکل ۸) و اعوجاج متریال Ti-6Al-4V تولید شده با روش WAAM ثابت می‌کند که نورد می‌تواند ابزار مفیدی برای بهبود کیفیت قطعات ساخته شده از طریق روش تولید افزودنی باشد. وو و همکارانش [27] نشان دادند که اگر از فرایند WAAM استفاده شود، گرادیان حرارتی لایه‌های رسوب‌گذاری و فرایند گرمایش و خنک‌سازی متناوب باعث می‌شود که قسمت هدف دارای تکامل ریزساختاری و خواص مکانیکی بهتر باشد که در شکل (۹) مشاهده می‌شود. تکنیک نورد سرد به طور قابل توجهی ناهمسانگردی ریزساختاری را از طریق تغییر شکل پلاستیکی شدید رسوبات کاهش می‌دهد. نورد سرد بین پاسی همچنین می‌تواند نقش مهمی در بهبود تخلخل هیدروژنی در قطعات آلومینیومی ساخته شده توسط WAAM ایفا کند. متریال‌های مختلفی در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته‌اند.



شکل ۸ نقشه کانتور تنش پسماند: (a) کنترل نمونه‌های نورد شده با استفاده از غلتک پروفیلی با بارهای (b) ۵۰ کیلو نیوتن و (c) ۷۵ کیلو نیوتن [24]

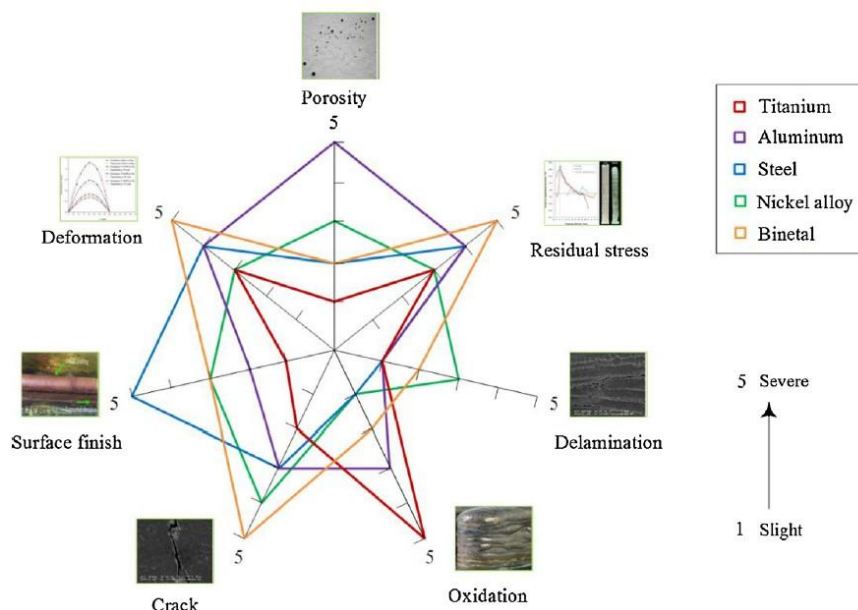


الف



ب

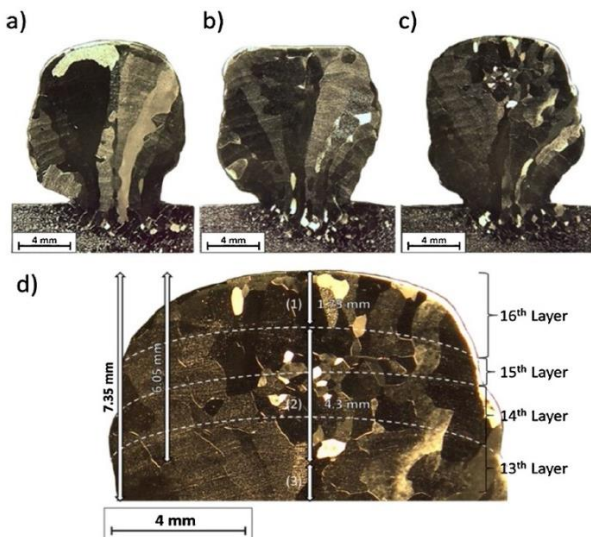
شکل ۹ خواص مکانیکی قطعه Ti6Al4V تولید شده توسط WAAM با خنک کننده میان پاسی با استفاده از گاز CO₂: (الف) سختی و (ب) استحکام کششی و ازدیاد طول [27]



شکل ۱۰ ارتباط بین متريال‌ها و عيوب در فرایندهای WAAM [27]

خواص مکانیکی و همچنین کاهش زبری سطح شوند. استراتژی‌های مختلفی برای استفاده از نورد به منظور کنترل ریزساختار لایه‌ها بر روی فلزات AM مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان یک پاس نورد بر روی سطح خارجی/ لایه نهایی یا نورد بین پاسی را نام برد. متريال استفاده شده در این پژوهش از نوع Ti-6Al-4V می‌باشد. مارینلی و همکارانش [31] اشاره کردند که اجزای تولید شده به روش WAAM معمولاً با دانه‌های ستونی بزرگ مشخص می‌شوند. این حالت را می‌توان با به‌کارگیری نورد سرد در فرایند کاهش داد. در واقع، تغییر شکل پلاستیک شدید در این فرایند منجر به کاهش اعوجاج و تنش‌های پسماند و اصلاح ریزساختاری می‌شود. در این تحقیق، نورد بین پاسی با بار ۵۰ کیلونیوتن بر روی یک سازه خطی تانتالیوم برای ارزیابی اثربخشی نورد در تغییر ساختار دانه از ستونی به هم‌محور و همچنین در اندازه ریزدانه‌ها انجام شد. اندازه دانه متوسط ۶۵۰ میکرومتر پس از پنج چرخه نورد بین پاسی و رسوب به دست آمد. هنگامی که لایه تغییر شکل یافته در طی رسوب بعدی دوباره گرم شد، تبلور مجدد رخ داد که منجر به رشد دانه‌های جدید بدون کرنش شد. عمق منطقه بهبود یافته مشخص شد و با مشخصات سختی ایجاد شده پس از نورد مرتبط گردید. علاوه بر این، یک بافت تصادفی پس از نورد تشکیل شد که باید به دستیابی به خواص مکانیکی همسانگرد کمک کند. در این پژوهش تأثیر نورد عمودی سرد با بار ۵۰ کیلونیوتن بر ریزساختار و سختی

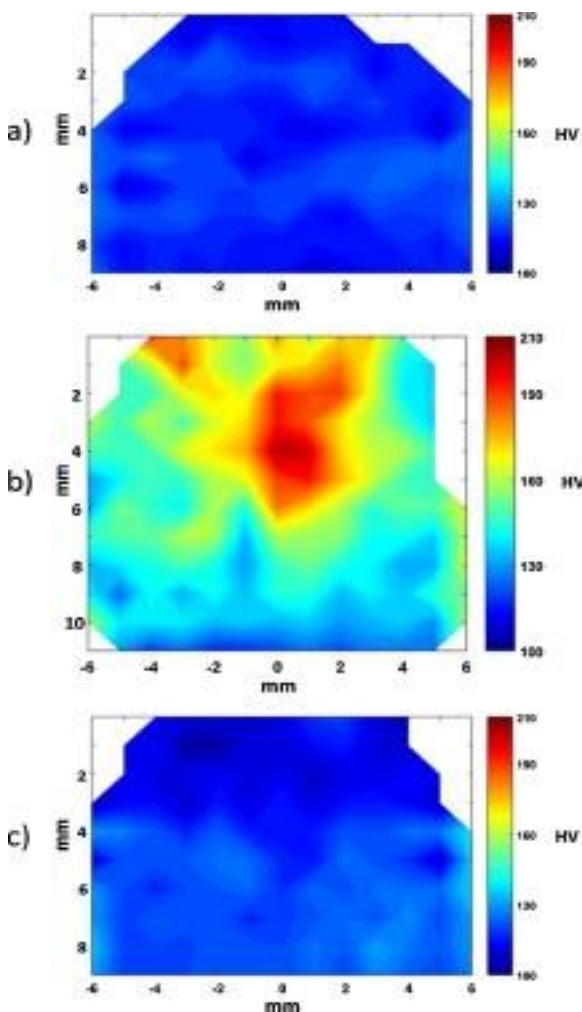
گیساریو و همکارانش [28] اشاره کردند که برای بهبود ریزساختار و کاهش تخلخل، می‌توان نورد سرد را به طور مستقیم پس از رسوب مواد روی قطعه اعمال کرد. رودریگوز و همکارانش [21] نشان دادند که نورد بین لایه‌ای در متريال Ti-6Al-4V تولید شده به روش WAAM باعث بهبود ریز دانه‌های قبلی، کاهش ضخامت لایه‌های فاز آلفا و تغییر کلی ریزساختار از ستونی به هم‌محور می‌شود. همچنین نشان دادند که نورد بین لایه‌ای با افزایش بار نورد، اندازه و کمیت تخلخل را کاهش می‌دهد که دلیل افزایش شکل‌پذیری آلیاژهای آلومینیومی تولید شده به روش WAAM نورد شده است. کیو و همکارانش [29] نتیجه گرفتند که عملیات رسوب‌دهی پس از نورد گرم راهی مؤثر برای اصلاح قابل توجه ریزساختار و بهبود خواص مکانیکی رسوبات آلیاژ A380 ساخته شده از طریق سیستم‌های ارزان قیمت فشار متوسط پاشش سرد است. در این پژوهش عملیات نورد گرم پس از پاشش رسوبات A380 با حرارت دادن آن‌ها در دمای ۵۰۰ درجه در کوره به مدت ۲ ساعت و سپس عملیات نورد یک طرفه با کاهش ضخامت‌های ۲۰ و ۴۰ درصد به ترتیب در ۱ و ۲ پاس انجام شد. متريال به کار گرفته شده در این پژوهش آلیاژ A380 است. ملکی و همکارانش [30] عنوان کردند که اگر پارامترهای مناسب برای عملیات نورد انتخاب شوند، این روش می‌تواند فرایند ریزدانه کردن را بهبود ببخشد و باعث ایجاد تنش‌های پسماند فشاری در لایه تحت عملیات قرار گرفته شود. این ویژگی‌ها می‌توانند منجر به بهبود



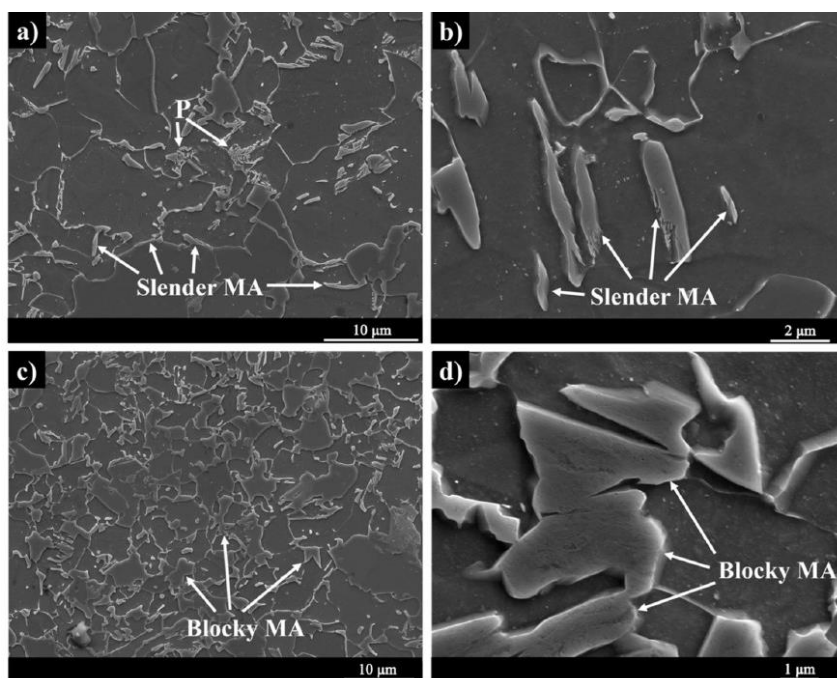
شکل ۱۱ میکروگراف‌های نوری نمونه‌های (a) R1، (b) R2 و (c) R3. بزرگ‌نمایی قسمت بالای تبلور مجدد نمونه (d) R3 [31]

بافت یک جزء تانتالیوم AM پس از هر مرحله از فرایند مورد مطالعه قرار گرفته است. سه نمونه اصلی مربوط به سه مرحله متوالی در این مطالعه این گونه بودند: به صورت رسوب (نمونه R1)، به صورت رسوب + نورد (نمونه R2)، به صورت رسوب + نورد + رسوب (نمونه R3). در نمونه‌های مورد مطالعه، بار نورد اعمال شده باعث ایجاد یک کرنش فشاری در لایه‌های رسوب شده قبلی شد و میدان حرارتی رسوب بعدی اجازه تشکیل و رشد دانه‌های تبلور مجدد جدید را داد. تبلور مجدد در مرکز ساختار رسوب شده، جایی که اوج کرنش در آن قرار داشت و در عمق سه لایه زیر آخرین لایه رسوب شده رخ داد. مراحل پی در پی نورد و رسوب منجر به یک منطقه به تدریج بزرگ‌تر از دانه‌های هم‌محور با اندازه دانه متوسط ۶۵۰ میکرومتر پس از پنج مرحله نورد بین پاسی شد (شکل‌های ۱۱ و ۱۲).

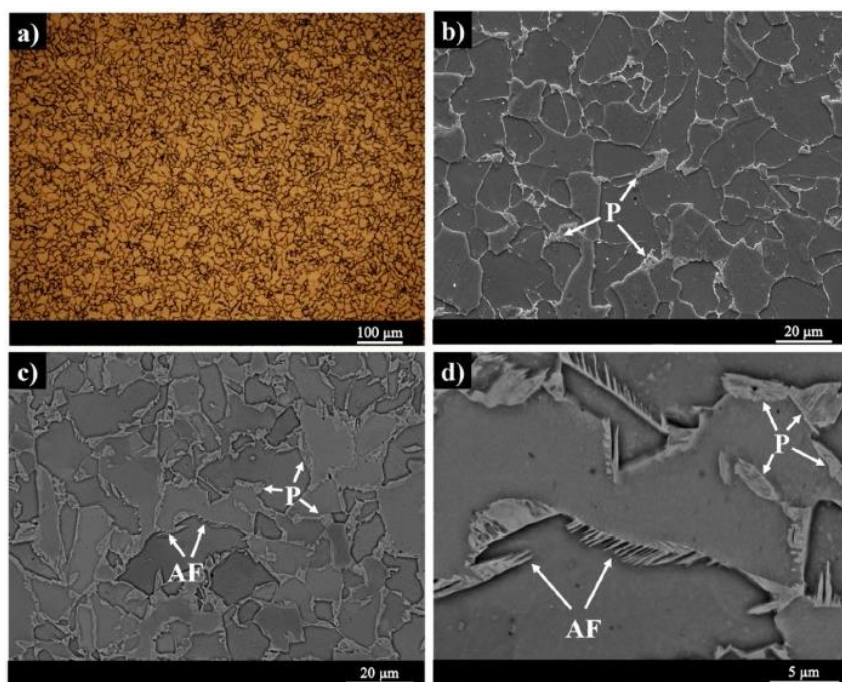
نمائی و همکارانش [32] در پژوهش خود امکان‌سنجی ساخت ورق فولادی کم آلیاژ کم کربن نورد شده (EH36) با فناوری WAAM با استفاده از فیلر ER70S را بررسی کردند. پس از فرایند ساخت، چرخه‌های مختلف عملیات حرارتی، از جمله خنک‌سازی هوا و کوئنچ آب از دمای آستنیت بحرانی ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، برای هر دو نمونه نورد معمولی و WAAM اعمال شد. ویژگی‌های ریزساختاری و خواص مکانیکی ورق‌های کشتی ساخته شده با نورد و WAAM به طور کامل قبل و بعد از چرخه‌های مختلف عملیات حرارتی مشخص و مقایسه شدند. هر دو عملیات حرارتی خنک کننده هوا و کوئنچ آب منجر به تشکیل ترکیبات سخت مارتنزیت آستنیت در ریزساختار ورق نورد شده گردیدند که منجر به افزایش سختی و استحکام کششی و کاهش شکل‌پذیری قطعه می‌شود. از طرف دیگر، عملیات حرارتی خنک کننده هوا باعث همگن شدن ریزساختار صفحه کشتی WAAM و باعث کاهش جزئی سختی و استحکام کششی شد، در حالی که چرخه کوئنچ آب منجر به تشکیل فریت سوزنی و پرلیت بین دانه‌ای و کمک به بهبود خواص مکانیکی قطعه شد که تمامی مراحل و حالت‌های یاد شده در شکل (۱۳) مشاهده می‌شوند. بنابراین، یکپارچگی مکانیکی مطلوب‌تر قطعه WAAM کوئنچ شده با آب در مقایسه با قطعه نورد شده، امکان ساخت صفحات کشتی توسط WAAM را تأیید کرد (شکل ۱۴).



شکل ۱۲ نقشه‌های کانتور مرتبط با اندازه‌گیری سختی ویکرز برای نمونه‌های (a) R1، (b) R2 و (c) R3 [31]



شکل ۱۳ میکروگراف‌های SEM از صفحه کشتی نورد شده پس از اعمال عملیات حرارتی مختلف: (a) و (b) چرخه خنک کنندگی توسط هوا و (c) و (d) چرخه کوئنچ کردن آب [32]



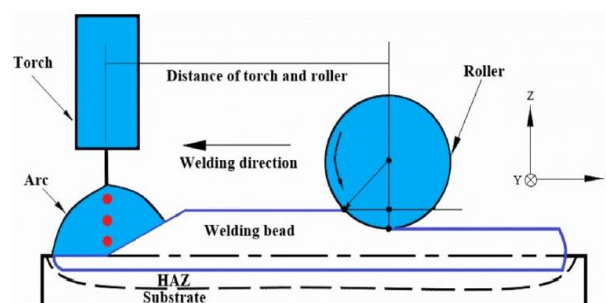
شکل ۱۴ میکروگراف‌های نوری و SEM که از نمونه WAAM پس از اعمال حرارتی مختلف از جمله: (a) و (b) چرخه خنک کنندگی هوا و (c) و (d) چرخه کوئنچ آب گرفته شده است (P: پرلیت، AF: آستنیت فریت) [32]

دنبال آن عملیات حرارتی را مقایسه کردند (شماتیک نمونه S2 در شکل ۱۵ آورده شده است). نمونه S2 دارای مقاومت در برابر رشد ترک خستگی بهتر بود که عمدتاً به نقص‌های

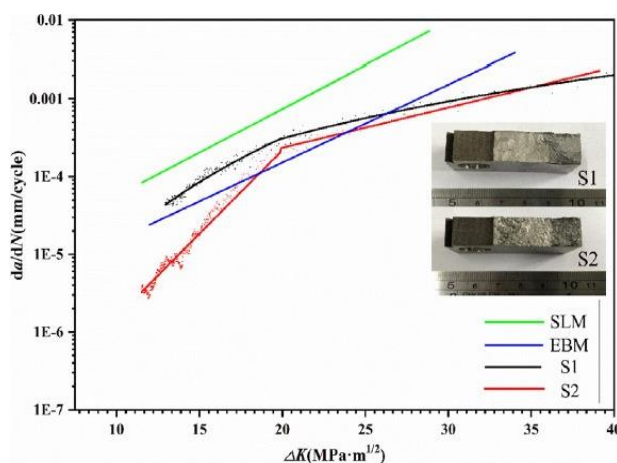
گائو و همکارانش [33] مقاومت رشد ترک خستگی و ریزساختار آلیاژهای TC4-DT ساخته شده توسط WAAM (نمونه S1 و WAAM نورد شده در محل (نمونه S2) و به

دست یافت. به طور کلی، استراتژی جوشکاری باید بهبود داده شود تا از حفره‌ها و عدم وجود خطاهای ناشی از جوش جلوگیری شود، که در غیر این صورت ممکن است به صورت اتفاقی در فرایند WAAM ظاهر شوند و منجر به از دست دادن استحکام و شکل‌پذیری گردند. گو و همکارانش [25] تغییرات ناشی از عملیات حرارتی پس از ساخت و نورد بین پاسی با فشار بالا را با هدف افزایش استحکام قطعات ساخته شده به روش WAAM مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها در آزمایش‌های خود یک دستگاه نورد نه چندان پیشرفته مربوط به دانشگاه کرانفیلد را برای فرایندهای نورد بین پاسی به کار گرفتند. کیو و همکارانش [29] در پژوهش خود رسوبات آلیاژی اسپری شده تحت عملیات نورد گرم با درصدهای مختلف را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان می‌دهند که نمونه‌های نورد گرم در مقایسه با حالت اسپری شده، استحکام و شکل‌پذیری بهتری از خود نشان می‌دهند. ژنگ و همکارانش [20] نتیجه گرفتند که در مقایسه با تولید افزودنی معمول که یک فرایند رسوب آزاد است، قطعات ساخته شده به صورت ترکیبی از طریق رسوب‌دهی و نورد دارای سطوح بهتر و نوسان ابعاد بسیار کمتر هستند که مزایای صرفه‌جویی در زمان و مواد برای رسیدن به شکل نهایی قطعات بدون استفاده از ماشین‌کاری زیاد پس از تشکیل قطعه را شامل می‌شوند. میانگین ارتفاع و حداکثر خطای مطلق ارتفاع قطعات جدار نازک ۱۶ لایه در حالت بدون نورد افقی به ترتیب $30/8$ میلی‌متر و $2/4$ میلی‌متر به دست آمدند، در حالی که مقادیر برای حالتی که نورد انجام شد، $25/1$ میلی‌متر و $0/2$ میلی‌متر به دست آمدند. در حالت بدون نورد عمودی میانگین عرض بین $8/73$ تا $9/14$ میلی‌متر در نوسان بود و حداکثر مقدار خطای مطلق عرضی $0/45$ میلی‌متر برای قطعات جدار نازک به دست آمد. در مقابل، برای حالتی که روی قطعه نورد انجام شد، میانگین عرض بین $8/67$ و $8/78$ میلی‌متر در نوسان بود و حداکثر مقدار خطای مطلق عرضی $0/12$ میلی‌متر محاسبه گردید که تمامی این مقادیر در قالب جدول (۱) در زیر آورده شده است. در شکل‌های (۱۷) و (۱۸) نیز نماهای عرضی لایه‌ها با و بدون نورد افقی و عمودی آورده شده‌اند. همچنین در شکل (۱۹) خطای مطلق ارتفاع ماکزیمم قطعه جداره نازک با توجه به تعداد لایه‌های رسوب شده نمایش داده شده است.

ظریف‌تر و فاز ظریف‌تر آن مربوط می‌شود. اندازه بحرانی عیوب مربوط به عملکرد خستگی نیز محاسبه شد. اکثر عیوب در نمونه S2 کمتر از اندازه بحرانی بودند، در حالی که چندین نقص درشت در حدود $1,91$ میلی‌متر در نمونه S1 مشاهده شد. ترک‌های ثانویه متعدد را می‌توان در نزدیکی سطح شکست در نمونه S2 شناسایی کرد که منجر به مسیرهای طولانی و پیچ در پیچ انتشار ترک خستگی می‌شود. می‌توانید چگونگی و نرخ رشد ترک خستگی در فرایندهای مختلف را در شکل (۱۶) مشاهده کنید. بنابراین، نورد در محل می‌تواند خواص خستگی آلیاژهای تیتانیوم ساخته شده توسط تولید افزودنی را بهبود بخشد.



شکل ۱۵ نمودار شماتیک فرایند WAAM همراه با نورد در ادامه فرایند [33]



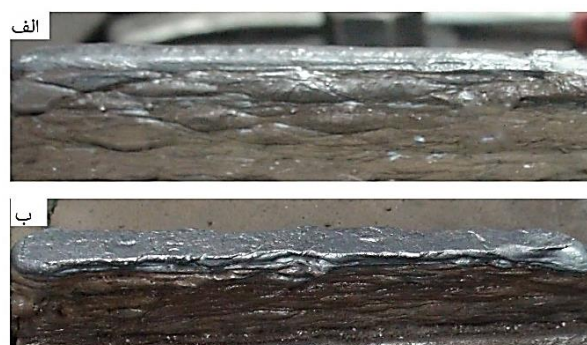
شکل ۱۶ نرخ رشد ترک خستگی نمونه‌های آلیاژ تیتانیوم TC4-DT تولید شده توسط فرایندهای مختلف [33]

میشل و همکارانش [22] دریافتند در صورتی که هیچ نقصی در نمونه‌های حاصل از نورد حلقه‌ای ظاهر نشود، می‌توان به خواص مکانیکی خوبی برای بارگذاری استاتیکی

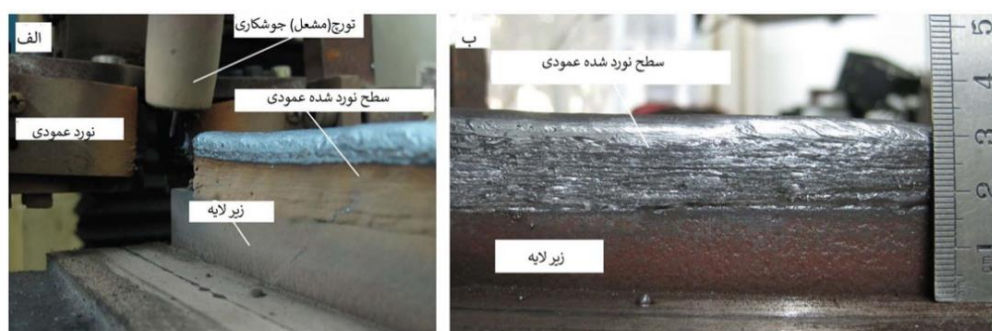
جدول ۱ تجزیه و تحلیل دقیق خطاها در خصوص لایه‌های رسوب شده با و بدون نورد عمودی [20]

Deposition layer	Average width (mm)		Maximum width absolute error (mm)		Mean square deviation (mm)	
	a*	b	a	b	a	b
First	8.73	8.67	0.36	0.06	0.14	0.03
Second	8.92	8.71	0.19	0.10	0.08	0.04
Fourth	8.83	8.76	0.33	0.12	0.13	0.02
Sixth	9.07	8.78	0.45	0.07	0.20	0.05
Eighth	9.14	8.70	0.42	0.04	0.18	0.02

*a is the condition for the thin-walled parts without vertical rolling. b is the condition for the thin-walled parts with vertical rolling.



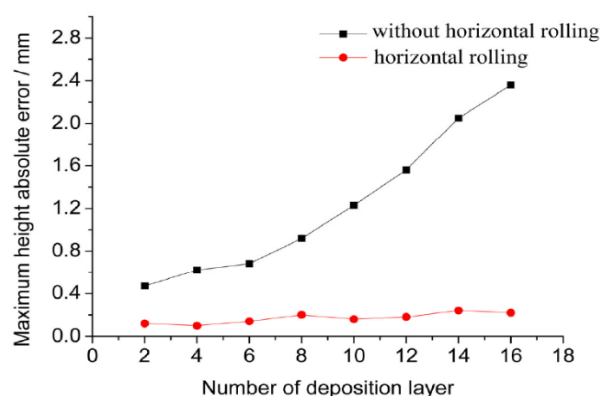
شکل ۱۷ تصاویر جداره نازک ۱۶ لایه با و بدون نورد افقی: (الف) بدون نورد و (ب) همراه با نورد [20]



شکل ۱۸ تصاویر قطعات جداره نازک نورد عمودی: (الف) نمای جانبی قطعه جداره نازک با نورد و (ب) نمای روبه‌روی قطعه جداره نازک با نورد [20]

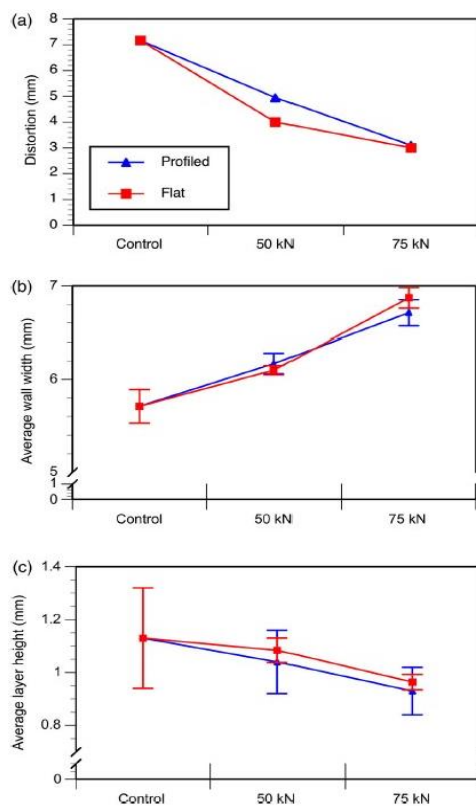
اعوجاج و تنش پسماند

ژنگ و همکارانش [20] همان طور که پیش‌تر اشاره شد مشخص کردند که قطعات ساخته شده توسط رسوب‌دهی و نورد به صورت ترکیبی دارای سطوح مسطح و نوسان ابعاد بسیار کوچک‌تر هستند که یکی از مزایای آن دستیابی به شکل خالص قطعات با ماشین‌کاری کمتر است. یکی دیگر از مزیت‌های مهم این روش در خصوص فرایند ریزدانه‌سازی، کاهش تنش پسماند، جلوگیری از ترک داغ و بهبود خواص مکانیکی است. گو و همکارانش [25] نشان دادند که اگر چه خاصیت استحکام آلیاژ پس از عملیات حرارتی قطعا بهبود



شکل ۱۹ خطای مطلق ارتفاع ماکزیمم قطعه جداره نازک [20]

WAAM کنترل کند. نورد در این پژوهش هم به صورت عمودی روی هر لایه رسوبی (بین پاسی) و هم بعد از تکمیل رسوب اعمال شد. اعوجاج عملاً با روش بین پاسی عمودی بر خلاف سایر فلزات حذف شد و با نورد جانبی معکوس شد. نورد بین پاسی عمودی اعوجاج را حذف می‌کند، اما منجر به ایجاد یک میدان تنش چند جهته با تنش‌های فشاری به عمق تقریباً ۲ mm زیر سطح و تنش کششی هیدرواستاتیک به عمق ۱۰-۵ mm زیر سطح می‌شود. تمامی حالت‌های نورد انجام شده در این پژوهش را در شکل (۲۱) مشاهده می‌کنید. اعوجاج در قطعات ساخته شده نامتقارن می‌تواند قابل توجه باشد، اما به دلیل استحکام تسلیم پایین در حالت رسوب برای آلیاژ آلومینیوم، عموماً کمتر از سایر فلزات است. نورد عمودی بین پاسی تنش پسماند در قطعات آلومینیوم تولید شده WAAM را اصلاح می‌کند و برخلاف تحقیقات قبلی برای دیواره‌های Ti-6Al-4V و فولاد کم کربن می‌تواند اعوجاج را از بین ببرد (شکل ۲۲). نتایج این پژوهش پس از بررسی اثر نورد بین پاسی عمودی و نورد جانبی پس از رسوب بر روی ۲۳۱۹ دیواره آلومینیومی تولید شده به روش WAAM آورده شده است.



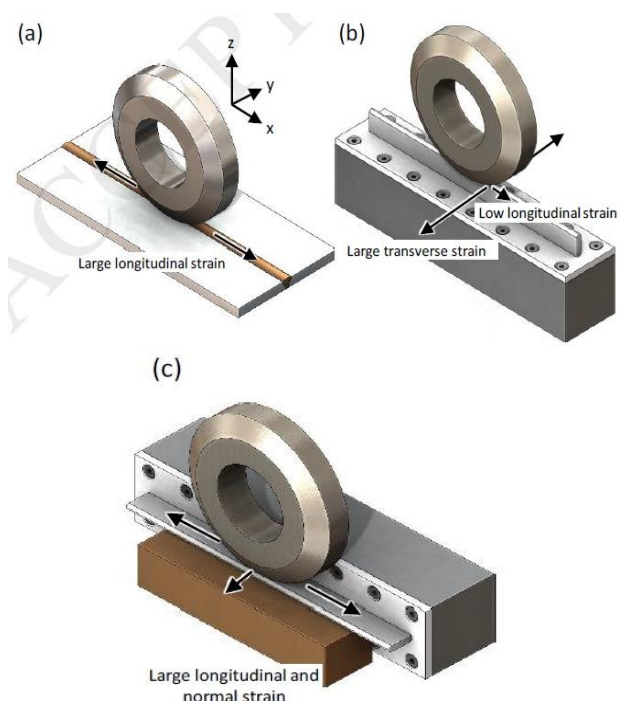
شکل ۲۰ (a) اعوجاج، (b) میانگین عرض دیواره و (c) ارتفاع لایه در برابر بار نورد. توجه داشته باشید که نوارهای خطا در (b) و (c) نشان دهنده

انحراف معیار سه اندازه‌گیری انجام شده هستند [24]

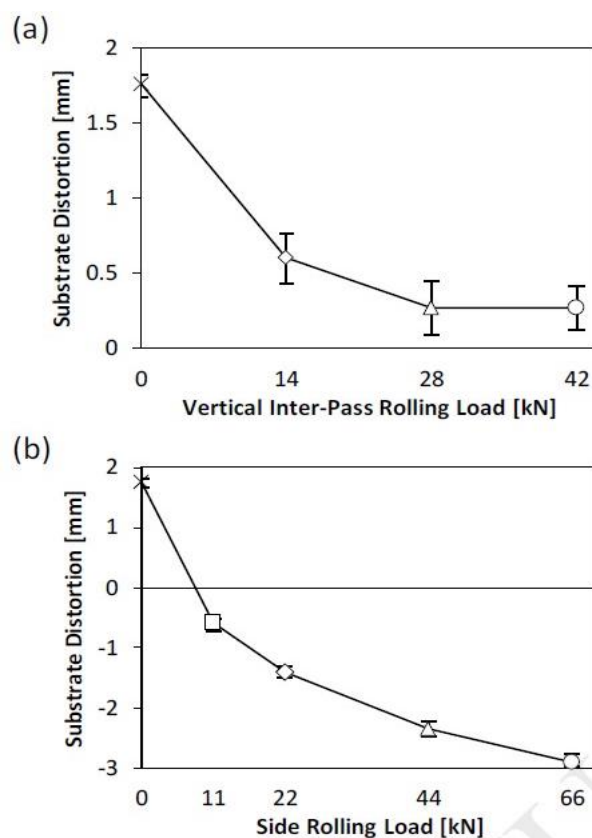
می‌یابد؛ با این حال مشکل اصلی کنترل اعوجاج است. بنابراین نورد سرد بین پاسی را نیز به فرایند اعمال کردند، که توانست به طور قابل توجهی حداکثر تنش پسماند را کاهش دهد، بنابراین به کمک این روند می‌توان اعوجاج را کاهش داد و یا حتی حذف نمود. مارتینا و همکارانش [26] نشان دادند که نورد فشار بالا که در اصل برای فرایند جوشکاری می‌باشد، یک روش کشش مکانیکی در محل تولید است که در آن بار با یک غلتک متحرک اعمال می‌شود. اگر بار برای فشرده‌سازی پلاستیک شدید سطح در جهت نرمال کافی باشد، کشش پلاستیک در جهت غلتش رخ می‌دهد، و در نتیجه تنش‌های پسماند طولی کاهش می‌یابند. همچنین آن‌ها در پژوهشی دیگر [24] نورد فشار بالا را به هر لایه از یک قطعه تولید شده با متریال Ti-6Al-4V به روش WAAM به صورت بین پاسی اعمال کردند. در نمونه‌های نورد شده، اعوجاج خارج از صفحه کمتر از نصف شد (شکل ۲۰). همچنین با استفاده از روش کانتور اندازه‌گیری تنش‌های پسماند نتیجه‌گیری کردند که اگر چه نمونه‌ها هنوز تنش‌های کششی تا حدود ۵۰۰ مگاپاسکال را نشان می‌دهند، بزرگی آن‌ها ۶۰ درصد کاهش می‌یابد، به ویژه در سطح مشترک بین رسوب و بستر. بر اساس نتایج به دست آمده از این مقاله نورد بین پاسی در کاهش تنش پسماند طولی موفق بود. نورد منجر به تنش‌های فشاری بالاتر در نزدیکی بالای سطح قطعه شد.

ویلیامز و همکارانش [34] نشان دادند که کرنش ایجاد شده توسط یک پاس نورد منجر به کاهش تنش پسماند می‌شود. همچنین مشخص شد در حالی که نمونه رول نشده ماکزیمم تنش ۶۰۰ مگاپاسکال را نشان می‌دهد، تنش ماکزیمم قطعات نورد شده در وضعیت اعمال ۵۰ کیلو نیوتن، ۳۰۰ مگاپاسکال است. غلتک شکاف‌دار، که محدودیت‌های بیشتری را به فرایند تحمیل می‌کند، منجر به یک کرنش بیشتر در جهت طولی شد و ماکزیمم تنش را به ۲۵۰ مگاپاسکال کاهش داد. متریال مورد تحلیل در این مقاله Ti-6Al-4V و فرایند مورد استفاده WAAM می‌باشد. وو و همکارانش [27] ثابت کردند که نورد بین پاسی که پس از تکمیل هر لایه رسوب انجام می‌شود، می‌تواند باعث کاهش تنش‌های پسماند و اعوجاج شود. نورد سرد بین پاسی نه تنها تنش پسماند را کاهش می‌دهد، بلکه خواص مواد همگن بیشتری را به همراه دارد. هانینگ و همکارانش [35] اشاره کردند که نورد می‌تواند تنش و اعوجاج باقی مانده را در قطعات آلومینیومی ساخته شده با روش

گیساریو و همکارانش [28] عنوان کردند که به دلیل گرمای زیاد تولید شده توسط قوس، اجزای تولید شده به کمک روش WAAM در معرض اعوجاج و تنش پسماند هستند. اگر اعوجاج‌ها (هم کمانش و هم خمش) به طور مؤثر در طول ساخت مدیریت شوند، می‌توان با استفاده از عملیات حرارتی، تنش پسماند را از بین برد. به طور کلی، در فرایند کار سرد از طریق نورد فشار بالا می‌توان به کاهش تنش در چنین قطعات بزرگی کمک کرد، اما در هر صورت، به کارگیری یک عملیات حرارتی استاندارد برای این فرایند ضروری است. آن‌ها همچنین عنوان کردند که مزایای فرایند نورد سرد بسیار شبیه به نتایج مثبتی است که از طریق فرایند شات پینینگ به دست می‌آید، به شکلی که کره‌های کوچکی که به سطح برخورد می‌کنند تنش‌های کششی را کاهش می‌دهند و گاهی اوقات تنش‌های فشاری به جای آن ایجاد می‌شوند. از طرف دیگر، نورد می‌تواند تنش فشاری را به طور مداوم ایجاد کند و تغییر شکل پلاستیک شدید کل مقطع جوش را پوشش دهند. می‌توان به کمک آزمایش‌های نورد سرد پرفشار در طول ساخت قطعات بزرگ با استفاده از WAAM نتیجه گرفت که این سیستم می‌تواند تنش‌های پسماند ماکزیمم را به میزان قابل توجهی کاهش دهد و این اثر را در سطح مقطع مواد رسوب شده گسترش دهد. اعوجاج حاصل در جهت طولی نیز کاهش می‌یابد. گورنیاکف و همکارانش [36] اشاره کردند که فرایند ترکیبی WAAM و نورد فشار بالا می‌تواند اجزایی در مقیاس بزرگ با تنش پسماند زیاد و اعوجاج ایجاد کند. در این مقاله یک مدل فرایند ترکیبی کارآمد برای یک دیواره فولادی مطابق با شکل ۲۳ ارائه شده است تا فرایند رسوب WAAM و نورد را شبیه‌سازی کند. توزیع تنش پسماند پیش‌بینی شده و ابعاد دیواره به خوبی با نتایج تجربی مطابقت دارند. تغییرات چرخه‌ای کشش طولی تنش پسماند در طول رسوب WAAM و نورد بین لایه‌ای در شرایط ثابت شده رخ می‌دهند. عمق نفوذ رسوب و نورد با تعداد لایه‌های زیرینی که پس از هر چرخه فرایند تغییر شکل پلاستیکی شدید می‌دهند، مشخص می‌شود. برای نورد بین لایه‌ای با یک غلتک مسطح، نورد عمق کمتری نسبت به رسوب دارد. در نتیجه، نورد تنش پسماند کششی WAAM پس



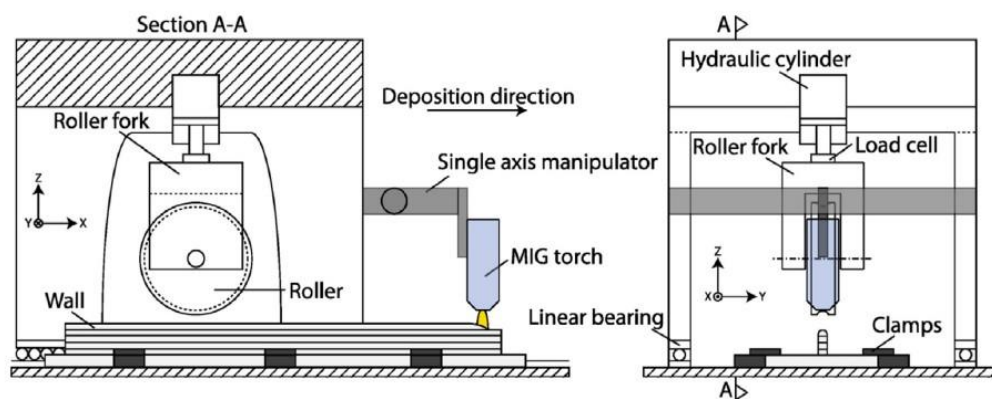
شکل ۲۱ جهت‌های اصلی کرنش به کمک فرایند نورد سرد: (a) نورد عمودی جوش‌های لب به لب. (b) نورد عمودی دیواره WAAM و (c) نورد جانبی دیواره WAAM [35]



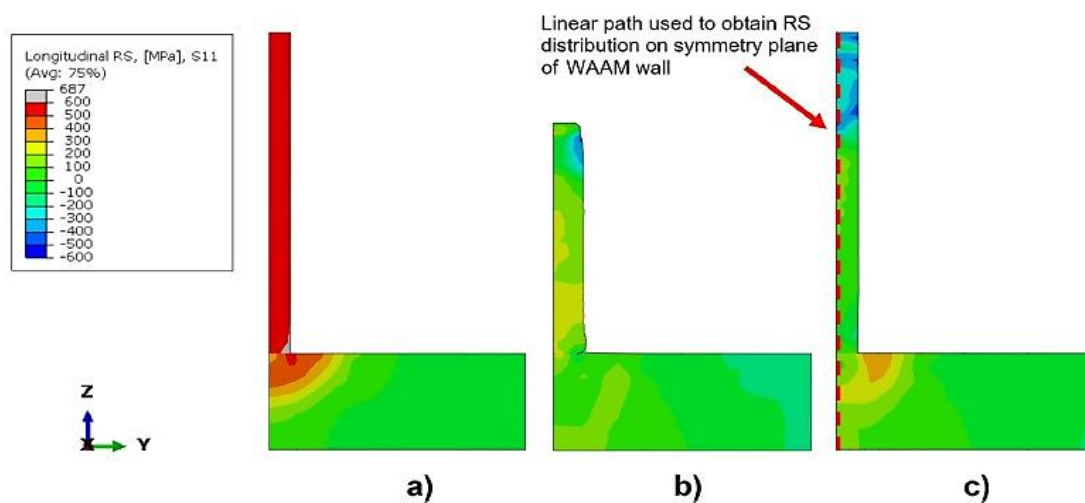
شکل ۲۲ کاهش اعوجاج خارج از صفحه D نمونه کنترل با (a) نورد عمودی بین پاسی و (b) نورد جانبی [35]

فشار بالا تنش پسماند و اعوجاج را در قطعات آلیاژ آلومینیوم تولید شده با روش WAAM کاهش می‌دهد. با این فرایند، تخلخل ایجاد شده در قطعات آلیاژی تولید شده با WAAM نیز می‌تواند کاهش یافته یا حذف شود و استحکام و شکل‌پذیری افزایش یابد. این فرایند نورد سرد همچنین کیفیت سطح محصول را بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، نورد سرد بین پاسی نه تنها تنش‌های پسماند و اعوجاج را کاهش می‌دهد، بلکه از طریق تغییر شکل پلاستیک شدید، خواص مواد را همگن‌تر می‌کند، به عبارت دیگر، ناهمسانگردی را از بین می‌برد. با این حال، به دلیل محدودیت هندسی فرایند نورد، این تکنیک تنها برای قطعات ساده مانند دیواره‌های مستقیم مناسب است.

از چرخه‌های حرارتی را حذف نمی‌کند، بلکه به بازسازی آن‌ها می‌پردازد. فرایند نورد با یک غلتک شکاف‌دار باعث ایجاد کرنش پلاستیکی کششی بیشتری می‌شود و در نتیجه به طور مؤثرتری تنش پسماند کششی و اعوجاج غیر ثابت را کاهش می‌دهد. در مقایسه با نورد بین لایه‌ای، نورد به صورت چهار لایه، رسوبات عمق نفوذ بیشتری دارد و از این رو کارایی کاهش تنش پسماند مشابه با نورد بین پاسی را با تعداد نورد کمتر نتیجه می‌دهد (شکل ۲۴)؛ در حالی که نورد پس از ساخت به دلیل نفوذ ناکافی، کارایی پایین‌تری دارد. بنابراین، روش نورد لایه‌های انباشته با رولر شکاف‌دار برای حالت ترکیبی WAAM و نورد توصیه می‌شود. کم [37] در پژوهش خود اشاره می‌کند که نورد بین پاسی



شکل ۲۳ طرح تجهیزات آزمایشی و راه‌اندازی برای فرایند رسوب و نورد WAAM [36]



شکل ۲۴ توزیع تنش پسماند طولی در دیواره رسوب شده WAAM با گیره‌های فعال: الف) فقط رسوب WAAM، ب) رسوب WAAM + نورد بین پاسی با استفاده از غلتک تخت، ج) رسوب WAAM + نورد بین پاسی با استفاده از غلتک شکاف‌دار [36]

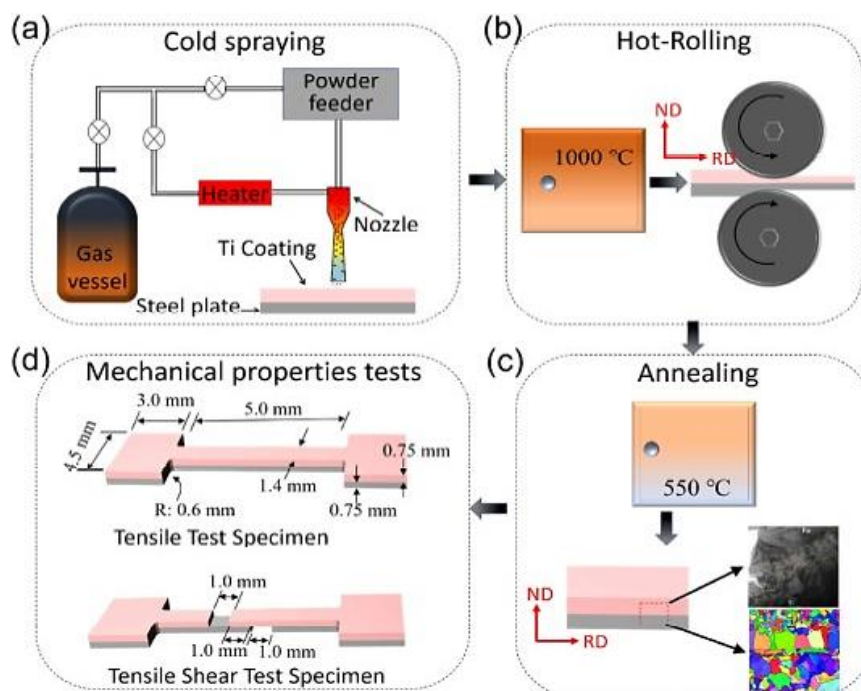
هندسه ذرات

مارتینا و همکارانش [24] در پژوهش خود نورد فشار بالا را به هر لایه از یک جزء تولید شده $Ti-6Al-4V$ با روش WAAM به صورت بین پاسی اعمال کردند. در نمونه‌های نورد شده، تغییری در هندسه رسوبات به دلیل تغییر شکل پلاستیک مشاهده شد که منجر به افزایش عرض دیواره و کاهش ارتفاع لایه شد. انحراف استاندارد ارتفاع لایه به طور قابل توجهی با نورد کاهش یافت و فرایند WAAM را آسان‌تر کرد. رودریگوز و همکارانش [21] عنوان کردند که نورد سرد برای کنترل عرض قطعات و در نتیجه بهبود پوشش سطح هندسه نهایی نیز می‌تواند استفاده شود.

مواد ترکیبی و مفاهیم نوین

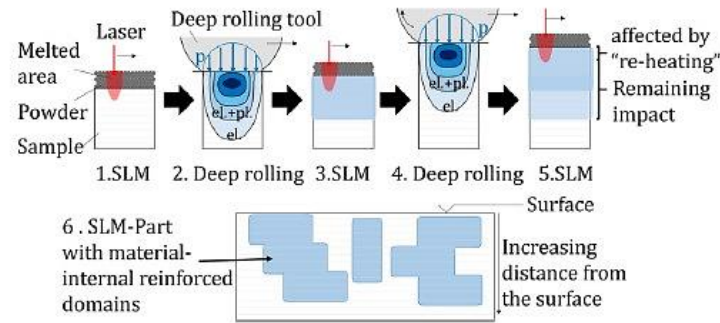
ژائو و همکارانش [38] در سال ۲۰۱۹ یک رویکرد نوآورانه برای ساخت صفحات روکش شده تیتانیوم/ فولاد را مورد بررسی قرار دادند. به جای استفاده از ورق‌های Ti ، پودر تیتانیوم خالص در ابتدا با استفاده از روش تولید افزودنی اسپری سرد (CSAM) روی صفحات فولادی به صورت رسوب قرار گرفت. سپس صفحات روکش تیتانیوم/ فولاد کاملاً به هم کوپل شده از طریق عملیات نورد گرم و آنیلینگ به دست آمدند. خواص مکانیکی

این صفحات در مراحل مختلف تولید با انجام یک سری آزمایش کشش و برش مورد ارزیابی قرار گرفتند. مشخص شد که صفحات روکش تیتانیوم/ فولاد دارای استحکام برشی عالی ۲۸۰ مگاپاسکال، استحکام کششی نهایی ۵۶۴ مگاپاسکال و ازدیاد طول مناسب ۱۸٪ بودند. بررسی ریزساختاری نمونه‌ها با روش‌های SEM، EBSD و TEM انجام شد. مشخص شد که پاشش سرد پیوند خوبی از Ti با صفحه فولادی ایجاد می‌کند و در نتیجه ترک خوردگی و اکسیداسیون را در سطح مشترک مهار می‌کند. عملیات نورد گرم منافذ/عیوب پوشش تیتانیوم اسپری شده را ترمیم کرده و منجر به پیوند متالورژیکی بین ذرات Ti و همچنین رابط Ti /فولاد می‌شود که به طور قابل توجهی استحکام را بهبود می‌بخشد. عملیات نورد منجر به تشکیل ترکیبات جدید (به عنوان مثال $FeTi$ و TiC) در سطح مشترک شد. در نهایت، عملیات بازپخت منجر به بازیابی و تبلور مجدد تیتانیوم و قطعات فولادی سطح مشترک شد که نه تنها چگالی ناهمگایی/ کرنش‌های موضعی را در نمونه آنیل شده کاهش داد، بلکه باعث رشد ترکیبات شکننده (TiC و $FeTi$) شد که منجر به مقادیر استحکام کششی نهایی ۵۶۴ مگاپاسکال و مقاومت برشی ۲۸۰ مگاپاسکال و ازدیاد طول بالاتر ۱۸٪ شد. طرح شماتیک این فرایند را در شکل (۲۵) ملاحظه می‌کنید.



شکل ۲۵ نمایش شماتیک (a) پاشش سرد Ti بر روی صفحه فولادی، (b) فرایند نورد گرم، (c) فرایند بازپخت و (d) ابعاد نمونه برای آزمایش‌های کشش و

برش [38]



شکل ۲۶ شماتیک فرایند تولید به روش SLM همراه با نورد عمیق میانی [39]

کاملاً ستونی به هم محور مؤثر بوده و تا حدودی عیوب ساختاری و تخلخل موجود در ساختار را کاهش دهد.

۳. روش‌های مختلف نورد به خصوص روش نورد فشار بالا و نورد بین پاسی می‌توانند تنش پسماند و اعوجاج را در مواد تولید شده به روش ساخت افزایشی تا میزان قابل توجهی کاهش دهند.

۴. در مقایسه با روش‌های ساخت افزایشی معمول، قطعات ساخته شده به صورت ترکیبی از طریق رسوب‌دهی و نورد دارای کیفیت سطح بهتر، هندسه مسطح‌تر و نوسان ابعادی بسیار کمتری هستند.

۵. طراحی غلتک‌ها نقش مهمی در روش نورد بین لایه‌ای ایفا می‌کند و هندسه قرارگیری غلتک‌ها باید با توجه به ویژگی‌های قطعه طراحی شود تا بتواند خواص مطلوب مورد نظر را در قطعات پرینت سه‌بعدی شده ایجاد نماید.

۶. روش هیبریدی ساخت افزایشی - نورد برای ریزدانه کردن، جلوگیری از تشکیل عیوب مانند ترک و بهبود خواص مکانیکی و قطعات مؤثر و مفید است و سبب کاهش اعوجاج و تنش پسماند در قطعات تولیدی به روش پرینت سه‌بعدی می‌گردد.

واژه‌نامه

rolling	نورد
additive manufacturing	ساخت افزایشی
distortion	اعوجاج
residual stress	تنش پسماند
anisotropy	ناهمسانگردی
grain refinement	ریزدانه سازی
elongation	افزایش طول (کشیدگی)
roller	غلتک

میر و ویلکی [39] در سال ۲۰۱۹ مفهوم جدیدی را برای یکپارچه‌سازی پرداخت مکانیکی سطح در فرایند ساخت افزودنی ارائه کردند. فرایند ساخت به صورت لایه لایه با استفاده از روش ذوب لیزری انتخابی (SLM) امکان دسترسی به لایه‌ها قبل از ادامه افزودن لایه‌های بعدی در بالای سطوح پرداخت شده مکانیکی را فراهم می‌کند. از نورد عمیق برای افزایش یکپارچگی سطح تا عمق چندین لایه تا ضخامت mm ۴۵۰ در فرایند SLM بهره گرفته می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد یکپارچگی مجدد سطح نورد شده در فرایند SLM باعث ایجاد ناسازگاری نمی‌شود. رویکرد کلی این پژوهش نشان داد یکپارچگی پرداخت مکانیکی سطح در فرایندهای ساخت افزودنی تنها به روش SLM محدود نمی‌شود. شکل (۲۶) شماتیک فرایند تولید به روش SLM همراه با نورد عمیق را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در مقاله مروری حاضر پژوهش‌های انجام شده در خصوص تأثیر فرایند نورد بر خواص مکانیکی، ریزساختار، تنش پسماند و رشد ترک در مواد تولید شده به روش ساخت افزایشی بررسی شده و فرایند مختلف هیبریدی پرینت سه‌بعدی - نورد معرفی و ارزیابی شده است. نتایج این پژوهش به طور خلاصه در ادامه بیان شده است:

۱. با انجام فرایند نورد استحکام قطعات پرینت سه‌بعدی شده افزایش می‌یابد. این امر سبب می‌شود استحکام کششی قطعات افزایش یافته و انعطاف‌پذیری آن‌ها کاهش یابد.
۲. نتایج مطالعات انجام شده نشان می‌دهند که فرایند نورد می‌تواند در خصوص ریزدانه کردن و بهبود ریزساختار مواد تولید شده به روش ساخت افزایشی و تبدیل آن از حالت

Dynamic Precipitation (DP)	بارش دینامیکی	recrystallization	تبلور مجدد
Vacuum Induction Melting (VIM)	ذوب القایی خلاء	asymmetric rolling	نورد نامتقارن
dislocation density	چگالی نابہجایی	Electron Back-Scatter Diffraction (EBSD)	پراش الکترونی
	تولید افزایشی سیم و قوس	Grain Orientation Spread (GOS)	گسترش جهت گیری دانه ها
Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM)		texture	الیاف
	پراش برگشتی الکترون		نورد سریع دیفرانسیلی
Electron BackScatter Diffraction (EBSD)		Differential Speed Rolling (DSR)	
ring rolling	نورد حلقه ای		پرس در کانال مساوی زاویه دار
	ساخت افزودنی به روش نورد اصطکاکی	Equal-Channel Angular Pressing (ECAP)	
Friction-Rolling Additive Manufacturing (FRAM)		Accumulative Roll Bonding (ARB)	نورد تجمعی
	روش تولید افزودنی اسپری سرد	shear band	نوار برشی
Cold Spray Additive Manufacturing (CSAM)			نورد نامتقارن بهبود یافته
Selective Laser Melting (SLM)	ذوب لیزری انتخابی	Improved Asymmetric Rolling (ASR)	
slotted roller	رولر (غلطک) شکاف دار	high-angle boundary	مرز زاویه دار
homogenous	همگن	X-Ray Diffraction (XRD)	پراش پرتو ایکس
thin wall	جداره نازک		فرایند نورد سطحی اولتراسونیک
interpass	بین پاسی	Ultrasonic Surface Rolling Process (USR)	
thermal gradient	گرادیان حرارتی	Severe Plastic Deformation	تغییر شکل پلاستیک شدید
			فرایند پینینگ اولتراسونیک
تقدیر و تشکر		Ultrasonic Impact Peening (UIP)	
بدین وسیله از حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه		Deep Rolling (DP)	نورد عمیق
شهید چمران اهواز از این پژوهش، در قالب پژوهانه		equiaxed	هم محور
(SCU.EM1402.73332) تشکر و قدردانی می گردد.		lamellar	لایه ای
		aging	پیری
		High Strain Rate Rolling (HSRR)	نورد با نرخ کرنش بالا

مراجع

- [1] Y. Zhi, X. Wang, S. Wang, X. Liu, "A review on the rolling technology of shape flat products" *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 94, pp. 4507-4518, (2018). <https://doi.org/10.1007/s00170-017-1004-8>.
- [2] J. G. Lenard, *Primer on flat rolling*. Newnes, (2013). [E-book] Available: Google e-book.
- [3] W. J. Kim, J. B. Lee, W. Y. Kim, H. T. Jeong, and H. G. Jeong, "Microstructure and mechanical properties of Mg-Al-Zn alloy sheets severely deformed by asymmetrical rolling" *Scripta Materialia*, vol. 56, no. 4, pp. 309-312, (2007).
- [4] W. Kim, J. Park, and W. Kim, "Effect of differential speed rolling on microstructure and mechanical properties of an AZ91 magnesium alloy" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 460, no. 1-2, pp. 289-293, (2008).

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.050>.
- [5] W. J. Kim, S. J. Yoo, J. Lee, "Microstructure and mechanical properties of pure Ti processed by high-ratio differential speed rolling at room temperature" *Scripta Materialia*, vol. 62, no. 7, pp. 451-454, (2010). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.12.008>.
- [6] J. Jiang, Y. Ding, F. Zuo, and A. Shan, "Mechanical properties and microstructures of ultrafine-grained pure aluminum by asymmetric rolling" *Scripta Materialia*, vol. 60, no. 10, pp. 905-908, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.02.016>.
- [7] Z. Li, L. Fu, B. Fu, A. Shan, "Effects of annealing on microstructure and mechanical properties of nano-grained titanium produced by combination of asymmetric and symmetric rolling" *Materials Science and Engineering: A*, vol. 558, pp. 309-318, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.005>.
- [8] X. Huang, K. Suzuki, N. Saito, "Microstructure and mechanical properties of AZ80 magnesium alloy sheet processed by differential speed rolling" *Materials Science and Engineering: A*, vol. 508, no. 1-2, pp. 226-233, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.12.052>.
- [9] M. John, et al. and P. L. Menezes, "Ultrasonic surface rolling process: Properties, characterization, and applications" *Applied Sciences*, vol. 11, no. 22, p. 10986, (2021). <https://doi.org/10.3390/app112210986>.
- [10] N. D. Stepanov, A. V. Kuznetsov, G. A. Salishchev, G. I. Raab, and R. Z. Valiev, "Effect of cold rolling on microstructure and mechanical properties of copper subjected to ECAP with various numbers of passes" *Materials Science and Engineering: A*, vol. 554, pp. 105-115, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.022>.
- [11] S. Kheiri, H. Mirzadeh, M. Naghizadeh, "Tailoring the microstructure and mechanical properties of AISI 316L austenitic stainless steel via cold rolling and reversion annealing" *Materials Science and Engineering: A*, vol. 759, pp. 90-96, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.05.028>.
- [12] R. Ran, et al. and G. D. Wang, "Microstructure, precipitates and mechanical properties of Inconel718 alloy produced by two-stage cold rolling method" *Materials Science and Engineering: A*, vol. 793, p. 139860, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139860>.
- [13] C. Chen, J. Chen, H. Yan, B. Su, M. Song, S. Zhu, "Dynamic precipitation, microstructure and mechanical properties of Mg-5Zn-1Mn alloy sheets prepared by high strain-rate rolling" *Materials & Design*, vol. 100, pp. 58-66, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.129>.
- [14] L. He, Y. Liu, J. Li, B. Li, "Effects of hot rolling and titanium content on the microstructure and mechanical properties of high boron Fe-B alloys" *Materials & Design (1980-2015)*, vol. 36, pp. 88-93, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.10.043>.
- [15] B. Wang, X. H. Chen, F. S. Pan, J. J. Mao, Y. Fang, "Effects of cold rolling and heat treatment on microstructure and mechanical properties of AA 5052 aluminum alloy" *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 25, no. 8, pp. 2481-2489, (2015). [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63866-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63866-3).
- [16] A. Hedayati, A. Najafizadeh, A. Kermanpur, F. Forouzan, "The effect of cold rolling regime on microstructure and mechanical properties of AISI 304L stainless steel" *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 210, no. 8, pp. 1017-1022, (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.02.010>.

- [17] S. K. Panigrahi and R. Jayaganthan, "Effect of rolling temperature on microstructure and mechanical properties of 6063 Al alloy" *Materials Science and Engineering: A*, vol. 492, no. 1-2, pp. 300-305, (2008). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.03.029>.
- [18] M. Jahazi and B. Egbali, "The influence of hot rolling parameters on the microstructure and mechanical properties of an ultra-high strength steel" *Journal of materials processing technology*, vol. 103, no. 2, pp. 276-279, (2000). [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(00\)00474-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(00)00474-X).
- [19] L. Van Long, D. Van Hien, N. T. Thanh, N. C. Tho, V. T. Do, "Impact of Cold- Rolling and Heat Treatment on Mechanical Properties of Dual- Phase Treated Low Carbon Steel" *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2020, no. 1, p. 1674837, (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/1674837>.
- [20] H. Zhang, D. Ruia, Y. Xiea, G. Wangb, "Study on Metamorphic Rolling Mechanism for Metal Hybrid Additive Manufacturing", (2013). Available: <https://hdl.handle.net/2152/88490>.
- [21] T. A. Rodrigues, V. Duarte, R. Miranda, T. G. Santos, J. Oliveira, "Current status and perspectives on wire and arc additive manufacturing (WAAM)" *Materials*, vol. 12, no. 7, p. 1121, (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12071121>.
- [22] D. Michl, B. Sydow, M. Bambach, "Ring rolling of pre-forms made by wire-arc additive manufacturing" *Procedia Manufacturing*, vol. 47, pp. 342-348, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.04.275>.
- [23] R. Xie, Y. Shi, R. Hou, H. Liu, and S. Chen, "Efficient depositing aluminum alloy using thick strips through severe deformation-based friction rolling additive manufacturing: processing, microstructure, and mechanical properties" *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 24, pp. 3788-3801, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.075>.
- [24] F. Martina, et al. and M. Hofmann, "Residual stress of as-deposited and rolled wire+arc additive manufacturing Ti-6Al-4V components" *Materials Science and Technology*, vol. 32, no. 14, pp. 1439-1448, (2016). <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1142704>.
- [25] J. Gu, B. Cong, J. Ding, S. W. Williams, Y. Zhai, "Wire+ arc additive manufacturing of aluminum" *Conference Proceedings and Journals*, (2014). Available: <https://hdl.handle.net/2152/88764>.
- [26] F. Martina, P. A. Colegrove, S. W. Williams, J. Meyer, "Microstructure of interpass rolled wire+ arc additive manufacturing Ti-6Al-4V components" *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46, no. 12, pp. 6103-6118, (2015). <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3172-1>.
- [27] B. Wu, Z. Pan, et al. and J. Norrish, "A review of the wire arc additive manufacturing of metals: properties, defects and quality improvement" *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 35, pp. 127-139, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.08.001>.
- [28] A. Gisario, M. Kazarian, F. Martina, M. Mehrpouya, "Metal additive manufacturing in the commercial aviation industry: A review" *Journal of Manufacturing Systems*, vol. 53, pp. 124-149, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmsy.2019.08.005>.
- [29] X. Qiu, et al and T. Y. Xiong, "In-situ Si_p/A380 alloy nano/micro composite formation through cold spray additive manufacturing and subsequent hot rolling treatment: microstructure and mechanical properties" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 780, pp. 597-606, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.399>.

- [30] E. Maleki, S. Bagherifard, M. Bandini, M. Guagliano, "Surface post-treatments for metal additive manufacturing: Progress, challenges, and opportunities" *Additive Manufacturing*, vol. 37, p. 101619, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101619>.
- [31] G. Marinelli, F. Martina, S. Ganguly, S. Williams, "Grain refinement in an unalloyed tantalum structure by combining Wire+ Arc additive manufacturing and vertical cold rolling" *Additive Manufacturing*, vol. 32, p. 101009, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.101009>.
- [32] A. V. Nemani, M. Ghaffari, A. Nasiri, "Comparison of microstructural characteristics and mechanical properties of shipbuilding steel plates fabricated by conventional rolling versus wire arc additive manufacturing" *Additive Manufacturing*, vol. 32, p. 101086, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101086>.
- [33] Y. Gao *et al.*, "Towards superior fatigue crack growth resistance of TC4-DT alloy by in-situ rolled wire-arc additive manufacturing" *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 15, pp. 1395-1407, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.152>.
- [34] S. W. Williams, F. Martina, A. C. Addison, J. Ding, G. Pardal, P. Colegrove, "Wire+ arc additive manufacturing" *Materials science and technology*, vol. 32, no. 7, pp. 641-647, (2016). <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000073>.
- [35] J. R. Hönnige, P. A. Colegrove, S. Ganguly, E. Eimer, S. Kabra, S. Williams, "Control of residual stress and distortion in aluminium wire+ arc additive manufacture with rolling" *Additive Manufacturing*, vol. 22, pp. 775-783, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.06.015>.
- [36] V. Gornyakov, Y. Sun, J. Ding, and S. Williams, "Modelling and optimising hybrid process of wire arc additive manufacturing and high-pressure rolling" *Materials & Design*, vol. 223, p. 111121, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111121>.
- [37] G. Çam, "Prospects of producing aluminum parts by wire arc additive manufacturing (WAAM)" *Materials Today*, vol. 62, no. 1, pp. 77-85, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.137>.
- [38] Z. Zhao, *et al.* and T. Xiong, "Microstructural evolutions and mechanical characteristics of Ti/steel clad plates fabricated through cold spray additive manufacturing followed by hot-rolling and annealing" *Materials & design*, vol. 185, p. 108249, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108249>.
- [39] D. Meyer and N. Wielki, "Internal reinforced domains by intermediate deep rolling in additive manufacturing" *CIRP Annals*, vol. 68, no. 1, pp. 579-582, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2019.04.012>.



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

Metal-Phenolic Networks as Antimicrobial and Anticancer Bio interfaces in Bio-Medical Applications*

Research Article

Shaghayegh Kohzadi¹, Zahra. Mohammadi²

DOI: 10.22067/jmme.2024.88514.1150

1- Introduction

Metal-phenolic networks (MPNs) exhibit broad applicability in the realm of biomedicine due to their unique hybrid structure. By integrating the beneficial properties of polyphenols with metal ions, these materials offer distinct advantages such as tunable composition and pore size, along with favorable biocompatibility. MPNs can be synthesized through straightforward methods, which enable efficient interaction with biological molecules, making them particularly attractive for a wide range of biomedical applications, including tissue regeneration and antimicrobial therapies. Moreover, the potential of MPNs extends to their use as targeted drug delivery systems and in cancer therapy, further emphasizing their multifunctionality to enhance human health. Specifically in tumor treatment, MPNs serve dual purposes, they can act effectively as drug carriers or as photothermal agents.

2- Structure and Properties of Metal-Phenol Networks

These networks are created through the coordination of phenolic ligands with metal ions, allowing for customizable properties and capabilities tailored to specific applications (Fig. 1). One of the standout features of MPNs is their remarkable adhesion capabilities, which facilitates their application as coatings on diverse substrates. This quality paves the way for varied implementations in both antimicrobial and anticancer therapies, emphasizing their versatility and potential impact in medical science.

3- Types of Materials Based on Metal-Phenolic Network

MPNs can be synthesized through a straightforward and efficient method that involves the physical mixing of positively charged metal ions with the electron-rich phenolic hydroxyl groups of polyphenols, resulting in the

formation of nanoscale to microscale particles. Furthermore, if a mold is used, these networks can be effectively deposited into various shapes such as flat, spherical, or irregular, which enables applications in coatings, films, and capsules.

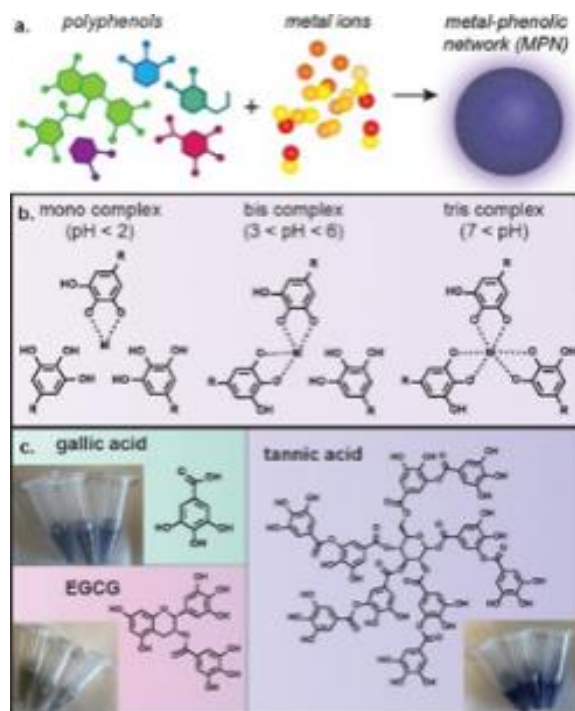


Figure 1. Different structures of polyphenols and the molecular structure of polyphenol gallic acid, tannic acid and epigallocatechin gallate

4- Biomedical Application of Metal-Phenol Networks 1- 4 - Bioactive Interface

Rapid progress in materials science has facilitated the creation of various coatings designed to modify surface

*Manuscript received June 15, 2024, Revised July 17, 2024, Accepted October 21, 2024.

¹ PhD Candidate, Bioceramic and Implant Laboratory, Department of Life Science Engineering, Collage of Interdisciplinary Science and Technology, University of Tehran, Tehran, Iran.

² Corresponding Author: Associate Professor, Faculty member, Bioceramic and Implant Laboratory, Department of Life Science Engineering, Collage of Interdisciplinary Science and Technology, University of Tehran, Tehran, Iran.

Email: mohamadiz@ut.ac.ir

characteristics. Bioactive coatings, in particular, have attracted considerable attention in the biomedical field due to their role in mediating interactions between materials and biological environments. Consequently, these coatings significantly impact the performance of modified materials and outcomes in biomedical fields. MPNs are notably advantageous because of their superior biocompatibility, making them suitable for a wide range of biological interfaces, and they can effectively coat various substrates, including nanoparticles and scaffolds. Additionally, the incorporation of MPNs with different elemental substances enhances texture and specific functional properties, such as improved anticoagulation, re-endothelialization, and anti-stenotic effects in stents, while incorporation of radioactive metal ions opens new avenues for imaging and therapeutic applications.

1-1- 4 - Antibacterial Surfaces

The diverse properties of MPNs arise from the plentiful presence of polyphenols and metal ions, which expands their application in biomedical therapies. Historically, metal ions have been widely used in antimicrobial

applications, primarily by exerting lethal effects on bacteria via direct interaction and generation of reactive oxygen species. Consequently, MPNs may serve as a more favorable alternative to antibiotics for the treatment of challenging bacterial biofilm infections (Fig. 2, Table 1).

2-1- 4 - Bone Tissue Regeneration

MPNs are effectively employed to modify metallic bone implants, especially magnesium-based alloys, which are extensively investigated for their potential as degradable bone implant. These alloys not only offer mechanical support for bone tissue but also facilitate regeneration by releasing magnesium ions. Furthermore, MPN coatings provide a swift and cost-effective approach to diverse substrates, including bulk materials, nanostructures, and biological interfaces. Natural polyphenols, with their phenolic hydroxyl groups, enhance tissue adhesion and exhibit antioxidant, anti-inflammatory, and antimicrobial properties, while metal ions like magnesium and zinc contribute crucial osteogenic and antibacterial effects, ultimately supporting bone formation and orthopedic treatment.

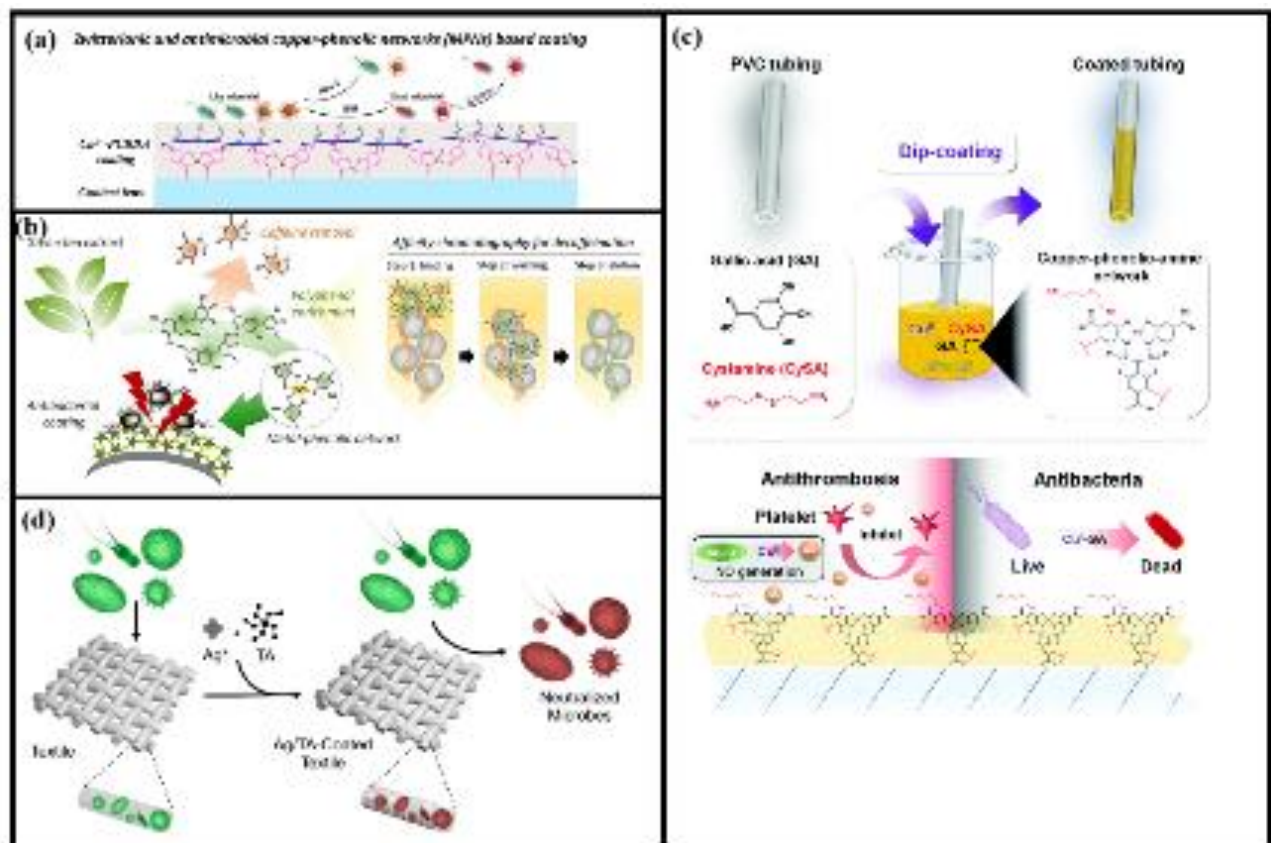


Figure 2. Schematic images: (a) Coating based on copper-phenolic network with antimicrobial and zwitterionic properties, (b) MPNs film of green tea, (c) Antibacterial and anti-clotting coating based on MPNs, (d) MPNs based coating on textile fibers

Table 1. Examples of different forms of biomaterials based on MPNs as antibacterial surfaces

Sample Code	Substrate	Phenolic Part	Metal Ion	Properties
TA/Cu-PEG	Composite	Tannic acid	Cu^{2+}	-Low cytotoxicity -High tissue compatibility -Anti-sediment -Antibacterial
Cu^{2+} -PCBDA	Contact lens	Poly (carboxyl betaine-codopamine methacrylamide)	Cu^{2+}	-High wettability -Low protein absorption -antimicrobial
AgPG	Catheter	Phenyltriol	Ag^+	-Anti-thrombosis -Anti-infection
Cu^{II} -GA/CySA	Catheter	Gallic acid	Cu^{2+}	-Antibacterial -Biocompatible
Ag/TA	Textiles	Tannic acid	Ag^+	-Antimicrobial

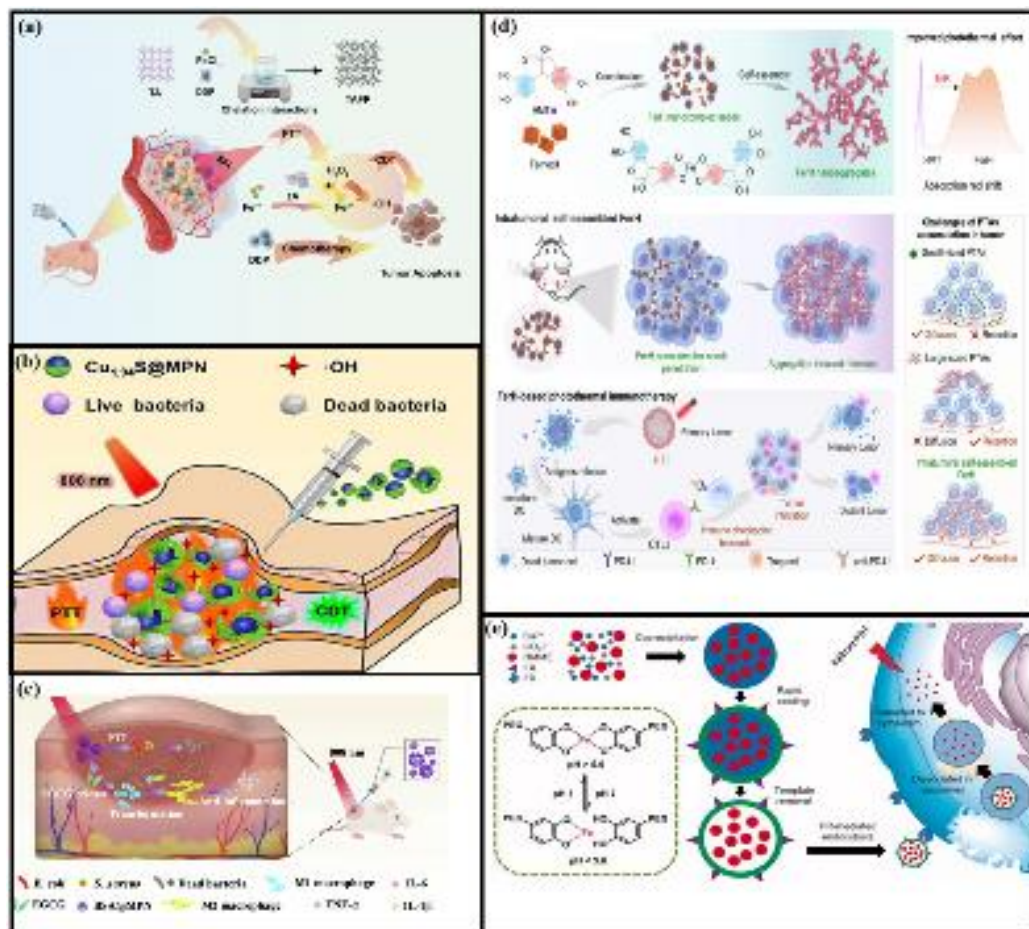


Figure 3. Schematic images of: (a) Nanocomposite containing iron / tannic acid network used in chemotherapy, (b) Cu_{1.94}S nanoparticles with iron / tannic acid network in photothermal therapy, (c) Bovine serum nanoreactor containing iron / epigallocatechin gallate network as a photothermal agent, (d) FerH intratumoral self-assembly nanostructure consisting of iron / tannic acid network, (e) pH-sensitive polyethylene glycol capsules contain calcium-hematoporphyrin monomethyl ether network

3-1- 4 - Skin Tissue Regeneration

To enhance the efficacy of wound healing, dressing materials are employed to create an optimal environment

for cellular regeneration while safeguarding the wound site from bacterial invasion. MPNs are commonly incorporated with various components, including chitin,

sodium alginate, chitosan, silk fibroin, and polyacrylamide, to modify their functional properties. In addition to silver ions, other metal ions like copper, iron, and zinc also exhibit antimicrobial properties and are used in MPN systems for wound healing purposes. Polyphenols contribute to chronic wound management by alleviating oxidative stress and regulating excessive inflammation.

2- 4 - Diagnosis and Treatment of Cancer

1-2-4- Photothermal Therapy and Combined Treatments

Photothermal therapy, an innovative non-invasive technique, converts light energy into heat, leading to the disruption of bacterial membranes and the irreversible death of bacteria. Moreover, multifunctional MPN composites possess remarkable photothermal properties, and strategies using photothermal or photodynamic therapy have effectively managed bacterial infections while minimizing damage to adjacent healthy tissues, indicating potential applications in infectious diseases control and advancing intelligent and programmable approaches in future research. Additionally, photothermal therapy is generally more cost-effective compared to other treatment options. Researchers are working to integrate photosensitizers into MPNs for targeted drug delivery and enhanced tumor retention (Fig. 3). The selection of polyphenols is crucial because their specific functions can lead to synergistic effects in cancer treatment rather than just additive benefits, necessitating the incorporation of specific ligands that selectively bind to tumor surface receptors.

2-2- 4 - Drug Delivery. The drug loading capacity of MPNs enables them to perform various therapeutic functions, including conventional chemotherapy, photodynamic therapy, and photothermal therapy. Furthermore, the unique properties of phenolic compounds, such as pH responsiveness and metal chelation, make them effective nanomaterials for biomedical applications and allow long-term circulation in the bloodstream, while their isolation in acidic environments facilitates targeted drug release within tumors, reducing unwanted side effects.

3-2- 4 - Tumor Imaging. The utilization of MPNs in imaging-guided precision medicine has garnered considerable research attention in recent years. By leveraging the unique characteristics of metal ions and incorporated materials, diverse medical imaging techniques, including photoacoustic imaging, are being explored in conjunction with MPNs.

5- Conclusion

Engineered MPNs must be structurally robust to ensure long-term delivery, with considerations to respond to the tumor microenvironment and personalized designs to accommodate individual patient differences. This review provides an overview of the development and utilization of MPNs in biomedicine



شبکه‌های فلزی - فنولی به عنوان رابط زیستی ضد میکروبی و ضد سرطانی در کاربردهای زیست پزشکی*

مقاله پژوهشی



زهرا محمدی^(۲)

شقایق کهزادی^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2024.88514.1150

چکیده شبکه‌های فلزی - فنولی، یک سیستم شبکه ترکیبی آلی - معدنی در حال ظهورند که به تدریج در سال‌های اخیر توسعه یافته است و با استفاده از هماهنگی بین یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی حاوی گروه‌های فنول، مانند گالول یا کاتکول، ویژگی‌های چند منظوره عالی نظیر خواص ضد التهابی، آنتی‌اکسیدانی و ضد باکتریایی را از خود نشان داده‌اند. این مواد خواص سطح را به طور قابل توجهی تغییر می‌دهند و می‌توانند منجر به بهبود عملکرد در رفتارهایی مانند مقاومت به خوردگی، آب‌گریزی، زیست‌سازگاری و اتصال مولکول‌های خاص به سطوح مختلف از جمله فلزات، اکسیدها، پلیمرها و مواد زیستی شوند. علاوه بر این، شبکه‌های فلزی - فنولی به دلیل فرایند سنتز آسان، زیست‌سازگاری عالی و خواص ضد میکروبی برجسته ناشی از حضور پلی‌فنول‌ها و یون‌های فلزی، توجه گسترده‌ای را در جلوگیری از عفونت‌ها و ایجاد روش‌های درمانی پیشرفته سرطان به خود جلب کرده‌اند. هدف این مقاله، مروری بر کاربردهای اخیر زیست پزشکی شبکه‌های فلزی - فنولی در ساختارهای مختلف با تمرکز بر خواص ذاتی آن‌ها از جمله خواص ضد میکروبی و ضد سرطانی جدید است.

واژه‌های کلیدی شبکه‌های فلزی - فنولی، رابط زیستی، ضد میکروب، ضد سرطان.

Metal-Phenolic Networks as Antimicrobial and Anticancer Biointerfaces in Bio-Medical Applications

Shaghayegh Kohzadi

Zahra. Mohammadi

Abstract Metal-phenolic networks are an emerging organic-inorganic hybrid network system that has been gradually developed in recent years through the coordination between metal ions and organic ligands containing phenolic groups, such as gallol or catechol. These networks exhibit exceptional multifunctional properties, specifically anti-inflammatory, antioxidant, and antibacterial functions. These materials greatly change the surface characteristics, resulting in improved performance in areas such as anti-corrosion, hydrophobicity, biocompatibility, and binding of specific molecule on various surfaces, including metals, oxides, polymers and biological materials. Furthermore, phenolic metal networks have attracted considerable attention in the field of infection prevention and advanced cancer therapies due to their easy synthesis process, remarkable biocompatibility, and outstanding antimicrobial properties facilitated by polyphenols and metal ions. The aim of this article is to provide an overview of the recent biomedical applications of phenolic metal networks in different structures, with a particular focus on their inherent characteristics, including novel antimicrobial and anticancer properties.

Keywords Metal-Phenolic Networks, Biological Interface, Anti-Microbial, Anti-Cancer.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۳/۲۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۴/۲۷ می‌باشد.

(۱) دانشجوی دکتری بیومواد، آزمایشگاه تخصصی بیوسرامیک و ایمپلنت، دانشکدان علوم و فناوریهای میان رشته‌ای، دانشگاه تهران، تهران.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار بیومواد و مهندسی بافت، آزمایشگاه تخصصی بیوسرامیک و ایمپلنت، دانشکدان علوم و فناوریهای میان رشته‌ای، دانشگاه تهران، تهران.

Email: mohamadiz@ut.ac.ir

مقدمه

شبکه‌های فلزی - فنولی به عنوان یک شبکه شیمیایی هیبریداسیون آلی - معدنی، به صورت اشکال مختلف مواد (پوشش، هیدروژل، نانوذرات و کپسول) وجود دارند و انواع گوناگون بیومواد با توجه به سناریوهای متنوع مورد نیاز برای اهداف زیستی، نقش‌های مربوطه را ایفا می‌کنند. در عین حال، فرایند آماده‌سازی ساده و سریع شبکه‌های فلزی - فنولی، شیمی سبز است که منحصربه‌فردترین مزیت آن، ترکیب خواص پلی‌فنول‌ها و یون‌های فلزی با هم است که به طور متقابل این خواص اصلاح شده یا به صورت هم‌افزایی عملکرد یکدیگر را بهبود بخشیده است و در نتیجه، خواص و نقش‌آفرینی عملکردی بهتری در مقایسه با همین مواد به شکل منفرد و مستقل از خود نشان می‌دهند [1]. شبکه‌های فلزی - فنولی دارای ساختارهای پیچیده فوق مولکولی هستند که از هماهنگی بین یون‌های فلزی و لیگاندهای فنولی تشکیل می‌شوند و دارای ترکیب و اندازه منافذ کنترل شده، پاسخ‌دهی به محرک‌ها، نفوذپذیری، پایداری حرارتی و سایر خواص مفید مناسب می‌باشند. به دلیل فراوانی پلی‌فنول‌های طبیعی و انتخاب گسترده یون‌های فلزی، شبکه‌های فلزی - فنولی راه جدیدی را برای طراحی طیف وسیعی از مواد کاربردی ارائه می‌دهند [1,2].

این شبکه‌ها ذاتاً می‌توانند با مولکول‌های زیستی تعامل داشته باشند و رفتار سلولی و فعالیت‌های بیولوژیکی را کنترل کنند [2]، بنابراین بسیاری از گزارش‌های تحقیقاتی بر استفاده از پوشش‌های شبکه‌های فلزی - فنولی به عنوان رابط‌های زیست-فعال متمرکز شده‌اند. به عنوان مثال داربست‌های اصلاح شده با شبکه‌های فلزی - فنولی ممکن است با تحریک سلول‌های استخوانی و تشکیل رگ‌های خونی، بازسازی بافت را تقویت کنند [3-6].

به طور خاص از جنبه ضدباکتریایی، پلی‌فنول‌ها و یون‌های فلزی، هر دو دارای خواص ضدباکتریایی ذاتی هستند و به صورت هم‌افزایی عمل می‌کنند [7]، هر چند در برخی از شبکه‌های فلزی - فنولی اثرات فتوترمال منحصربه‌فردتری برای مبارزه با میکروارگانیسم‌ها وجود دارد. به طور کلی، به دلیل مشکلات فعلی مقاومت باکتریایی و سوء مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها، این سیستم

دارای مزایای قابل توجهی در کنترل میکروارگانیسم‌ها در زمینه‌های زیست‌پزشکی است [8].

در سی سال اخیر، نانوپزشکی با هدف توسعه رویکردهای جدید برای تشخیص و درمان بیماری سرطان به سرعت در حال توسعه بوده است. مواد نانومهندسی با ساختارها، خواص و رفتارهای انحصاری و منحصربه‌فرد می‌توانند به عنوان بسترهای درمانی برای سلامت انسان مورد بررسی قرار گیرند. به علت استفاده مکرر از شبکه‌های فلزی - فنولی جهت اصلاح پوشش سطحی حامل‌های دارو و ایجاد ویژگی‌های مطلوبی همچون چسبندگی، انعطاف‌پذیری، رهایش آسان دارو و حفاظت از مولکول‌های دارو در برابر ایجاد سمیت بافتی باعث شده که محققان نانوسیستم‌های مختلفی را برای رهایش هدفمند دارو توسعه دهند [9]. علاوه بر این، شبکه‌های فلزی - فنولی به شکل نانوذرات و نانومجموعه‌هایی استفاده می‌شوند که تحت کپسوله‌سازی هم‌زمان با دارو، با رسیدن به محل تومور به عنوان پاک‌کننده‌های رادیکال‌های آزاد یا کاتالیزورها برای دستیابی به اثرات درمانی هم‌افزایی شده و فرایند آزاد می‌شوند [10] و به شکل مؤثری در درمان تومور کاربرد دارند. شبکه‌های فلزی - فنولی در فرایند فتوترمال‌تراپی، داروها را به وسیله پوشش‌ها یا در کپسول‌های پر شده به محل تومور منتقل می‌کنند [11] و به دلیل راندمان تبدیل فتوترمال عالی، اغلب با گرم شدن در محل تومور به کمک تابش لیزر به عنوان عوامل فتوترمال برای نابودی سلول‌های تومور استفاده می‌شوند [12,13]. آن‌ها همچنین به صورت عوامل حساس کننده نور در فتودینامیک‌تراپی مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند که معمولاً با واکنش فتون اثر هم‌افزایی دارند و به طور قابل توجهی تأثیر درمانی فتوترمال‌تراپی را افزایش می‌دهند و در عین حال که از سلول‌های طبیعی محافظت می‌کنند می‌توانند به طور مؤثری سلول‌های تومور را از بین ببرند [14,15]. شبکه‌های فلزی - فنولی، بر اساس هماهنگی بین لیگاندهای فنولی و یون‌های فلزی، بدون هیچ کمکی از گرما، الکتریسیته یا حلال‌های خاص به صورت حامل‌های مؤثر و امیدوار کننده برای تحویل دارو ساخته می‌شوند [16]. از طرف دیگر، به دلیل قابلیت چسبندگی عالی پلی‌فنول‌ها، شبکه‌های فلزی - فنولی را می‌توان بدون در نظر گرفتن ساختار و شکل، روی بسترها یا رابط‌های

پلی‌فنول‌های طبیعی از طریق مکانیسم‌های متعددی فعالیت ضدتوموری مؤثری را برای انواع رده‌های سلولی سرطانی نشان می‌دهند [25]، با این حال، برخی از آن‌ها پایداری فیزیولوژیکی پایین و فراهمی زیستی ضعیفی دارند که کاربردهای زیست-پزشکی آن‌ها را تا حد زیادی محدود می‌کند [26]. مطالعات در مورد افزایش فراهمی زیستی پلی‌فنول درمانی از طریق انواع مختلفی از تغییرات کووالانسی، مانند متیلاسیون، هیدروکسیلاسیون، اسیلاسیون، و گالویلاسیون در حال انجام است [27]. اخیراً توجهات بسیاری به مهندسی مواد فنولی پیشرفته معطوف شده است. خواص ذاتی ترکیبات فنولی از جمله کیلاسیون فلز، پاسخ به pH، پتانسیل ردوکس، مهار رادیکال‌های آزاد، پلیمریزاسیون و جذب نور باعث می‌شود که آن‌ها توانایی ایجاد انواع نقوش ساختاری برای تهیه مواد فنولی را داشته باشند. مواد فنولی اغلب این خواص عالی را با اثرات هم‌افزایی در کاربردهای کاتالیزوری و زیست‌پزشکی ادغام می‌کنند [28].

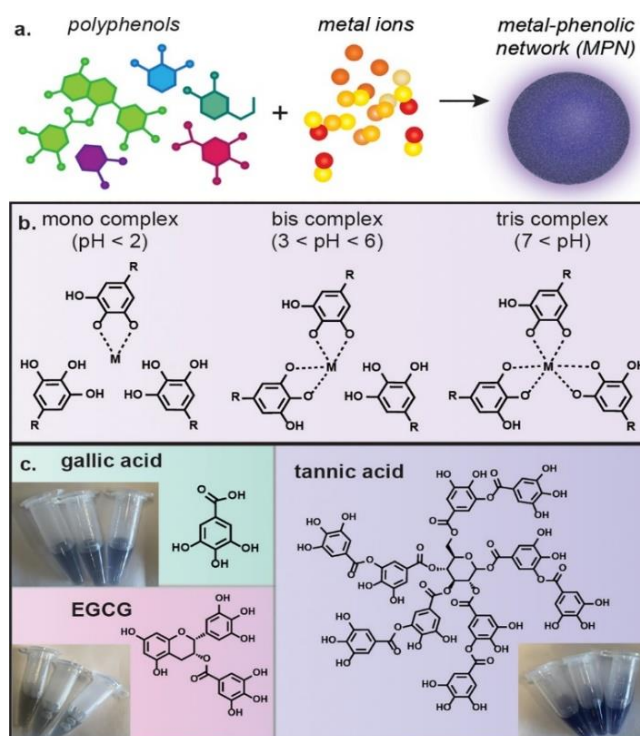
یون‌های فلزی در شبکه‌های فلزی - فنولی عمدتاً یون‌های فلزی چندظرفیتی مشتمل بر برخی یون‌های فلزات نجیب، یون‌های فلزات قلیایی خاکی، یون‌های فلزات واسطه، یون‌های فلزات خاکی کمیاب و برخی یون‌های فلزات رایج هستند و نقش آن‌ها در شبکه‌های فلزی - فنولی به طور قابل توجهی با خواصشان مرتبط است [29,30]. به عنوان مثال، فلزات کمیاب و گران‌بها، به ویژه نقره، طلا، پلاتین و آهن دارای خواص فیزیکی و شیمیایی عالی و عملکردهای بیوشیمیایی هستند که به آن‌ها اجازه می‌دهد به عنوان عوامل ضد میکروبی و ضدسرطان استفاده شوند [30].

تلفیق و مونتاژ شبکه‌های فلزی - فنولی عمدتاً بر اساس وابستگی pH پیوند لیگاند بین کاتکول است. وجود گروه‌های کاتکول در ترکیبات فنولی، محل‌های اتصال را برای کیلاسیون یون‌های فلزی فراهم می‌کنند و بسته به pH؛ مونوکمپلکس‌ها، دوکمپلکس‌ها یا سه‌کمپلکس‌ها می‌توانند تشکیل شوند (شکل ۱) [31].

مختلف که به عنوان الگو عمل می‌کنند پوشش داد [17,18]. نانو پوشش شبکه‌های فلزی - فنولی ممکن است خواص ویژه و مطلوبی را در بسترهای اصلی به وجود آورند. در همین حال، در برخی از طرح‌ها، قالب‌ها را می‌توان به راحتی حذف کرد که در نتیجه منجر به تشکیل کپسول‌های شبکه‌های فلزی - فنولی می‌شود. با تغییر انواع پلی‌فنول‌ها، یون‌های فلزی یا محموله‌های محصور شده، شبکه‌های فلزی - فنولی می‌توانند عملکردهای مختلفی داشته باشند [19-21]. در این مقاله به مرور شبکه‌های فلزی - فنولی در اشکال متفاوت به عنوان رابط زیست‌فعال در کاربردهای ضد میکروبی و ضدسرطان پرداخته خواهد شد.

ساختار و ویژگی‌های شبکه‌های فلزی - فنولی

شبکه‌های فلزی - فنولی ساختارهای شبکه فوق مولکولی متشکل از یون‌های فلزی‌اند که با لیگاند‌های فنولی هماهنگ شده‌اند. پلی - فنول‌ها، متابولیت‌های ثانویه‌ای هستند که به طور گسترده در میوه‌ها و سبزیجات توزیع می‌شوند. پلی‌فنول‌های طبیعی، مولکول‌های آلی مشتق شده از گیاهان هستند که ساختار آن‌ها با حضور دو یا چند واحد فنولی مشخص می‌شود [22]. فنول، ساختار ستون فقرات پلی‌فنول‌ها، به مولکولی اطلاق می‌گردد که توسط یک حلقه فنیل یا بنزنوئید آروماتیک تشکیل شده است و به یک گروه هیدروکسیل متصل می‌شود. دو نوع پلی‌فنول که دارای ساختارهای با وزن مولکولی بالا و پایین هستند وجود دارد. به طور معمول، پلی‌فنول‌های با وزن مولکولی ۴۰۰۰-۵۰۰۰ دالتون، حلقه‌های آروماتیک متعدد و حلالیت متوسطی در آب نشان می‌دهند. در مقابل، ساختارهای با وزن مولکولی کم، با حداقل دو گروه هیدروکسیل و یک یا چند حلقه آروماتیک، عمدتاً در گیاهان یافت می‌شوند که به عنوان پلی‌فنول‌های گیاهی شناخته شده‌اند [23]. بسته به ساختار شیمیایی، پلی‌فنول‌های طبیعی را می‌توان به کلاس‌های مختلف؛ فلاونوئیدها، اسیدهای فنولیک، استیلبن، لیگنان‌ها و گالیک‌اسید تقسیم کرد. این پلی‌فنول‌های طبیعی عملکردهای زیست‌پزشکی بسیار خوبی دارند و می‌توانند نه تنها در زمره عوامل درمانی برای بیماری‌های ضدتومور، آنتی-اکسیدان، ضدالتهاب و ضدباکتریایی استفاده شوند، بلکه به عنوان اجزای اصلی هم نقش مهمی ایفا می‌کنند [24].



شکل ۱ تصاویر مربوط به تشکیل شبکه فلزی - فنولی [31]

ساختارهای مختلف پلی‌فنول‌ها و ساختار مولکولی پلی‌فنول اسیدگالیک، اسیدتانیک و اپی گالوکاتچین گالات

انواع مواد بر پایه شبکه فلزی - فنولی

روش ساده و کارآمد سنتز شبکه‌های فلزی - فنولی، این امکان را فراهم می‌آورد که از طریق یک مخلوط فیزیکی ساده، یون‌های فلزی با بار مثبت به طور خودبه‌خود با گروه‌های هیدروکسیل فنولی چگال الکترونی پلی‌فنول‌ها واکنش نشان دهند و ذرات با اندازه‌های مختلف (مقیاس نانو تا میکرومتر) تولید شوند. علاوه بر آن، اگر قالب‌هایی با اشکال متفاوت به عنوان مثال شکل‌های مسطح، کروی و نامنظم ارائه شود، می‌توان شبکه‌های فلزی - فنولی را به خوبی بر روی آن‌ها رسوب داد تا پوشش‌ها، فیلم‌ها و کپسول‌ها را تشکیل دهند [32,33]. تا کنون شبکه‌های فلزی - فنولی به طور گسترده به عنوان لایه‌ها و پوشش‌های نازک برای ایجاد فعالیت‌های ضدباکتریایی یا ضدالتهابی، فیلتر کردن مواد مضر، جداسازی آب از روغن، بهبود زیست‌سازگاری، یا به عنوان حامل دارو استفاده شده‌اند [34]. گروه‌های گالول روی پلی-فنول‌های طبیعی با انواع یون‌های فلزی برای تشکیل شبکه فلزی - فنولی و ساختار چندهیدروکسیله که به عنوان گیرنده‌ها و اهداکنندگان پیوند هیدروژنی عمل می‌کنند، پلی‌فنول‌ها را قادر می‌سازند تا با طیف وسیعی از مواد فعال زیستی تعامل داشته باشند و همچنین به راحتی روی سطوح مختلف هیدروفیلیک و

آب‌گریز پوشش داده شوند [35]. به عنوان یک سیستم ترکیبی از اجزای معدنی و آلی، شبکه‌های فلزی - فنولی را می‌توان در کپسول‌های توخالی با یک سری ویژگی‌های مطلوب، از جمله نفوذپذیری انتخابی، پایداری مکانیکی/حرارتی قابل توجه و پاسخ‌دهی به محرک‌ها، مونتاژ کرد. ضخامت، ویژگی‌های جداسازی قطعات و رفتار فلئورسانس عمدتاً توسط یون‌های فلزی هماهنگ تعیین می‌شوند. کپسول‌های شبکه فلزی - فنولی را می‌توان به راحتی با رسوب آسان پوششی از این شبکه‌ها بر روی سطح یک الگو و به دنبال آن، حذف الگوی بستر آماده کرد [36]. هیدروژل‌ها که ژل‌هایی با ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی هستند به دلیل خواص آب‌دوست و زیست‌سازگارشان در طیف وسیعی از کاربردها استفاده می‌شوند [37]. در میان این پلی‌فنول‌ها، تانیک‌اسید به دلیل چگالی بالا و ساختار هیدروکسیل و حلالیت خوب در آب، بهترین انتخاب برای تهیه ژل در نظر گرفته می‌شود. ژل‌های مبتنی بر شبکه‌های فلزی - فنولی، زیست-سازگاری عالی و ایمنی‌زایی کم از خود نشان می‌دهند و در مقایسه با هیدروژل‌های بدون شبکه‌های فلزی - فنولی مورد استفاده در داخل بدن، زمان رهش پایدار دارویی طولانی‌تری ارائه می‌نمایند [38].

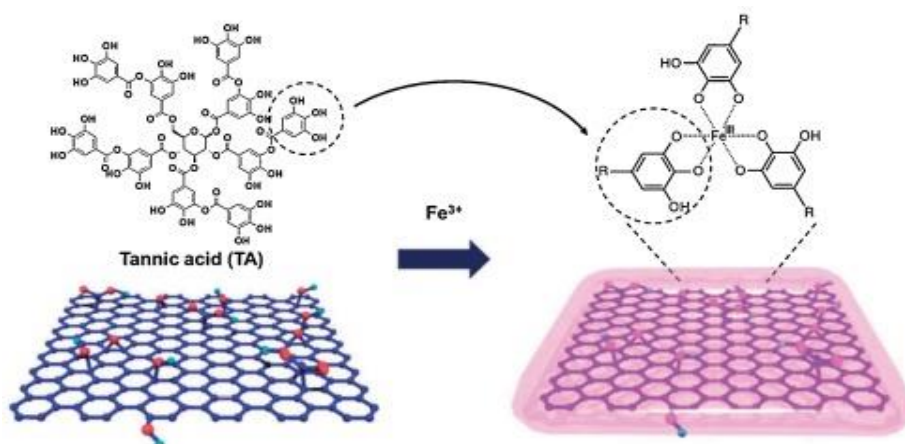
مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. تحقیقات انجام شده مؤید آن است که علاوه بر توانایی این ماده در ارائه پشتیبانی مکانیکی برای بافت استخوان، یون‌های منیزیم می‌توانند در بازسازی استخوان نیز مفید باشند [43]. لازم است خاطرنشان گردد که شبکه‌های فلزی - فنولی در ترمیم بافت پوست نیز کاربرد دارند. وجود پلی‌فنول‌ها و یون‌های فلزی به ترتیب با کاهش استرس اکسیداتیو زخم، تعدیل پاسخ‌های التهابی بیش از حد و خواص ضد میکروبی باعث بهبود زخم می‌شوند. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که این شبکه‌ها، ایجاد عروق جدید در محل زخم را نیز تشویق می‌کنند [44].

پوشش‌های شبکه‌های فلزی - فنولی، یک روش سریع و کم‌هزینه برای پوشش هم‌نوع لایه‌های مختلف، از جمله مواد حجیم، نانومواد و رابط‌های زیستی هستند. در این روش، پلی-فنول‌های طبیعی مانند اسیدتانیک و یون‌های فلزی (به عنوان مثال یون آهن) به سادگی بر روی بستر پوشش با یکدیگر مخلوط می‌شوند. رسوب فیلم به دلیل جذب پلی‌فنول‌ها و اتصال متقابل هم‌زمان اسیدتانیک توسط یون آهن رخ می‌دهد. گروه‌های هیدروکسی مجاور اسیدتانیک، مکان‌های کِلِیت را برای یون‌های آهن فراهم می‌کنند و در نتیجه منجر به تشکیل شبکه‌های فلزی - فنولی سه‌بعدی می‌شوند (شکل ۲). امروزه پوشش‌های شبکه‌های فلزی - فنولی به نانوپوشش‌های کاربردی مناسبی روی آرایه‌های متنوعی از بسترها تبدیل شده‌اند. انتخاب لیگاندهای فنولی و یون‌های فلزی مورد استفاده برای مونتاژ فیلم به گونه‌ای گسترش یافته است که امکان تولید آسان فیلم‌های متنوع را برای کاربردهای مختلف فراهم می‌کند [45].

زمینه‌های کاربرد زیست‌پزشکی شبکه‌های فلزی - فنولی رابط زیست‌فعال

با توسعه سریع علم مواد، پوشش‌های متعددی برای اصلاح خواص سطحی تهیه شده است. به طور خاص، پوشش‌های زیست‌فعال با پتانسیل بهره‌برداری در کاربردهای زیست‌پزشکی، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند، زیرا این پوشش‌ها می‌توانند قابلیت برهم‌کنش‌های سطحی بین مواد پوشش داده شده و محیط بیولوژیکی اطراف را تعیین کنند. بنابراین می‌توانند مستقیماً بر عملکرد طبیعی مواد اصلاح شده و نتایج زیست‌پزشکی آن‌ها تأثیر داشته باشند [39].

با توجه به زیست‌سازگاری بالا، شبکه‌های فلزی - فنولی انتخاب مناسبی به عنوان عامل پوشش برای رابط‌های زیستی مختلف هستند. به عنوان مثال سطوح نانوذرات، آلیاژها، داروها و داربست‌ها با شبکه‌های فلزی - فنولی پوشانده می‌شوند. شبکه‌های فلزی - فنولی هماهنگ شده با عناصر متفاوت، اثرات منحصر به فردی در سطح بافت ایجاد می‌کنند مثلاً پوشش‌ها می‌توانند در استنت‌های ضدانعقاد، اندوتلیال شدن مجدد و عدم انسداد یا ویژگی ضدتنگی مجدد را تقویت کنند [40]. تشکیل اکسیدهای نافلز شبکه فنولی مبتنی بر منیزیم به طور برجسته‌ای تجزیه‌پذیری زیستی و سازگاری با استخوان آلیاژهای منیزیم را بهبود می‌بخشد [41]. یون‌های فلزی رادیواکتیو اضافه شده به مجموعه شبکه‌های فلزی - فنولی می‌توانند امکان ردیابی توزیع بیولوژیکی نانوذرات را فراهم کنند [42]. از طرف دیگر، پوشش‌های شبکه فلزی - فنولی برای اصلاح ایمپلنت‌های فلزی استخوان استفاده می‌شوند. مثلاً آلیاژهای مبتنی بر منیزیم به طور گسترده به عنوان ایمپلنت‌های استخوانی تجزیه‌پذیر در ارتوپدی

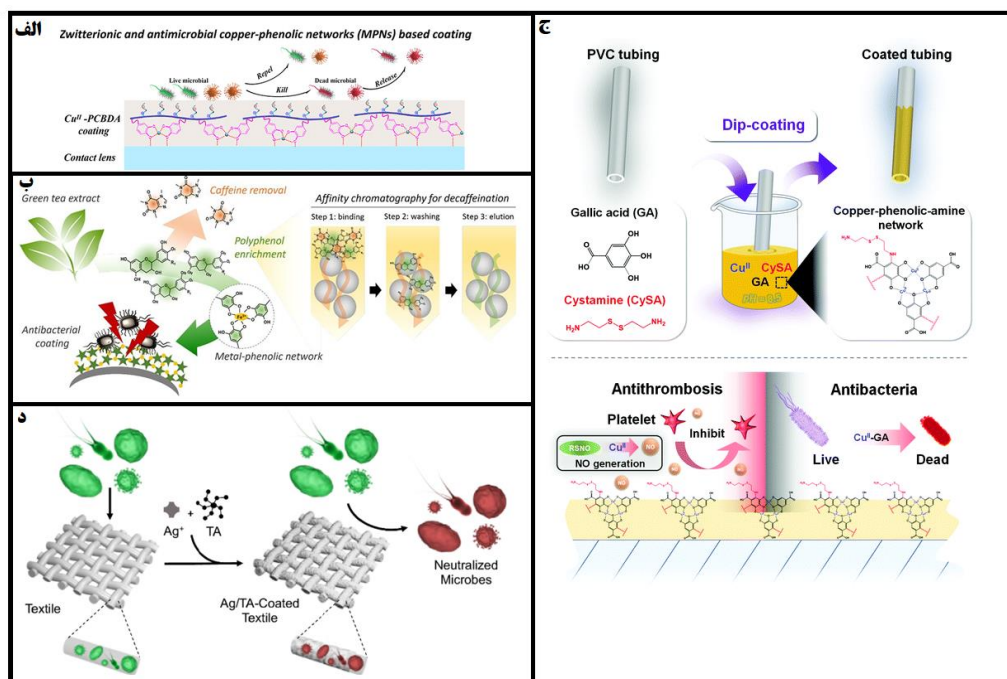


شکل ۲ تصویر شماتیک از تشکیل فیلم شبکه فلزی - فنولی اسیدتانیک و یون آهن [44]

حداقل ۱۵ روز در شرایط آزمایشگاهی جلوگیری نمود و عفونت باکتریایی را در داخل بدن سرکوب کرد و پتانسیل زیادی برای کاربردهای عملی جهت حل مشکلات مرتبط با بیوفیلم‌ها و دستگاه‌های زیست پزشکی نشان داد [46]. لیو و همکاران، یک پوشش سطحی چندمنظوره برای لنز تماسی با خواص آب‌رسانی و ضد میکروبی عالی به منظور بهبود کاربری استفاده‌کنندگان از لنزهای تماسی و جلوگیری از عفونت قرنیه طراحی کردند. در این تحقیق، شبکه‌های فلزی - فنولی ضد میکروبی براساس هماهنگی یون‌های مس و کوپلیم‌ر پلی (کربوکسیل بتائین کو دوپامین متاکریلامید) توسعه داده شدند. گروه‌های کاتکول کربوکسی بتائین زوئتریونی و ضد رسوب این پوشش، ویژگی ترشوندگی لنز را به میزان قابل توجهی، افزایش و جذب پروتئین آن‌ها را کاهش داد و در نتیجه با حفظ و نگهداری آب بالا در سطح عدسی و با اتصال پروتئین کمتر، از تبخیر لایه اشکی و خشکی چشم جلوگیری کرد. علاوه بر این، از آنجایی که یون‌های مس تثبیت شده در شبکه‌های فلزی - فنولی امکان فعالیت ضد میکروبی با واسطه یون به آن‌ها دادند فعالیت ضد میکروبی قوی و گسترده‌ای را در برابر میکروب‌های بیماری‌زا و قارچ‌ها فراهم نمودند (شکل ۳- الف) [47].

سطوح ضد باکتریایی. فراوانی پلی فنول‌ها و یون‌های فلزی به شبکه‌های فلزی - فنولی خواص مختلف و متنوعی می‌بخشد که کاربرد آن‌ها را در درمان‌های زیست پزشکی گسترش داده است. یون‌های فلزی مدت‌هاست که به طور گسترده در کاربردهای ضد میکروبی مورد استفاده قرار می‌گیرند و باکتری‌ها را از طریق تماس مستقیم و تولید گونه‌های فعال اکسیژن از بین می‌برند. شبکه‌های فلزی - فنولی قطعاً انتخاب مناسب‌تری نسبت به آنتی-بیوتیک‌ها به عنوان عوامل ضد میکروبی جدید برای عفونت‌های سخت ناشی از بیوفیلم باکتریایی هستند.

وانگ و همکاران، یک روش آسان برای ارائه ویژگی آنتی-بیوفیلم طولانی مدت به بسترهای متنوع با رسوب یک فیلم هیبریدی متشکل از کمپلکس اسیدتانیک/ یون مس و پلی (اتیلن گلیکول) توسعه دادند. در این سیستم، شبکه فلزی - فنولی اسیدتانیک/ یون مس به عنوان یک سیستم چندمنظوره با سه نقش متنوع؛ به عنوان یک «چسب» همه‌کاره برای اصلاح بستر، یک عامل کشنده زیستی فتوترمال جهت از بین بردن باکتری‌ها و یک پیونددهنده قوی برای تثبیت پلی (اتیلن گلیکول) با خاصیت ضد رسوب ذاتی به منظور مهار چسبندگی و تجمع باکتری‌ها طراحی شد. فیلم هیبریدی به دست آمده سمیت سلولی ناچیز و سازگاری بافتی خوبی را نشان داد و از تشکیل بیوفیلم برای



شکل ۳ تصاویر شماتیک: الف) پوشش برپایه شبکه مسی - فنولی با خاصیت ضد میکروبی و زوئتریونی [47]، ب) فیلم شبکه فلزی - فنولی چای سبز [48]، ج) پوشش ضد باکتریایی و ضد انعقاد بر پایه شبکه فلزی - فنولی [50]، د) پوشش دهی الیاف منسوجات با شبکه فلزی - فنولی [53]

جدول ۱ نمونه‌هایی از کاربرد اشکال مختلف بیومواد مبتنی بر شبکه فلزی - فنولی در سطوح آنتی‌باکتریال

کد نمونه	ساختار ماده برپایه شبکه فلزی - فنولی	بخش پلی فنول	یون فلزی	عملکرد	منابع
TA/Cu-PEG	پوشش کامپوزیتی	اسیدتانیک	Cu^{2+}	سمیت سلولی ناچیز سازگاری بافتی بالا ضد رسوب مهار چسبندگی و تجمع باکتری‌ها	[46]
Cu^{2+} -PCBDA	پوشش لنز تماسی	پلی (کربوکسیل بتائین - کودوپامین متاکریلامید)	Cu^{2+}	بهبود ترشوندگی کاهش جذب پروتئین جلوگیری از تیخیر لایه اشکی فعالیت ضد میکروبی قوی	[47]
Fe^{3+} -Green tea	پوشش	چای سبز خام Caffeine	Fe^{3+}	افزایش عملکرد ضدباکتریایی کاهش سمیت	[48]
AgPG	پوشش کاتر	فنیل تریول	Ag^+	خاصیت ضدانعقادی کاتر خاصیت ضدباکتریایی	[49]
Cu^{II} -GA/CySA	پوشش کاتر	اسیدگالیک	Cu^{2+}	کاهش ترومبوز کاهش عفونت	[50]
AgTA	پوشش کاتر	اسیدتانیک	Ag^+	خاصیت ضدباکتریایی زیست‌سازگاری بالا	[51]
BC@MPN	پوشش	اسیدتانیک	Fe^{3+}	جلوگیری از عفونت	[52]
Ag/TA	پوشش منسوجات	اسیدتانیک	Ag^+	افزایش عملکرد ضد میکروبی	[53]

دستگاه‌ها جهت مبارزه با ترومبوز و عفونت گزارش کردند. این استراتژی از مجموعه هماهنگ شده فلز - کاتکول آمین در صدف الهام گرفته شد که در آن از یون‌های مس (فلز)، پلی فنول گیاهی اسیدگالیک (فنول) و سیستامین (آمین) برای ساخت یک شبکه مس - فنول - آمین زیست‌تقلید بهره‌برداری گردید. نتایج نشان داد که خواص ضدباکتریایی بادوام، قابلیت تولید مداوم گاز نیتریک‌اکسید درمانی از نیتروژن‌تول‌ها و رفتار ضدانعقادی این پوشش، نقطه عطفی در توسعه مهندسی سطح، به ویژه در دستگاه‌های زیست‌پزشکی بود (شکل ۳ - ج) [50]. لیو و همکاران، پوشش ضد میکروبی دیگری برای پیشگیری از عفونت‌های مرتبط با کاتر طی یک مونتاژ تک‌مرحله‌ای از اسیدتانیک و بنزالکونیوم کلرید تحت شرایط قلبایی توسط برهم-کنش الکترواستاتیکی ساختند. این پوشش بی‌رنگ و شفاف، زیست‌سازگاری خوب و افزایش فعالیت ضد میکروبی با مخلوط

پارک و همکاران، از روش کافئین‌زدایی برای افزایش عملکرد ضدباکتریایی عصاره‌های چای غنی از پلی فنول استفاده کردند و خواص یک پوشش نازک نانو ساخته شده از نوع کافئین-زدایی شده و عصاره چای سبز خام را مقایسه کردند. پوشش بدون کافئین در مقایسه با پوشش چای سبز خام، عملکرد ضدباکتریایی را با توجه به کشتن باکتری‌ها و نیز جلوگیری از چسبندگی آنها نشان داد (شکل ۳-ب) [48]. بالنی و همکاران، به منظور ایجاد خاصیت ضدترومبوتیک، شبکه فلزی - فنولی فنیل تریول و یون نقره/یون منیزیم را روی سطوح داخلی و خارجی کاتر پوشاندند. برای کاهش خواص همولیتیک نقره بدون تأثیر بر عملکرد ضد میکروبی آن، این پوشش را می‌توان علاوه بر کاترها، برای سایر وسایل پزشکی نیز اعمال کرد [49]. تو و همکاران، یک استراتژی جدید و آسان برای اصلاح سطح فلز - فنولیک - آمین برای مهندسی یک پوشش چند منظوره روی این

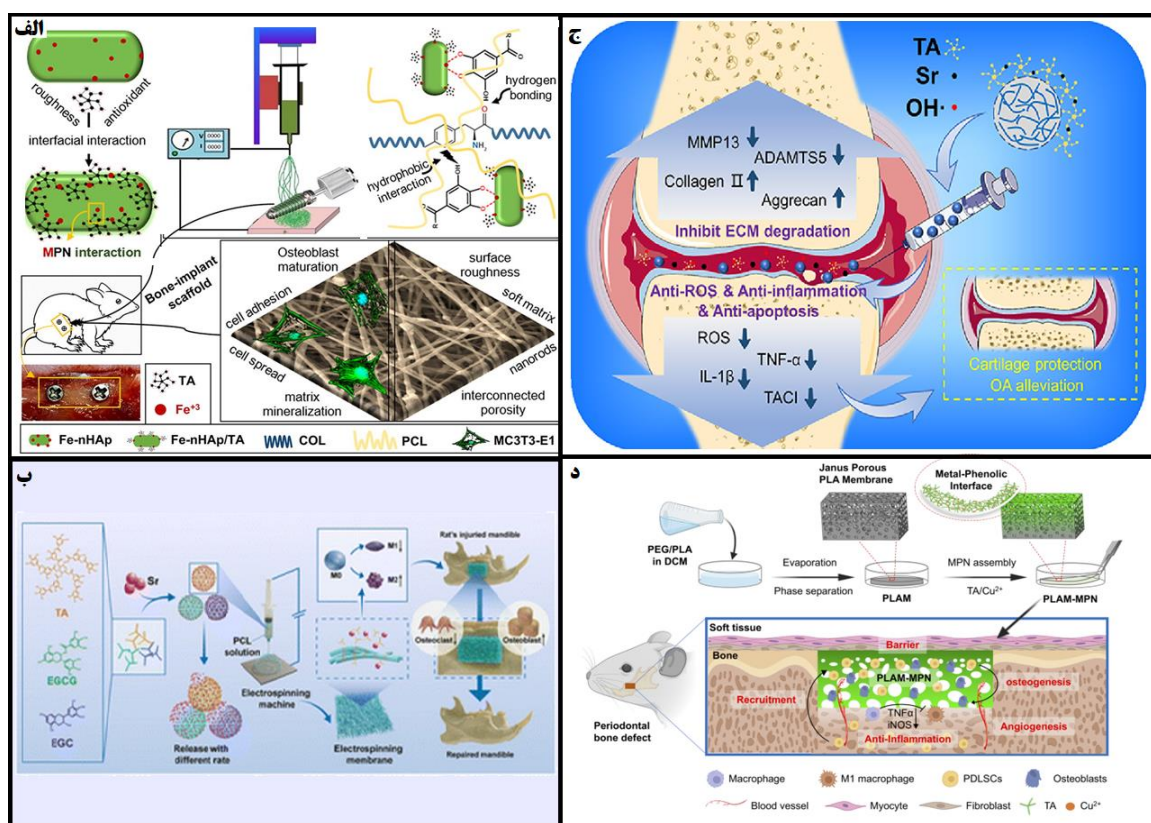
پوشش‌ها یا بیومواد اصلاح‌کننده سطح هستند و در درمان بیماری‌های ارتوپدی به دلیل توانایی ذاتی ضدباکتریایی یا توانایی ضدمیکروبی فتوترمال مفید بوده و حضور آن‌ها برای استخوان-سازی بسیار مهم است [57]. کامپوزیت‌های استخوان معمولی به طور مداوم در تقلید از ترکیب شیمیایی و ساختار آلی/غیرآلی یکپارچه استخوان طبیعی، فاقد خاصیت مکانیکی کافی و همچنین رسانایی استخوانی و القای استخوانی ذاتی هستند و شکست می‌خورند. گائو و همکاران، از طریق یک فرایند پوشش سطحی آسان، چسب قوی اسیدتانیک را برای اتصال به سطح هیدروکسی‌آپاتیت، با/بدون تثبیت نانوذرات نقره تشکیل شده به صورت «درجا»، طراحی کردند. گروه‌های عاملی باقی مانده موجود بر روی جایگزین‌های اسیدتانیک تثبیت شده، متعاقباً به صورت کووالانسی به پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر سیترات، پلی (اکتاماتیلن سیترات) اتصال یافته و به طور مؤثری فازهای آلی و معدنی را به هم متصل کردند. این پوشش روند تخریب مناسب، بهبود عملکرد زیست‌کانی‌سازی، زیست‌سازگاری مطلوب، افزایش چسبندگی و تکثیر سلولی، رسانایی استخوانی، القای استخوانی و همچنین فعالیت ضدمیکروبی قابل توجهی از خود نشان داد [58]. ویمالراج و همکاران، به منظور بهبود خواص زیستی داربست مهندسی بافت استخوان، کمپلکس شبکه فلزی - فنولی سیلی‌بینین - روی را سنتز کردند. در تمایز استئوبلاست، کمپلکس‌های سیلی‌بینین و روی - سیلی‌بینین تمایز استئوبلاست‌ها را در سطح سلولی افزایش دادند. علاوه بر این، کمپلکس‌ها با افزایش بیان فاکتورهای مربوطه در سلول‌های بنیادی مزانشیمی موش خاصیت رگ‌زایی و فعالیت ضدباکتریایی علیه سویه‌های اشیریشیا کلی (گرم منفی) و استافیلوکوکوس اورئوس (گرم مثبت) را ارائه نمودند [59]. حسین و همکاران از نانومیل هیدروکسی‌آپاتیت تقویت شده با آهن به عنوان جزء معدنی، کلاژن / پلی‌کاپرولاکتون به عنوان جزء آلی، و اسیدتانیک به عنوان اصلاح‌کننده سطح (روی نانومیل‌ها)، اتصال دهنده و عامل عملکردی استفاده کردند. شبکه‌های فلزی - فنولی روی نانومیل‌ها، برهم‌کنش‌های سطحی، سازگاری سلولی نانومیل‌ها، پتانسیل آنتی‌اکسیدانی و سازگاری فازی بین مواد آلی و معدنی داربست‌ها را تنظیم کردند. تشکیل استخوان فعال و بازسازی ناحیه ایمپلنت استخوان در مدل‌های موش، پتانسیل زیست‌فعال نانوکامپوزیت مورد مطالعه را تأیید کرد و به عنوان داربست رابط

شدن با محلول نیترات نقره از خود نشان داد [51]. تانگ و همکاران، یک سیستم بیوهیبرید با قابلیت عملکرد آسان متشکل از سلولز باکتریایی و شبکه فلزی - فنولی اسیدتانیک و یون‌های فلزی مختلف، طراحی و در یک شبکه نانوفیبرلار بسیار درهم-تینده تعبیه کردند. به دلیل اثر ضدباکتریایی فزاینده و هم‌افزای اسیدتانیک و نمک‌های آمونیوم چهارتایی، کامپوزیت‌های کاتیونی اثرات بازدارندگی خوبی بر رشد اشیریشیا کلی و استافیلوکوکوس اورئوس نشان دادند. این ماده ضدمیکروبی بیوهیبرید کاربردهای بالقوه زیادی در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و زیست‌پزشکی دارد [52]. ریچاردسون و همکاران، یک رویکرد آسان و سریع برای رسوب پوشش‌های ضدمیکروبی با استفاده از پلی‌فنول‌های گیاهی و یون‌های نقره ضدمیکروبی طراحی کردند. این پوشش‌های فلزی - فنولی رسوب داده شده روی منسوجات توانستند بیش از هزار برابر بیشتر از پوشش‌های متشکل از یون‌های فلزی دیگر، ویروس‌های پوشش‌دار لیپیدی را مهار کنند، در حالی که کارایی خود را حتی پس از پنج بار شستشو حفظ کردند و همچنین باکتری‌های گرم مثبت و منفی و قارچ‌ها را نیز مهار کردند (شکل ۳-د) [53]. در (جدول ۱)، جزئیات نمونه‌های کاربردی پوشش آنتی‌باکتریال متشکل از شبکه‌های فلزی - فنولی گزارش شده است.

بازسازی بافت استخوان. نقایص استخوانی ناشی از تروما، شکستگی، استئومیلیت یا برداشتن تومور استخوان اغلب با عفونت همراه است که منجر به پیش‌آگهی بالینی ضعیف می‌شود. خواص مطلوب بیومواد ارتوپدی پلی‌فنول‌های طبیعی حاوی گروه‌های هیدروکسیل فنولی فراوانی هستند که علاوه بر توانایی کیل کردن یون‌های فلزی، خاصیت چسبندگی بافتی، آنتی‌اکسیدانی و ضدالتهابی مطلوبی را ارائه می‌کنند و برخی از پلی‌فنول‌های خاص، خود دارای خواص ضدمیکروبی هستند [54]. از سوی دیگر، یون‌های فلزی مانند منیزم با خواص استخوان‌زایی و رگ‌زایی، و یون روی با خواص ضدباکتریایی، تعدیل‌کننده ایمنی، تنظیم متابولیسم سلولی و استخوان‌زایی، عملکردهای بیشتری را برای شبکه‌های فلزی - فنولی به ارمغان می‌آورند [55]. یکی دیگر از یون‌های مهم و اثربخش در بازسازی بافت استخوان که مهم‌ترین جزء استخوان است و در فرایندهای فیزیولوژیکی مهم مانند انتقال یون در استئوژنز و استئولیز دخالت دارد، یون کلسیم می‌باشد [56]. این یون‌ها از اجزای مهم

همچنین غشای اصلاح شده با نانوذرات تانیک اسید/ استرانسیم، عملکرد بازسازی استخوان بهتری نسبت به غشای پلی-کاپرولاکتون خالص از طریق مهار تحلیل و جذب استخوان ارائه کرد (شکل ۴ - ب) [61]. چن و همکاران، میکروکره‌های نانوفیبری مبتنی بر ژلاتین/ پلی (ال - لاکتید) تزریقی را از طریق فناوری الکترواسپری ساختند و برای افزایش فعالیت زیستی با شبکه‌های فلزی - فنولی متشکل از اسیدتانیک و یون استرانسیم اصلاح کردند. در این تحقیق، آن‌ها در میکروکره‌های اصلاح شده با اسیدتانیک، ساختار متخلخل پایدار و فعالیت ضداسیداتیو را مشاهده کردند. همه انواع میکروکره‌ها، سازگاری سلولی همراه با خواص ضدالتهابی مطلوب و زنده‌مانی سلولی و ترشح ماتریکس خارج سلولی مرتبط با غضروف نشان دادند. به علاوه، آپوپتوز سلول‌های غضروفی در محیط التهابی کاهش یافت و در نهایت، این میکروکره‌ها توانستند یک گزینه بسیار مطلوب برای درمان درون مفصلی ارائه دهند (شکل ۴ - ج) [62].

برای تقویت یک پارچه‌سازی با استخوان استفاده شد (شکل ۴ - الف) [60]. رن و همکاران، مجتمع‌های شبکه فلزی - فنولی مبتنی بر یون استرانسیم را به عنوان یک نوع جدید پرکننده زیستی برای دستکاری «ایمنی استخوانی» پیشرفته توسعه دادند. برای تحویل قابل کنترل یون استرانسیم بسته به تفاوت در میل ترکیبی بین لیگندهای فنولی و یون استرانسیم، اسیدتانیک، اپی گالوکاتچین گالات و اپی گالوکاتچین برای کلات کردن با یون استرانسیم، انتخاب و در غشاهای نانوفیبری پلی کاپرولاکتون گنجانده شدند. در میان آن‌ها، ذرات شبکه فلزی - فنولی مبتنی بر تانیک اسید/ استرانسیم پایدارترین مشخصات انتشار لیگندهای فنولی و یون استرانسیم را نشان دادند. بررسی‌های بیشتر مؤید آن بود که یون استرانسیم نه تنها مستقیماً تمایز استئوبلاست‌ها را تقویت نمود، بلکه یک ریزمحیط ایمنی استخوانی شده ضدالتهابی را به شیوه‌ای هم‌افزایی با اسیدتانیک ایجاد کرد. بنابراین، هم باعث تقویت استخوان‌زایی شد و هم از جذب استخوان جلوگیری کرد.



شکل ۴ تصاویر شماتیک: الف) نانومیل هیدروکسی آپاتیت تقویت شده با آهن، کلژن/ پلی کاپرولاکتون و اسیدتانیک [60]، ب) غشاهای نانوفیبری پلی - کاپرولاکتون حاوی شبکه استرانسیمی - فنولی [61]، ج) میکروکره‌های نانوفیبری مبتنی بر ژلاتین / پلی (ال - لاکتید) تزریقی حاوی شبکه استرانسیم/تانیک اسید [62]، د) غشای بازسازی استخوان هدایت شده اسید پلی لاکتیک متخلخل با ترکیب شبکه مس - اسیدتانیک [63]

تمایز استخوانی رباط ساقه پرودون انسان شد. این نانورابط شبکه فلزی - فنولی زیست‌فعال در یک غشای متخلخل دارای ظرفیت‌های چند منظوره برای تنظیم فیزیولوژی سلولی است که به نفع بازسازی استخوان بوده و پتانسیل فزاینده‌ای را به عنوان غشاهای استخوانی هدایت شده در کاربردهای بالینی از خود نشان داد (شکل ۴ - د) [63]. در (جدول ۲) عملکرد ساختار شبکه‌های فلزی - فنولی کاربردی در زمینه بازسازی بافت استخوان گزارش شده‌اند.

ژانگ و همکاران، به منظور درمان پریدنتال، نوع جدیدی از غشای بازسازی استخوان هدایت شده اسید پلی‌لاکتیک متخلخل با ترکیب شبکه فلزی - فنولی زیست‌فعال طراحی کردند. غشای طراحی شده به طور هم‌زمان دارای عملکرد مانع استخوان-سازی در سمت متراکم و فعالیت استخوان‌سازی در سمت متخلخل است. در شرایط آزمایشگاهی، حضور نانورابط شبکه فلزی - فنولی به صورت قوی، قطبش پیش التهابی ماکروفاژهای مشتق از مغز استخوان موش و رگ‌زایی سلول‌های اندوتلیال ورید ناف انسانی را بهبود داد و سبب افزایش چسبندگی، مهاجرت و

جدول ۲ نمونه‌هایی از کاربرد اشکال مختلف بیومواد مبتنی بر شبکه فلزی - فنولی در بازسازی بافت استخوان

کد نمونه	ساختار ماده برپایه شبکه فلزی - فنولی	بخش پلی‌فنول	یون فلزی	عملکرد	منابع
Ag-THA	نانوذرات	اسیدتانیک	Ag^+	بهبود عملکرد زیست‌کانی‌سازی زیست‌سازگاری مطلوب افزایش چسبندگی و تکثیر سلولی رسانایی استخوانی القای استخوانی فعالیت ضدمیکروبی	[۵۸]
Zn(sil)	نانوذرات	سیلی‌بینین	Zn^{2+}	افزایش تمایز سلول‌های استئوبلاست افزایش رگ‌زایی افزایش فعالیت ضدباکتریایی	[۵۹]
TA/ Fe^{3+}	پوشش	اسیدتانیک	Fe^{3+}	بهبود سلول‌سازگاری افزایش پتانسیل آنتی‌اکسیدانی افزایش سازگاری فازی بین مواد آلی و معدنی داربست‌ها	[۶۰]
TA/Sr	نانوذرات	اسیدتانیک ابی گالوکاتچین گالات	Sr^{2+}	تقویت تمایز سلول بنیادی تقویت استخوان‌زایی ضدالتهابی جلوگیری از جذب استخوانی مهار تحلیل استخوان	[۶۱]
TA/ Sr^{2+}	میکروکره	اسیدتانیک	Sr^{2+}	افزایش فعالیت زیستی فعالیت ضداکسیداتیو خواص ضدالتهابی مهار بیان سایتوکاین‌های التهابی مطلوب برای درمان درون‌مفصلی	[۶۲]
PLAM-MPN TA/ Cu^{2+}	غشا	اسیدتانیک	Cu^{2+}	عملکرد مانع در سمت متراکم و عملکرد استخوان‌سازی در سمت متخلخل رگ‌زایی افزایش اتصال، مهاجرت و تمایز سلول استخوانی	[۶۳]

بازسازی بافت پوست. به منظور بهبود کارایی ترمیم زخم، معمولاً از مواد پانسمان زخم برای کمک به ایجاد محیط مناسب برای بازسازی سلولی و در عین حال، محافظت از موضع ترمیم در برابر حمله باکتریایی استفاده می‌شود [64].

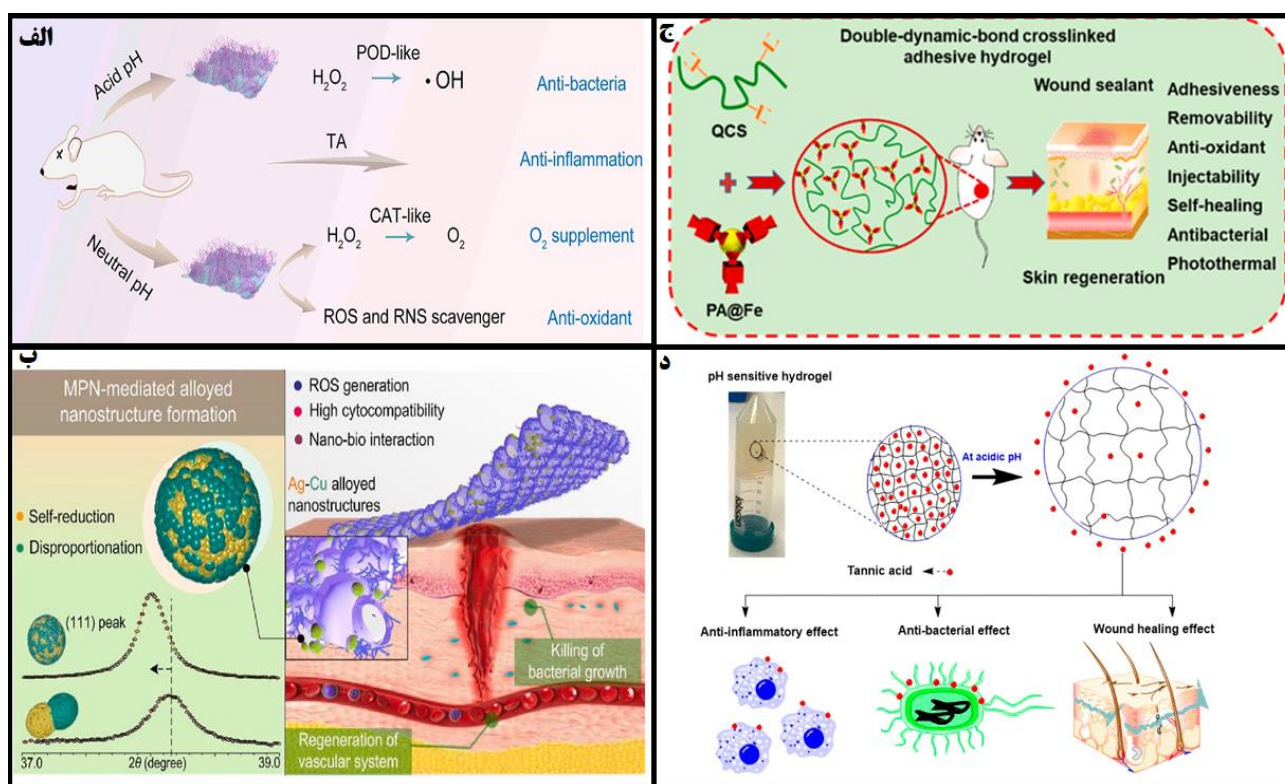
شبکه‌های فلزی - فنولی اغلب در ترکیب با اجزای مختلف دیگر مانند کیتین، آلژینات سدیم، کیتوسان، فیبروئین ابریشم و پلی‌آکریل آمید جهت بهینه‌سازی خواص عملکردی مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند [65,66]. علاوه بر یون‌های نقره، یون‌های فلزی گوناگونی همچون مس، آهن و روی اثرات ضد میکروبی مربوط به خود را دارند و به عنوان جزئی از سیستم‌های شبکه فلزی - فنولی و در ترکیب با سایر مواد برای کاربردهای ترمیم زخم استفاده می‌شوند [67]. در درمان زخم مزمن، پلی‌فنول‌ها می‌توانند با کاهش استرس اکسیداتیو زخم و تعدیل پاسخ‌های التهابی بیش از حد، ترمیم زخم را تسریع بخشند [68]. فتوترمال-تراپی، به عنوان یک روش فیزیکی و غیرمتمکی به آنتی‌بیوتیک‌ها، روش غیر تهاجمی جدید و دارای پتانسیل بالا برای درمان باکتری‌ها و بیوفیلم‌های آن‌ها می‌باشد. اصل اساسی این روش، تبدیل انرژی نور به گرما برای ایجاد اختلال در غشاء، تغییر شکل پروتئین و در نهایت، مرگ غیر قابل برگشت باکتری‌ها است. کامپوزیت‌های شبکه فلزی - فنولی چند منظوره نیز خواص فتوترمال عالی از خود نشان می‌دهند [67,68]. به طور کلی، در اکثر مطالعات، چه از فتوترمال‌تراپی و چه از فتودینامیک‌تراپی برای مبارزه با عفونت‌های باکتریایی زخم استفاده شده باشد، افزایش دما و تولید گونه فعال اکسیژن سمی در محدوده کنترل شده‌ای ارائه می‌شود تا از آسیب‌رسانی بیش از حد به بافت‌های طبیعی اطراف پیشگیری شود. امروزه استراتژی ترکیبی حاصل از تلفیق این استراتژی‌ها همراه با بیومواد دارای امکانات کاربردی مشتمل بر کنترل میکروبی بیماری‌های عفونی مختلف (مانند زخم‌های عفونی، نقص‌های استخوانی عفونی، عفونت‌های پریدنتال و غیره) در حال گسترش است و تحقیقات آینده بر هوشمندسازی این استراتژی و قابلیت برنامه‌ریزی کردن آن تمرکز یافته است [69,70].

لی و همکاران، برای کاهش عفونت باکتریایی، هیپوکسی بافت و پاسخ التهابی توانستند نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن

تلفیق شده با یون آهن کلات شده با اسیدتانیک دارای فعالیت آنزیمی دوگانه را سنتز کنند و به یک هیدروژل چند منظوره متصل کنند. هیدروژل توانایی ضدباکتریایی عالی را به دلیل اثرات ترکیبی فتوترمال‌تراپی، از دست دادن گلوکاتینون و فعالیت مشابه پراکسیداز از نانوصفحه را نشان داد. علاوه بر این، نانوصفحه به هیدروژل قابلیت آنتی‌اکسیدانی برجسته‌ای برای حذف گونه‌های اکسیژن فعال و گونه‌های نیتروژن فعال در محیط خنثی و جلوگیری از التهاب داد. در این تحقیق، هیدروژل با پر کردن کل زخم و در تماس نزدیک شدن با آن، عملکرد خود را با حداکثر کارایی به دست آورد (شکل ۵ - الف) [71]. ژنی و همکاران، پوششی را مهندسی کردند که هم با بسترهای پانسمان زخم امروزی بسیار سازگار است و هم قادر به ضدعفونی کردن و رگ‌زایی زخم‌ها با استفاده از یک نانو سکوئی فلزی - فنولی حاوی معماری نانوساختار آلیاژی است. این حضور هم‌افزایی فلزات به میزان زیادی فعالیت ضدباکتریایی را در برابر باکتری‌های بیماری‌زای گرم منفی و گرم مثبت بهبود بخشید در حالی که، سمیت سلولی ناچیزی را در بافت طبیعی نشان داد. به عبارت دیگر، این ماده به عنوان یک درمان ترکیبی با مهار تهاجم باکتری‌ها و تعدیل فعل و انفعالات نانو - زیستی در زخم عمل نمود (شکل ۵ - ب) [72]. چسب‌های زیستی برای بسته شدن بافت، کاهش زمان جراحی، به حداقل رساندن اثرات تهاجمی درمان و جلوگیری از نشت مایع بدن بسیار مورد توجه هستند، با این حال، هم‌چنان عفونت‌های باکتریایی در طول ترمیم زخم و پیوند بافت، نگرانی اصلی باقی می‌مانند. از این رو، توسعه چسب‌های زیستی با خواص ضدباکتریایی ضروری است [73]. کی و همکاران، یک چسب زیستی هیدروژلی مبتنی بر فیبروئین ابریشم و اسیدتانیک با نانوذرات نقره تولید کردند و در موضع، به هنگام تشکیل هیدروژل ترکیب کردند تا قابلیت‌های ضدباکتریایی آن را بهبود بخشند. در این سیستم، اسیدتانیک به عنوان یک مولکول چسب فنولی در نظر گرفته شد که به فیبروئین ابریشم شبکه ماتریس چسب متصل گردید و همچنین به عنوان عامل کاهنده برای القای نیترات نقره به منظور تشکیل یکنواخت نانوذرات نقره در شبکه چسب عمل کرد. چسب‌های زیستی هیدروژل هیبریدی تولید شده با مقادیر مختلف نانوذرات نقره، قابلیت خودترمیمی،

چسبندگی چندمنظوره، هموستاز یا خون‌ایستی و همچنین پاسخ-دهی به محدوده نور نزدیک مادون قرمز را نشان داد (شکل ۵ - ج) [75]. نینان و همکاران، داربست‌های هیدروژل آگارز کربوکسیله/اسیدتانیک جدید را ستر کردند که با یون‌های روی پیوند عرضی دارند تا اسیدتانیک با تغییر pH آزاد شود. هیدروژل‌های به دست آمده آزادسازی ناچیزی از اسیدتانیک را در pH خنثی و قلیایی و انتشار پایدار در pH اسیدی ارائه کردند، جایی که آن‌ها همچنین حداکثر تورم را نشان دادند. از طرف دیگر، هیدروژل‌ها خواص ضدباکتریایی و ضدالتهابی مطلوب و عدم سمیت سلولی نسبت به رده‌های سلولی فیبروبلاست 3T3 داشتند (شکل ۵ - د) [76]. در جدول (۳) شکل‌های مختلف بیومواد مبتنی بر شبکه فلزی - فنولی جهت کاربرد در بازسازی بافت پوست مشاهده می‌گردد.

استحکام چسبندگی به بافت مرطوب قابل توجه و سازگاری سلولی خوب را نشان دادند. این چسب‌های زیستی، ظرفیت استفاده برای بستن زخم یا بافت، به ویژه زمانی که عفونت‌های باکتریایی مشکل اصلی هستند را دارا می‌باشند [74]. طراحی و توسعه یک درزگیر هیدروژل زیست‌چسب هوشمند با ویژگی-های خودترمیم‌شوندگی و فعالیت ضدباکتریایی عالی برای دستیابی به اثربخشی بالای بسته شدن زخم و مراقبت‌های پس از بسته شدن زخم در کاربردهای بالینی بسیار مطلوب است. لیانگ و همکاران، مجموعه‌ای از هیدروژل‌های خودترمیم‌شونده آنتی‌اکسیدانی چسبنده از طریق پیوند عرضی با پیوند دوگانه دینامیکی بین آهن - آهن، پروتوکاتچ‌آلدئید حاوی گروه‌های کاتکول و آلدئید و کیتوسان چهارتایی طراحی کردند. هیدروژل؛ قابلیت تزریق، زیست‌سازگاری خوب و فعالیت ضدباکتریایی،



شکل ۵. تصاویر شماتیک: الف) هیدروژل حاوی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن تلفیق شده با شبکه آهن/اسیدتانیک [71]، ب) پوششی حاوی نانوسکوی شبکه آهن/اسیدتانیک [72]، ج) هیدروژل خودترمیم‌شونده حاوی شبکه آهن/پروتوکاتچ‌آلدئید [75]، د) داربست‌های هیدروژل آگارز کربوکسیله حاوی شبکه روی/اسیدتانیک [76]

جدول ۳ نمونه‌هایی از کاربرد اشکال مختلف بیومواد مبتنی بر شبکه فلزی - فنولی در بازسازی بافت پوست

کد نمونه	ساختار ماده برپایه شبکه فلزی - فنولی	بخش پلی فنول	یون فلزی	عملکرد	منابع
TA-Fe ³⁺	نانوذرات	اسیدتانیک	Fe ³⁺	خاصیت ضدباکتریایی عالی خاصیت آنتی‌اکسیدانت	[۷۱]
Ag@Cu-MPNNC	پوشش	اسیدتانیک	Fe ³⁺	مهار تهاجم باکتری‌ها تعدیل فعل و انفعالات محل زخم	[۷۲]
STA	هیدروژل	اسیدتانیک	Ag ⁺	بهبود خاصیت ضدباکتریایی سازگاری سلولی خوب قابلیت خودترمیمی	[۷۴]
QCS-PA@Fe	هیدروژل	پلی‌آمید	Fe ³⁺	قابلیت تزریق زیست‌سازگاری خوب فعالیت ضدباکتریایی چسبندگی چندمنظوره بهبود هموستاز پاسخ‌دهی به NIR	[۷۵]
CTZ1-4	هیدروژل	اسیدتانیک	Zn ²⁺	انتشار پایدار در pH اسیدی خاصیت ضدباکتریایی خاصیت ضدالتهابی عدم سمیت سلولی	[۷۶]

تشخیص و درمان سرطان

با معرفی پلی‌فنول‌های طبیعی و مشتقات پلی‌فنول مصنوعی، ساختارها، خواص و کاربردهای پلی‌فنول‌های نماینده مورد بحث قرار می‌گیرند. شبکه‌های فلزی - فنولی، کاندیداهای مطلوبی به منظور عوامل کتراست در استراتژی‌های مختلف تصویربرداری تومور هستند [77,78]. در مورد درمان تومور، اصلاح غیر فعال و فعال هدف‌گیری تومور شبکه‌های فلزی - فنولی می‌تواند تجمع دارو در محل‌های تومور را به میزان زیادی افزایش دهد [79]. در همین حال، تغییر داروهای بارگذاری شده یا مرتبط، عملکردهای مناسبی را برای شبکه‌های فلزی - فنولی در روش‌های مختلف درمانی امکان‌پذیر می‌سازد [80]. شیمی‌درمانی مرسوم، فتودینامیک‌تراپی و فتوترمال‌تراپی همگی توسط شبکه‌های فلزی - فنولی قابل دستیابی هستند. این شبکه‌ها به عنوان نانوپلتفرم عملکردی می‌توانند ترکیبی از استراتژی‌های درمان چندوجهی را ارائه دهند که ممکن است به اثر درمانی هم‌افزایی منجر شود [81,82]. از نظر خواص ذاتی متنوع، مانند پاسخگویی به pH،

پیوند هیدروژنی، و کیلاسیون فلزی، ترکیبات فنولی به صورت نانومواد امیدوارکننده و مؤثر برای کاربردهای زیست‌پزشکی در نظر گرفته می‌شوند که گردش خون طولانی مدت را در شرایط فیزیولوژیکی ممکن می‌سازند. برعکس، جداسازی شبکه‌های فلزی - فنولی ممکن است در محیط اسیدی رخ دهد [83]. در مقایسه با بافت‌های طبیعی، ریزمحیط اسیدی در محل‌های تومور به آزادسازی هدفمند داروی شبکه‌های فلزی - فنولی در تومورها کمک می‌کند و منجر به کاهش واکنش‌های نامطلوب خارج از هدف می‌شود [84]. یون‌های فلزی مختلف، مانند آهن، گادمیوم، آلومینیوم و مس برای انواع روش‌های تصویربرداری پزشکی یا سایر کاربردهای بیولوژیکی انتخاب می‌گردند. بیش از ۸۰۰۰ نوع لیگاند فنولی که در گیاهان طبیعی با عملکردهای خاص و سایر مشتقات پلی‌فنول مصنوعی شناسایی شده‌اند را می‌توان برای ساخت شبکه‌های فلزی - فنولی انتخاب کرد که ممکن است منجر به تأثیر قوی بر خواص فیزیوشیمیایی آن‌ها شوند. شبکه‌های فلزی - فنولی به عنوان نانوحامل‌ها و پلتفرم‌های نانو می‌توانند

«بیشتر پاسخگو» به ریز محیط تومور (مانند مواد پاسخگو به pH یا واکنش ردوکس)، یا مواد پاسخگو به محرک‌های خارجی باید مختص شبکه‌های فلزی - فنولی در نظر گرفته شوند که منجر به انتشار دارو در یک موضع یا شرایط خاص می‌شوند و از نشت اولیه دارو و عوارض جانبی شدید جلوگیری می‌کنند. با توجه به وجود تفاوت‌های فردی بیمار، طراحی شخصی و سفارشی درمان‌های ترکیبی بر اساس شبکه‌های فلزی - فنولی مورد نیاز است [90,91].

فن و همکاران، از طریق هماهنگ کردن اپی گالوکاتچین با یون‌های آهن، یک فیلم پوشش عملکردی روی نانوذرات سیلیس مزومتخلخل بارگذاری شده با دوکسورویسین و میسل‌های پلی-اتیلن گلیکول/ پلی‌لاکتیک اسید ساختند تا شبکه‌های فلزی - فنولی اپی گالوکاتچین/ آهن با زیست‌سازگاری ایده‌آل و سمیت سلولی کم را تهیه کنند. این فرمول درمانی با توجه به مزایای اپی گالوکاتچین از جمله توانایی بالا برای افزایش غلظت داروی درون سلولی و جلوگیری از مقاومت دارویی در طول شیمی درمانی، منجر به کاهش عوامل مرتبط با متاستاتیک و در نتیجه، مهار روند انتقال سلول‌های اپیتلیال به سلول‌های مزانشیمی شد [92]. درمان ترکیبی چندوجهی، حالت‌های مختلف درمان‌ها را در یک پلتفرم ادغام می‌کند تا بتواند بر چندین چالش بالینی همچون از دست دادن زودهنگام دارو در طول گردش خون غلبه کرده و کارایی درمان را به طور قابل توجهی بهبود بخشد. یانگ و همکاران، یک نانوپلتفرم درمان ترکیبی را گزارش دادند که درمان دوگانه فتوترمال و شیمی درمانی پاسخگو به محرک pH را امکان‌پذیر می‌سازد. با مونتاژ نانوذرات سیلیس مزومتخلخل با شبکه‌های فلزی - فنولی، داروهای ضدسرطان در نانوذرات بارگذاری شدند و پوشش شبکه‌های فلزی - فنولی خارجی، خواص دوگانه فتوترمال و پاسخ به pH را میسر ساختند. پس از تابش نور مادون قرمز نزدیک، پلتفرم نانوذره اثر فتوترمال عالی و خاصیت آزادسازی دارو با pH را نشان داد. با توجه به نتایج آزمایش‌های سلولی برون تن، این سیستم زیست‌سازگاری برتری را ارائه نمود و به طور مؤثری، سلول‌های تومور را پس از بارگیری داروهای ضدسرطان از بین برد [93]. سو و همکاران، یک نانوسیستم پلی‌دوپامین با پوشش یک شبکه فلزی - فنولی اپی گالوکاتچین/ آهن به منظور ارائه یک روش درمانی ترکیبی ضدسرطان شیمی درمانی تقویت شده و فتوترمال‌تراپی سنتز کردند. پوسته شبکه فلزی - فنولی این نانوسیستم توسط محیط ضعیف اسیدی درون سلولی تخریب شد و اپی گالوکاتچین و یون

داروهای گوناگونی مانند داروهای شیمیایی، حساس‌کننده به نور، یا حساس‌کننده‌های رادیویی را برای روش‌های تک‌درمانی یا ترکیبی در خود محصور کنند [85,86]. مهندسی شبکه‌های فلزی - فنولی چندمنظوره به صورت نانوپلتفرم برای استراتژی‌های متفاوت درمان تومور با ویژگی‌های خاص اندازه قابل کنترل، نفوذپذیری انتخابی و همچنین نشر داروی پاسخگو به محرک، توجه زیادی را برای تشخیص و درمان سرطان به خود جلب کرده است.

فتوترمال‌تراپی و درمان‌های ترکیبی. فتوترمال‌تراپی یک گزینه عالی برای درمان تومور است که می‌تواند با فتودینامیک درمانی ترکیب شود. این روش شامل استفاده از یک داروی پاسخگو به نور (حساس‌کننده نور)، در ترکیب با یک نور با طول موج خاص است. فتوترمال‌تراپی مزایای متعددی نسبت به روش‌های درمانی معمولی مانند رادیوتراپی و شیمی درمانی دارد. مهم‌ترین مزیت، غیرتهاجمی بودن آن است که منجر به زخم کمتری نسبت به جراحی بالینی می‌شود و به دلیل قرار گرفتن در معرض نور موقت، جهت‌دار و غیر یونیزه کننده، عوارض جانبی طولانی - مدت ایجاد نمی‌کند. این روش به طور کلی، در مقایسه با سایر استراتژی‌های درمانی، هزینه چندان بالایی به بیمار تحمیل نمی‌سازد. محققان تلاش کرده‌اند که برای تحویل هدفمند دارو و تجمع بهتر آن در تومور، حساس‌کننده‌های نوری را در شبکه‌های فلزی - فنولی بارگذاری نمایند یا با آن‌ها پیوند دهند [87,88].

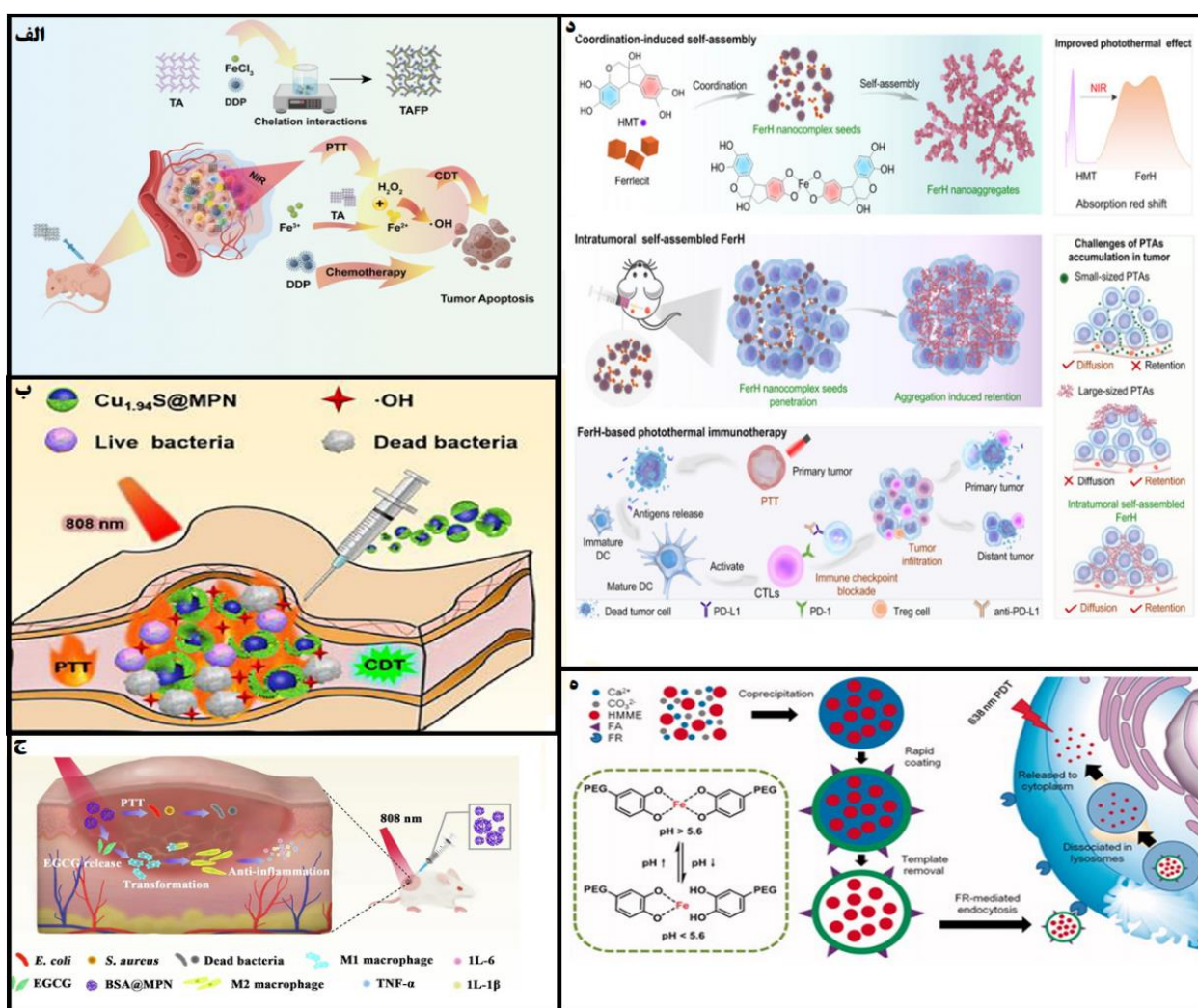
انتخاب پلی‌فنول‌ها باید کارکردهای خاص خود را به عنوان یکی از عوامل تعیین کننده مهم داشته باشد که بتواند فراتر از برهم‌نهی ساده درمان‌های مختلف منجر به اثر هم‌افزایی درمان سرطان شود. معرفی لیگاند‌های خاص دارای میل انتخابی به گیرنده‌های متفاوت سطح تومور و اتصال به شبکه‌های فلزی - فنولی برای تحویل هدفمند دارو بسیار مورد نیاز است. برخی از پلی‌فنول‌های طبیعی، برهم‌کنش غیراختصاصی با سیستم بیولوژیکی دارند که منجر به انسداد انتقال در بدن می‌شوند. شبکه‌های فلزی - فنولی مهندسی شده با بخش‌های کم‌رسوب می‌توانند از آن‌ها در برابر تخریب زود هنگام محافظت کنند و زمان گردش خون را برای تجمع بهتر در تومور طولانی‌تر کنند [89]. عوارض جانبی در مان‌های تومور بر پایه نانومواد را نمی‌توان نادیده انگاشت و باید پایداری نانوحامل‌ها را جدی گرفت. ساختار شبکه‌های فلزی - فنولی طراحی شده باید برای تحویل طولانی مدت به اندازه کافی مستحکم باشد. نانومواد

باکتریایی ناچیز، فتوترمال‌تراپی به طور گسترده برای عفونت باکتریایی مورد مطالعه قرار گرفته است، با این حال، تعداد محدودی از تلاش‌های تحقیقاتی عمدتاً بر استفاده هم‌زمان از عوامل فتوترمال برای درمان ضدالتهابی پس از فتوترمال‌تراپی متمرکز شده‌اند. زو و همکاران، با استفاده از سرم آلبوم گاوی به عنوان نانوراکتور و تثبیت‌کننده کلونیدی، یک عامل فتوترمال در اندازه نانو را از طریق خودآرایی یون آهن و اپی‌گالوکاتچین گالات سنتز کردند. این نانوذرات، ظرفیت گرمایی خوبی را به دلیل توانایی ذاتی فتوترمال شبکه‌های فلزی - فنولی نشان دادند. در نتیجه، ظرفیت ضدباکتریایی آن‌ها در شرایط آزمایشگاهی و در داخل بدن عالی بود. علاوه بر این، به دلیل اثر مهارکنندگی گونه فعال اکسیژن در پلی‌فنول، خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات به شکل قابل توجهی افزایش یافت و در نتیجه، کارایی ضدالتهابی فوق‌العاده‌ای را هم در شرایط برون‌تن و هم درون‌تن از طریق ترویج رپلاریزاسیون ماکروفاژهای پیش‌التهابی به ماکروفاژهای ضدالتهابی فراهم کرد. یافته‌های تحقیق نشان داد که نانوعامل تهیه شده، پتانسیل زیادی برای استفاده در درمان‌های ترکیبی ضدباکتریایی و ضدالتهابی در کاربردهای بالینی آینده دارد (شکل ۶ - ج) [۹۷]. درمان مؤثر فتوترمال‌تراپی به دلیل دشواری‌های ارائه عوامل فتوترمال با نفوذ عمیق و حفظ طولانی مدت در ضایعه تومور از نظر فضایی و زمانی، یک چالش بزرگ باقی می‌ماند. هی و همکاران، یک نانوساختار خودمونتاز داخل توموری به نام FerH از یک پلی‌فنول طبیعی و یک مکمل آهن تجاری معرفی کردند. نتایج نشان داد که این نانوساختار می‌تواند عمیقاً به سالی‌تومور نفوذ کند و به دنبال آن، ماندگاری طولانی مدت (بیش از ۶ روز) در محیط تومور داشته باشد که به دلیل رشد درون‌تن به نانوتوده‌ها در ریزمحیط تومور است. FerH فرسایش هدفمند تومورها را با راندمان تبدیل فتوترمال بالا انجام داد (شکل ۶ - د) [۹۸]. فتودینامیک‌تراپی بیش از یک قرن است که به عنوان روشی مؤثر و امیدوار کننده برای درمان سرطان ارائه شده است، با این حال، تحویل خاص حساس کننده نور به سلول‌های سرطانی هدف برای کاهش عوارض جانبی هنوز یک چالش بزرگ و مطرح می‌باشد. وی و همکاران، با استفاده از کپسول‌های شبکه فلزی - فنولی پلی‌اتیلن گلیکول حساس به pH برای محصور کردن همتوپورفیرین مونومتیل‌اتر جهت تحویل حساس کننده‌های نوری به سلول‌های سرطانی ارائه دادند. با کمک اسیدفولیک، کپسول‌ها به طور انتخابی در سلول‌های سرطانی تجمع یافتند و به دنبال آن، دارو در لیزوزوم‌ها به دلیل محیط pH

آهن آزاد کرد. اپی‌گالوکاتچین، بیان پروتئین‌های شوک حرارتی را در سلول‌های سرطانی مهار کرد و بنابراین حفاظت حرارتی آن‌ها را در برابر سلول‌های سرطانی جهت افزایش فتوترمال‌تراپی حذف کرد. در همین حال، اپی‌گالوکاتچین به عنوان عامل کاهنده یون Fe^{3+} را به Fe^{2+} کاهش داد تا تجزیه پراکسید هیدروژن در سلول‌های سرطانی و رادیکال‌های هیدروکسیل اکسیداتیو قوی را کاتالیز کند. پس از واکنش فنتون، یون‌های آهن مجدداً اکسید شده و دوباره توسط اپی‌گالوکاتچین کاهش داده شدند و برای کاتالیز واکنش فنتون مجدداً مورد استفاده قرار گرفتند و بدین طریق شیمی‌درمانی افزایش یافته یا تقویت شده صورت پذیرفت [۹۴]. توسعه کامپوزیت‌های چند منظوره برای درمان سرطان مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته است. بارگذاری کامپوزیتی مبتنی بر شبکه‌های فلزی - فنولی همراه با عوامل شیمی‌درمانی، اثر درمانی ضدتوموری بالایی از طریق فتوترمال‌درمانی، شیمی‌درمانی دینامیک و شیمی‌درمانی مرسوم نشان می‌دهد. چن و همکاران، نانوکامپوزیتی با اختلاط داروهای شیمی‌درمانی (سیس پلاتین) در شبکه اسیدتانیک و یون آهن برای ادغام اثر هم‌افزایی فتوترمال‌تراپی، شیمی‌درمانی دینامیک و شیمی‌درمانی مرسوم طراحی کردند. با توجه به ریزمحیط تومور اسیدی، مواد فعال با تخریب شبکه فلزی - فنولی آزاد شدند و داروی شیمی‌درمانی را آزاد کردند. مهم‌تر از آن، اسیدتانیک آزادشده در محیط اسیدی، فراهمی‌زیستی آهن را با تبدیل Fe^{3+} به Fe^{2+} افزایش داد و پراکسید هیدروژن را از طریق واکنش فنتون به رادیکال هیدروکسیل بسیار سمی برای سلول‌های سرطانی تبدیل کرد. در همین حال، گرمای تولید شده از نانوکامپوزیت پس از تابش لیزر نزدیک به مادون قرمز، اثر شیمی‌درمانی دینامیک و شیمی‌درمانی مرسوم را افزایش داد. علاوه بر این، کامپوزیت تأثیر ضدسرطانی منحصر به فردی را در داخل بدن با سمیت کم ارائه کرد (شکل ۶ - الف) [۹۵]. گو و همکاران، نانوساختارهای $Cu_{2-x}S$ را به دلیل فعالیت کاتالیزوری فنتون‌مانند مس (I) که بسیار کارآمد هستند و خاصیت تبدیل فتوترمال مطلوبی دارند، به عنوان عوامل ضدباکتریایی شیمی‌درمانی دینامیک و فتوترمال‌تراپی مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها یک نانوپلتفرم با پوشش نانوذرات $Cu_{1.94}S$ با شبکه‌های فلزی - پلی‌فنول مبتنی بر یون آهن/اسیدتانیک ساختند. نتایج تجربی نشان داد که این نانوذرات هر دو ویژگی ضدباکتریایی فتوترمال عالی و شیمی‌درمانی دینامیک تقویت‌شده با فتوترمال را برای ریشه‌کنی باکتری‌ها در شرایط درون‌تن و برون‌تن دربرداشتند (شکل ۶ - ب) [۹۶]. با توجه به مقاومت

طور مؤثری در ماکروفاژها درونی شدند و با موفقیت پلازماسیون ماکروفاژها را برای ترویج آزادسازی سایتوکاین‌های پیش‌تهابی آغاز کردند. در نهایت، نانوذرات همراه با تعدیل‌کننده‌های ایمنی منگنز توانستند با موفقیت رشد تومور را مهار کرده و به عنوان ابزار جدیدی برای ایمونوتراپی مؤثر سرطان جهت درمان بدخیمی‌های غیرقابل درمان مطرح گردند [100]. در (جدول ۴)، نمونه‌هایی از بیومواد مبتنی بر شبکه‌های فلزی - فنولی کاربردی در درمان سرطان به روش فتوترمال‌تراپی و درمان‌های ترکیبی گزارش شده است.

اسیدی مرتبط فیزیولوژیکی آزاد گردید. حساس‌کننده‌های نوری محصور شده از لیزوزوم‌ها به سیتوپلاسم منتشر شدند و تحت تابش لیزر ۶۳۸ نانومتری، گونه فعال اکسیژن تولید شده از حساس کننده‌های نوری، در حالی که سلول‌های طبیعی زنده ماندند، سلول‌های سرطانی را دچار آپوپتوز کردند (شکل ۶ - ه) [99]. هان و همکاران، یک نانوذره ایمونواکتیو مبتنی بر شبکه فلزی - فنولی را در ترکیب با الکتروپوراسیون غیر قابل برگشت برای یک ایمونوتراپی مؤثر سرطان طراحی نمودند. نانوذرات شبکه فلزی - فنولی با هماهنگ کردن اسیدتانیک با یون‌های منگنز از طریق پیوند هیدروژنی سنتز گردیدند. نانوذرات شبکه منگنز - فنولی به



شکل ۶ تصاویر شماتیک: الف) نانوکامپوزیت حاوی شبکه آهن/ اسیدتانیک مورد بهره‌برداری در شیمی‌درمانی [95]؛ ب) نانوذرات Cu_{1.94}S با شبکه آهن/ اسیدتانیک در فتوترمال‌تراپی [96]؛ ج) نانوراکتور سرم آلبوم حاوی شبکه آهن/ اپی‌گالوکاتچین گالات به عنوان عامل فتوترمال [97]؛ د) نانوساختار خودمونتاژ داخل‌توموری FerH متشکل از شبکه آهن/ اسیدتانیک [98]؛ ه) کپسول‌های پلی‌اتیلن گلیکول حساس به pH حاوی شبکه کلسیم - همتوپورفریرین مونومتیل اتر [99]

جدول ۴ نمونه‌هایی از کاربرد اشکال مختلف بیومواد مبتنی بر شبکه فلزی - فنولی در فتوترمال‌تراپی و درمان‌های ترکیبی

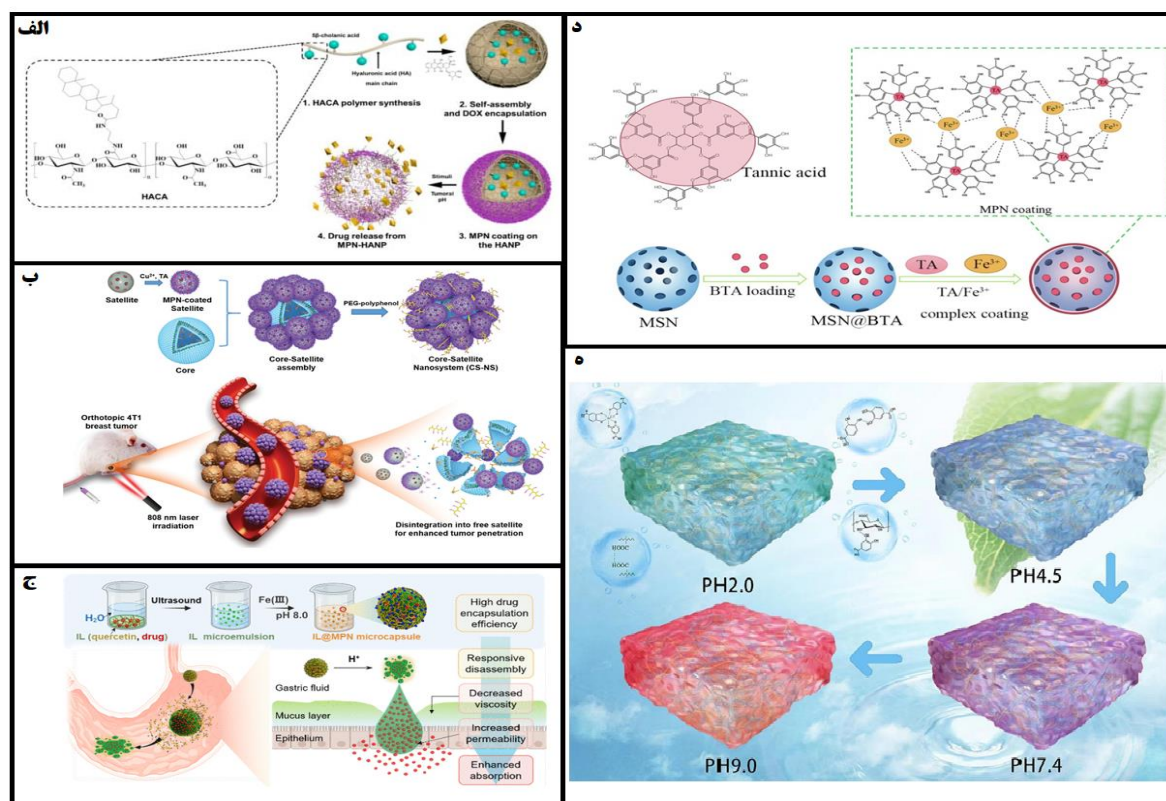
کد نمونه	ساختار ماده برپایه شبکه فلزی - فنولی	بخش پلی‌فنول	یون فلزی	عملکرد	منابع
EGCG-Fe (III)	فیلم پوشش	ابی گالوکاتچین گالات	Fe^{3+}	افزایش غلظت داروی درون‌سلولی جلوگیری از مقاومت دارویی در طول شیمی‌درمانی مهار رشد سلول سرطانی	[۹۲]
MSN@MPN	نانوذرات مزوپور سیلیکا	اسیدتانیک	Fe^{3+} Al^{3+}	رهایش کنترل شده داروی ضدسرطان امکان شیمی‌درمانی پاسخگو به محرک pH زیست‌سازگاری بالا	[۹۳]
EGCG@PDA	نانوذرات	ابی گالوکاتچین گالات	Fe^{3+}	مهار رشد تومور رهایش در محیط اسیدی تومور افزایش رادیکال آزاد در سلول سرطانی	[۹۴]
TAF _e	نانوذرات	اسیدتانیک	Fe^{3+}	افزایش فراهمی‌زیستی آهن در تومور تولید رادیکال هیدروکسیل بسیار سمی در تومور سمیت کم در سلول سالم	[۹۵]
Cu _{1.94} S@MPN	نانوذرات	اسیدتانیک	Fe^{3+}	مهار عفونت باکتریایی اسیدی	[۹۶]
BSA@MPN	نانوذرات	ابی گالوکاتچین گالات	Fe^{3+}	رفتار ضدالتهابی کشنده باکتری	[۹۷]
FerH	نانوذرات	اسیدتانیک	Fe^{3+} Ferrolecit TM	افزایش زمان ماندگاری هدف‌گیری حرارتی تومور	[۹۸]
MPN@HMME فتودینامیک‌تراپی	کپسول	هماتوپورفیرین مونومتیل‌اتر	Ca^{2+}	تجمع در سلول‌های سرطانی آپوپتوز سلول‌های سرطانی توزیع ناحیه‌ای گونه‌های اکسیژن فعال	[۹۹]
CpG-ODN	نانوذرات	اسیدتانیک	Mn^{2+}	افزایش زمان ماندگاری افزایش رهایش سایتوکین‌ها مهار رشد تومور	[۱۰۰]

رهایش دارو. شین و همکاران، نانوذرات خود مونتاژ شده پوشش‌داده شده با شبکه فلزی - فنولی را که از یک مشتق اسید هیالورونیک آمفی‌فیلک تشکیل شده است، به عنوان یک نانوحامل پاسخگو به pH برای تسهیل آزادسازی دارو در ریزمحیط‌های تومور سنتز کردند. با توجه به ماهیت آمفی‌فیلک، نانوذرات قادر به کپسوله کردن دوکسوروبیسین انتخاب شده به عنوان مدل داروی ضدسرطان مورد بررسی قرار گرفتند. شبکه فلزی - فنولی حساس به pH باعث آزادسازی سریع دوکسوروبیسین و جذب مؤثر سلولی نانوذرات در شرایط اسیدی

خفیف (pH ۶/۵) با تقلید از ریزمحیط‌های تومور شد که اسید هیالورونیک برای تسهیل «اندوسیتوز با واسطه گیرنده» در معرض آن قرار گرفت. نانوذرات بارگذاری شده با دوکسوروبیسین سمیت سلولی بالایی را برای سلول‌های سرطانی نشان دادند که بیانگر عملکرد مناسب آن به عنوان یک حامل دارو در درمان هدفمند سرطان است (شکل ۷ - الف) [101]. گائو و همکاران، یک نانوسیستم هسته - ماهواره یکپارچه با شبکه فلزی - فنولی طراحی کردند. جزء «هسته» شامل یک لیپوزوم بارگذاری شده با EDTA (یک شلاتور یون فلزی) در هسته آبی و DiR

یونی محصور شده به طور مؤثری دارو را بارگیری کرد و نفوذپذیری بافت نسبت به دارو را افزایش داد (شکل ۷ - ج) [103]. گو و همکارانش، یک کپسول جدید بازدارنده خوردگی حساس به pH با تشکیل یک پوشش شبکه فلزی - فنولی بر روی سطح سیلیس مزوپور از طریق سوپر - مونتاژ تهیه کردند. تبادل یونی به عنوان مکانیسم آزادسازی کپسول با pH پیشنهاد شد و یون مس اثر بازدارندگی فوق‌العاده‌ای از خود نشان داد (شکل ۷ - د) [104]. مائو و همکاران، یک شبکه فلزی - فنولی متشکل از پروتوکتاچونیک اسید و یون آهن با تکنیک خودآرایی طراحی کردند و سپس آلزینات سدیم را برای تهیه هیدروژل بدون افزودن مواد شیمیایی دیگر اضافه کردند. تجزیه و تحلیل بافت، اندازه - گیری نگهداری آب و آنالیز رئولوژیکی نشان داد که هیدروژل؛ استحکام ژل، ظرفیت نگهداری آب و مدول ذخیره‌سازی بالاتری دارد. علاوه بر آن، پایداری حرارتی آنتوسیانین‌های آزاد از طریق محصور کردن آن‌ها افزایش یافت و آزادسازی آنتوسیانین‌ها را در دستگاه گوارش شبیه‌سازی شده کنترل کرد (شکل ۷ - ه) [105]. در (جدول ۵) جزئیات ساختار و عملکرد نانوحامل‌های متشکل از شبکه‌های فلزی - فنولی گزارش شده‌اند.

(یک مبدل فتوترمال مادون قرمز نزدیک) در لایه دوگانه است. جزء «ماهواره» شامل نانوذرات سیلیکای مزوپور است که دوکسوروبیسین را در خود محصور کرده و با شبکه فلزی - فنولی اسیدتانیک - یون مس پوشیده شده است. لیپوزوم‌ها و نانوذرات سیلیکای مزوپور از طریق چسبندگی با واسطه شبکه فلزی - فنولی در هسته جمع شدند. هنگامی که با لیزر ۸۰۸ نانومتری تابش شد، EDTA محبوس‌شده در هسته را آزاد کرد که منجر به کیلاسیون یون مس و متعاقب آن، جداسازی نانوساختار هسته - ماهواره گردید. این نانوسیستم می‌تواند به مدت طولانی در جریان خون گردش کرده و اثر کشندگی بالایی بر تومور ارائه نماید. نتایج به دست آمده، یک نانوسیستم چند مرحله‌ای یکپارچه با شبکه فلزی - فنولی را برای بهبود درمان سالی‌تومور نشان می‌دهد (شکل ۷ - ب) [102]. شن و همکاران، یک سیستم میکروکپسول دارورسانی خوراکی برای دارورسانی معده سنتز کردند که متشکل از مایع یونی به عنوان حامل داخلی و شبکه فلزی - فنولی به عنوان پوسته میکروکپسول بود. تشکیل پوسته شبکه‌های فلزی - فنولی پایداری قطرات مایع یونی را در آب بهبود بخشید و آزادسازی دارو در پاسخ به pH انجام شد، در حالی که هسته مایع



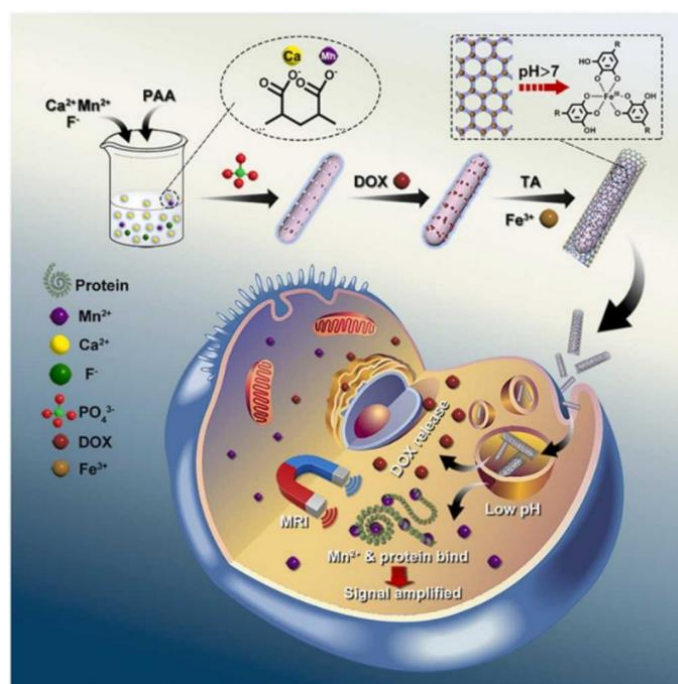
شکل ۷- تصاویر شماتیک: الف) نانوذرات شبکه آهن/اسیدتانیک حاوی دوکسوروبیسین [101]، ب) نانوسیستم هسته - ماهواره یکپارچه با شبکه مس/اسیدتانیک [102]، ج) میکروکپسول دارورسانی آهن/کوترستین [103]، د) کپسول سیلیس مزوپور با پوشش شبکه آهن/اسیدتانیک [104]، ه) هیدروژل آلزینات سدیم حاوی شبکه آهن/ شبکه پروتوکتاچونیک اسید [105]

جدول ۵ نمونه‌هایی از کاربرد اشکال مختلف بیومواد مبتنی بر شبکه فلزی - فنولی در رهایش دارو

کد نمونه	ساختار ماده برپایه شبکه فلزی - فنولی	بخش پلی فنول	یون فلزی	عملکرد	منابع
MPN-HANPs	نانوذرات	اسیدتانیک	Fe ³⁺	رهایش داروی حساس به pH در تومور آزادسازی سریع دوکسوروبیسین با جذب مؤثر سلولی	[101]
CS-NS	نانوذرات هسته - ماهواره	اسیدتانیک	Cu ²⁺	افزایش نفوذ تومور افزایش تجمع حامل و محموله در تومور ماندگاری طولانی در جریان گردش خون	[102]
IL@MPN	کپسول	کوئرتستین	Fe ³⁺	بهبود فراهمی زیستی دارو افزایش جذب و نفوذپذیری دارو	[103]
MSN@BTA@MPN	کپسول	اسیدتانیک	Fe ³⁺	رهایش با تغییر pH محافظت بالا برای مس	[104]
SA/PCA/Fe	هیدروژل	پروتوکاتچونیک اسید	Fe ³⁺	آزادسازی کنترل شده آنتوسیانین‌ها در دستگاه گوارش استحکام ژل بالا ظرفیت نگهداری آب بالا مدول ذخیره سازی بالا	[105]

با اصلاح ساختار هماهنگی آن‌ها بهبود یابد و بدین طریق، توسعه کمپلکس‌های مبتنی بر یون آهن را که اثر تصویربرداری تشدید مغناطیسی عالی برای تشخیص بیماری از خود نشان می‌دهند، تسهیل نماید [107]. نانوذرات مهندسی شده پاسخگو به پارامترهای ریزمحیط تومور مانند pH، به عنوان حامل دارو و برای تصویربرداری رزونانس مغناطیسی به عنوان عوامل کنتراست توسعه یافته‌اند. در تحقیقات جیانگ و همکاران، یون منگنز هماهنگ شده با اسید پلی اکریلیک و نانوذرات هیدروکسی-آپاتیت دوپ شده با فلئور برای بارگذاری دوکسوروبیسین و عامل ایجاد کنتراست در تصویربرداری رزونانس مغناطیسی گسترش یافته‌اند. شبکه فلزی - فنولی که از اسیدتانیک و یون آهن تشکیل شده بود، با موفقیت بر روی سطح حامل دارو فعال شد. از طرف دیگر، شبکه فلزی - فنولی حساس به pH، سازگاری زیستی و اثربخشی درمانی را بهبود بخشید و در عین حال، از انتشار زودرس دارو در یک محیط خشی جلوگیری کرد. ساختار مزوپور نانوذرات با پراکندگی خوب، سطح ویژه بالا و اندازه منافذ بزرگ، به بیش از ۹۰ درصد راندمان کپسولاسیون برای دارو رسید. اتصال یون منگنز به پروتئین منجر به افزایش استراحت و کنتراست تصویربرداری رزونانس مغناطیسی می‌شود. چنین نانوذراتی با پاسخ‌دهی حساس به pH، پتانسیل بالایی برای تشخیص تومور و هم‌افزایی درمانی دارند (شکل - ۸) [108]. در (جدول ۶) جزئیات نمونه‌های مواد حاجب بر پایه شبکه‌های فلزی - فنولی گزارش شده است.

تصویربرداری از تومور. کاربرد شبکه‌های فلزی - فنولی برای پزشکی دقیق هدایت شده با تصویربرداری، در سال‌های اخیر به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. با بهره‌مندی از ویژگی‌های خاص یون‌های فلزی و مواد بارگذاری شده، انواع روش‌های تصویربرداری پزشکی و تصویربرداری فتوآکوستیک، همگی برای ترکیب با شبکه‌های فلزی - فنولی در نظر گرفته می‌شوند. تصویربرداری تشدید مغناطیسی و سی‌تی‌اسکن به عنوان روش‌های معمول تصویربرداری پزشکی، سال‌هاست که به طور وسیعی در کلینیک‌ها استفاده می‌شوند. برای تشخیص دقیق تومورها و بافت‌های طبیعی، برخی از مواد حاجب خاص برای توزیع داخل وریدی مورد نیاز است [106]. کمپلکس‌های پلی-فنول مبتنی بر آهن به طور گسترده‌ای به عنوان ماده حاجب در تشخیص تومور مورد استفاده قرار می‌گیرند، با این حال، به دلیل بی‌نظمی ساختارهای لیگاند پلی فنول طبیعی، تعیین تأثیر ساختار لیگاندها بر خواص کنتراست آن‌ها چالش برانگیز است. ون و همکاران، بر اساس دندیرمها، یک سری از ترکیبات پلی فنول با ساختارهای ساده و منظم با یون آهن طراحی کردند تا تأثیر ساختارهای پلی فنول‌ها بر عملکرد کنتراست آن‌ها بررسی شود. کمپلکس‌های پلی فنول جدید مبتنی بر یون آهن بر اساس لیگاندهای فنولی با تقویت منظم گروه‌های هیدروکسیل خود و تبادل پروتون مؤثر ایجاد شده توسط شبکه پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل فنولی و آب، کنتراست را بهبود بخشیدند. بر این اساس، خواص عوامل کنتراست مبتنی بر یون آهن می‌تواند



شکل ۸ تصویر شماتیک از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت دوپ شده با فلئوئور حاوی شبکه منگنز/ اسید پلی اکریلیک بارگذاری شده با دوکسوروبیسین به عنوان عامل ایجاد کنتراست در تصویربرداری تشدید مغناطیسی [108]

جدول ۶ نمونه‌هایی از کاربرد اشکال مختلف بیومواد مبتنی بر شبکه فلزی- فنولی در تصویربرداری از تومور

کد نمونه	ساختار ماده بر پایه شبکه فلزی- فنولی	بخش پلی فنول	یون فلزی	عملکرد	منابع
Fe^{3+} -P1-PVP Fe^{3+} -P2-PVP	نانوذرات	اسیدتانیک اپی گالوکاتچین گالات	Fe^{3+}	افزایش کنتراست در تصویربرداری رزونانس مغناطیسی	[۱۰۷]
$\text{Mn}_x\text{FHA-PAA-DOX@TA-Fe}$	نانوذرات	اسیدتانیک	Fe^{3+}	جلوگیری از آگلومره شدن ذرات هیدروکسی آپاتیت حساس به pH زیست سازگاری بالا بهبود اثربخشی درمانی افزایش کنتراست	[۱۰۸]

جمع بندی

هدفمند و توانایی مهار رادیکال می‌توان مجموعه‌ای از ترکیبات را برای اصلاح شبکه‌های فلزی- فنولی طراحی و آن‌ها را با عملکردهای بیشتری مجهز کرد. تطبیق پذیری پوشش‌های شبکه فلزی- فنولی و نانو ساختارها، درک نسبت به اهمیت رابط مواد زیستی و کنترل آن‌ها بر فرایندهای بیولوژیکی را عمیق تر می‌کند. انتظار می‌رود که پوشش‌های شبکه فلزی- فنولی را بتوان به عنوان یک فناوری پلتفرم جهانی یا به عنوان یک ماده جذاب برای ساخت رابط‌های زیست فعال به سمت کاربردهای پزشکی

این مطالعه، یک نمای کلی از ساخت و کاربرد شبکه‌های فلزی- فنولی در زمینه زیست پزشکی را نمایش داد. پلی فنول‌های چندمنظوره را می‌توان برای ترکیب با یون‌های فلزی برای دستیابی به ساخت سریع، آسان و سبز نانوذرات (خودمونتاز مستقیم)، نانوکپسول‌ها (با قالب‌ها)، یا نانو پوشش‌ها (با زیرلایه‌ها) استفاده کرد. برای ویژگی‌های خاصی مانند ضد سرطانی، ضد میکروبی، ضد اکسیدانی، واکنش پذیری چندگانه، توزیع

منجر شوند. با توجه به وجود تفاوت‌های فردی بیمار، طراحی شخصی و سفارشی درمان‌های ترکیبی بر اساس شبکه‌های فلزی - فنولی مورد نیاز است. امید است که شبکه‌های فلزی - فنولی بهینه با اثربخشی درمان تومور بر حسب تقاضا همراه با توانایی تشخیص دقیق جهت درمان بیماران گرفتار تومور یا افزایش طول عمر آن‌ها بررسی و طراحی شوند. در نهایت، با توسعه بیشتر علم مواد، انتظار می‌رود که مواد زیستی مبتنی بر شبکه‌های فلزی - فنولی منطقی‌تر طراحی شده و به یک پلنفرم چندمنظوره مناسب برای کاربردهای زیست‌پزشکی پیشرفته تبدیل شوند.

تقدیر و تشکر

گسترده‌تر مورد استفاده قرار داد. در نهایت، گستره ترکیب تقریباً بی‌نهایت پلی‌فنول‌های مختلف با فلزات متفاوت به این معنی است که این میدان، تازه شروع به کشف پتانسیل واقعی پوشش‌های شبکه‌های فلزی - فنولی کرده است و هنوز کارهای بسیاری برای انجام وجود دارد. علاوه بر آن، شبکه‌های فلزی - فنولی در مورد درمان تومور سرطانی، با اصلاح هدف‌گیری فعال و غیرفعال تومور می‌توانند تجمع دارو در موضع تومور را به میزان زیادی افزایش دهند. در همین حال، تغییر داروهای بارگذاری شده یا مرتبط، عملکرد مناسب شبکه‌های فلزی - فنولی را برای روش‌های مختلف درمانی امکان‌پذیر می‌سازد. شبکه‌های فلزی - فنولی به عنوان نانوپلنفرم عملکردی می‌توانند ترکیبی از استراتژی‌های درمان چندوجهی را داشته و به اثر درمانی هم‌افزایی

مراجع

- [1] Z. Guo, W. Xie, J. Lu, X. Guo, J. Xu, W. Xu, Y. Chi, N. Takuya, H. Wu, L. Zhao, "Tannic acid-based metal phenolic networks for bio-applications: A review," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 9, no. 20, pp. 4098-4110, 2021.
- [2] S. Said, S. Mahamoud, T. Wang, Y. N. Feng, Y. Ren, Z. P. Zhao, "Recent Progress in Membrane Technologies Based on Metal-Phenolic Networks: A Review," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 61, no. 41, pp. 15030-15045, 2022.
- [3] X. Gao, Q. Wang, L. Ren, P. Gong, M. He, W. Tian, W. Zhao, "Metal-phenolic networks as a novel filler to advance multi-functional immunomodulatory biocomposites," *Chemical Engineering Journal*, vol. 426, pp. 131825, 2021.
- [4] Q. Li, W. Xiao, F. Zhang, Q. Liu, J. Ye, H. Dong, X. Cao, "Tannic acid-derived metal-phenolic networks facilitate PCL nanofiber mesh vascularization by promoting the adhesion and spreading of endothelial cells," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 6, no. 18, pp. 2734-2738, 2018.
- [5] O. Zhang, K. Huang, J. Tan, X. Lei, L. Huang, Y. Song, Q. Li, C. Zou, H. Xie, "Metal-phenolic networks modified polyurethane as periosteum for bone regeneration," *Chinese Chemical Letters*, vol. 33, no. 3, pp. 1623-1626, 2022.
- [6] S. Pan, E. Goudeli, J. Chen, Z. Lin, Q. Z. Zhong, W. Zhang, H. Yu, R. Guo, J. J. Richardson, F. Caruso, "Exploiting supramolecular dynamics in metal-phenolic networks to generate metal-oxide and metal-carbon networks," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, no. 26, pp. 14586-14594, 2021.
- [7] G. Yun, S. Pan, T. Y. Wang, J. Guo, J. J. Richardson, F. Caruso, "Synthesis of metal nanoparticles in metal-phenolic networks: catalytic and antimicrobial applications of coated textiles," *Advanced Healthcare Materials*, vol. 7, no. 5, p. 1700934, 2018.
- [8] C. Zhang, L. Huang, D. W. Sun, H. Pu, "Interfacing metal-polyphenolic networks upon photothermal gold nanorods for triplex-evolved biocompatible bactericidal activity," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 426, p. 127824, 2022.

- [9] Y. Yao, Y. Zhou, L. Liu, Y. Xu, Q. Chen, Y. Wang, S. Wu, Y. Deng, J. Zhang, A. Shao, "Nanoparticle-based drug delivery in cancer therapy and its role in overcoming drug resistance," *Frontiers in Molecular Biosciences*, no. 7, p. 193, 2022.
- [10] B. Kumar, K. Jalodia, P. Kumar, H. K. Gautam, "Recent advances in nanoparticle-mediated drug delivery," *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, vol. 41, pp. 260-268, 2017.
- [11] W. Xie, Z. Guo, L. Zhao, Y. Wei, "Metal-phenolic networks: facile assembled complexes for cancer theranostics," *Theranostics*, vol. 11, no. 13, pp. 6407-6426, 2021.
- [12] X. Meng, L. Chen, R. Lv, M. Liu, N. He, Z. Wang, "A metal-phenolic network-based multifunctional nanocomposite with pH-responsive ROS generation and drug release for synergistic chemodynamic/photothermal/chemo-therapy," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 8, no. 10, pp. 2177-2188, 2020.
- [13] Y. Li, Y. Miao, L. Yang, Y. Zhao, K. Wu, Z. Lu, Z. Hu, J. Guo, "Recent Advances in the Development and Antimicrobial Applications of Metal-Phenolic Networks," *Advanced Science*, vol. 9, no. 27, p. 2202684, 2022.
- [14] S. Zhou, H. Tian, J. Yan, Z. Zhang, G. Wang, X. Yu, W. Sang, "IR780/Gemcitabine-conjugated metal-phenolic network enhanced photodynamic cancer therapy," *Chinese Chemical Letters*, vol. 35, no. 1, p. 108312, 2024.
- [15] Y. Wen, J. Hu, J. Liu, M. Li, "Degradable carrier-free metal-phenolic network theranostic agent with targeted mitochondrial damage for efficient cancer theranostics," *Chemistry of Materials*, vol. 33, no. 17, pp. 7089-7099, 2021.
- [16] V. Gugleva, N. Ivanova, Y. Sotirova, V. Andonova, "Dermal drug delivery of phytochemicals with phenolic structure via lipid-based nanotechnologies," *Pharmaceutics*, vol. 14, no. 9, p. 837, 2021.
- [17] Q. Dai, Q. Yu, Y. Tian, X. Xie, A. Song, F. Caruso, J. Hao, J. Cui, "Advancing metal-phenolic networks for visual information storage," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, no. 32, pp. 29305-29311, 2019.
- [18] Q. Z. Zhong, S. Pan, M. A. Rahim, G. Yun, J. Li, Y. Ju, Z. Lin, "Spray assembly of metal-phenolic networks: formation, growth, and applications," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 39, pp. 33721-33729, 2018.
- [19] C. J. Kim, F. Ercole, Y. Ju, S. Pan, J. Chen, Y. Qu, J. F. Quinn, F. Caruso, "Synthesis of Customizable Macromolecular Conjugates as Building Blocks for Engineering Metal-Phenolic Network Capsules with Tailorable Properties," *Chemistry of Materials*, vol. 33, no. 21, pp. 8477-8488, 2021.
- [20] S. Pan, E. Goudeli, J. Chen, Z. Lin, Q. Z. Zhong, W. Zhang, H. Yu, R. Guo, J. J. Richardson, F. Caruso, "Exploiting supramolecular dynamics in metal-phenolic networks to generate metal-oxide and metal-carbon networks," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, no. 26, pp. 14586-14594, 2021.
- [21] D. Wu, Y. Dai, Y. Huang, J. Gao, H. Liang, M. Eid, Q. Deng, B. Zhou, "Metal-phenolic network covering on zein nanoparticles as a regulator on the oil/water interface," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 68, no. 31, pp. 8471-8482, 2020.
- [22] I. Ignat, I. Volf, V. I. Popa, "A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables," *Food Chemistry*, vol. 126, no. 4, pp. 1821-1835, 2011.

- [23] A. Munin, F. Edwards-Lévy, "Encapsulation of natural polyphenolic compounds; a review," *Pharmaceutics*, vol. 3, no. 4, pp. 793-829, 2011.
- [24] A. Mihanfar, M. Nouri, L. Roshangar, M. H. Khadem-Ansari, "Polyphenols: Natural compounds with promising potential in treating polycystic ovary syndrome," *Reproductive Biology*, vol. 21, no. 2, p. 100500, 2021.
- [25] Y. Zhou, J. Zheng, Y. Li, D. P. Xu, S. Li, Y. M. Chen, H. B. Li, "Natural polyphenols for prevention and treatment of cancer," *Nutrients*, vol. 8, no. 8, p. 515, 2016.
- [26] S. Sajadimajd, R. Bahramsoltani, A. Iranpanah, J. K. Patra, G. Das, S. Gouda, and R. Rahimi, "Advances on natural polyphenols as anticancer agents for skin cancer," *Pharmacological Research*, no. 151, pp. 104584, 2020.
- [27] H. Wang, C. Wang, Y. Zou, J. Hu, Y. Li, and Y. Cheng, "Natural polyphenols in drug delivery systems: Current status and future challenges," *Giant*, vol. 3, p. 100022, 2020.
- [28] P. B. Bhosale, S. E. Ha, P. Vetrivel, H. H. Kim, S. Min Kim, and G. Sup Kim, "Functions of polyphenols and its anticancer properties in biomedical research: a narrative review," *Translational Cancer Research*, vol. 9, no. 12, pp. 7619, 2020.
- [29] H. Geng, Q. Z. Zhong, J. Li, Z. Lin, J. Cui, F. Caruso, and J. Hao, "Metal ion-directed functional metal-phenolic materials," *Chemical Reviews*, vol. 122, no. 13, pp. 11432-11473, 2022.
- [30] G. Fan, J. Cottet, M. R. Rodriguez-Otero, P. Wasuwanich, and A. L. Furst, "Metal-phenolic networks as versatile coating materials for biomedical applications," *ACS Applied Bio Materials*, vol. 5, no. 10, pp. 4687-4695, 2022.
- [31] J. Guo, J. J. Richardson, Q. A. Besford, A. J. Christofferson, Y. Dai, C. W. Ong, and B. L. Tardy, "Influence of ionic strength on the deposition of metal-phenolic networks," *Langmuir*, vol. 33, no. 40, pp. 10616-10622, 2017.
- [32] G. Lin, M. A. Rahim, M. G. Leeming, C. Cortez-Jugo, Q. A. Besford, Y. Ju, Q. Z. Zhong, S. T. Johnston, J. Zhou, and F. Caruso, "Selective metal-phenolic assembly from complex multicomponent mixtures," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, no. 19, pp. 17714-17721, 2019.
- [33] J. Zhou, Z. Lin, Y. Ju, M. A. Rahim, J. J. Richardson, and F. Caruso, "Polyphenol-mediated assembly for particle engineering," *Accounts of Chemical Research*, vol. 53, no. 7, pp. 1269-1278, 2020.
- [34] Y. Zhang, L. Shen, Q. Z. Zhong, and J. Li, "Metal-phenolic network coatings for engineering bioactive interfaces," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 205, p. 111851, 2021.
- [35] Z. Huang, S. Yin, J. Zhang, and N. Zhang, "Recent advances in membrane hydrophilic modification with plant polyphenol- inspired coatings for enhanced oily emulsion separation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 25, p. 50587, 2021.
- [36] J. Guo, Y. Ping, H. Ejima, K. Alt, M. Meissner, J. J. Richardson, and Y. Yan, "Engineering multifunctional capsules through the assembly of metal-phenolic networks," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, no. 22, pp. 5546-5551, 2014.
- [37] C. Yang and Z. Suo, "Hydrogel ionotronics," *Nature Reviews Materials*, vol. 3, no. 6, pp. 125-142, 2018.
- [38] N. Micale, A. Citarella, M. S. Molonia, A. Speciale, F. Cimino, A. Saija, and M. Cristani, "Hydrogels for the delivery of plant-derived (poly) phenols," *Molecules*, vol. 25, no. 14, pp. 3254, 2020.

- [39] A. Andersen, Y. Chen, and H. Birkedal, "Bioinspired metal-polyphenol materials: Self-healing and beyond," *Biomimetics*, vol. 4, no. 2, p. 30, 2019.
- [40] B. Zhang, Y. Qin, L. Yang, Y. Wu, N. Chen, M. Li, and Y. Li, "A polyphenol-network-mediated coating modulates inflammation and vascular healing on vascular stents," *ACS Nano*, vol. 16, no. 4, pp. 6585-6597, 2022.
- [41] H. Ejima, J. J. Richardson, and F. Caruso, "Metal-phenolic networks as a versatile platform to engineer nanomaterials and biointerfaces," *Nano Today*, no. 12, pp. 136-148, 2017.
- [42] H. Okumura, "Application of phenolic compounds in plants for green chemical materials," *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 27, p. 100418, 2021.
- [43] S. Lee, Y. Y. Chang, J. Lee, S. K. M. Perikamana, E. Mi Kim, Y. H. Jung, J. H. Yun, and H. Shin, "Surface engineering of titanium alloy using metal-polyphenol network coating with magnesium ions for improved osseointegration," *Biomaterials Science*, vol. 8, no. 12, pp. 3404-3417, 2020.
- [44] D. Wang, J. Xing, Y. Zhang, Z. Guo, S. Deng, Z. Guan, and B. He, "Metal-Phenolic Networks for Chronic Wounds Therapy," *International Journal of Nanomedicine*, pp. 6425-6448, 2023.
- [45] Z. Yang, W. Guo, P. Yang, J. Hu, G. Duan, X. Liu, Z. Gu, and Y. Li, "Metal-phenolic network green flame retardants," *Polymer*, vol. 221, p. 123627, 2021.
- [46] Y. Wang, Y. Zou, Y. Wu, T. Wei, K. Lu, L. Li, and Y. Lin, "Universal antifouling and photothermal antibacterial surfaces based on multifunctional metal-phenolic networks for prevention of biofilm formation," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 13, no. 41, pp. 48403-48413, 2021.
- [47] G. Liu, K. Li, H. Wang, L. Ma, L. Yu, and Y. Nie, "Stable fabrication of zwitterionic coating based on copper-phenolic networks on contact lens with improved surface wettability and broad-spectrum antimicrobial activity," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 14, pp. 16125-16136, 2020.
- [48] J. Park, L. Chi, H. Y. Kwon, J. Lee, S. Kim, S. Hong, "Decaffeinated green tea extract as a nature-derived antibiotic alternative: An application in antibacterial nano-thin coating on medical implants," *Food Chemistry*, vol. 383, p. 132399, 2022.
- [49] P. K. Balne, S. Harini, C. Dhand, N. Dwivedi, M. L. S. Chalasani, N. K. Verma, V. A. Barathi, R. Beuerman, R. Agrawal, R. Lakshminarayanan, "Surface characteristics and antimicrobial properties of modified catheter surfaces by polypyrogallol and metal ions," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 90, pp. 673-684, 2018.
- [50] Q. Tu, X. Shen, Y. Liu, Q. Zhang, X. Zhao, M. F. Maitz, T. Li, "A facile metal-phenolic-amine strategy for dual-functionalization of blood-contacting devices with antibacterial and anticoagulant properties," *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 3, no. 2, pp. 265-275, 2019.
- [51] L. Liu, H. Shi, H. Yu, R. Zhou, J. Yin, S. Luan, "One-step hydrophobization of tannic acid for antibacterial coating on catheters to prevent catheter-associated infections," *Biomaterials Science*, vol. 7, no. 12, pp. 5035-5043, 2019.
- [52] S. Tang, K. Chi, Q. Yong, J. M. Catchmark, "Synthesis of cationic bacterial cellulose using a templated metal phenolic network for antibacterial applications," *Cellulose*, vol. 28, pp. 9283-9296, 2021.

- [53] J. J. Richardson, W. Liao, J. Li, B. Cheng, C. Wang, T. Maruyama, B. L. Tardy, "Rapid assembly of colorless antimicrobial and anti-odor coatings from polyphenols and silver," *Scientific Reports*, vol. 12, no. 1, pp. 2071, 2022.
- [54] I. S. Raja, D. R. Preeth, M. Vedhanayagam, S. H. Hyon, D. Lim, B. Kim, S. Rajalakshmi, D. W. Han, "Polyphenols-loaded electrospun nanofibers in bone tissue engineering and regeneration," *Biomaterials Research*, vol. 25, pp. 1-16, 2021
- [55] Z. Yuan, Z. Wan, C. Gao, Y. Wang, J. Huang, Q. Cai, "Controlled magnesium ion delivery system for in situ bone tissue engineering," *Journal of Controlled Release*, vol. 350, pp. 360-376, 2022.
- [56] Y. Xie, S. Chen, X. Peng, X. Wang, Z. Wei, J. J. Richardson, K. Liang, H. Ejima, J. Guo, C. Zhao, "Alloyed nanostructures integrated metal-phenolic nanoplatform for synergistic wound disinfection and revascularization," *Bioactive Materials*, vol. 16, pp. 95-106, 2022.
- [57] L. Song, "Calcium and bone metabolism indices," *Advances in Clinical Chemistry*, vol. 82, pp. 1-46, 2017.
- [58] J. Guo, X. Tian, D. Xie, K. Rahn, E. Gerhard, M. L. Kuzma, D. Zhou, "Citrate- based tannin- bridged bone composites for lumbar fusion," *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 27, p. 2002438, 2020.
- [59] S. Vimalraj, S. Rajalakshmi, S. Saravanan, D. R. Preeth, R. LA Vasanthi, M. Shairam, S. Chatterjee, "Synthesis and characterization of zinc-silibinin complexes: A potential bioactive compound with angiogenic, and antibacterial activity for bone tissue engineering," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 167, pp. 134-143, 2018.
- [60] Z. Hussain, I. Ullah, X. Liu, W. Shen, P. Ding, Y. Zhang, T. Gao, M. Mansoorianfar, T. Gao, R. Pei, "Tannin-reinforced iron substituted hydroxyapatite nanorods functionalized collagen-based composite nanofibrous coating as a cell-instructive bone-implant interface scaffold," *Chemical Engineering Journal*, vol. 438, pp. 135611, 2022.
- [61] L. Ren, P. Gong, X. Gao, Q. Wang, L. Xie, W. Tang, J. Long, C. Liu, W. Tian, M. He, "Metal-phenolic networks acted as a novel bio-filler of a barrier membrane to improve guided bone regeneration via manipulating osteoimmunomodulation," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 10, no. 48, pp. 10128-10138, 2022.
- [62] Y. Chen, W. Xu, M. Shafiq, D. Song, T. Wang, Z. Yuan, X. Xie, "Injectable nanofiber microspheres modified with metal phenolic networks for effective osteoarthritis treatment," *Acta Biomaterialia*, vol. 157, pp. 593-608, 2023.
- [63] Y. Zhang, Y. Chen, T. Ding, Y. Zhang, D. Yang, Y. Zhao, J. Liu, "Janus porous polylactic acid membranes with versatile metal-phenolic interface for biomimetic periodontal bone regeneration," *NPJ Regenerative Medicine*, vol. 8, no. 1, pp. 1-28, 2023.
- [64] A. C. O. Gonzalez, T. F. Costa, Z. A. Andrade, A. R. A. P. Medrado, "Wound healing-A literature review," *Anais Brasileiros de Dermatologia*, vol. 91, pp. 614-620, 2016.
- [65] X. Lin, H. Zhang, S. Li, L. Huang, R. Zhang, L. Zhang, A. Yu, B. Duan, "Polyphenol-driving assembly for constructing chitin-polyphenol-metal hydrogel as wound dressing," *Carbohydrate Polymers*, vol. 290, pp. 119444, 2022.

- [66] S. Mao, Y. Ren, S. Chen, D. Liu, X. Ye, J. Tian, "Development and characterization of pH responsive sodium alginate hydrogel containing metal-phenolic network for anthocyanin delivery," *Carbohydrate Polymers*, vol. 320, p. 121234, 2023.
- [67] L. Sukhodub, M. Kumeda, L. Sukhodub, V. Bielai, M. Lyndin, "Metal ions doping effect on the physicochemical, antimicrobial, and wound healing profiles of alginate-based composite," *Carbohydrate Polymers*, vol. 304, p. 120486, 2023.
- [68] H. Wang, Z. Xu, Q. Li, J. Wu, "Application of metal-based biomaterials in wound repair," *Engineered Regeneration*, vol. 2, pp. 137-153, 2021.
- [69] C. Zhang, L. Huang, D. W. Sun, H. Pu, "Interfacing metal-polyphenolic networks upon photothermal gold nanorods for triplex-evolved biocompatible bactericidal activity," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 426, p. 127824, 2022.
- [70] C. Chen, P. Zhou, C. Huang, R. Zeng, L. Yang, Z. Han, Y. Qu, C. Zhang, "Photothermal-promoted multi-functional dual network polysaccharide hydrogel adhesive for infected and susceptible wound healing," *Carbohydrate Polymers*, vol. 273, p. 118557, 2021.
- [71] Y. Li, R. Fu, Z. Duan, C. Zhu, D. Fan, "Construction of multifunctional hydrogel based on the tannic acid-metal coating decorated MoS₂ dual nanozyme for bacteria-infected wound healing," *Bioactive Materials*, vol. 9, pp. 461-474, 2022.
- [72] Y. Xie, S. Chen, X. Peng, X. Wang, Z. Wei, J. J. Richardson, K. Liang, H. Ejima, J. Guo, C. Zhao, "Alloyed nanostructures integrated metal-phenolic nanoplatform for synergistic wound disinfection and revascularization," *Bioactive Materials*, vol. 16, pp. 95-106, 2022
- [73] J. Zhu, H. Zhou, E. M. Gerhard, S. Zhang, F. I. P. Rodríguez, T. Pan, H. Yang, Y. Lin, J. Yang, H. Cheng, "Smart bioadhesives for wound healing and closure," *Bioactive Materials*, vol. 19, pp. 360-375, 2023
- [74] X. Ke, Z. Dong, S. Tang, W. Chu, X. Zheng, L. Zhen, X. Chen, C. Ding, J. Luo, J. Li, "A natural polymer based bioadhesive with self-healing behavior and improved antibacterial properties," *Biomaterials Science*, vol. 8, no. 15, pp. 4346-4357, 2020
- [75] Y. Liang, Z. Li, Y. Huang, R. Yu, B. Guo, "Dual-dynamic-bond cross-linked antibacterial adhesive hydrogel sealants with on-demand removability for post-wound-closure and infected wound healing," *ACS Nano*, vol. 15, no. 4, pp. 7078-7093, 2021
- [76] N. Ninan, A. Forget, V. P. Shastri, N. H. Voelcker, A. Blencowe, "Antibacterial and anti-inflammatory pH-responsive tannic acid-carboxylated agarose composite hydrogels for wound healing," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 42, pp. 28511-28521, 2016
- [77] M. A. Soobrattee, T. Baborun, O. I. Aruoma, "Chemopreventive actions of polyphenolic compounds in cancer," *Biofactors*, vol. 27, no. 1-4, pp. 19-35, 2006
- [78] A. F. Vladu, D. Ficai, A. G. Ene, A. Ficai, "Combination Therapy Using Polyphenols: An efficient way to improve antitumoral activity and reduce resistance," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 23, no. 18, pp. 10244, 2022

- [79] Z. Zhang, L. Xie, Y. Ju, Y. Dai, "Recent advances in metal- phenolic networks for cancer theranostics," *Small*, vol. 17, no. 43, pp. 2100314, 2021
- [80] Y. Chang, P. Cui, S. Zhou, L. Qiu, P. Jiang, S. Chen, C. Wang, J. Wang, "Metal-phenolic network for cancer therapy," *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, pp. 104194, 2023
- [81] J. X. Fan, D. W. Zheng, W. W. Mei, S. Chen, S. Y. Chen, S. X. Cheng, X. Z. Zhang, "A metal–polyphenol network coated nanotheranostic system for metastatic tumor treatments," *Small*, vol. 13, no. 48, pp. 1702714, 2017.
- [82] Y. Xu, Y. Guo, C. Zhang, M. Zhan, L. Jia, S. Song, C. Jiang, M. Shen, X. Shi, "Fibronectin-coated metal–phenolic networks for cooperative tumor chemo-/chemodynamic/immune therapy via enhanced ferroptosis-mediated immunogenic cell death," *ACS Nano*, vol. 16, no. 1, pp. 984-996, 2022.
- [83] Z. Zhang, B. Li, L. Xie, W. Sang, H. Tian, J. Li, G. Wang, Y. Dai, "Metal-phenolic network-enabled lactic acid consumption reverses immunosuppressive tumor microenvironment for sonodynamic therapy," *ACS Nano*, vol. 15, no. 10, pp. 16934-16945, 2021.
- [84] C. Zhang, J. Li, C. Yang, S. Gong, H. Jiang, M. Sun, C. Qian, "A pH-sensitive coordination polymer network-based nanoplatfrom for magnetic resonance imaging-guided cancer chemo-photothermal synergistic therapy," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 23, p. 102071, 2020.
- [85] Q. Xie, S. Li, X. Feng, J. Shi, Y. Li, G. Yuan, C. Yang, Y. Shen, L. Kong, Z. Zhang, "All-in-one approaches for triple-negative breast cancer therapy: metal-phenolic nanoplatfrom for MR imaging-guided combinational therapy," *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 20, no. 1, p. 226, 2022.
- [86] Z. Liu, Z. Le, L. Lu, Y. Zhu, C. Yang, P. Zhao, Z. Wang, J. Shen, L. Liu, Y. Chen, "Scalable fabrication of metal–phenolic nanoparticles by coordination-driven flash nanocomplexation for cancer theranostics," *Nanoscale*, vol. 11, no. 19, pp. 9410-9421, 2019.
- [87] C. Liu, L. Guo, Y. Wang, J. Zhang, C. Fu, "Delivering metal ions by nanomaterials: Turning metal ions into drug-like cancer theranostic agents," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 494, p. 215332, 2023.
- [88] M. H. Zhu, X. D. Zhu, M. Long, X. Lai, Y. Yuan, Y. Huang, L. Zhang, "Metal- Coordinated Adsorption of Nanoparticles to Macrophages for Targeted Cancer Therapy," *Advanced Functional Materials*, vol.=. 33, p. 2214842, 2023.
- [89] Q. Li, Z. Dong, M. Chen, L. Feng, "Phenolic molecules constructed nanomedicine for innovative cancer treatment," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 439, p. 213912, 2021.
- [90] X. Feng, Q. Xie, H. Xu, T. Zhang, X. Li, Y. Tian, H. Lan, L. Kong, Z. Zhang, "Yeast microcapsule mediated natural products delivery for treating ulcerative colitis through anti-inflammatory and regulation of macrophage polarization," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, no. 27, pp. 31085-31098, 2022.
- [91] S. R. Li, F. Y. Huo, H. Q. Wang, J. Wang, C. Xu, B. Liu, L. L. Bu, "Recent advances in porous nanomaterials-based drug delivery systems for cancer immunotherapy," *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 20, no. 1, p. 277, 2022.

- [92] J. X. Fan, D. W. Zheng, L. Rong, J. Y. Zhu, S. Hong, C. Li, Z. S. Xu, S. X. Cheng, X. Z. Zhang, "Targeting epithelial-mesenchymal transition: Metal organic network nano-complexes for preventing tumor metastasis," *Biomaterials*, vol. 139, pp. 116-126, 2017.
- [93] B. Yang, S. Zhou, J. Zeng, L. Zhang, R. Zhang, K. Liang, L. Xie, "Super-assembled core-shell mesoporous silica-metal-phenolic network nanoparticles for combinatorial photothermal therapy and chemotherapy," *Nano Research*, vol. 13, pp. 1013-1019, 2020.
- [94] J. Su, T. Liao, Z. Ren, Y. Kuang, W. Yu, Q. Qiao, B. Jiang, X. Chen, Z. Xu, C. Li, "Polydopamine nanoparticles coated with a metal-polyphenol network for enhanced photothermal/chemodynamic cancer combination therapy," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 238, p. 124088, 2023.
- [95] X. Chen, L. Wang, S. Liu, X. Luo, K. Wang, Q. He, "Cisplatin-loaded metal-phenolic network with photothermal-triggered ROS generation for chemo-photothermal therapy of cancer," *Cancer Nanotechnology*, vol. 13, no. 1, p. 41, 2022.
- [96] N. Guo, Y. Xia, Y. Duan, Q. Wu, L. Xiao, Y. Shi, B. Yang, Y. Liu, "Self-enhanced photothermal-chemodynamic antibacterial agents for synergistic anti-infective therapy," *Chinese Chemical Letters*, vol. 34, no. 2, p. 107542, 2023.
- [97] Y. Xu, Y. Cai, Y. Xia, Q. Wu, M. Li, N. Guo, Y. Tu, B. Yang, Y. Liu, "Photothermal nanoagent for anti-inflammation through macrophage repolarization following antibacterial therapy," *European Polymer Journal*, vol. 186, p. 111840, 2023.
- [98] X. He, H. Zhu, J. Shang, M. Li, Y. Zhang, S. Zhou, G. Gong, Y. He, A. Blocki, J. Guo, "Intratumoral synthesis of transformable metal-phenolic nanoaggregates with enhanced tumor penetration and retention for photothermal immunotherapy," *Theranostics*, vol. 12, no. 14, p. 6258, 2022.
- [99] Y. Wei, Z. Wei, P. Luo, W. Wei, S. Liu, "pH-sensitive metal-phenolic network capsules for targeted photodynamic therapy against cancer cells," *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, vol. 46, no. 8, pp. 1552-1561, 2018.
- [100] J. H. Han, H. E. Shin, J. Lee, J. M. Kang, J. H. Park, C. G. Park, D. K. Han, I. H. Kim, W. Park, "Combination of Metal- Phenolic Network- Based Immunoactive Nanoparticles and Bipolar Irreversible Electroporation for Effective Cancer Immunotherapy," *Small*, vol. 18, no. 25, p. 2200316, 2022.
- [101] J. M. Shin, G. H. Choi, S. H. Song, H. Ko, E. S. Lee, J. A. Lee, P. J. Yoo, J. H. Park, "Metal-phenolic network-coated hyaluronic acid nanoparticles for pH-responsive drug delivery," *Pharmaceutics*, vol. 11, no. 12, p. 636, 2019.
- [102] Y. Gao, S. C. Yang, M. H. Zhu, X. D. Zhu, X. Luan, X. L. Liu, X. Lai, "Metal phenolic network- integrated multistage nanosystem for enhanced drug delivery to solid tumors," *Small*, vol. 17, no. 29, p. 2100789, 2021.
- [103] L. Shen, Y. Zhang, J. Feng, W. Xu, Y. Chen, K. Li, X. Yang, Y. Zhao, S. Ge, J. Li, "Microencapsulation of Ionic Liquid by Interfacial Self-Assembly of Metal-Phenolic Network for Efficient Gastric Absorption of Oral Drug Delivery," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, no. 40, pp. 45229-45239, 2022.

- [104] C. Guo, J. Cao, Z. Chen, "Core-shell mesoporous silica-metal-phenolic network microcapsule for the controlled release of corrosion inhibitor," *Applied Surface Science*, vol. 605, p. 15474, 2022.
- [105] S. Mao, Y. Ren, S. Chen, D. Liu, X. Ye, J. Tian, "Development and characterization of pH responsive sodium alginate hydrogel containing metal-phenolic network for anthocyanin delivery," *Carbohydrate Polymers*, vol. 320, p. 121234, 2023.
- [106] J. H. Han, H. E. Shin, J. Lee, J. M. Kang, J. H. Park, C. G. Park, D. K. Han, I. H. Kim, W. Park, "Combination of Metal- Phenolic Network- Based Immunoactive Nanoparticles and Bipolar Irreversible Electroporation for Effective Cancer Immunotherapy," *Small*, vol. 18, no. 25, p. 2200316, 2022.
- [107] Y. Wan, L. An, Z. Zhu, Q. Tian, J. Lin, S. Yang, "Iron-polyphenol dendritic complexes for regulating amplification of phenolic hydroxyl groups to improve magnetic resonance imaging," *Chemical Engineering Journal*, vol. 458, p. 141322, 2023.
- [108] W. Jiang, Q. Wang, D. Cui, L. Han, L. Chen, J. Xu, N. Niu, "Metal-polyphenol network coated magnetic hydroxyapatite for pH-activated MR imaging and drug delivery," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 222, p. 113076, 2023.



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

Modeling the Forming Limit Curve of Steel Sheets Using GTN Model Parameters and Swift Hardening Equation Variables

Research Article

Mahdi Chelovian¹, Abdolvahed Kami²

DOI: [10.22067/jmme.2024.87801.1147](https://doi.org/10.22067/jmme.2024.87801.1147)

1- Introduction

One of the most common and significant defects in the sheet metal forming processes is sheet fracture. From a microstructural perspective, fracture occurs due to the growth and coalescence of microvoids. The GTN damage model accurately represents the growth and coalescence of microvoids, providing reliable predictions of material fracture. The GTN model's potential function considers the hydrostatic effects of stress components and void volume fraction to predict necking and onset of fracture. Studies have demonstrated that combining the GTN damage model with the M-K model is highly effective for predicting the onset of fracture and determining the forming limit curves (FLCs). In this approach, the GTN criterion is employed to predict fracture in the defective region of the M-K model. This combined model has been applied to predict the FLC of various materials, including AISI 304, AA6016-T4, Cu/Ni-coated foils, and AA1050. In this study, the combined GTN and M-K model was utilized to obtain the FLCs of steel sheets. Initially, finite element simulations of the M-K model incorporating the GTN model were performed. Subsequently, polynomial relationships were derived using the obtained data to predict limit strains and construct the FLCs of steel sheets. Microstructural parameters (using the GTN damage model) and macroscopic material variables (using the Swift hardening relationship) were considered.

2- Experimental Tests

Uniaxial tensile tests were conducted on AISI 304 steel sheets with a thickness of 0.7 mm to determine mechanical properties and identify Swift equation parameters. Additionally, Nakajima tests (bulging with a hemispherical punch) were performed on six notched disk-shaped sheet samples with an outer diameter of 200 mm and widths of 20, 40, 60, 80, 100, and 140 mm, as well as one circular sample (200 mm diameter). Limit strains and the forming limit diagram were obtained through these tests. A hemispherical punch with a diameter of 100 mm was used for the Nakajima tests. Before each test, the

punch was lubricated and three layers of 0.05 mm-thick Teflon film were placed between the sheet and the punch to minimize friction.

3- Finite Element Simulation of the M-K Model

A finite element model based on the M-K approach was developed to determine limit strains. The model consisted of a sheet with a length of 14 mm, a width of 7 mm, and a thickness of 0.7 mm. Four simulations were conducted under different boundary conditions, as illustrated in Figure 1, each yielding the coordinates of a single point on the FLC. Regions A and B of Figure 1 depict the M-K model's non-defective and imperfection zones, respectively. Region B has the same thickness as region A but contains microvoids with an initial volume fraction of f_0 , whereas region A has no voids. The GTN model controls void growth in both A and B regions.

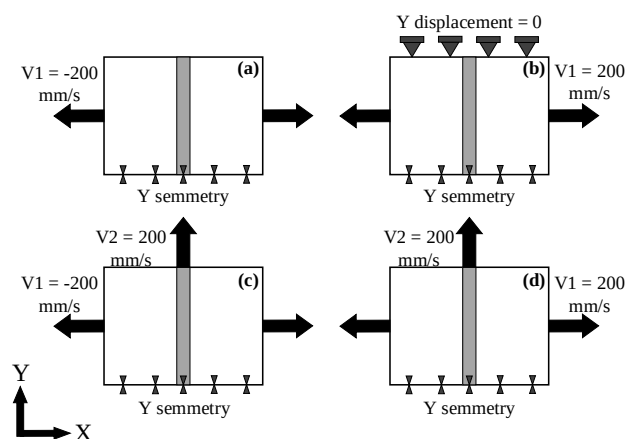


Figure 1. Boundary conditions and loading in the finite element models of M-K for constructing a complete FLC (a) uniaxial tension, (b) plane strain, (c) biaxial tension, (d) equal biaxial tension

*Manuscript received April 28, 2024, Revised October 6, 2024, Accepted November 30, 2024.

¹ MSc Graduate in Manufacturing Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.

² Corresponding Author: Associate Professor, Faculty of Mechanical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.

Email: akami@semnan.ac.ir

4- Experimental Design

In the designed experiments, the GTN model parameters (q_2, f_0, f_c, f_N) and the Swift equation parameters (K, ε_0, n) were considered as inputs, while the minor and major limit strains served as outputs. Five additional GTN model parameters ($q_1, q_3, f_F, S_N, \varepsilon_N$) were assigned constant values based on references: 1.5, 2.25, 0.15, 0.1, and 0.3, respectively. Three levels were defined for each input parameter as shown in Table 1. A total of 143 tests were designed using a central composite design method. Each test involved different combinations of GTN and Swift parameters, which were applied to the finite element M-K model.

Table 1. Values of GTN and Swift equation parameters in the designed experiments

Parameter	Lower limit	Mid-value	Upper limit
K (MPa)	300	900	1500
ε_0	0.001	0.0255	0.05
n	0.1	0.35	0.6
q_2	1	1.5	2
$1 - f_0$	0.9900	0.99495	0.9999
f_N	0.01	0.03	0.05
f_c	0.02	0.06	0.10

5- Results and Discussion

Figure 2 shows the distribution of major limit strains in an AISI 304 sheet at the onset of fracture under different loading conditions. To better illustrate the sheet, elements in region B at the onset of fracture were not removed. As depicted in Figure 2, the major limit strain values in the non-defective region (A) differ significantly from those in the imperfection region (B). For instance, in the plane-strain loading (Figure 2-b), the major limit strain in region

B is 1.01, far exceeding the 0.36 value in region A. This difference arises from the sudden growth of void volume and limit strains before fracture occurs in region B, attributed to necking followed by fracture.

Simulation outputs yielded the minor and major limit strains at four specified points on the FLC (corresponding to the loading conditions in Figure 1). These strains represent seven outputs in total, considering the minor strain for plane strain loading is zero. Variance analysis was performed on the major and minor limit strain data obtained from the designed tests, and interpolation functions with minimal error and complexity were selected. These functions were developed to construct FLCs of steel sheets. To validate the accuracy of these functions, four random combinations of input parameters were generated, and the FLCs were computed. These random combinations are listed in Table 2. The predicted FLCs were also computed using finite element simulations of the M-K model. Figure 3 compares the analytical predictions with the finite element results, demonstrating the accuracy of the derived functions in terms of both strain values and FLC shape.

Table 2. Random Input Parameter Combinations for FLC Prediction

Parameter	Set 1	Set 2	Set 3	Set 4
K (MPa)	500	900	1350	1350
ε_0	0.04	0.002	0.001	0.005
n	0.25	0.40	0.20	0.35
q_2	1	1	1	1.5
$1 - f_0$	0.99	0.99	0.99	0.99495
f_N	0.001	0.04	0.02	0.015
f_c	0.005	0.020	0.020	0.014

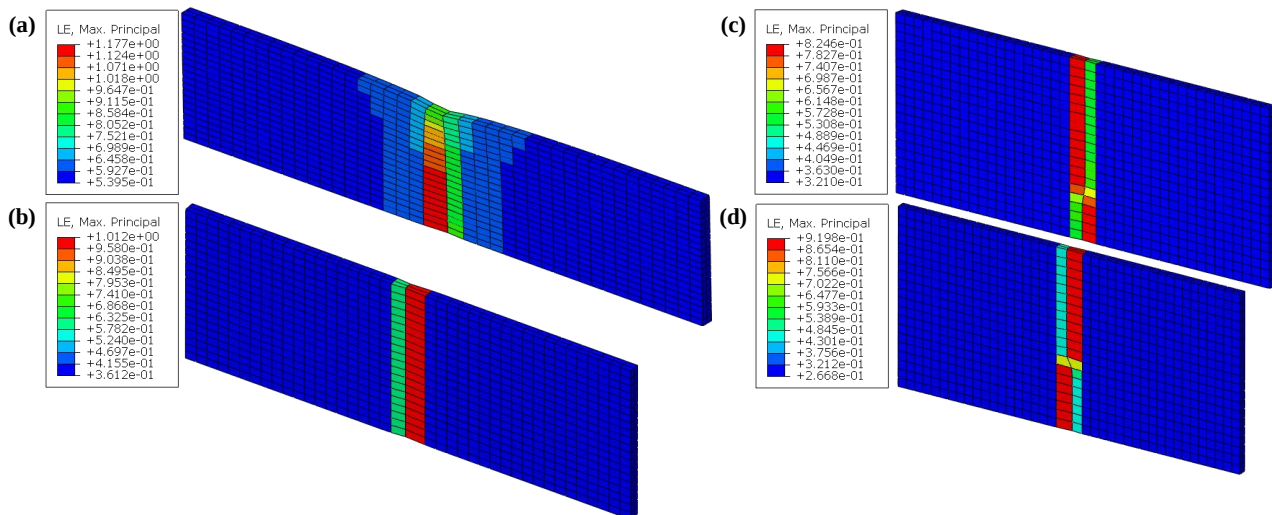


Figure 2. Distribution of major limit strains in AISI 304 sheet at the moment of fracture
(a) uniaxial tension, (b) plane strain, (c) biaxial tension, (d) equal biaxial tension

6- Conclusion

The results demonstrated that the finite element M-K model combined with the GTN damage criterion is a simple yet efficient method for determining the limit strains of steel sheets. Quadratic functions were derived from the finite element data for constructing the FLCs of steel sheets. To determine limit strains and draw the FLCs, three Swift parameters (K , ε_0 , n) and four GTN parameters (q_2 , f_0 , f_C , f_N) were utilized. These functions accurately

predicted limit strains for random input parameters. Furthermore, limit strain predictions for AISI 304 steel sheets using the quadratic functions and finite element models revealed comparable accuracy. For instance, plane strain limit strains predicted by the finite element and analytical models were 0.3680 and 0.3647, respectively, with errors of 2.01% and 0.44% compared to experimental results.

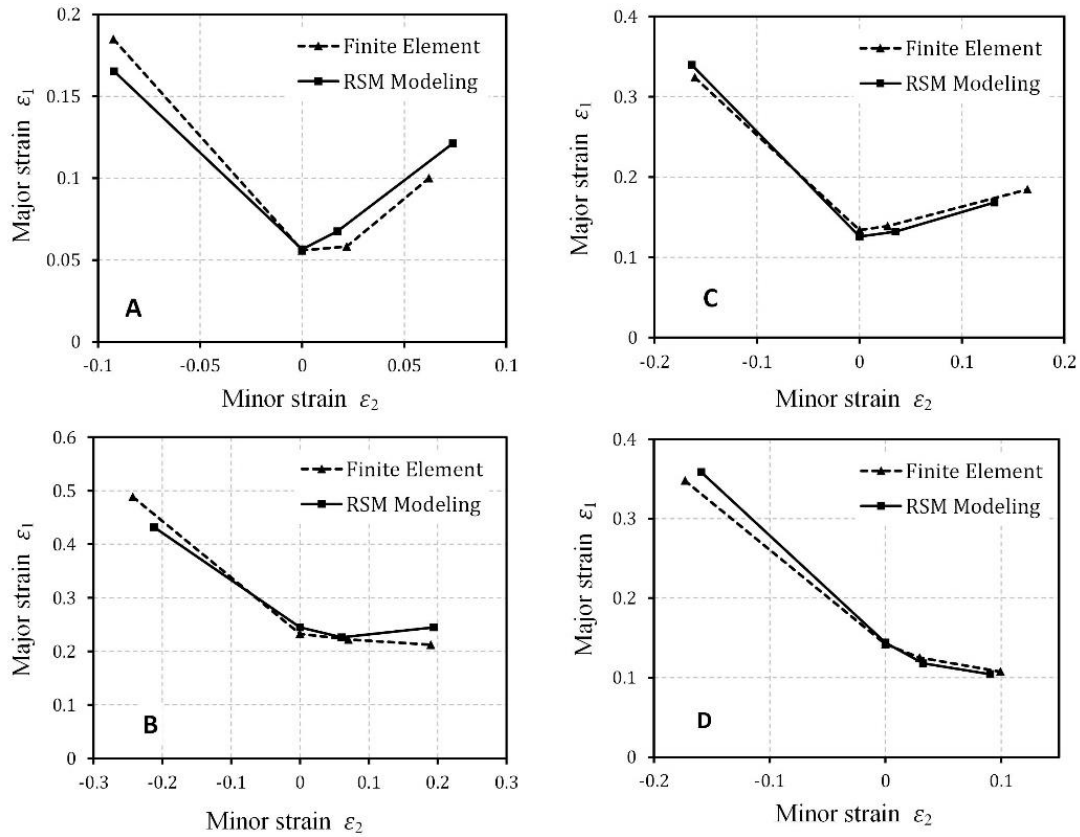


Figure 3. Comparison of FLCs predicted by analytical functions and finite element M-K model results



مدل سازی منحنی حد شکل دهی ورق های فولادی بر اساس پارامترهای مدل GTN و متغیرهای معادله کارسختی سوئیفت*

مقاله پژوهشی

عبدالواحد کمی^(۲)

مهدی چلوویان^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2024.87801.1147

چکیده پیش بینی دقیق منحنی های حد شکل دهی (FLCs) برای بهبود شکل پذیری ورق های فولادی حیاتی است و به طور قابل توجهی بر صنایعی مانند خودروسازی و هوافضا تأثیر می گذارد. علی رغم اهمیت آن، روش های فعلی تعیین FLC پیچیده هستند و توسعه مدل های پیش بینی قابل اعتنا و ساده تر ضروری است. هدف این مقاله ارائه روابط تئوری ساده برای پیش بینی دقیق کرنش های حادی و رسم FLC ورق های فولادی است. چهار نقطه خاص روی FLC انتخاب شد و کرنش های حادی حداکثر و حداقل در این نقاط با استفاده از مدل های تحلیلی بر پایه شبیه سازی المان محدود مدل M-K تعیین شدند. دو دسته متفاوت از پارامترها در نظر گرفته شد: پارامترهای مدل GTN (پارامترهای مقیاس میکرو) و متغیرهای معادله سوئیفت (پارامترهای مقیاس ماکرو). کسر حجمی اولیه، پارامتر تنظیم (q_2)، کسر حجمی بحرانی حفره، کسر حجمی جوانه زنی، ضریب استحکام، کرنش اولیه و توان کرنش سختی هفت پارامتری هستند که به عنوان ورودی های طرح آزمایش از نوع مرکب مرکزی تعریف شدند. هر آزمایش در چهار مسیر شکل دهی مختلف شبیه سازی شد و از این طریق مختصات چهار نقطه روی FLC به دست آمد. درون یابی داده های شبیه سازی به تشکیل توابع تحلیلی کاربردی برای پیش بینی FLC ورق های فولادی شد. صحت این توابع با محاسبه FLC های مختلف برای مقادیر تصادفی پارامترها و مقایسه آنها با FLC های حاصل از شبیه سازی مدل M-K نشان داده شد. نتایج نشان داد که روابط به دست آمده FLC ورق های فولادی را با دقت خوبی پیش بینی می کند. کرنش حادی پیش بینی شده در ناحیه کرنش صفحه ای AISI304 برابر با ۰/۳۶۴۷ بود که خطای ۰/۴۴ درصد را نسبت به مقدار تجربی ۰/۳۷۰ نشان می دهد.

واژه های کلیدی مدل GTN، منحنی حد شکل دهی، مدل M-K، ورق فولادی، AISI304.

Modeling the Forming Limit Curve of Steel Sheets Using GTN Model Parameters and Swift Hardening Equation Variables

Mahdi Chelovian

Abdolvahed Kami

Abstract The precise prediction of forming limit curves (FLCs) is vital for improving the formability of steel sheets, significantly impacting industries like automotive and aerospace manufacturing. Despite its significance, current approaches for determining FLCs are complex and necessitate more reliable prediction models. This paper aims to introduce theoretical relationships for accurately predicting limit strains and constructing the FLC of steel sheets. By selecting four specific points on the FLC, the corresponding maximum and minimum limit strains were determined using analytical models based on finite element simulations of the M-K model. Two sets of parameters were considered: GTN damage model parameters (micro-scale) and Swift's equation variables (macro-scale). The seven studied parameters, including void volume fractions, adjustment parameter (q_2), critical void volume fraction, nucleation void volume fraction, coefficient of strength, initial strain, and hardening exponent, were used as inputs for a central composite design of experiments. Each experiment represented a combination of the parameters and was simulated in four forming paths, providing coordinates for the FLC points. Interpolation of data from the finite element simulations led to the development of practical analytical functions for predicting the FLC of steel sheets. The functions' validity was demonstrated by computing multiple FLCs with randomly chosen parameter values and comparing them to FLCs obtained from the M-K model's simulations. The findings indicated that the formulated equations precisely determine the FLC of steel sheets. The predicted limit strain in the AISI304's plane strain zone was 0.3647, exhibiting an error of 0.44% relative to the experimental value of 0.370.

Keywords GTN model, Forming limit curve, M-K Model, Steel sheet, AISI304.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۲/۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۹/۱۰ می باشد.

(۱) کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

مقدمه

یکی از عیوب مهم و متداول در فرایندهای شکل دهی ورق های فلزی پارگی ورق است که در بخش هایی از قطعه که در آنها کرنش های اعمالی از میزان کرنش های مجاز ماده فراتر می رود، رخ می دهد. این عیب معمولاً به صورت یک گلویی موضعی آغاز می شود و در ادامه آن پارگی ورق رخ می دهد. با توجه به اهمیت پیش بینی گلویی در موفقیت فرایندهای شکل دهی ورق های فلزی، تحقیقات گسترده ای در این زمینه صورت گرفته و مدل های متنوعی از قبیل مدل گورسون [1] و مدل مارسینیاک - کوزینسکی (مدل M-K) [2] برای تعیین کرنش های حادی ارائه شده است.

به لحاظ میکروساختاری، وقوع پارگی در اثر اعمال کرنش، ناشی از رشد میکرو حفره ها و به هم رسیدن آنها است. معیارهای آسیب ابزارهای خوبی برای پیش بینی پارگی بر مبنای رشد حفره ها هستند [3,4]. از میان معیارهای آسیب مختلفی که در سال های اخیر توسعه پیدا کرده است، معیار آسیب گورسون به دلیل انطباق خوب نتایج آن با مشاهدات تجربی [1]، مورد توجه ویژه قرار گرفته است. تابع پتانسیل گورسون اثرات بخش هیدرواستاتیک مؤلفه های تنش و کسر حجمی حفره ها را در پیش بینی لحظه گلویی و پارگی ماده در نظر می گیرند [1]. مدل اولیه گورسون اثرات انعقاد حفره ها را که در نتیجه رشد و به هم رسیدن حفره ها رخ می دهد لحاظ نمی کند. به همین دلیل این مدل بعداً توسط تورگارد و نیدلمن [5,6] توسعه داده شد که تحت عنوان مدل GTN شناخته می شود. این مدل شکست را به صورت نتیجه طبیعی فرایند تغییر شکل، همراه با جوانه زنی، رشد و در نهایت انعقاد حفره ها که منجر به تشکیل ریز ترک ها می گردد، مدل می کند.

علاوه بر این، مدل M-K [2] یک مدل نسبتاً ساده و در عین حال بسیار کارآمد در تعیین کرنش های حادی است. در این مدل فرض بر این است که کرنش موضعی در محلی از ورق که دارای ناهمگنی هندسی (شیار) است، اتفاق می افتد [7]. اندازه نقص ضخامت اولیه در مدل M-K ممکن است در برخی موارد غیر واقعی باشد، مخصوصاً در مواردی که لازم باشد مقادیر بزرگی برای نقص ضخامت انتخاب شود تا اختلاف بین پیش بینی های مدل M-K و نتایج تجربی کاهش یابد. برای غلبه بر این اشکال، برخی از محققان مدل های مبتنی بر M-K را با

فرض حفره های اولیه در ورق و در نظر گرفتن رشد حفره ها اصلاح کردند [8,9]. یکی از مثال های کاربردی در این مورد، ترکیب مدل آسیب GTN و مدل M-K برای پیش بینی لحظه وقوع پارگی و تعیین نمودار حد شکل دهی است [10,11]. چلوویان و کمی [12] مدل M-K را در نرم افزار المان محدود آباکوس مدل کرده و از معیار GTN برای پیش بینی پارگی در ناحیه معیوب مدل M-K استفاده کردند و نمودار حد شکل دهی ورق فولادی AISI 304 را با دقت قابل قبولی به دست آوردند. حسینی و همکاران [13] از حل تحلیلی ترکیب مدل های GTN و M-K برای پیش بینی گلویی موضعی در ورق های فلزی با حفره های داخلی استفاده کردند. آنها با در نظر گرفتن کسر حجمی حفره ها و استفاده از روش اصلاح شده نیوتن رافسون، FLC ورق های فولادی را پیش بینی کردند. وانگ و همکاران [14] یک مدل سه بعدی GTN/M-K برای بهبود پیش بینی حد شکل دهی ورق های فلزی ارائه کردند که در آن تنش های ضخامتی و اصطکاکی برای در نظر گرفتن حالت تنش سه بعدی در مدل M-K استفاده شد. برای پیش بینی پارگی نیز از مدل GTN استفاده شد. مقایسه نتایج این مدل با داده های تجربی به دست آمده برای ورق AA6016-T4 نشان می دهد که مدل پیشنهادی به طور قابل توجهی دقت پیش بینی را به ویژه برای مسیرهای با کرنش بزرگ بهبود می بخشد. برفه و همکاران [15] نمودار حد شکل دهی ورق های AA1050 تولید شده با فرایند نورد تجمعی را با انجام آزمایش های تجربی ناکازیمما و شبیه سازی المان محدود آن به دست آوردند. در بارگذاری کشش تک محوری و کشش دو محوری تطابق خوبی بین FLD های تجربی و عددی مشاهده شد. ولی در حالت کرنش صفحه ای دقت شبیه سازی المان محدود کمتر بود. هوانگ و همکاران [16] ترکیب M-K همراه با یک مدل آسیب را برای پیش بینی پارگی مواد متخلخل ناهمسانگرد تحت عملیات شکل دهی ارائه کردند. روش M-K برای پیش بینی پارگی و موضعی شدن پلاستیک، با در نظر گرفتن عواملی مانند پارامتر ناهمسانگردی، ناهمگنی های ماده، هندسه و سطح ورق استفاده شد. مدل ارائه شده کرنش های حادی در بارگذاری غیر خطی را با دقت قابل قبولی محاسبه کرد. وانگ و همکاران [17] برای بررسی شکل پذیری فویل های پوشش دار مس/نیکل، مدل M-K را با مدل GTN - تامسون ترکیب کردند. این مدل توسعه یافته

$$Y = K(\bar{\epsilon}_p - \epsilon_0)^n \quad (2)$$

در اين رابطه، K ، $\bar{\epsilon}_p$ ، ϵ_0 و n به ترتيب معرف ضريب استحکام، کرنش پلاستيک معادل، کرنش اوليه و توان کارسختي هستند.

در رابطه (۱)، f^* به صورت تابعی از حجم نسبی لحظه‌ای میکرو حفره‌ها تعريف می‌شود:

$$f^* = f + \left(\frac{f_F - f_C}{f_F - f_C} \right) (f_C - f) h[f_C - f] \quad (3)$$

در اين رابطه f_F^* مقدار حجم نسبی نهایی میکرو حفره‌ها بوده و اهميت فیزیکی ندارد. مقدار اين پارامتر در حالت کلی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$f_F^* = \frac{q_1 + \sqrt{q_1^2 - q_3}}{q_1^2} \quad (4)$$

که در آن $h[f_C - f]$ تابع پله‌ای اصلاح شده است که به صورت زیر تعريف می‌شود:

$$h(x) = \begin{cases} 1, & x < 0 \\ 0, & x \geq 0 \end{cases} \quad (5)$$

از میان پارامترهای مورد استفاده در معادلات فوق، پارامترهای GTN شامل q_2 ، f_0 ، f_C و f_N از تأثیرگذاری بیشتری برخوردارند و در کالیبره کردن مدل GTN مد نظر قرار داده می‌شوند. به همین این پارامترها به عنوان پارامترهای میکرو در تعيين کرنش‌های حدى انتخاب شدند. همچنین پارامترهای K ، ϵ_0 و n به عنوان پارامترهای معرف رفتار ماکرو در پیش‌بینی کرنش‌های حدى به کار گرفته شدند.

آزمایش‌های تجربی

آزمایش‌های تجربی روی ورق فولادی AISI 304 با ضخامت ۰/۷ میلی‌متر و به منظور صحه‌گذاری مدل‌های پیش‌بینی کننده کرنش‌های حدى انجام شدند. آزمایش کشش تک محوری به منظور تعيين خواص مکانیکی و همچنین شناسایی مقادير پارامترهای معادله سويفت برای ورق فولادی AISI 304 انجام شدند. همچنین آزمایش‌های ناکازيما (اتساع با سنبه سرکروی) روی ۶ نمونه ورق دیسک‌شکل شیاردار با قطر خارجی ۲۰۰ میلی‌متر و پهناهای ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۴۰ میلی‌متر به همراه یک نمونه گرد (با قطر ۲۰۰ میلی‌متر) انجام شدند و بدین

منحنی‌های حد شکل‌پذیری فویل‌های پوشش‌دار مس/نیکل را تحت تأثیر اندازه دانه‌ها پیش‌بینی کرده و نحوه تأثیر عواملی مانند رشد حفره‌ها در فصل مشترک دو ورق و زیر شدن سطح بر حد شکل‌دهی را نشان می‌دهد. ترکیب مدل‌های GTN و M-K در شکل‌دهی گرم ورق‌های فولادی مقاومت بالا نیز استفاده شده است [18]. هو و همکاران [18] مدل GTN را با به کار بردن معیار ناهمسانگرد هاسفورد توسعه داده و در مدل M-K استفاده کردند. در این مطالعه، اثرات دما، آسیب حفره، نقص ضخامت اوليه و ناهمسانگردی در حد شکل‌دهی مورد تحلیل قرار گرفته است. نتایج نشان دهنده سازگاری خوبی بین پیش‌بینی نظری و آزمایش‌های تجربی است. فان و همکاران [19] نمودارهای حد شکل‌دهی چند لایه فلز و کامپوزیت (FML) را از طریق آزمایش‌های شکل‌دهی اتساع نیم‌کره‌ای به دست آوردند. آن‌ها از مدل ترکیبی M-K/GTN برای پیش‌بینی پارگی استفاده کردند. نتایج نشان می‌دهد که شکل‌پذیری FML وابسته به میزان تحمل لایه نازک فولادی آن است.

مقالات مرور شده نشان‌دهنده کارایی بسیار بالای مدل ترکیبی GTN و M-K است. با این وجود استفاده از این مدل نیازمند کدنویسی و شبیه‌سازی متعدد است که بسیار زمان‌بر است. به همین دلیل در این مقاله، ابتدا شبیه‌سازی المان محدود مدل M-K با در نظر گرفتن مدل GTN انجام شد و با استفاده از داده‌های به دست آمده، روابط چندجمله‌ای ساده برای پیش‌بینی کرنش‌های حدى و در نتیجه رسم منحنی حد شکل‌دهی ورق-های فولادی ارائه شده است. پارامترهای دخیل شامل پارامترهای میکروساختاری (با به کار بردن مدل آسیب GTN) و نیز پارامترهای رفتار ماکروسکوپی ماده (با به کار بردن رابطه کارسختی سويفت) است.

مدل GTN

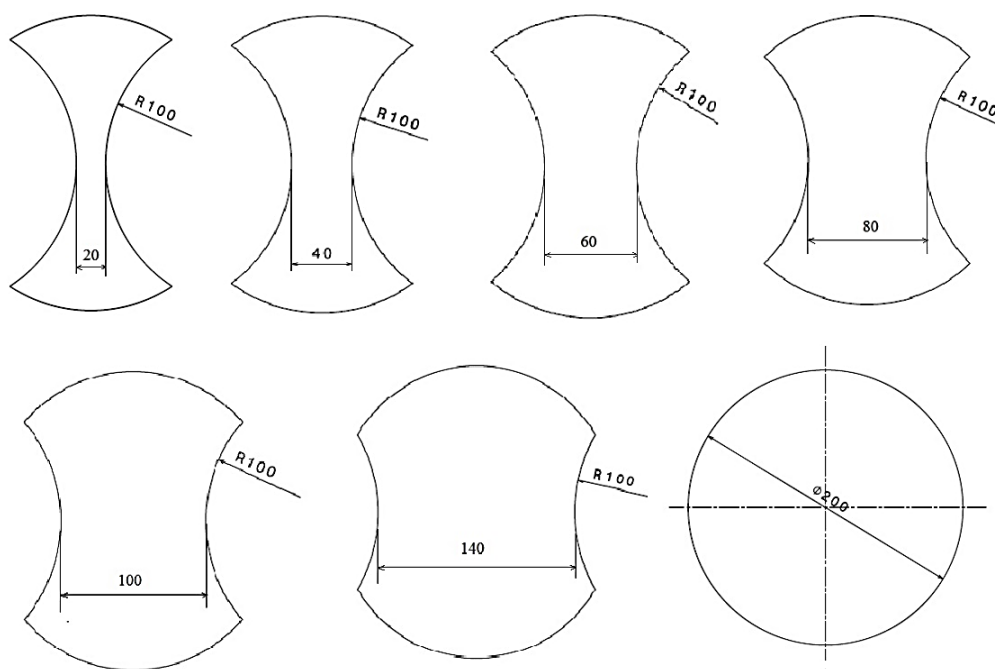
تابع پتانسیل مدل آسیب GTN به فرم زیر است [20]:

$$\Phi = \left(\frac{\bar{\sigma}}{Y} \right)^2 + 2q_1 f^* \cosh \left(q_2 \frac{3p}{2Y} \right) - (1 + q_3 f^{*2}) = 0 \quad (1)$$

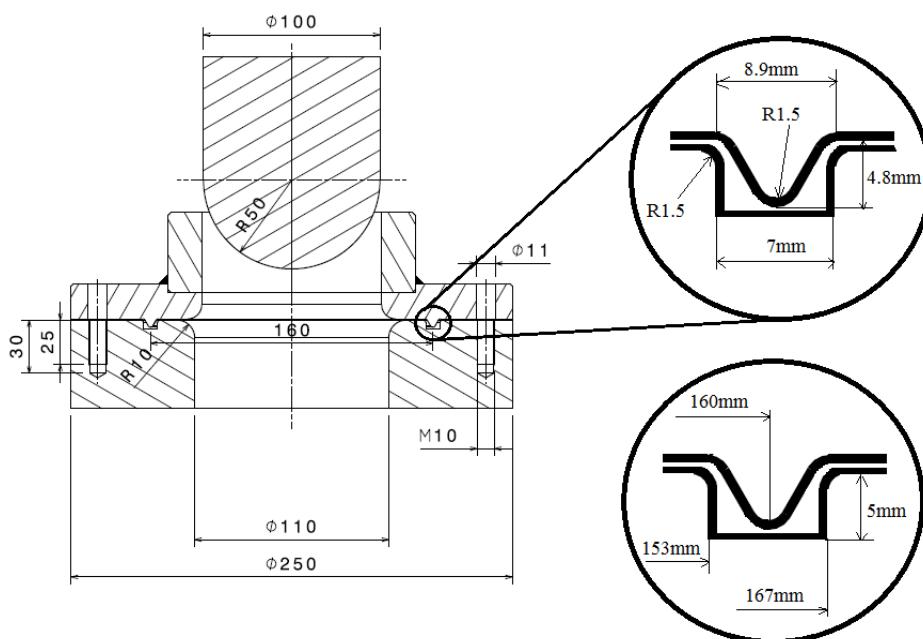
در رابطه بالا $\bar{\sigma}$ تنش مؤثر فون میسز، Y تنش تسلیم معادل ماده بدون حفره، P تنش هیدروستاتیک و f^* کسر حجمی مؤثر میکرو حفره‌ها است. مقدار Y از طریق رابطه کارسختی سويفت محاسبه می‌شود. رابطه سويفت به شکل زیر تعريف می‌شود:

ابعادی ماتریس و ورق گیر نیز در شکل (۲) مشخص شده است. آزمایش های کشش و ناکازیمما بر روی یک دستگاه کشش و فشار با ظرفیت اسمی ۵۰ تن و با سرعت ۱ میلی متر بر دقیقه انجام شدند.

ترتیب کرنش های حدی و نمودار حد شکل دهی ورق به دست آمد. هندسه نمونه های ناکازیمما در شکل (۱) نشان داده شده است. قالب مورد استفاده در آزمون ناکازیمما شامل سه جزء اصلی ماتریس، سنبه نیم کروی و ورق گیر است. سنبه به شکل استوانه با سر نیم کروی بوده و قطر آن ۱۰۰ میلی متر است. نقشه



شکل ۱ نقشه نمونه های ورق AISI 304 جهت آزمایش اتساع با سنبه سرکروی



شکل ۲ الف) نقشه ماتریس و ب) نقشه ورق گیر قالب اتساع با سنبه سرکروی به قطر ۱۰۰ میلی متر

اصلی ورق ۱۴ در ۱۴ میلی متر است که به دلیل تقارن نصف آن مدل شده است. در شکل (۳) ورق مش بندی شده به همراه شرایط مرزی آن نمایش داده شده است. لبه بالایی ورق دارای جابه جایی صفر در جهت محور Y است که نشان دهنده مسیر کرنش صفحه ای است. برای مسیرهای تغییر شکل مختلف شرایط مرزی لبه بالایی تغییر خواهد کرد ولی سایر موارد ثابت باقی می ماند. در شکل (۳) دو ناحیه A و B به ترتیب معرف نواحی سالم و معیوب در مدل M-K هستند. در مدل M-K ارائه شده توسط مارسینیاک و کوزینسکی [2]، ناحیه B دارای یک عیب ضخامت است. به عبارت دیگر یک شیار با ضخامت کمتر روی ورق در نظر گرفته می شود. در مدل المان محدود مورد استفاده در این مقاله، ناحیه B دارای ضخامت یکسان با ناحیه A است ولی در مقابل، ناحیه A دارای درصد حفره های صفر بوده و ناحیه B دارای حفره با کسر حجمی f_0 است. رشد حفره ها هم در ناحیه A و هم در ناحیه B به وسیله مدل GTN کنترل می شود.

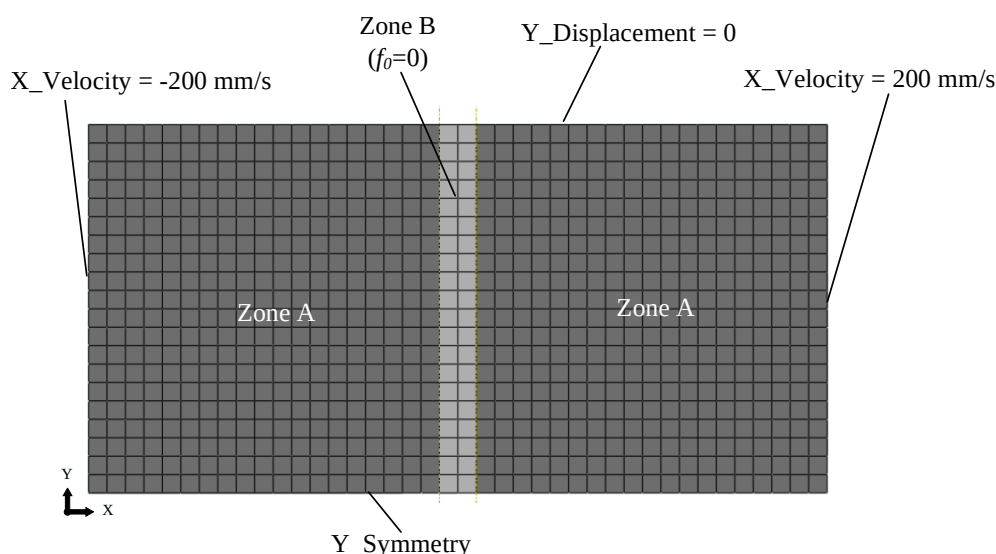
اندازه المان ها با اجرای آنالیز مش برابر با ۰/۳۵ میلی متر به دست آمد. در راستای ضخامت نیز تعداد ۲ المان در نظر گرفته شد. بدین ترتیب تعداد ۱۶۰۰ المان از نوع C3D8R (المان سه- بعدی ۸ گرهی خطی با انتگرال گیری کاهش یافته) مورد استفاده قرار گرفت. ورق فولادی به صورت الاستیک - پلاستیک و همسانگرد مدل شد. کار سختی ماده در ناحیه پلاستیک با مدل سویت تعریف شد.

قبل از انجام هر آزمایش، سنبه به روغن حیوانی آغشته شد و همچنین بین ورق و سنبه سه لایه فیلم تفلون با ضخامت ۰/۰۵ میلی متر قرار داده شد تا کمترین میزان اصطکاک بین سنبه و ورق ها ایجاد شود. سطوح درگیری ورق و ورق گیر کاملاً بدون لغزندگی و روانکاری هستند. برای اندازه گیری مقدار کرنش های سطحی بعد از تغییر شکل نمونه ها، سطح تمامی آن ها توسط دستگاه مارک زنی الکترو شیمیایی به صورت شبکه های مربع - دایره با ابعاد ۳ میلی متر (اضلاع مربع ها و قطر دایره ها ۳ میلی متر هستند) اچ شد. با انجام آزمایش های ناکازیمای دایره های شبکه بندی سطح ورق به بیضی تغییر شکل می دهند. با مقایسه قطرهای کوچک و بزرگ این بیضی ها با مقدار قطر دایره های اولیه (۳ میلی متر)، مقدار کرنش های حادی کمینه و بیشینه در سطح ورق محاسبه شدند.

علاوه بر آزمایش های کشش و اتساع با سنبه سرکروی، عکس برداری الکترونی روبشی (SEM) به منظور بررسی سطح مقطع شکست نمونه ها انجام شد. همچنین به منظور بررسی کیفیت ورق AISI304 به لحاظ وجود میکرو حفره ها و ناخالصی ها، تصاویر SEM از مقطع نمونه های اولیه تهیه شد.

شبیه سازی المان محدود مدل M-K

برای تعیین کرنش های حادی یک مدل المان محدود بر اساس مدل M-K ایجاد شد. در این مدل یک ورق با طول ۱۴ میلی متر و عرض ۷ میلی متر و ضخامت ۰/۷ میلی متر مدل شد. ابعاد



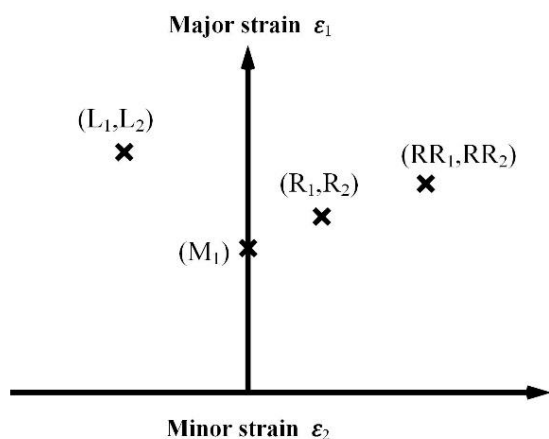
شکل ۳ مجموعه مدل المان محدود روش M-K با در نظر گرفتن مقدار حفره های اولیه f_0 در ناحیه معیوب B [12]

طراحی آزمایش

حداقل مربوط به کشش دو محوری (R_1 و R_2) و کرنش های حدی حداکثر و حداقل مربوط به کشش دو محوری هم محور (RR_1 و RR_2) هستند. در شکل (۴) زیر نویس ۱ معرف مقدار کرنش حدی حداکثر و زیر نویس ۲ معرف مقدار کرنش حدی حداقل هستند. برای به دست آوردن مختصات هر نقطه روی نمودار حد شکل دهی نیاز به یک شبیه سازی المان محدود مدل M-K (با شرایط مرزی متفاوت) است. در نتیجه برای رسم یک منحنی حد شکل دهی برای هر آزمایش (ترکیب پارامترها) لازم است ۴ شبیه سازی انجام شود. بنابراین با توجه به اینکه تعداد ۱۴۳ آزمایش طراحی شده اند، در مجموع ۵۷۲ شبیه سازی المان محدود انجام شد. در شکل (۵) شرایط مرزی مدل المان محدود M-K برای به دست آوردن مختصات چهار نقطه روی نمودار حد شکل دهی نشان داده شده است.

جدول ۱ حدود بالا و پایین پارامترهای مدل GTN و پارامترهای مکانیکی رابطه سویت

پارامتر	سطح پایین	سطح میانگین	سطح بالا
K (MPa)	۳۰۰	۹۰۰	۱۵۰۰
ε_0	۰/۰۰۱	۰/۰۲۵۵	۰/۰۵
n	۰/۱	۰/۳۵	۰/۶
q_2	۱	۱/۵	۲
$1 - f_0$	۰/۹۹۰۰	۰/۹۹۴۹۵	۰/۹۹۹۹
f_N	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۵
f_C	۰/۰۲	۰/۰۶	۰/۱۰

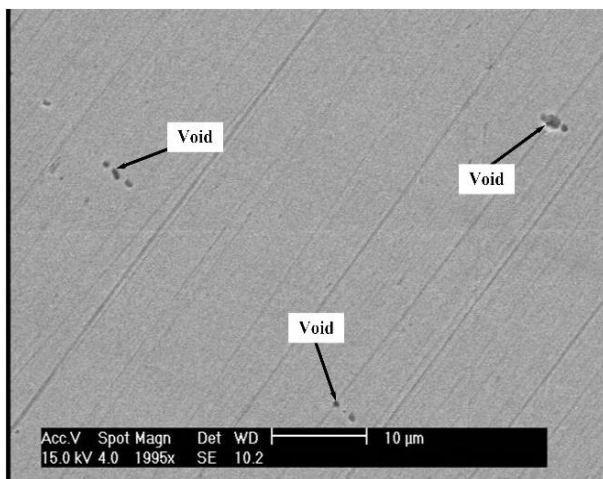


شکل ۴ مختصات چهار نقطه روی منحنی حد شکل دهی در نظر گرفته شده به عنوان خروجی های طراحی آزمایش

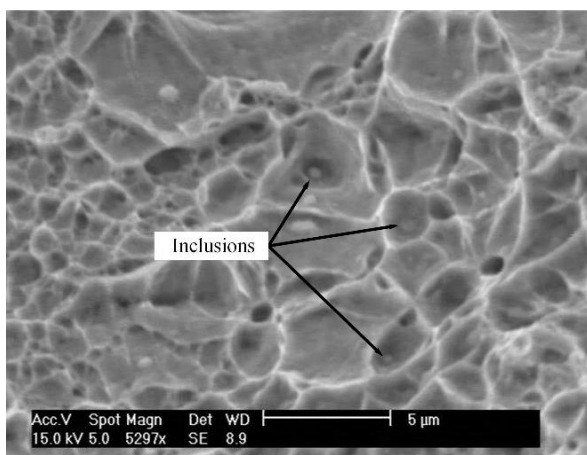
در طراحی آزمایش پارامترهای مدل GTN (f_N و f_C ، f_0 ، q_2) و پارامترهای رابطه سویت (K ، ε_0 و n) به عنوان ورودی و کرنش های حدی حداقل و حداکثر به عنوان خروجی در نظر گرفته شدند. همان طور که اشاره شد، مدل GTN دارای ۹ پارامتر است. به همین دلیل، برای کاهش محاسبات و بر اساس مراجع [12,20,21]، چهار پارامتر مهم که دارای بیشترین تأثیرگذاری بر روی کرنش های حدی هستند، یعنی f_N ، q_2 ، f_0 و f_C انتخاب شدند. مقادیر پنج پارامتر دیگر یعنی f_F ، q_3 ، q_1 ، $\bar{\varepsilon}_N$ و S_N به ترتیب برابر با ۱/۵، ۲/۲۵، ۰/۱۵، ۰/۱ و ۰/۳ در نظر گرفته شد [12,20,21]. برای طراحی آزمایش و تحلیل داده ها از نرم افزار آماری دیزاین - اکسپرت (Design-Expert) استفاده شد. در طراحی آزمایش برای هر پارامتر ورودی سه سطح در نظر گرفته شد: حد پایین، حد بالا و میانگین حد پایین و بالا. مقادیر پارامترها در سه سطح مذکور در جدول (۱) مشخص شده است. لازم به ذکر است که در این جدول به جای f_0 از چگالی نسبی ($1 - f_0$) (نسبت حجم ماده حفره دار به حجم ماده بدون حفره) استفاده شده است زیرا در مدل سازی المان محدود در نرم افزار آباکوس چگالی نسبی در تعریف رفتار آسیب استفاده می شود. همچنین پارامتر f_F با $(f_F - f_C)$ جایگزین شده است تا در همه آزمایش ها همیشه مقدار f_F بزرگ تر از مقدار f_C باشد. بدین ترتیب تعداد ۱۴۳ آزمایش توسط روش طراحی آزمایش از نوع مرکب مرکزی به دست آمدند. هر کدام از این آزمایش ها شامل ترکیب های متفاوتی از پارامترهای مدل GTN و پارامترهای سویت هستند که در شبیه سازی المان محدود مدل M-K مورد استفاده قرار گرفتند. مقادیر پارامترها در جدول (۱) به گونه ای انتخاب شده اند که خواص مکانیکی اکثر فولادها را پوشش دهد و در نتیجه توابع درجه دوم به دست آمده عمومیت بیشتری برای پیش بینی منحنی حد شکل دهی ورق های فولادی خواهد داشت.

مختصات چهار نقطه روی منحنی حد شکل دهی به عنوان خروجی های طراحی آزمایش (۷ خروجی) در نظر گرفته شدند. این نقاط که در شکل (۴) نمایش داده شده اند معرف مقادیر کرنش های حدی حداکثر و حداقل مربوط به تغییر شکل تک محوری (L_2 و L_1)، کرنش حدی مربوط به حالت تغییر شکل کرنش صفحه ای (M_1)، کرنش های حدی حداکثر و

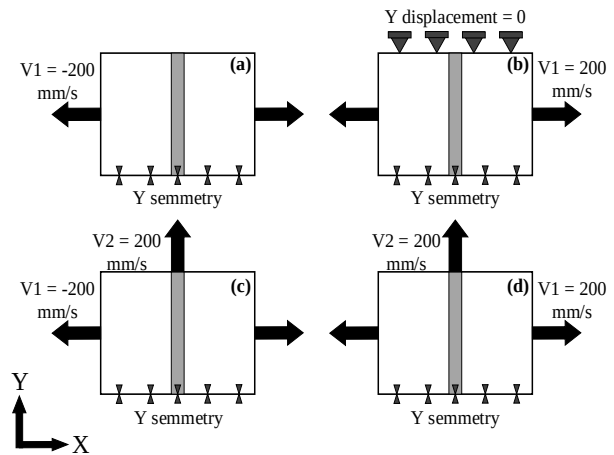
همچنین نمونه دایروی با قطر ۲۰۰ میلی متر به ترتیب در شکل-های (۷) و (۸) ارائه شده است. با توجه به این شکل ها می توان گفت که ناخالصی ها و ذرات فاز ثانویه محل هایی برای جوانه زنی حفره ها در حین اعمال کرنش هستند. چرا که در داخل فرورفتگی هایی ناشی از جوانه زنی و رشد حفره ها بوده اند، ذرات ناخالصی و فاز ثانویه را می توان به راحتی تشخیص داد. از طرف دیگر حفره هایی که در داخل آن ها ناخالصی مشاهده نمی شود را می توان همان حفره های اولیه نمایش داده در شکل (۶) قلمداد کرد. در مجموع حفره های اولیه و حفره های جوانه زنی بر اثر اعمال کرنش رشد نموده و با انعقاد آن ها پارگی در ورق رخ می دهد.



شکل ۶ تصویر SEM از حفره های اولیه در سطح مقطع ورق AISI 304 قبل از تغییر شکل



شکل ۷ سطح مقطع شکست نمونه ناکازیمما با عرض ۸۰ میلی متر و وجود ذرات ناخالصی و فاز ثانویه درون حفره های جوانه زنی



شکل ۵ شرایط مرزی و بارگذاری مدل المان محدود M-K در تعیین نمودار حد شکل دهی کامل، (a) کشش تک محوری، (b) کرنش صفحه ای، (c) کشش دو محوری و (d) کشش دو محوری یکسان

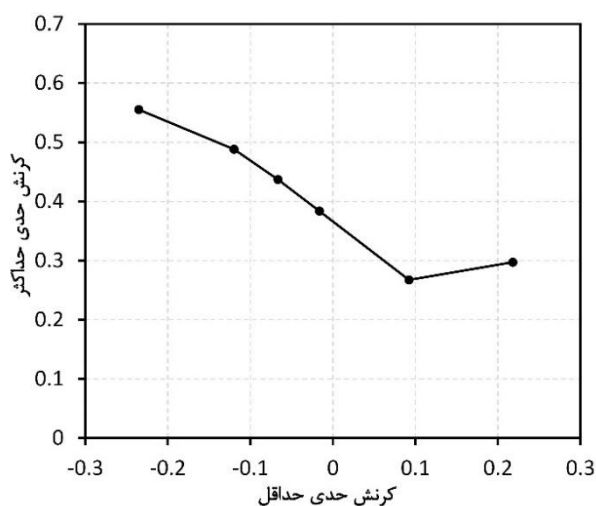
نتایج و بحث

نتایج در دو بخش مجزا ارائه شده است: بخش اول شامل نتایج تجربی (تصاویر SEM و نمودار حد شکل دهی تجربی ورق AISI 304) است و در بخش دوم آنالیز داده های طراحی آزمایش و توابع درجه دوم به دست آمده برای پیش بینی منحنی های حد شکل دهی ورق های فولادی ارائه شده است.

نتایج تجربی

از تصویربرداری SEM برای نمایش حفره ها در ماده اولیه و همچنین ماده تغییر شکل یافته استفاده شد. تصویر SEM مقطع نمونه اولیه در شکل (۶) نمایش داده شده است. مطابق این شکل ورق اولیه دارای حفره هایی با ابعاد حدودی ۲ میکرومتر و کوچک تر است. این حفره ها هر چند کوچک هستند، ولی با اعمال کرنش رشد کرده و سبب کاهش قدرت تحمل بار ورق می شوند.

تصاویر SEM از سطح شکست نمونه های مختلف آزمایش ناکازیمما نیز تهیه شد. مقایسه نمونه های مختلف (با عرض های متفاوت) نشان داد که تمامی آن ها دارای سطح شکست مشابه هم هستند. به این معنی که نحوه شکست از نوع شکست نرم بوده و کشیدگی در لبه حفره ها، تخلخل و ناخالصی در داخل برخی از حفره ها در تمام موارد مشابه هم بود. برای مقایسه، تصاویر SEM نمونه های ناکازیمما با عرض ۸۰ میلی متر و

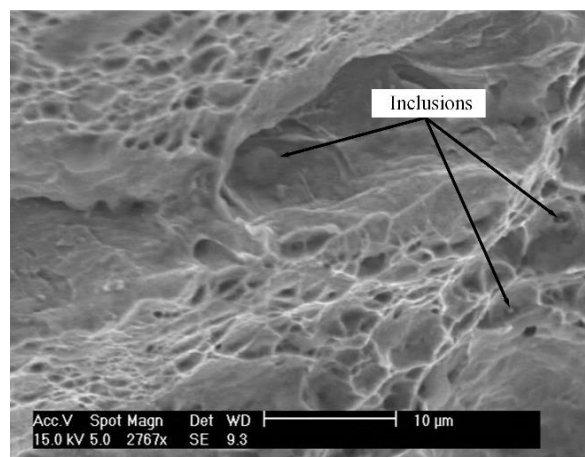


شکل ۱۰ نمونه های آزمایش ناکازیم در لحظه گلوپی یا پارگی

استخراج توابع درجه دوم برای پیش بینی منحنی حد شکل دهی ورق های فولادی

در شکل (۱۱) توزیع کرنش حدی حداکثر در ورق AISI 304 در لحظه وقوع پارگی در حالت های مختلف بارگذاری نشان داده شده است. در این شکل برای نمایش بهتر ورق، المان های ناحیه B در لحظه پارگی حذف نشده اند. مطابق شکل (۱۱) مقادیر کرنش های حدی حداکثر در ناحیه سالم A با مقدار آن در ناحیه معیوب B تفاوت زیاد دارد. به عنوان مثال، در حالت بارگذاری کرنش صفحه ای (شکل ۱۱-b) مقدار کرنش حدی حداکثر در ناحیه معیوب B برابر با ۱/۰۱ است که بسیار بیشتر از کرنش حدی در ناحیه سالم A (۰/۳۶) است. دلیل این مشاهده، رشد ناگهانی حجم حفره ها و نیز کرنش های حدی قبل از وقوع پارگی در ناحیه معیوب B است. که دلیل آن رخ دادن گلوپی و متعاقب آن پارگی است.

در شکل (۱۲) نمودارهای تغییرات کسر حجمی حفره ها و کرنش حدی حداکثر با تغییر شکل ورق در حالت بارگذاری کرنش صفحه ای نمایش داده شده است. مطابق این شکل، اگر چه حجم حفره ها در ناحیه B تا مقدار حجم نسبی نهایی f_F رشد کرده است، حجم حفره ها در ناحیه سالم A به میزان کمی رشد نموده است (از مقدار صفر ۰/۰۰۱۱ افزایش یافته است). به صورت مشابه مقدار کرنش حدی حداکثر در ناحیه B (۰/۸۸) بسیار بیشتر از کرنش های حدی در ناحیه A (۰/۴۰) است. دلیل این مشاهده، رشد ناگهانی حجم حفره ها و نیز کرنش های حدی قبل از پارگی می باشد. با توجه به شکل (۱۲)-



شکل ۸ سطح مقطع شکست نمونه دایروی ناکازیم و وجود ذرات ناخالصی و فاز ثانویه درون حفره های جوانه زنی

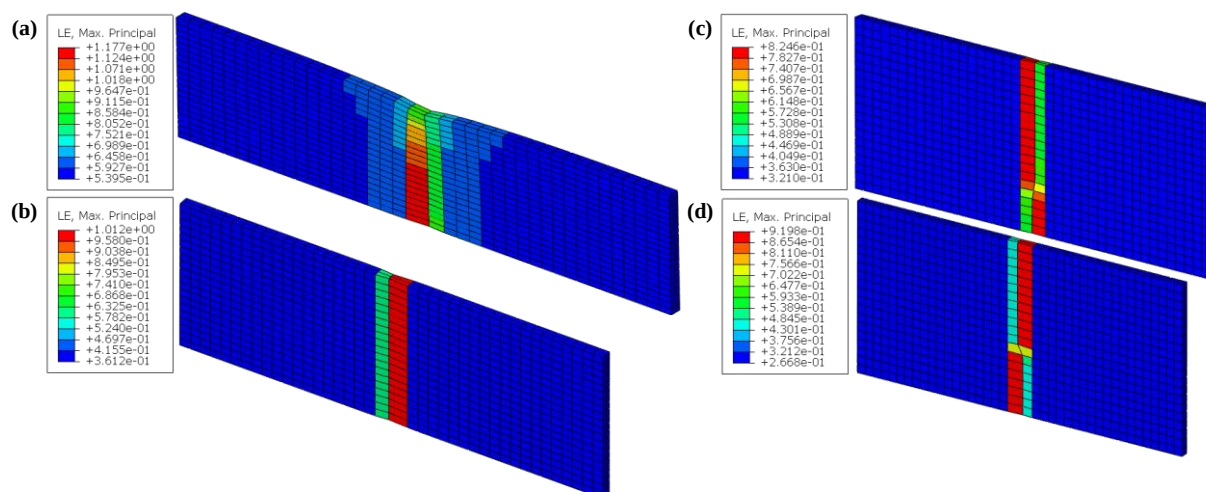
نمودار حد شکل دهی ورق AISI 304 با انجام آزمون ناکازیم بر روی ۷ نمونه مختلف به دست آمد. نمونه های ناکازیم در لحظه گلوپی (یا پارگی) در شکل (۹) نشان داده شده است. با اندازه گیری قطرهای بزرگ و کوچک شبکه بندی دایروی سطح نمونه ها با استفاده از نمودار میلر چاپ شده روی طلق شفاف، مقدار کرنش های حدی حداکثر و حداقل برای هر نمونه محاسبه شد. برای افزایش دقت، اندازه گیری ها در نقاط مختلف مجاور خط گلوپی یا پارگی ورق انجام شد. در نهایت با عبور دادن یک منحنی از میان نقاط به دست آمده، نمودار حد شکل دهی ورق AISI 304 به دست آمد. این نمودار در شکل (۱۰) نمایش داده شده است. مطابق این شکل، کرنش کمینه در ناحیه کشش دومی محوری مشاهده می شود. همچنین کرنش M1 دارای مقدار تقریبی ۰/۳۷ است.



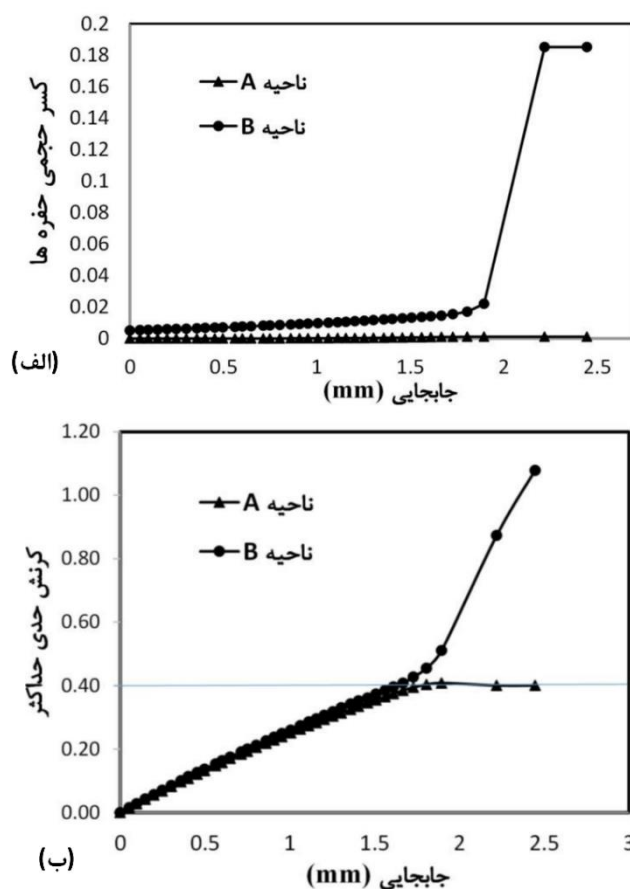
شکل ۹ نمونه های آزمایش ناکازیم در لحظه گلوپی یا پارگی

المان‌های بیشتری از این ناحیه حذف می‌شوند. مقدار کرنش در لحظه پارگی اولین المان در ناحیه B، به عنوان کرنش حدی در نظر گرفته شد.

ب)، بعد از اینکه مقدار کرنش در ناحیه A به عدد 0.40 رسیده است، افزایش کرنش در این ناحیه متوقف شده است. دلیل این اتفاق، پارگی المان‌ها در ناحیه B است. به همین دلیل با افزایش بیشتر تغییر شکل، تنها کرنش در ناحیه B افزایش یافته و



شکل ۱۱ توزیع کرنش حدی حداکثر در ورق AISI 304 در لحظه وقوع پارگی، (a) کشش تک‌محوری، (b) کرنش صفحه‌ای، (c) کشش دوماحوری و (d) کشش دوماحوری یکسان



شکل ۱۲ (الف) تغییرات کسر حجمی حفره‌ها و (ب) کرنش حدی حداکثر با تغییر شکل ورق در حالت بارگذاری کرنش صفحه‌ای

شده در جدول (۱) قرار می گیرد را انجام داد. برای بررسی دقت این توابع، چهار ترکیب مختلف از مقادیر پارامترهای ورودی به صورت تصادفی ایجاد شده و منحنی حد شکل دهی محاسبه شد. این چهار ترکیب تصادفی در جدول (۴) مشخص شده است. برای صحت گذاری پیش بینی های توابع، منحنی های حد شکل دهی برای این چهار ترکیب تصادفی از طریق شبیه سازی المان محدود مدل M-K نیز محاسبه شدند. مقایسه بین پیش-بینی های توابع تحلیلی جدول (۳) و نیز مدل المان محدود M-K در شکل (۱۳) نشان داده شده است. مطابق با این شکل می توان نتیجه گرفت که توابع به دست آمده دقت قابل قبولی دارند به طوری که هم مقدار کرنش های حدی پیش بینی شده به مقدار کرنش حاصل از شبیه سازی نزدیک است و هم فرم منحنی مطابقت خوبی دارد.

مقایسه نمودارهای حد شکل دهی حاصل از مدل المان محدود، توابع تحلیلی و نمودار تجربی در شکل (۱۴) نشان داده شده است. همان طور که در این شکل نمایش داده شده است، توابع تحلیلی مشابه با مدل المان محدود توانسته اند منحنی حد شکل دهی را با دقت مناسبی پیش بینی کنند. در سمت چپ منحنی حد شکل دهی انطباق خوبی بین نتایج توابع و المان محدود با منحنی تجربی وجود دارد. همچنین در ناحیه کرنش صفحه ای، تابع M1 و مدل المان محدود کرنش حدی را به ترتیب برابر با ۰/۳۶۸۰ و ۰/۳۶۴۷ پیش بینی نموده اند است که دارای خطای ۲/۰۱ و ۰/۴۴ درصد نسبت به مقدار تجربی است. خطای موجود در سمت راست نمودار حد شکل دهی می تواند ناشی از ساده سازی های صورت گرفته مانند در نظر نگرفتن اثر ناهمسانگردی باشد. با این وجود در نقطه سمت راست منحنی حد شکل دهی، مقادیر پیش بینی توابع تحلیلی و مدل المان محدود با داده های تجربی هم خوانی خوبی دارد.

خروجی شبیه سازی های المان محدود، کرنش های حدی حداقل و حداکثر در چهار نقطه مشخص شده روی منحنی حد شکل پذیری است. بعد از به دست آمدن مقادیر کرنش های حداکثر و حداقل برای ۷ خروجی طراحی آزمایش، آنالیز واریانس انجام شد. بدین ترتیب پارامترهایی که دارای تأثیر قابل توجه بر کرنش های حدی هستند، مشخص شدند. این پارامترها دارای ضریب p بزرگتر ۰/۰۵ هستند. با هدف دستیابی به یک تابع پیش بینی کرنش حدی برای هر یک از خروجی ها، درون-یابی با توابع مختلف خطی، درجه ۲ کاهش یافته (تابع حاصل از حذف جملات با توان های دوم هر پارامتر ورودی)، درجه ۲ و درجه ۳ انجام شد. تابعی با کمترین میزان خطا و درجه پیچیدگی به عنوان تابع درون یابی بهینه انتخاب گردید. در جدول (۲) نتایج آنالیز واریانس برای ۷ خروجی کرنش حدی ارائه شده است. مطابق با این جدول، تمامی توابع به دست آمده دارای ضریب تعیین، ضریب تعیین تنظیم شده و ضریب تعیین پیش بینی در حدود ۰/۹۵ و بالاتر هستند. بدین ترتیب می توان نتیجه گرفت که توابع پیش بینی کرنش های حدی از دقت قابل قبولی برخوردار هستند. جملات این توابع به همراه ضرایب آنها در جدول (۳) آمده است. برای استفاده از این جدول، باید متغیرهای ورودی (A تا G) در بازه -۱ تا +۱ نگاشته شوند. سپس با ضرب کردن مقدار ضرایب در متغیر مربوطه و با محاسبه مجموع عبارات، مقدار خروجی که همان کرنش حدی حداقل یا حداکثر است به دست خواهد آمد. عدد صفر در این جدول به این معنی است که متغیر مربوطه تأثیر چندانی در مقدار کرنش حدی ندارد و در محاسبات در نظر گرفته نمی شود.

به کمک توابع جدول (۳) می توان رسم منحنی حد شکل دهی برای فولادهایی که خواص آنها در بازه مقادیر ذکر

جدول ۲ نتایج آنالیز ۷ خروجی کرنش حدی برای مدل سازی نمودار حد شکل پذیری

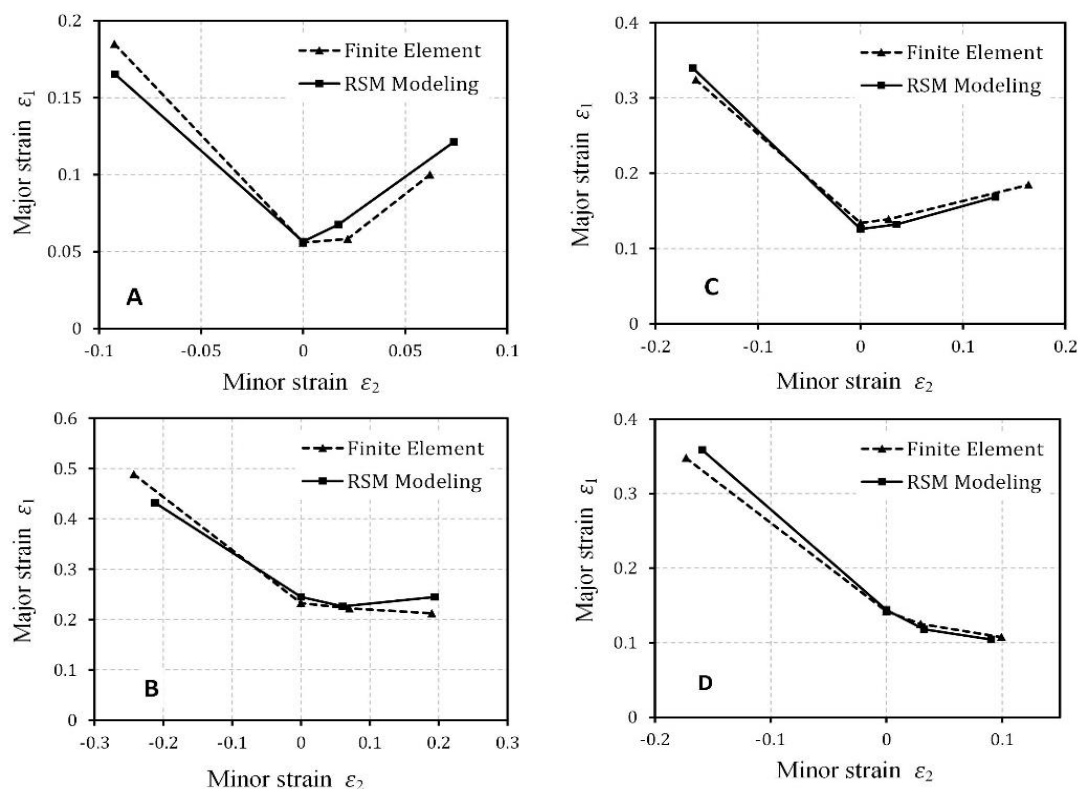
کرنش حدی	نوع تابع	انحراف معیار	ضریب تعیین	ضریب تعیین تنظیم شده	ضریب تعیین پیش بینی
$L_1(\max)$	درجه ۲	۰/۰۲۳۴	۰/۹۸۷۳	۰/۹۸۵۶	۰/۹۸۳۵
$L_2(\min)$	درجه ۲ کاهش یافته	۰/۰۱۶۸	۰/۹۷۲۰	۰/۹۶۸۱	۰/۹۶۳۵
$M(\max)$	درجه ۲	۰/۰۲۲۴	۰/۹۸۷۶	۰/۹۸۵۸	۰/۹۸۲۲
$R_1(\max)$	درجه ۲	۰/۰۲۴۳	۰/۹۸۶۰	۰/۹۸۳۵	۰/۹۷۸۶
$R_2(\min)$	درجه ۲	۰/۰۱۰۵	۰/۹۶۱۰	۰/۹۵۵۲	۰/۹۴۷۳
$RR_1(\max)$	درجه ۲	۰/۰۳۱۲	۰/۹۷۶۹	۰/۹۷۴۴	۰/۹۷۰۹
$RR_2(\min)$	درجه ۲	۰/۰۳۱۷	۰/۹۸۱۰	۰/۹۷۸۹	۰/۹۷۶۲

جدول ۳ جملات توابع پیش‌بینی کرنش‌های حدی و ضرایب آن‌ها

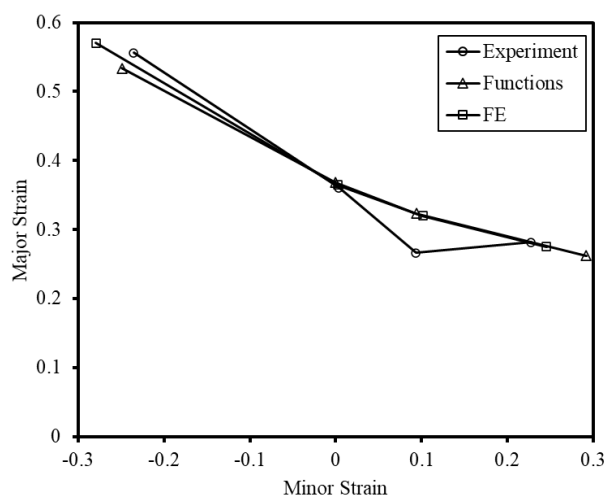
نوع خروجی							متغیر
$(L1)^{0.5} =$	$L2 =$	$(M1)^{0.5} =$	$(R1)^{0.5} =$	$R2 =$	$(RR1)^{0.5} =$	$(RR2)^{0.5} =$	
+۰/۵۷۷۲	+۰/۱۶۱۵	+۰/۳۷۲۱	+۰/۳۴۷۰	+۰/۰۳۹۹	+۰/۳۴۳۱	+۰/۳۰۰۶	۱
-۰/۰۰۸۵	+۰/۰۰۵۷	-۰/۰۰۹۳	-۰/۰۱۲۲	-۰/۰۰۳۳	+۰/۰۰۱۶	-۰/۰۰۱۵	A - K
-۰/۰۱۰۳	+۰/۰۰۳۴	-۰/۰۳۰۳	-۰/۰۱۷۱	-۰/۰۰۴۲	-۰/۰۱۰۰	-۰/۰۰۱۱	B- ε_0
+۰/۰۶۸۷	-۰/۰۴۰۶	+۰/۱۲۳۱	+۰/۰۵۹۸	+۰/۰۱۴۶	+۰/۰۰۴۳	+۰/۰۱۳۹	C - n
+۰/۱۴۳۹	-۰/۰۶۷۹	+۰/۱۱۷۳	+۰/۱۵۲۴	+۰/۰۳۵۵	+۰/۱۳۶۹	+۰/۱۶۰۲	D - q_2
-۰/۰۷۶۹	+۰/۰۳۵۰	-۰/۰۶۱۷	-۰/۰۹۰۸	-۰/۰۲۵۱	-۰/۱۲۵۷	-۰/۱۳۹۱	E - $(1 - f_0)$
-۰/۰۲۱۷	+۰۰۸۵۰۱۴۳۰	-۰/۰۰۵۵	-۰/۰۱۰۹	-۰/۰۰۶۴	-۰/۰۲۸۳	-۰/۰۲۶۸	F - f_N
+۰/۰۵۴۹	-۰/۰۲۳۸	+۰/۰۳۴۰	+۰/۰۳۵۲	+۰/۰۰۷۹	+۰/۰۳۸۱	+۰/۰۴۲۴	G - f_C
.	+۰/۰۰۳۰	.	.	.	.	.	AB
.	.	.	+۰/۰۰۵۶	.	.	.	AC
-۰/۰۰۷۴	+۰/۰۰۵۶	.	.	.	.	.	AD
.	.	.	+۰/۰۰۵۱	+۰/۰۰۲۲	.	.	AE
+۰/۰۰۵۰	.	+۰/۰۱۹۰	+۰/۰۱۱۲	+۰/۰۰۲۸	.	.	BC
+۰/۰۰۷۳	-۰/۰۱۴۲	+۰/۰۲۵۴	.	+۰/۰۰۴۱	.	-۰/۰۱۱۷	CD
-۰/۰۱۴۴	+۰/۰۱۱۴	-۰/۰۳۳۰	-۰/۰۲۳۹	-۰/۰۰۸۹	.	.	CE
-۰/۰۰۸۲	+۰/۰۰۷۲	-۰/۰۰۵۳	-۰/۰۰۴۹	-۰/۰۰۱۹	.	.	CF
.	-۰/۰۰۶۲	+۰/۰۱۲۷	+۰/۰۰۶۱	.	.	.	CG
+۰/۰۵۳۴	-۰/۰۱۸۳	+۰/۰۲۱۷	.	-۰/۰۰۹۸	-۰/۰۳۳۵	-۰/۰۲۸۷	DE
-۰/۰۱۴۲	+۰/۰۰۹۵	.	-۰/۰۱۰۸	-۰/۰۰۶۱	-۰/۰۲۵۸	-۰/۰۲۶۶	DF
-۰/۰۳۹۴	-۰۰۸۵۰۱۴۱۰	-۰/۰۲۲۲	-۰/۰۲۲۲	-۰/۰۰۲۳	-۰/۰۱۲۲	-۰/۰۱۴۵	DG
.	.	.	+۰/۰۱۰۵	+۰/۰۰۶۶	+۰/۰۲۹۸	+۰/۰۲۶۶	EF
.	+۰/۰۰۶۲	-۰/۰۰۸۲	-۰/۱۲۲	-۰/۰۰۳۸	-۰/۰۱۴۰	-۰/۰۱۴۵	EG
.	.	.	.	.	-۰/۰۰۶۳	.	FG
.	.	-۰/۰۶۶۱	-۰/۰۳۷۸	.	.	.	C^2
.	.	.	+۰/۰۵۹۲	+۰/۰۲۱۴	+۰/۰۹۱۶	+۰/۰۸۷۳	D^2
.	.	+۰/۰۶۵۳	+۰/۰۵۲۶	.	.	.	E^2
-۰/۰۳۴۹	.	-۰/۰۳۸۷	-۰/۰۴۲۵	.	.	.	G^2

جدول ۴ مقادیر تصادفی پارامترهای ورودی جهت پیش‌بینی منحنی حد شکل‌دهی ورق‌های فولادی

پارامترها	مثال ۱	مثال ۲	مثال ۳	مثال ۴
K (MPa)	۵۰۰	۹۰۰	۱۳۵۰	۱۳۵۰
ε_0	۰/۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۵
n	۰/۲۵	۰/۴	۰/۲	۰/۳۵
$1 - f_0$	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹۴۹۵
q_2	۱	۱	۱	۱/۵
f_N	۰/۰۰۱	۰/۰۴	۰/۰۲	۰/۰۱۵
f_C	۰/۰۰۵	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۱۴



شکل ۱۳ مقایسه بین نمودارهای حد شکل دهی پیش بینی شده توسط توابع تحلیلی و نمودارهای به دست آمده از شبیه سازی المان محدود مدل M-K



شکل ۱۴ مقایسه بین منحنی حد شکل دهی تجربی، توابع تحلیلی و شبیه سازی المان محدود برای ورق AISI 304

نتیجه گیری

نتایج نشان دادند که مدل المان محدود به روش M-K و معیار آسیب GTN یک روش ساده و در عین حال کارآمد برای تعیین کرنش های حدی ورق های فولادی است. به کمک داده های حاصل از شبیه سازی المان محدود، توابع تحلیلی برای محاسبه نمودار حد شکل دهی ورق های فولادی به دست آمد که برای به

دست آوردن کرنش های حدی، ۳ پارامتر مکانیکی K ، ϵ_0 و n و ۴ پارامتر میکرو f_0 ، q_2 ، f_N و f_C مدل GTN را مورد استفاده قرار می دهد. این توابع کرنش های حدی را برای مقادیر تصادفی پارامترهای ورودی با دقت بالایی محاسبه کردند. همچنین پیش بینی کرنش های حدی برای ورق فولادی AISI304 با استفاده از روابط تحلیلی و مدل المان محدود نشان داد که دقت

محاسبات توابع تحلیلی مشابه با دقت پیش‌بینی‌های مدل المان محدود است. به عنوان مثال، کرنش حادی در ناحیه کرنش صفحه‌ای با مدل المان و توابع تحلیلی به ترتیب برابر با ۰/۳۶۸۰ و ۰/۳۶۴۷ پیش‌بینی شد که خطای ۲/۰۱ و ۰/۴۴ درصدی نسبت به مقدار تجربی دارد. مقایسه نمودارهای حد شکل‌دهی حاصل از توابع تحلیلی با نمودارهای به دست آمده از شبیه‌سازی المان محدود و نیز نمودار تجربی ورق فولادی AISI304 نشان داد که از این روش می‌توان به جای انجام شبیه‌سازی‌های عددی زمان‌بر یا انجام آزمون‌های تجربی پرهزینه در پیش‌بینی نمودار حد شکل‌دهی استفاده کرد.

واژه‌نامه

Coalescence	انعقاد
Coefficient of determination	ضریب تعیین
Damage model	مدل آسیب
Design-Expert	دیزاین - اکسپرت
Electrochemical Etching	مارکزنی الکتروشیمیایی
Forming limit curve (FLC)	منحنی حد شکل‌دهی
Gurson model	مدل گورسون
Gurson-Tvergaard-Needleman model	مدل GTN
Hemispherical-punch stretching	اتساع با سنبه سرکروی
Hydrostatic	هیدرواستاتیک
Imperfection zone	ناحیه سالم
Inclusion	ناخالصی
Anisotropic	ناهمسانگرد
Marciniak-Kuczynski (M-K)	مارسینیاک - کوزینسکی
Nakajima	ناکازیم
Non-defective zone	ناحیه معیوب
Nucleation	جوانه‌زنی
Scanning Electron Microscope	میکروسکوپ الکترونی روبشی
Electrochemical Etching	مارکزنی الکتروشیمیایی
Swift equation	معادله سوئیفت

فهرست علائم

f	حجم لحظه‌ای حفره‌ها
f*	کسر حجمی مؤثر حفره‌ها
f _F *	حجم نسبی نهایی حفره‌ها
f ₀	کسر حجمی اولیه حفره‌ها
f _C	کسر حجمی بحرانی حفره‌ها
f _F	کسر حجمی حفره‌ها در لحظه شکست
f _N	کسر حجمی حفره‌های مستعد جوانه‌زنی یا کسر حجمی ناخالصی‌ها
q ₂ ، q ₁	پارامترهای تنظیم مدل GTN
q ₃	
S _N	انحراف معیار
Y	تنش تسلیم معادل

علائم یونانی

$\bar{\epsilon}_N$	کرنش متوسط جوانه‌زنی
$\bar{\sigma}$	تنش مؤثر فون میسز

تقدیر و تشکر

مراجع

- [1] A. L. Gurson, "Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth Part I-Yield criteria and flow rules for porous ductile media," *Journal of Engineering Materials and Technology*, vol. 99, no. 1, pp. 2-15, 1977.
- [2] Z. Marciniak and K. Kuczyński, "Limit strains in the processes of stretch-forming sheet metal," *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 9, no. 9, pp. 609-620, 1967.
- [3] D. Banabic, D.-S. Comsa, P. Eyckens, A. Kami, and M. Gologanu, "Advanced models for the prediction of forming limit curves," *Multiscale Modelling in Sheet Metal Forming*, D. Banabic, Ed.: Springer, pp. 205-300.

2016.

- [4] C. Zhao, T. Wang, Z. Li, J. Liu, Z. Huang, and Q. Huang, "Prediction of magnesium alloy edge crack in edge-constraint rolling process by using a modified GTN model," *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 241, p. 107961, 2023.
- [5] V. Tvergaard, "On localization in ductile materials containing spherical voids," *International Journal of Fracture*, vol. 18, no. 4, pp. 237-252, 1982.
- [6] V. Tvergaard and A. Needleman, "Analysis of the cup-cone fracture in a round tensile bar," *Acta Metallurgica*, vol. 32, no. 1, pp. 157-169, 1984.
- [7] D. Banabic, A. Kami, D.-S. Comsa, and P. Eyckens, "Developments of the Marciniak-Kuczynski model for sheet metal formability: A review," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 287, p. 116446, 2021.
- [8] M. Gologanu, D. S. Comsa, and D. Banabic, "Theoretical model for forming limit diagram predictions without initial inhomogeneity," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1532, no. 1, pp. 245-253, 2013.
- [9] A. Kami and D.-S. Comsa, "A Simplified Description of the Uniaxial Tensile Test Used for Calibrating Constitutive Models of Orthotropic Porous Sheet Metals," *AUT Journal of Mechanical Engineering*, vol. 2, no. 2, pp. 127-136, 2018.
- [10] X. Chen, "Numerical simulation of effects of cladding and superimposed hydrostatic pressure on fracture in metals under tension," Master Thesis, McMaster University, 2009.
- [11] A. Melander, "A new model of the forming limit diagram applied to experiments on four copper-base alloys," *Materials Science and Engineering*, vol. 58, no. 1, pp. 63-88, 1983.
- [12] M. Chelovian and A. Kami, "Study on formability of AISI 304 steel sheet using MK model and GTN damage criterion," *Journal of Mechanical Engineering*, vol. 50, no. 1, pp. 71-79, 2020.
- [13] M. E. Hosseini, S. J. Hosseini-pour, and M. Bakhshi-Jooybari, "Theoretical FLD Prediction Based on M-K Model using Gurson's Plastic Potential Function for Steel Sheets," *Procedia Engineering, Conference Paper*, vol. 183, pp. 119-124, 2017.
- [14] Y.-b. Wang, C.-s. Zhang, Z.-j. Meng, L. Chen, and G.-q. Zhao, "A novel three-dimensional M-K model by integrating GTN model for accurately identifying limit strains of sheet metal," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 33, no. 7, pp. 1953-1962, 2023.
- [15] A. Barfeh, R. Hashemi, R. Safdarian, D. Rahmatabadi, A. Aminzadeh, and S. Sattarpanah Karganroudi, "Predicting the forming limit diagram of the fine-grained AA 1050 sheet using GTN damage model with experimental verifications," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, vol. 237, no. 14, pp. 2325-2335, 2022.



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

The Effect of Adding Tungsten Disulfide Nanosheets on the Microstructure and Wear Properties of Al-8Si-3Cu-2Zn Alloy Produced by Powder Metallurgy Method*

Research Article

Mohammad Alipour^{a,1} 

DOI: [10.22067/jmme.2024.85890.1134](https://doi.org/10.22067/jmme.2024.85890.1134)

1- Introduction

The production of nanocomposite using the conventional method of powder metallurgy has weak points, such as not very strong connection lines between the reinforcing phase and the background phase, as well as the non-uniform distribution of nanoparticles in the metal background. The hot-pressing method, which is considered as one of the advanced powder metallurgy methods, overcomes these disadvantages and enables the uniform distribution of nanoparticles in the ground phase. In this method, the powders are first poured into a hardened metal mold and placed in a hot press machine. Next, the powders are gradually pressed into the mold until the specified sintering temperature is reached, under a certain pressure. Therefore, in this research, a hot-pressing method has been used to produce nanocomposite. Although many researchers produced different aluminum-based nanocomposites and investigated their physical and mechanical properties, it is for the first time that the production of Al-8Si-3Cu-2Zn-WS₂ nanocomposite is reported. The aim of the current research is to produce nanocomposite based on Al-8Si-3Cu-2Zn alloy reinforced with tungsten disulfide nanoplates (0, 2, and 5 wt. %). Al-8Si-3Cu-2Zn alloy is chosen as the base material due to its hardness and good wear properties. Al-8Si-3Cu-2Zn-WS₂ nanocomposites were produced by a combination of powder metallurgy and hot pressing under a temperature of 510 °C. Al-8Si-3Cu-2Zn with and without tungsten disulfide nanoplates will be subjected to wear tests to evaluate the wear resistance.

2- Experimental

Al-8Si-3Cu-2Zn alloy with the chemical composition specified in Table 1 with dimensions of 40 μm and purity of 99% was used as the background phase and tungsten disulfide with dimensions of 90 nm and purity of 99% was used as the reinforcing phase. Pure aluminum, silicon, copper and zinc powders were mixed in a mechanical grinding machine for 40 hours to make an alloy powder sample. The production process of nanocomposite was as

follows: first, aluminum alloy powder was milled for 10 hours along with 2 and 5 percentages of tungsten disulfide in a planetary mill machine with two tanks, each of which had a capacity of 30 grams. 1.5% of stearic acid is added to the powders to prevent cold boiling. The ratio of pellets to powder is 10:1 and the grinding speed is 250 rpm. Then the milled powders were poured into a steel mold hardened with spica steel and placed in a special hot press machine for 30 minutes to reach a temperature of 510 °C in an argon environment. In order to evaluate the microstructure of the samples, standard metallographic method ASTM E3-01 was used. The samples were polished to make the sample surface smooth and then etched by a solution containing 82 mL H₂O, 15.5 mL HNO₃, and 0.5 mL HF. Optical microscope and scanning electron microscope (SEM) were used to study the microstructure of the samples. In addition, grain size measurements were performed using image analysis. Vickers microhardness of the samples was measured using Buehler equipment by applying a load of 200 grams for 15 seconds. Abrasion properties of cylindrical samples after hot pressing were investigated by pin on disc method according to ASTM G99 standard. In order to calculate the weight loss of the samples, the weight of the pin and disk was measured accurately by a sensitive electronic balance before and after the test. At the end of the test, the worn surfaces were examined by an electron microscope.

3- Results and Discussion

The initial size of the aluminum alloy powder particles before the grinding operation was found to be 50 micrometers. After 10 hours of grinding operation, the size of alloy powder particles decreased to 40 micrometers. It is obvious that reducing the particle size leads to less density and more suitable dissolution in the hot-pressing process. The morphology of nanocomposite powders after 10 hours of grinding is shown in Fig 1 a and b. As it is clear in Figure 1, after grinding, the morphology of alloy powders becomes layered and scaly due to severe plastic deformation. Table 1 shows the average value of

* Manuscript received: December 14, 2023, Revised, January 24, 2024, Accepted August 18, 2024.

¹ Corresponding author: Assistant professor, Faculty of Mechanical engineering, Department of Materials Engineering, University of Tabriz, Iran E-mail: alipourmo@tabrizu.ac.ir

microhardness of samples produced by hot pressing method. As it is clear after adding nanoparticles up to 5 wt. % to the base, the microhardness value almost doubled. The microhardness value for the alloy base is 50 Vickers which increased to 101 Vickers for the nanocomposite of Al-8Si-3Cu-2Zn-5%WS₂. Table 2 shows the wear rate obtained from the wear test. The wear rate was calculated according to the density of the sample, the distance and the weight loss of the pin during the wear test. According to the graph, the wear rate has decreased significantly from 74 mm³/Km for the Al-8Si-3Cu-2Zn alloy base to 51 mm³/Km for the Al-8Si-3Cu-2Zn -2%WS₂ nanocomposite. This reduction in the wear rate can be due to the presence of the reinforcing phase and the creation of a mechanical mixed layer (a layer containing different oxides) that plays the role of a lubricant.

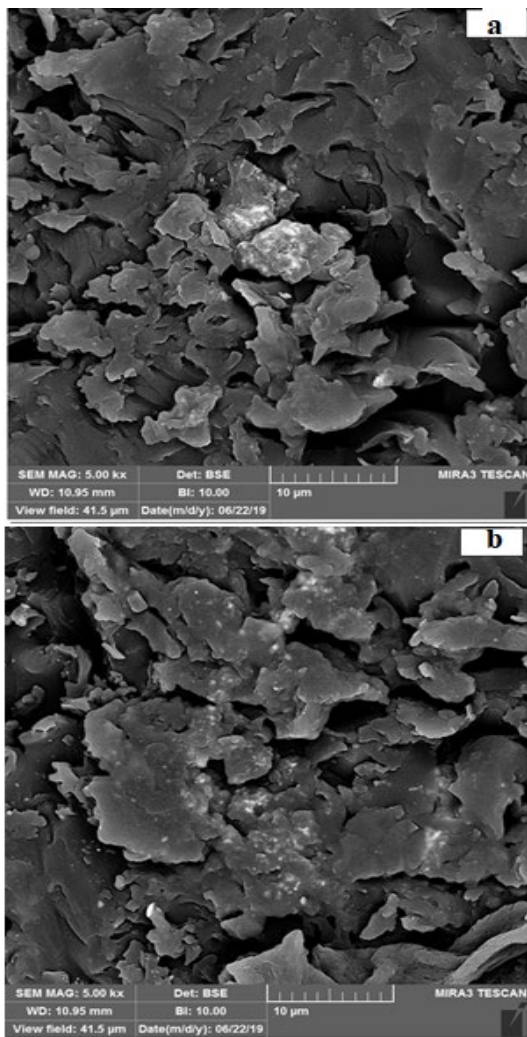


Figure 1- a) aluminum powder containing 2 wt. % of WS₂ nanoplates, b) aluminum powder containing 5wt. % of WS₂ nanoplates.

Table 1 Hardness results of nanocomposite samples in different conditions

Microhardness samples – Vickers	Welded sample
50	Base sample
72	2 percent WS ₂
101	5 percent WS ₂

Table 2 Wear rate results of nanocomposite samples in different conditions

mm ³ /Km – Wear rate of samples	Welded sample
74	Base sample
51	2 percent WS ₂
59	5 percent WS ₂

4- Conclusions

The following results can be extracted from this study:

In this research, metal matrix nanocomposite with Al-8Si-3Cu-2Zn matrix with reinforcing phase of tungsten disulfide nanoplates with different weight percentages (2.0 and 5 wt. %) were produced. The changes in the morphology and microstructure of the powders after grinding were discussed. The uniform distribution of nanoparticles in the matrix reduced the size of the particles, increased the density and improved the performance of the hot-pressing process. The experimental findings are summarized as follows:

- 1- The optimal amount of tungsten disulfide nanosheets is 2 wt. %.
- 2- The accumulation of tungsten disulfide nanosheets at the grain boundary causes brittleness, porosity, less surface bonding and as a result, a decrease in mechanical properties.
- 3- However, an excessive increase in the amount of tungsten disulfide nanoplates causes accumulation and agglomeration, so the COF and wear rate increase.
- 4- The wear resistance of the produced nanocomposites is higher than the base sample and the weight loss of the base sample is higher than the optimal sample. Due to the self-lubricating nature of tungsten disulfide nanoplates, the friction coefficient for the base sample and nanocomposite containing 2 wt. % of tungsten disulfide nanoplates is 0.712 and 0.532, respectively, which indicates a reduction in the friction coefficient. Also, the hardness of the samples increases from 50 Vickers for the base sample to 101 Vickers for the sample containing 5 wt. % of tungsten disulfide nanosheets.
- 5- There was a transition of the wear mechanism from the combination of layered wear, sticky wear, and abrasive wear to mild abrasive wear with the increase of the reinforcing content of graphene nanosheets up to 2 wt. %.
- 6- Increasing the content of tungsten disulfide nanosheets was beneficial for the formation of MML during the dry sliding process, which can not only protect the worn surface but also reduce the COF of the nanocomposites.



تأثیر افزودن نانوصفحات دی سولفید تنگستن بر روی ریزساختار و خواص سایشی آلیاژ Al-8Si-3Cu-2Zn تولید شده به روش

متالورژی پودر*

مقاله پژوهشی

محمد علی پور^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2024.85890.1134

چکیده در این تحقیق به بررسی خواص مکانیکی (میکروسختی و سایش) نانوکامپوزیت‌های با زمینه Al-8Si-3Cu-2Zn به همراه درصدهای وزنی ۰، ۲ و ۵ درصد وزنی از نانوصفحات دی سولفید تنگستن پرداخته شده است. نانوکامپوزیت مورد بررسی از طریق روش آسیای مکانیکی و پرس گرم تحت دمای ۵۱۰ درجه سانتی گراد تولید شده است. ریزساختارهای پودرها قبل و بعد از آسیای مکانیکی و نمونه‌های تف‌جوشی شده از طریق میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. با بررسی سطوح ساییده شده پس از تست سایش توسط میکروسکوپ الکترونی علت کاهش وزن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهند که با افزودن نانوصفحات دی سولفید تنگستن تا ۵ درصد وزنی، میکروسختی نمونه‌ها بیش از دو برابر افزایش پیدا می‌کند و از ۵۰ ویکرز برای Al-8Si-3Cu-2Zn به ۱۰۱ ویکرز برای نانوکامپوزیت Al-8Si-3Cu-2Zn-5%WS₂ می‌رسد. با توجه به نتایج تست‌های سایش نرخ سایش برای Al-8Si-3Cu-2Zn-5%WS₂ به ترتیب به مقدار ۳۲ درصد نسبت به زمینه آلیاژ Al-8Si-3Cu-2Zn کاهش پیدا کند. بنابراین از نانوکامپوزیت Al-8Si-3Cu-2Zn-5%WS₂ می‌توان به عنوان یک نانوکامپوزیت خود روانکار با خواص سایشی مطلوب استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی نانوکامپوزیت زمینه آلومینیومی، خواص مکانیکی، نرخ سایش، پرس گرم.

The Effect of Adding Tungsten Disulfide Nanosheets on the Microstructure and Wear Properties of Al-8Si-3Cu-2Zn Alloy Produced by Powder Metallurgy Method

Mohammad Alipour

Abstract In this research, the mechanical properties (microhardness and wear) of Al-8Si-3Cu-2Zn nanocomposites with 0, 2, and 5% by weight of tungsten disulfide nanoplates have been investigated. The studied nanocomposite was produced through mechanical grinding and hot pressing at a temperature of 510 degrees Celsius. The microstructures of powders before and after mechanical grinding and sintered samples were studied through electron microscopy (SEM). By examining the worn surfaces after the wear test by electron microscope, the cause of weight loss was investigated. The results show that by adding tungsten disulfide nanoplates up to 5% by weight, the microhardness of the samples increases more than twice and from 50 Vickers for Al-8Si-3Cu-2Zn to 101 Vickers for Al-8Si-3Cu-2Zn nanocomposite reaches 5%WS₂. According to the results of the wear tests, the wear rate for Al-8Si-3Cu-2Zn-5%WS₂ will decrease by 32% %, compared to the Al-8Si-3Cu-2Zn alloy background. Therefore, Al-8Si-3Cu-2Zn-5%WS₂ nanocomposite can be used as a self-lubricating nanocomposite with favorable wear properties.

Keywords Aluminum-based nanocomposite, Mechanical properties, Wear rate, Hot pressing.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۹/۲۳ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۸/۲۵ می‌باشد.

Email: alipourmo@tabrizu.ac.ir

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

مقدمه

در دو دهه گذشته توجه زیادی به استفاده از کامپوزیت‌های زمینه فلزی با توجه به کاربردهای گسترده آنها در صنایع مختلف شده است [1-3]. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات به عنوان تقویت کننده جهت تولید نانوکامپوزیت می‌تواند به طور قابل توجهی خصوصیات ماده زمینه را بهبود ببخشد [4-8]. در سال‌های اخیر نانوکامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی با توجه به خواص بی‌نظیرشان از جمله چگالی پایین، استحکام ویژه بالا، مقاومت به سایش عالی و مقاومت به خستگی و خوردگی مناسب، کاربرد روزافزونی در صنایع نظامی، هوا و فضا و همچنین اتوموبیل‌های نسل جدید پیدا کرده‌اند [9-13].

بسیاری از محققان به منظور افزایش خواص مکانیکی، سایشی و گرمایی نانوکامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی از عوامل تقویت‌کننده متفاوتی مثل سیلیسیوم کارباید (SiC)، اکسید آلومینیوم (Al₂O₃)، کارباید برون (B₄C) و کارباید تیتانیوم (TiC) استفاده کرده‌اند [3,5,12,13]. در این تحقیق از تنگستن دی سولفید به عنوان فاز تقویت کننده مورد استفاده قرار گرفته است. نانو ذرات تنگستن دی سولفید به علت خواص روان کننده بی‌نظیری که دارند، در محیط‌های سخت و تحت فشارهای بالا، وزن بی‌نهایت و یا خلأ کاربردهای ارزشمندی را پیدا می‌کنند [15]. نانوذرات تنگستن دی سولفید در تماس‌های سطحی با فلزات حتی در دما و فشار بالا عملکرد بسیار خوبی از لحاظ خواص تریبولوژی از خود نشان می‌دهند [16].

در سال‌های اخیر از روش‌های متعددی برای تولید کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی نظیر متالورژی پودر، آلیاژسازی مکانیکی، ریخته‌گری و تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای (SPS) به کار گرفته شده است. روش متالورژی پودر به علت دقت بالا برای تولید نمونه‌های یکسان و با ابعاد هندسی پیچیده بسیار مورد توجه می‌باشد [9]. تولید نانوکامپوزیت با استفاده از روش مرسوم متالورژی پودر دارای نقاط ضعفی از جمله خطوط اتصال نه چندان مستحکم بین فاز تقویت کننده و فاز زمینه و همچنین توزیع غیر یکنواخت نانوذرات در زمینه فلزی می‌باشد [17]. روش پرس گرم که یکی از روش‌های پیشرفته در علم متالورژی پودر محسوب می‌شود به خوبی بر این معایب غلبه می‌کند و

توزیع یکنواخت نانوذرات در فاز زمینه را امکان‌پذیر می‌سازد [18]. در این روش ابتدا پودرها داخل قالب فلزی سخت‌کاری شده ریخته می‌شود و در دستگاه پرس گرم قرار داده می‌شود. در ادامه پودرها داخل قالب به صورت تدریجی تا رسیدن به دمای تف‌جوشی تعیین شده، تحت فشار معین پرس می‌گیرند [19,20]. از این رو در این پژوهش، روش پرس گرم به منظور تولید نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفته است. قابل ذکر است که نبود اطلاعات دمای تف‌جوشی به منظور تولید نانوکامپوزیت Al-8Si-3Cu-2Zn تقویت شده با نانوپودرهای تنگستن دی سولفید مناسب از طریق پرس گرم، از مشکلات ساخت این نانوکامپوزیت است که نیازمند ساخت و بررسی در دماهای تف‌جوشی متفاوت بوده است.

اگر چه محققان زیادی نانوکامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی متفاوتی را تولید کرده‌اند و خواص فیزیکی و مکانیکی آنها را مورد بررسی قرار داده‌اند، تولید نانوکامپوزیت Al-8Si-3Cu-2Zn-WS₂ برای نخستین بار است که در این پژوهش انجام شده است. در این تحقیق هدف تولید نانوکامپوزیت با زمینه آلیاژ Al-8Si-3Cu-2Zn تقویت شده با نانوصفحات دی سولفید تنگستن (۰، ۲ و ۵ درصد وزنی) می‌باشد. آلیاژ Al-8Si-3Cu-2Zn به دلیل سختی و خواص سایش خوب به عنوان ماده زمینه انتخاب می‌شود. علاوه بر این، این یک آلیاژ سبک در مقایسه با آلیاژ برنج، مس و فولاد است. نانوکامپوزیت‌های Al-8Si-3Cu-2Zn-WS₂ با ترکیبی از متالورژی پودر و پرس گرم تحت دمای ۵۱۰ درجه سانتی گراد تولید شدند. Al-8Si-3Cu-2Zn با و بدون نانوصفحات دی سولفید تنگستن تحت آزمایش سایش برای ارزیابی مقاومت به سایش قرار خواهند گرفتند.

روش تحقیق

در این تحقیق از آلیاژ Al-8Si-3Cu-2Zn با ترکیب شیمیایی مشخص شده در جدول (۱) با ابعاد ۴۰ میکرومتر و خلوص ۹۹ درصد به عنوان فاز زمینه و از دی سولفید تنگستن با ابعاد ۹۰ نانومتر و خلوص ۹۹ درصد به عنوان فاز تقویت کننده استفاده شده است. در این تحقیق برای ساخت نمونه پودر آلیاژی، پودرهای خالص آلومینیوم، سیلیسیم، مس و روی به مدت ۴۰ ساعت در دستگاه آسیاکاری مکانیکی مخلوط شدند که در نهایت پودر آلیاژی به دست آمد. در شکل (۱) تصویر مواد

به منظور ارزیابی ریزساختار نمونه‌ها از روش استاندارد متالوگرافی ASTM E3-01 استفاده شد. نمونه‌ها توسط کاغذ سنباده شماره ۲۰۰۰ متالوگرافی شدند و برای صاف شدن سطح نمونه پولیش شدند و سپس توسط محلولی که حاوی ۸۲ میلی‌لیتر H_2O ، ۱۵.۵ میلی‌لیتر HNO_3 ، ۰.۵ میلی‌لیتر HF اچ شدند. برای مطالعه ریزساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ نوری مدل Unione و میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) استفاده شد.

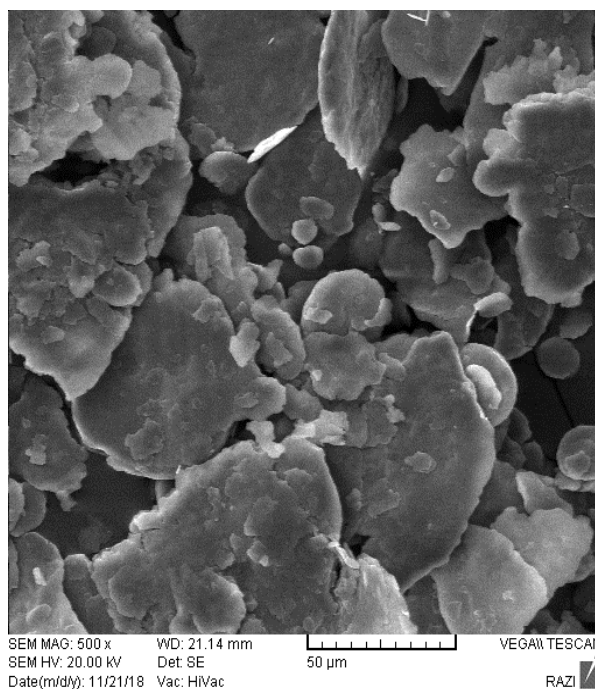
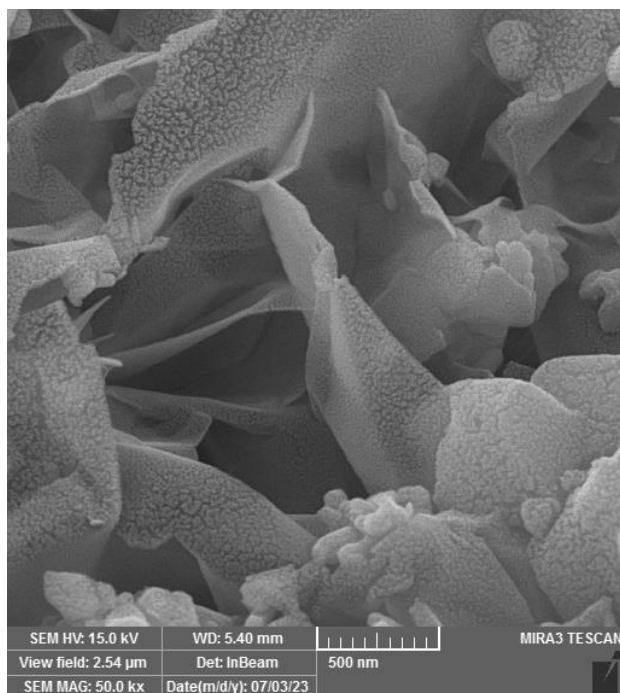
علاوه بر این، اندازه‌گیری اندازه دانه با استفاده از آنالیز تصویر انجام شد. ریزسختی و یکرز نمونه‌ها با استفاده از تجهیزات Buehler با اعمال بار ۲۰۰ گرم به مدت ۱۵ ثانیه اندازه‌گیری شد. خواص سایشی نمونه‌های استوانه‌ای بعد از پرس گرم از طریق روش پین روی دیسک بر طبق استاندارد ASTM G99 مورد بررسی قرار گرفت. در این تست بارگذاری ۵ نیوتون و مسافت ۱۰۰۰ متر معین شد. به منظور محاسبه کاهش وزن نمونه‌ها، وزن پین و دیسک قبل و بعد از انجام آزمایش به طور دقیق توسط ترازوی الکترونی حساس اندازه‌گیری شد. ضریب اصطکاک به طور مرتب با توجه به بارگذاری در طول مسافت طی شده محاسبه شده است. در پایان پس از تست، سطوح ساییده شده توسط میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت.

استفاده شده در این تحقیق با استفاده از میکروسکوپ الکترونی نشان داده شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ Al-8Si-3Cu-2Zn به عنوان پودر زمینه

Substance	Al	Si	Cu	Zn	Cu
Wt. %	Bal	8	3	2	0.05

در این تحقیق فرایند تولید نانوکامپوزیت به این صورت می‌باشد که ابتدا پودر آلیاژی آلومینیوم به همراه درصدهای ۲ و ۵ از دی سولفید تنگستن در دستگاه آسیاب سیاره‌ای دو مخزن که ظرفیت هر کدام ۳۰ گرم می‌باشد، با استفاده از گلوله‌هایی با ابعاد متفاوت با قطرهای ۳-۱۰ میلی‌متر به مدت ۱۰ ساعت آسیاکاری می‌شوند. ۱/۵ درصد اسید استتاریک به عنوان کنترل فرایند و جلوگیری از جوش سرد به پودرها اضافه می‌شود. نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ و سرعت آسیاکاری ۲۵۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شده است. سپس پودرهای آسیاکاری شده در داخل قالب فولاد سخت شده با جنس فولاد اسپیکا ریخته می‌شود و در دستگاه مخصوص پرس گرم به مدت ۳۰ دقیقه تا رسیدن به دمای ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد در محیط آرگون قرار می‌گیرد.



شکل ۱ الف) پودر زمینه بعد از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، ب) نانوصفحات WS2

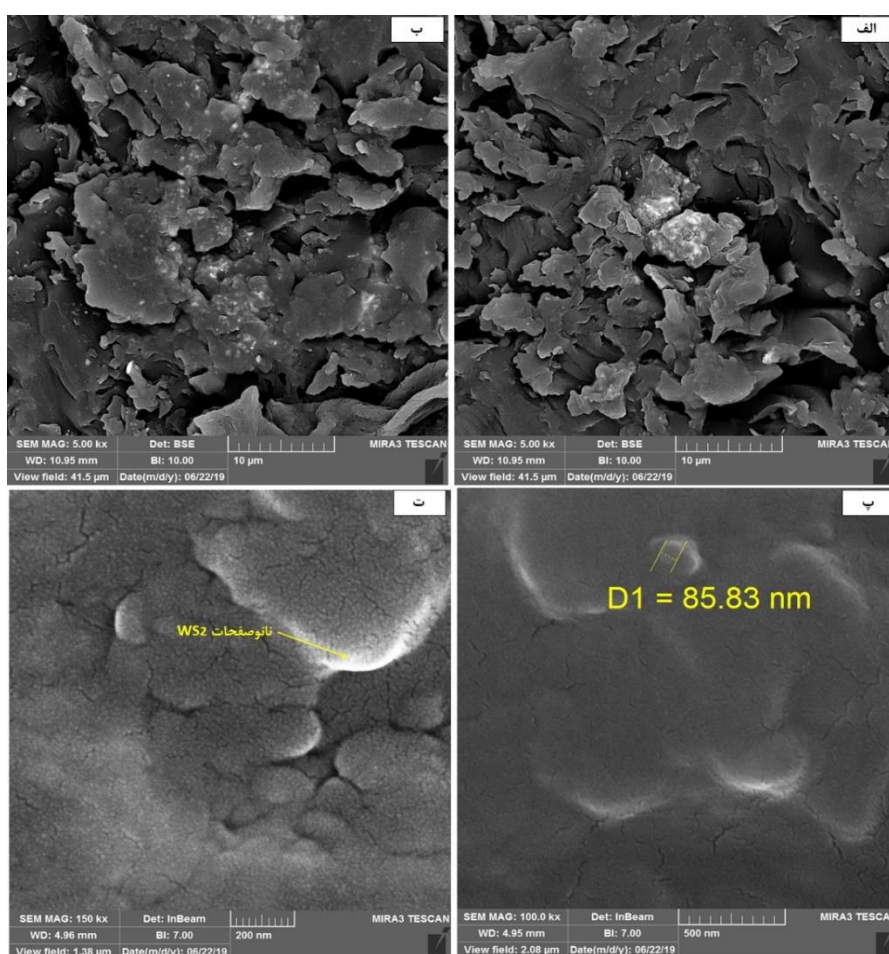
نتایج و بحث

مطالعات ریزساختاری

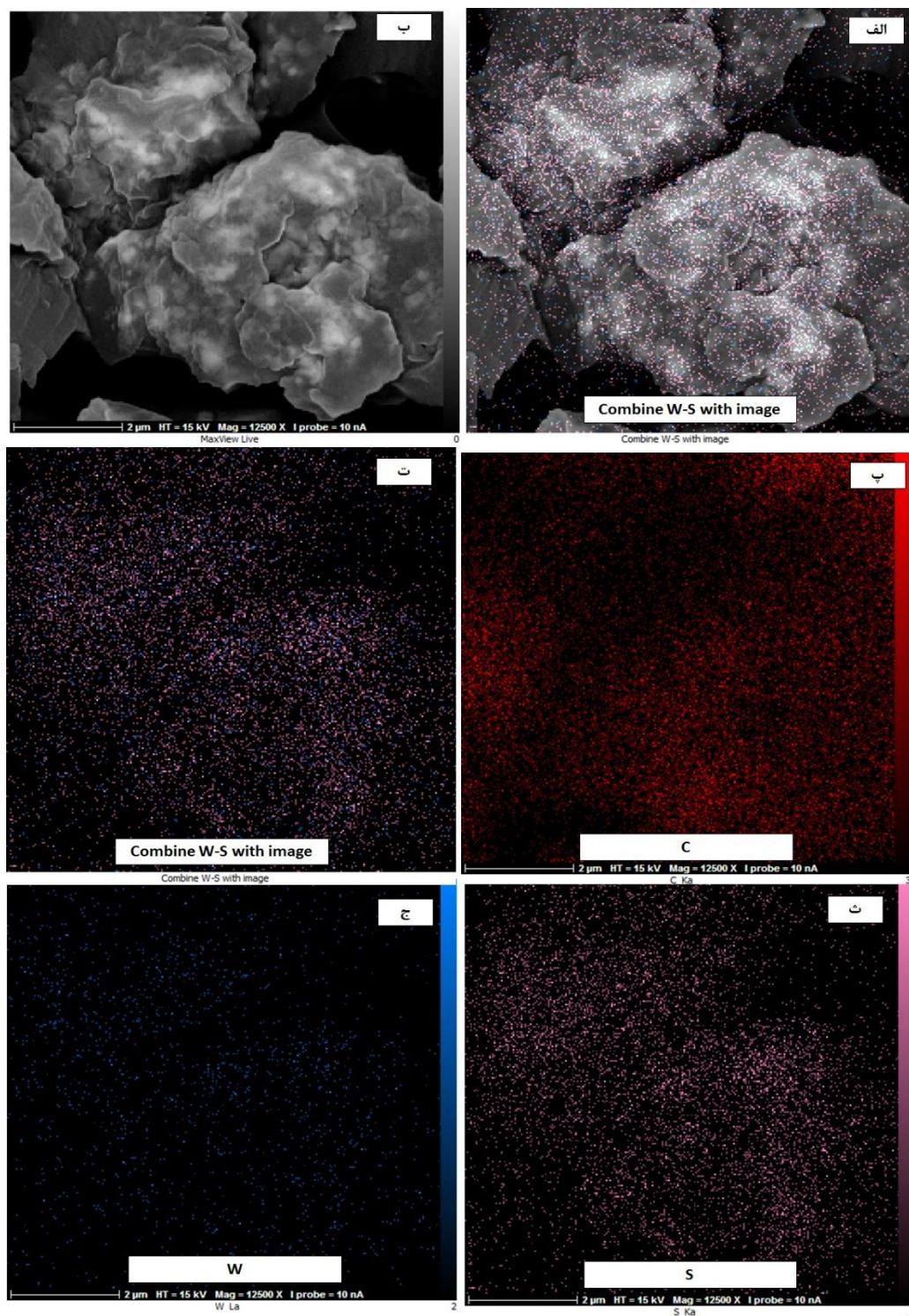
اندازه اولیه ذرات پودر آلیاژی آلومینیوم قبل از عملیات آسیاکاری، کروی شکل و به اندازه ۵۰ میکرومتر دیده شد. بعد از ۱۰ ساعت عملیات آسیاکاری اندازه ذرات پودر آلیاژی به ۴۰ میکرومتر کاهش پیدا کرد. بدیهی است کاهش اندازه ذرات منجر به تراکم کمتر و انحلال مناسب‌تر در فرایند پرس گرم می‌شود. در شکل (۲) عکس‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM) از مورفولوژی پودرهای نانوکامپوزیتی بعد از ۱۰ ساعت آسیاکاری نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۲) مشخص است، بعد از آسیاکاری، مورفولوژی پودرهای آلیاژی به علت تغییر شکل پلاستیک شدید به شکل لایه لایه و فلسی تبدیل می‌شود. در شکل (۳) به وضوح مشخص است که نانوذرات دی سولفید تنگستن در بین ذرات پودر آلیاژی مسطح قرار گرفته و به طور یکنواخت در بین آن‌ها توزیع شده‌اند. فرایند آسیاکاری مکانیکی و تولید نمونه‌های نانوکامپوزیتی با

پرس گرم می‌تواند بر توزیع یکنواخت نانوذرات تقویت کننده در زمینه تأثیر به‌سزایی داشته باشد [21,22].

همان طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، آسیاب کاری باعث پخش یکنواخت نانوصفحات دی سولفید تنگستن بر روی پودرهای آلیاژی آلومینیوم شده است. در این روش نانوصفحات بر روی پودرهای آلومینیوم به صورت مکانیکی اتصال پیدا می‌کنند و باعث می‌شوند در حین پرس گرم تفجوشی آگلومره شدن نانوصفحات ایجاد نشود. در نهایت پخش شدن نانوصفحات به صورت یکنواخت باعث بهبود خواص سایشی نانوکامپوزیت خواهد شد. چون نانوصفحات وقتی آگلومره می‌شوند علاوه بر کاهش قدرت تقویت‌کنندگی خود در داخل زمینه، به عنوان مراکز تمرکز تنش عمل کرده و خواص سایشی را کاهش می‌دهند و نانوکامپوزیت دقیقاً از محل تمرکز تنش کندگی اتفاق می‌افتد و کاهش وزن افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۲ (الف) پودر آلومینیوم حاوی ۲ درصد نانوصفحات WS2، (ب) پودر آلومینیوم حاوی ۵ درصد نانوصفحات WS2، (پ و ت) نانوصفحات WS2 داخل پودرهای آلومینیوم



شکل ۳ پودر آلومینیوم بعد از ۱۰ ساعت آسیاکاری و نحوه پخش نانوصفحات بر روی پودر آلومینیوم

روش‌های متعددی برای فرایند اصلاح دانه‌ها وجود دارد که مهم‌ترین آن استفاده از ذرات ثانویه و اضافه کردن به زمینه است. افزودن نانوذرات WS₂ به زمینه آلیاژ به طور قابل توجهی دانه‌های درشت α -Al را به دانه‌های هم‌محوری α -Al بهبود بخشیده است.

شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ نوری از نمونه‌های آماده‌سازی شده متالوگرافی را نشان می‌دهد. در این شکل با توجه به افزایش مقدار نانوذرات دی سولفید تنگستن، اندازه دانه‌های مناسب‌تری در شکل مشاهده می‌شود. کاهش اندازه دانه به بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت منجر می‌شود [27].

جدول ۲ نتایج سختی نمونه‌های نانوکامپوزیت در شرایط مختلف

نمونه جوش کاری شده	میکروسختی نمونه‌ها ویکرز
نمونه پایه	۵۰
۲ درصد WS2	۷۲
۵ درصد WS2	۱۰۱

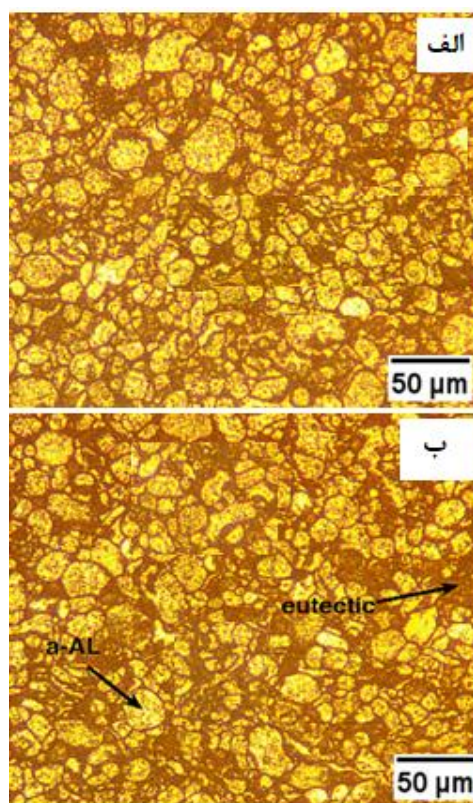
رفتار سایشی

جدول (۳) نرخ سایش به دست آمده از آزمایش سایش پین روی دیسک را نشان می‌دهد. نرخ سایش با توجه به چگالی نمونه، مسافت طی شده و مقدار کاهش وزن پین در حین انجام تست سایش محاسبه شد. با توجه به نمودار، نرخ سایش از $74 \text{ mm}^3/\text{Km}$ برای زمینه آلیاژی Al-8Si-3Cu-2Zn به $51 \text{ mm}^3/\text{Km}$ برای نانوکامپوزیت Al-8Si-3Cu-2Zn - ۲٪ WS2 کاهش چشم‌گیری پیدا کرده است. این کاهش در نرخ سایش می‌تواند به علت حضور فاز تقویت کننده و ایجاد لایه مخلوط مکانیکی (لایه شامل اکسیدهای مختلف) که نقش روانکار را ایفا می‌کند باشد. علاوه بر این طبق معادله ارجارد با افزایش سختی نرخ سایش کاهش پیدا می‌کند [25].

جدول ۳ نتایج نرخ سایش نمونه‌های نانوکامپوزیت در شرایط مختلف

نمونه جوش کاری شده	نرخ سایش نمونه‌ها mm^3/Km
نمونه پایه	۷۴
۲ درصد WS2	۵۱
۵ درصد WS2	۵۹

در شکل (۵) تصاویر سطوح سایش نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیت را که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده است نشان می‌دهد. همان طور که ملاحظه می‌شود، شیارهای کوچک به وجود آمده در آلیاژ پایه Al-8Si-3Cu-2Zn در مکانیزم سایش بیانگر تغییر شکل پلاستیک و لایه لایه شدگی در سطح سایش می‌باشد. تحت بارگذاری ۵ نیوتون، با توجه به دو ناحیه انتخاب شده در سطوح سایش، حفره‌ها و نواحی صاف در شکل مشخص شده‌اند. لایه‌های جدا شده در شکل دهانه‌ها یا حفره‌ها بیانگر سایش چسبناک به علت تشکیل و شکسته شدن میکرو جوش‌ها در طی انجام آزمایش است. به نظر می‌رسد در ابتدای مسافت مورد نظر برای آزمایش سایش، سایش لایه‌ای یک مکانیزم غالب برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی



شکل ۴ الف) آلیاژ آلومینیوم حاوی ۲ درصد نانوصفحات WS2، ب) آلیاژ آلومینیوم حاوی ۵ درصد نانوصفحات WS2 بعد از عملیات پرس گرم

میکروسختی

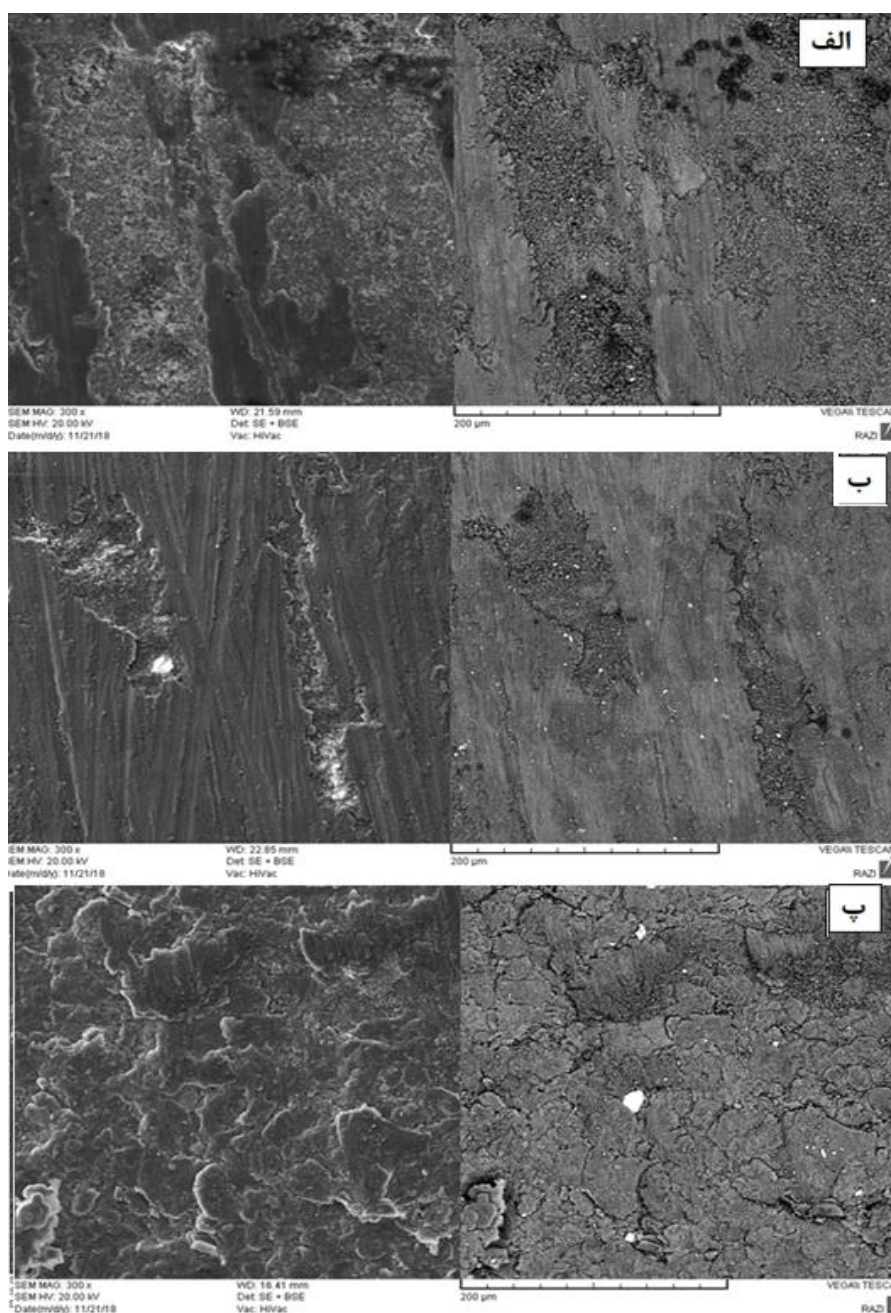
جدول (۲) مقدار میانگین میکروسختی نمونه‌های تولید شده توسط روش پرس گرم را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل مشخص است بعد از اضافه کردن نانوذرات تا مقدار ۵ درصد وزنی به زمینه، مقدار میکروسختی تقریباً دو برابر شد به طوری که مقدار میکروسختی برای زمینه آلیاژی ۵۰ ویکرز است و برای نانوکامپوزیت Al-8Si-3Cu-2Zn - ۵٪ WS2 به میزان ۱۰۱ ویکرز افزایش پیدا کرد.

دو عامل بر روی این افزایش مقدار سختی در نانوکامپوزیت‌ها تأثیر بسیار مهمی دارند. عامل اول، تأثیر سخت‌کاری در عملیات آسیاکاری است که به مدت ۱۰ ساعت انجام شده است [20] و منجر به توزیع یکنواخت نانوذرات و افزایش دانسیته نابه‌جایی‌ها در زمینه کامپوزیت شده است و عامل دوم، سختی ذاتی و خواص متفاوت فاز تقویت کننده است که می‌تواند منجر به چگالی بالاتر و همین‌طور بسیار مطلوب‌تر شدن اندازه دانه‌ها شود که با کاهش اندازه دانه استحکام و سختی افزایش می‌یابد [23].

مقدار است. ضرایب اصطکاک با افزایش درصد وزنی دی سولفید تنگستن کاهش می‌یابد. این به دلیل وجود نانوصفحات تقویت کننده در نانوکامپوزیت است. بیشترین مقدار آسیب نمونه برای حالتی می‌باشد که هیچ تقویت کننده‌ای استفاده نشده است. از این رو، مقدار محصولات سایش باقی مانده باید دلیل اصلی بزرگ بودن COF باشد. تقویت کننده نانوصفحات دی سولفید تنگستن به دلیل خاصیت خود روانکاری COF را کاهش داده است.

به شمار می‌رود. می‌توان گفت زمینه آلیاژی Al-8Si-3Cu-2Zn بدون نانوذرات تقویت کننده با مورفولوژی دندردیتی درشت، می‌تواند به راحتی شکسته شود و در نهایت به کاهش وزن زیاد منجر شود.

ضرایب اصطکاک (COF) تحت شرایط بارگذاری برای نانوکامپوزیت‌های مختلف با درصدهای وزنی مختلف نانوصفحات دی سولفید تنگستن در جدول (۴) نشان داده شده است. مشاهده شده است که در یک بار اعمال شده معین، ضرایب اصطکاک برای نانوکامپوزیت‌های تقویت نشده بیشترین



شکل ۵ عکس‌های SEM از سطوح سایش نمونه‌های نانوکامپوزیت: (الف) پایه، (ب) حاوی ۲ درصد نانوصفحات WS₂،

(پ) حاوی ۵ درصد نانوصفحات WS₂

جدول ۴ ضریب اصطکاک برای آلیاژ پایه و نانوکامپوزیت‌ها برای درصد‌های وزنی مختلف گرافن

Sample	Coefficient of friction
Al-8Si-3Cu-2Zn	0.712
Al-8Si-3Cu-2Zn -2% wt. WS2	0.532
Al-8Si-3Cu-2Zn -5% wt. WS2	0.612

در حین سایش، نانوصفحات دی سولفید تنگستن از نانوکامپوزیت جدا می‌شود و یک لایه روان‌کننده روی سطح بین دو ماده ایجاد می‌کند که ضریب اصطکاک را کاهش می‌دهد. هر چه نانوصفحات دی سولفید تنگستن به طور یکنواخت در داخل زمینه پخش شوند، سختی نانوکامپوزیت را بیشتر بهبود می‌بخشد و ضریب اصطکاک را کاهش می‌دهد و مقدار سایش را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، برای نانوکامپوزیت‌ها، به دلیل خواص مکانیکی بالاتر آن‌ها، حفظ پایداری لایه اکسید سطحی آسان‌تر است و بنابراین منجر به نوسان نسبتاً کمتری می‌شود [23]. در این تحقیق، کاهش اندازه ذرات زمینه از طریق آسیاب گلوله‌ای منجر به توزیع همگن تقویت‌کننده‌ها در زمینه می‌شود و در نتیجه مقاومت به سایش نانوکامپوزیت‌ها را افزایش می‌دهد.

علاوه بر این، نانوکامپوزیت‌های تولید شده توسط فرایند آسیاب گلوله‌ای و به دنبال آن پرس گرم با ۲ درصد وزنی نانوصفحات دی سولفید تنگستن، حداکثر مقاومت در برابر سایش را ایجاد می‌کنند. در حالی که ضریب اصطکاک در مورد ۵ درصد وزنی نانوصفحات دی سولفید تنگستن نسبتاً بالا است. این ممکن است به دلیل تجمع نانوصفحات دی سولفید تنگستن باشد. نانوصفحات دی سولفید تنگستنی که در داخل زمینه تجمع می‌یابند به عنوان مراکز تنش در هنگام سایش عمل می‌کنند و باعث می‌شوند که قطعه از آن نقطه شکسته شود. این امر باعث کاهش مقاومت به سایش و افزایش نرخ سایش در نمونه‌های حاوی ۵ درصد نانوصفحات دی سولفید تنگستن می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانوکامپوزیت زمینه فلزی با زمینه Al-8Si-3Cu-2Zn با فاز تقویت‌کننده نانوصفحات دی سولفید تنگستن با درصد‌های وزنی مختلف (۲، ۵ و ۱۰ درصد) مورد بررسی قرار

گرفت. تغییرات در مورفولوژی و ریزساختار پودرها بعد از آسیاکاری بحث شد و توزیع یکنواخت نانوذرات در زمینه به خوبی انجام گرفت که منجر به کاهش اندازه ذرات و متعاقباً افزایش تراکم و عملکرد بهتر در فرایند پرس گرم شد. یافته‌های تجربی به شرح زیر خلاصه می‌شود:

۱. مقدار بهینه نانوذرات ۲ درصد وزنی نانوصفحات دی سولفید تنگستن است.

۲. هنگامی که درصد وزنی نانوکامپوزیت به بیش از ۲ درصد وزنی برسد. تجمع نانوصفحات دی سولفید تنگستن در مرز دانه باعث تردی، تخلخل، پیوند سطحی کمتر و در نتیجه کاهش خواص مکانیکی می‌شود.

۳. با این حال، افزایش بیش از حد مقدار نانوصفحات دی سولفید تنگستن باعث تجمع و آگلومره شدن می‌شود، بنابراین COF و نرخ سایش افزایش می‌یابد.

۴. مقاومت در برابر سایش نانوکامپوزیت‌های تولید شده نسبت به نمونه پایه بیشتر بوده و کاهش وزن نمونه پایه نسبت به نمونه بهینه بیشتر می‌باشد. ضریب اصطکاک به دلیل ماهیت خود روان‌کننده نانوصفحات دی سولفید تنگستن برای نمونه پایه و نانوکامپوزیت حاوی ۲ درصد وزنی نانوصفحات دی سولفید تنگستن به ترتیب برابر است با ۰،۷۱۲ و ۰،۵۳۲ که نشان دهنده کاهش ضریب اصطکاک می‌باشد. همچنین سختی نمونه‌ها از ۵۰ ویکرز برای نمونه پایه به ۱۰۱ ویکرز برای نمونه حاوی ۵ درصد وزنی نانوصفحات دی سولفید تنگستن افزایش می‌یابد.

۵. انتقال مکانیزم سایش از ترکیب سایش لایه لایه، سایش چسبان و سایش ساییده به سایش خفیف ساییده با افزایش محتوای تقویت‌کننده نانوصفحات گرافن تا ۲ درصد وزنی وجود داشت.

۶. افزایش محتوای نانوصفحات دی سولفید تنگستن برای تشکیل MML در طول فرایند لغزش خشک مفید بود که نه تنها می‌تواند از سطح ساییده محافظت کند بلکه COF نانوکامپوزیت‌ها را نیز کاهش می‌دهد.

تقدیر و تشکر

مراجع

- [1] A.B. Elshalakany, T.A. Osman, A. Khattab, B. Azzam, M. Zaki, "Microstructure and mechanical properties of MWCNTs reinforced A356 aluminum alloys cast nanocomposites fabricated by using a combination of rheocasting and squeeze casting techniques," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, pp. 1-10, 2014.
- [2] X.D. Liu, S.A. Jia, L. Nastac, "Ultrasonic cavitation-assisted molten metal processing of cast A356-nanocomposites," *International Journal of Metalcasting*, vol. 8, no. 3, pp. 51-58, 2014.
- [3] Omyma El-Kady, A. Fathy, "Effect of SiC particle size on the physical and mechanical properties of extruded Al matrix nanocomposites," *Materials and Design*, vol. 54, pp. 348-353, 2014.
- [4] Yang Xuan, Laurentiu Nastac, "The role of ultrasonic cavitation in refining the microstructure of aluminum based nanocomposites during the solidification process," *Ultrasonics*, vol. 83, pp. 94-102, 2018.
- [5] S. Ahmadifard, A. Heidarpour, S. Kazemi, "The effects of Pass number and Nano-Size ZrO₂ powder on the Mechanical, Microstructure and Wear behavior in Friction Stir Welding of the Al-5083," *Modares Mechanical Engineering*, vol. 18, no. 3, pp. 219-227, 2018.
- [6] P.K. Dinesh Kumar, S. Darius Gnanaraj, "Studies on Al-Si based hybrid aluminium metal matrix nanocomposites," *Materials Today Communications*, vol. 38, p. 108132, 2024.
- [7] S. Kiani, S. Ehsan Mirsalehi, "Friction stir additive manufacturing of B₄C and graphene reinforced aluminum matrix hybrid nanocomposites using consumable pins," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 28, pp. 1094-1110, 2024.
- [8] S.S. Mirian Mehrian, F. Khodabakhshi, M. Rahsepar, M. Mohammadi, A.P. Gerlich, "Electrochemical corrosion characteristics of friction stir-reacted aluminum matrix hybrid nanocomposites," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 28, pp. 1924-1940, 2024.
- [9] P. Raj, P.L. Biju, B. Deepanraj, N. Menachery, "A systematic review on characterization of hybrid aluminium nanocomposites," *Materials Today: Proceedings*, vol. 72, no. 4, pp. 2139-2150, 2023.
- [10] J.J.S. Dilip, M. Koilraj, V. Sundareswaren, G.D. Janaki Ram, S.R. Koteswara Rao, "Microstructural characterization of dissimilar friction stir welds between AA2219 and AA5083," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 63, no. 3, pp. 757-764, 2010.
- [11] R. Abedinzadeh, E. Norouzi, D. Toghraie, "Study on machining characteristics of SiC-Al₂O₃ reinforced aluminum hybrid nanocomposite in conventional and laser-assisted turning," *Ceramics International*, vol. 48, pp. 29205-29216, 2022.
- [12] S. Ozkaya, A. Canakci, "Effect of the B₄C content and the milling time on the synthesis, consolidation and mechanical properties of AlCuMg-B₄C nanocomposites synthesized by mechanical milling," *Powder Technology*, vol. 297, pp. 8-16, 2016.
- [13] G.S.P. Kumar, P.G. Koppad, R. Keshavamurth, M. Alipour, "Microstructure and mechanical behaviour of in situ fabricated AA6061-TiC metal matrix composites," *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol. 17, pp. 535-544, 2017.
- [14] A. Fathy, A. Abu-Oqail, A. Wagih, "Improved mechanical and wear properties of hybrid Al-Al₂O₃/GNPs electroless coated Ni nanocomposite," *Ceramics International*, vol. 44, pp. 22135-22145, 2018.

- [15] Z. Lu, Z. Cao, E. Hu, K. Hu, X. Hu, "Preparation and tribological properties of WS₂ and WS₂/TiO₂ nanoparticles," *Tribology International*, vol. 130, pp. 308-316, 2019.
- [16] R. M, N. VB, Walker J, Zekonyte J, "Mechanism of action of WS₂ lubricant nanoadditives in high-pressure contacts," *Tribology Letters*, vol. 52, pp. 81-91, 2013.
- [17] Yu-Yang Gao, Feng Qiu, Shu-Li Shu, "Mechanical properties and abrasive wear behaviors of in situ nano-TiCx/Al-Zn-Mg-Cu composites fabricated by combustion synthesis and hot press consolidation," *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol. 16, pp. 179-187, 2019.
- [18] M. Jafari, M.H. Abbasi, M.H. Enayati, F. Karimzadeh, "Mechanical properties of nanostructured Al₂₀₂₄-MWCNT composite prepared by optimized mechanical milling and hot pressing methods," *Advanced Powder Technology*, vol. 23, pp. 205-210, 2012.
- [19] A. Alizadeh, M. Maleki, A. Abdollahi, "Preparation of super-high strength nanostructured B₄C reinforced Al-2Cu aluminum alloy matrix composites by mechanical milling and hot press method: Microstructural, mechanical and tribological characterization," *Advanced Powder Technology*, vol. 28, pp. 3274-3287, 2017.
- [20] A. Zolriasatein, R. Khosroshahi, M. Emamy, N. Nemati, "Mechanical and wear properties of Al-Al₃Mg₂ nanocomposites prepared by mechanical milling and hot pressing," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 20, pp. 290-297, 2013.
- [21] P.G. Koppad, H.R.A. Ram, C.S. Ramesh, K.T. Kashyap, R.G. Koppad, "On thermal and electrical properties of multiwalled carbon nanotubes/copper matrix nanocomposites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, pp. 527-532, 2013.
- [22] S.E. Shin, H.J. Choi, J.H. Shin, D.H. Bae, "Strengthening behavior of few-layered graphene/aluminum composites," *Carbon*, vol. 82, pp. 143-151, 2015.
- [23] F. Mokdad, D. Chen, Z. Liu, B. Xiao, D. Ni, Z. Ma, "Deformation and strengthening mechanisms of a carbon nanotube reinforced aluminum composite," *Carbon*, vol. 104, pp. 64-77, 2016.
- [24] N. Hosseini, F. Karimzadeh, M.H. Abbasi, M.H. Enayati, "A comparative study on the wear properties of coarse-grained Al6061 alloy and nanostructured Al6061-Al₂O₃ composites," *Tribology International*, vol. 54, pp. 58-67, 2012.
- [25] I. Manivannan, S. Ranganathan, S. Gopalakannan, "Tribological and surface behavior of Silicon carbide reinforced aluminum matrix nanocomposite," *Surfaces and Interfaces*, vol. 8, pp. 127-136, 2017.
- [26] E. Mohammad Sharifi, F. Karimzadeh, M.H. Enayati, "Fabrication and evaluation of mechanical and tribological properties of boron carbide reinforced aluminum matrix nanocomposites," *Materials and Design*, vol. 32, pp. 3263-3271, 2011.



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

The Effect of Annealing on the Hardness and Microstructural Characterization of TM-321 Superalloy

Research Article

Abolfazl Rastegaran¹, Masumeh Seifollahi² , Adli Khondzadeh³

DOI: [10.22067/jmme.2025.87922.1148](https://doi.org/10.22067/jmme.2025.87922.1148)

1- Introduction

The superalloy TM-321, with a composition of 8.2Co, 8.1Cr, 12.6W, 5Al, 0.8Ti, 4.7Ta, 0.9Hf, 0.11C, 0.01B, and 0.05Zr, is among the latest and most robust cast polycrystalline superalloys. The TM-321 superalloy is similar to Mar-M247, achieving higher mechanical properties through compositional modifications. The rupture life of the alloys TM-321 and Mar-M247 at 1000 °C and 118 MPa is 1000 and 596 hours, respectively. The microstructure of the cast alloy is dendritic and coarse-grained, and after heat treatment, it contains the γ matrix phase, the γ' phase, the γ/γ' eutectic, and carbides. In the patent for the TM-321 superalloy, solution heat treatment at 1080 °C followed by air cooling is proposed. After the introduction and use of the TM-321 superalloy in Japan's national gas turbine project and the patenting of this alloy in 1982, comprehensive information regarding the microstructure and phase morphology is not found in the available scientific literature, with only a few articles discussing the properties of the fine-grained alloy (a non-dendritic structure modified by grain refinement methods and optimized chemical composition with increased Zr content). Given the excellent tensile and creep properties of this alloy in its polycrystalline state, achieving the production stages of the cast alloy through vacuum induction melting, specifically in a coarse-grained state, could represent a significant advancement in acquiring the technical knowledge for producing this alloy. Considering the aforementioned points, this research investigates the microstructure of the superalloy after various solution treatment conditions to ultimately determine the optimal annealing conditions.

2- Materials and Methods

The superalloy TM-321 with the composition presented in Table 2 was produced using the VAR + ESR method. The solution treatment was examined at two temperatures, 1080 and 1180 °C, for durations of 2, 4, and 6 hours.

3- Results and Discussion

The dendritic structure of superalloy TM-321 during the solution treatment at the specified temperature and time ranges did not show significant changes due to the high percentage of heavy elements and their low diffusion rate. Figure 4 illustrates the variation of the volume fraction of the eutectic pools γ'/γ in both cast and solution-treated states.

The trend of changes in the γ' precipitates is shown in Figure 5 at two solution treatment temperatures of 1080 and 1180 °C for a duration of 6 hours. After solution annealing at 1080 °C, the volume fraction of the precipitates decreases, and as the temperature increases to 1180 °C, numerous and fine clusters of γ' precipitates will form and grow. The phenomenon of clustering of the γ' phase is undesirable and will disrupt the establishment of a suitable distribution of size and morphology of the γ' phase during aging.

The superalloy has a hardness between 392-418 Vickers in the as-cast condition. With the start of solution annealing at 1080 °C for 2 hours, no significant change is observed compared to the as-cast condition. However, after 4 hours, with the dissolution of fine precipitates, a decrease in hardness is noted, and by 6 hours, a slight increase in hardness is observed due to the coarsening of particles in the trend of the graph. With solution annealing at 1180 °C, a decreasing trend in hardness is observed with partial dissolution of precipitates up to 6 hours.

*Manuscript received May 7, 2024, Revised October 19, 2024, Accepted December 29, 2024.

¹ Researcher, Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Iran.

² Corresponding author: Associate Professor, Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Iran. **Email:** m_seifollahi@mut.ac.ir

³ Researcher, Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Iran.

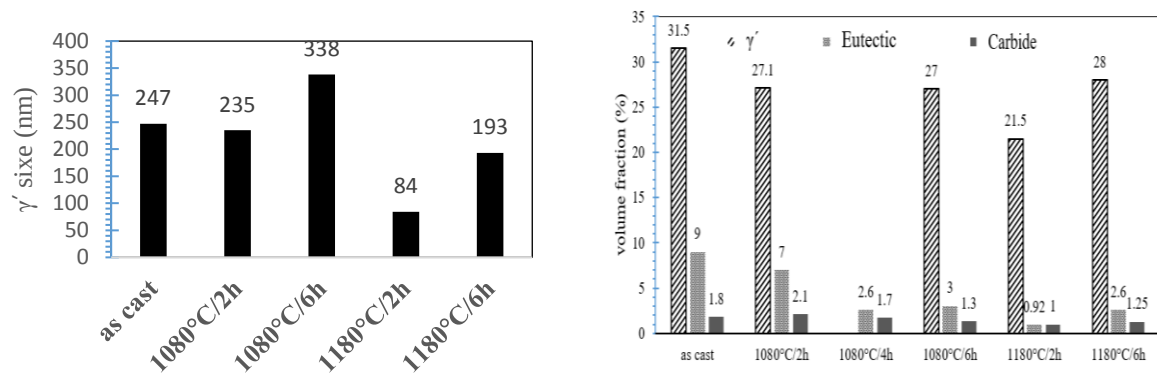


Figure 4. Diagram of the effect of solution annealing on a) the volume fraction of the γ' , carbide, and eutectic phases, and b) the average size of the γ' phase.

Table 1 – The range of selected element percentages, target charge amount for melting, and final chemical composition of superalloy TM-321.

Ref.	Co	Cr	W	Al	Ti	Ta	Hf	C	B	Zr
[6, 8]	5-12	9-7	11/15-5	4/5-5/8	0/1-1/5	6-4	0/1-5/5	0/0-05/15	0/0-005/02	0/0-15/3
Target	8/2	8/1	12/6	5	0/8	4/7	0/9	0/11	0/01	0/2
Results	8/2	8/7	12/7	4/6	0/7	5	0/65	0/19	0/013	0/3

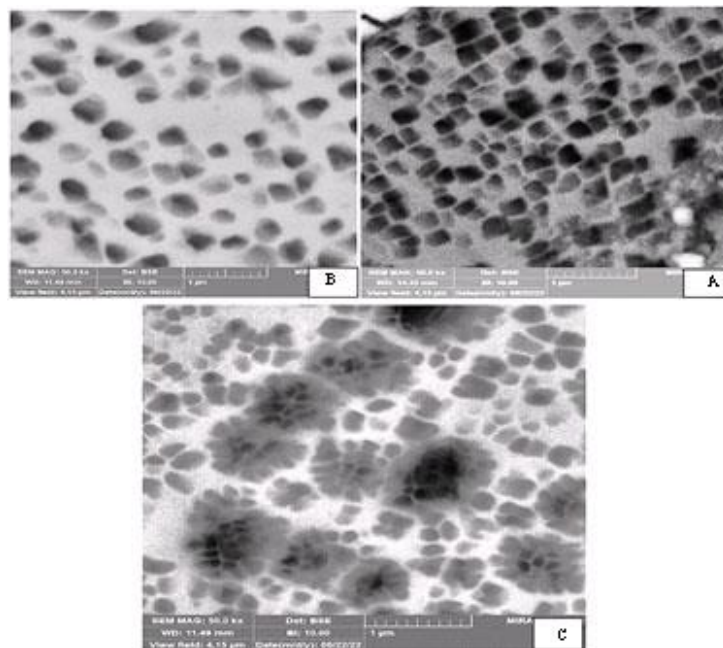


Figure 5. BSE images of the morphological changes of the γ' phase during solution annealing heat treatment. a) After casting b) 1080 °C, 6 hours c) 1180 °C.

4- Conclusion

Among the heat treatment conditions of solution annealing conducted in this study for the superalloy TM-321 (Zr 2/%0), the overall achieved objectives include: reduction of eutectic pools, dissolution of primary γ' precipitates, and the creation of a fine size distribution of them. The cycle of 1180 °C for 2 hours was selected.



اثر آنیل انحلالی بر ریز ساختار و سختی سوپر آلیاژ پایه نیکل TM-321*

مقاله پژوهشی

ابوالفضل رستگاران^(۱) معصومه سیف اللهی^(۲) آدلی آخوندزاده^(۳)

DOI: 10.22067/jmme.2025.87922.1148

چکیده در این پژوهش اثر دما و زمان آنیل انحلالی که توسط تحلیل ترمودینامیکی آلیاژ با نرم افزار Procast® انتخاب شد، بر سختی و ریز ساختار سوپر آلیاژ TM-321 بررسی شده است. در دمای ۱۰۸۰ درجه سانتی گراد، کسر حجمی یوتکتیک از ۹ درصد در حالت ریختگی به ۱/۷ درصد در ۴ ساعت کاهش یافته است و سپس در ۶ ساعت تغییر محسوسی نداشته و در دمای ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد و زمان ۲ ساعت به ۰/۹ درصد کاهش یافته است. در زمان های ۴ و ۶ ساعت در دمای ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد، خوشه های پرتعداد و ریز γ' تشکیل شده اند. خوشه های شدن در ایجاد توزیع مناسبی از اندازه و مورفولوژی γ' اختلال ایجاد خواهد کرد. لذا محلول سازی در ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد و ۲ ساعت، کمترین کسر حجمی فاز یوتکتیک (۰/۹ درصد)، بیشترین انحلال و کاهش اندازه فاز γ' اولیه (از ۲۴۷ به ۸۴ نانومتر) و در نهایت کاهش کسر حجمی کاربیدها از حدود ۲ به ۱ درصد و کاهش سختی را داراست که به عنوان بهترین شرایط محلول سازی در این پژوهش انتخاب شده است.

واژه های کلیدی سوپر آلیاژ TM-321، آنیل انحلالی، یوتکتیک γ/γ' ، رسوبات γ' .

The Effect of Annealing on the Hardness and Microstructural Characterization of TM-321 Superalloy

Abolfazl Rastegaran Masumeh Seifollahi Adli Khondzadeh

Abstract In this research, the effects of solution annealing heat treatment on the hardness and microstructure characteristic of TM-321 Ni base superalloy are investigated. The temperature of annealing was chosen on the basis of thermodynamic analysis of Procast 2018 for TM-321 superalloy. At 1080°C the volume percent of γ/γ' eutectic pool which was 9 Vol% in the as cast structure reduced to 1.7 vol% at 4h and it is stable till 6h. At 1180°C again it is considerably decreased to 1.2 vol%. At 1180°C and times more than 2h, numerous and fine clusters of γ' precipitates formed. The formation of γ' precipitates clusters will disrupt the creation of the proper distribution of γ' precipitates. At 1180°C/2h, the lowest eutectic volume fraction (0.9%), the highest dissolution and reduction in the fraction and size of primary γ' (21.5% and 84nm) are present, which has been chosen as the best conditions for solutionizing in this research.

Keywords TM-321 superalloy, Solution annealing, γ/γ' Eutectic, γ' Precipitate.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۲/۱۸ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۱۰/۹ می باشد.

(۱) محقق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت.

(۳) محقق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت.

Email: m_seifollahi@mut.ac.ir

مقدمه

سوپرآلیاژ TM-321 با ترکیب $8.2\text{Co}, 8.1\text{Cr}, 12.6\text{W}, 5\text{Al}, 0.8\text{Ti}, 4.7\text{Ta}, 0.9\text{Hf}, 0.11\text{C}, 0.01\text{B}, 0.05\text{Zr}$ در میان آخرین و مستحکم‌ترین سوپرآلیاژهای چندبلوری ریختگی قرار دارد. این سوپرآلیاژ با هدف دستیابی به بیشینه خواص خزشی بدون استفاده از عناصری مانند رنیوم و روتنیوم و با هدف اقتصادی‌سازی آلیاژ، توسعه یافته است. سوپرآلیاژ TM-321 مشابه Mar-M247 است که با تغییرات ترکیبی به خواص مکانیکی بالاتری نسبت به این آلیاژ دست یافته است [1]. به طوری که عمر گسیختگی دو آلیاژ TM-321 و Mar-M247 در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و تنش ۱۱۸ MPa به ترتیب برابر با ۱۰۰۰ و ۵۹۶ ساعت است [2].

از کاربردهای صنعتی سوپرآلیاژ TM-321 می‌توان به استفاده در منطقه پرفشار توربین گازی AGTJ-100B اشاره کرد. همچنین محققان شرکت مزدا در سال ۱۹۸۶ به برتری و عمر بالاتر دو سوپرآلیاژ Mar-M247 و TM-321 نسبت به Inconel713C و TRW6A پره‌های سوپر شارژر خودرو Mazda RX-7 به وضوح اشاره کرده‌اند [3].

ریزساختار آلیاژ در حالت ریختگی به صورت دندردستی و درشت‌دانه است و پس از عملیات حرارتی حاوی فازهای زمینه γ ، فاز γ' ، یوتکتیک γ/γ' و کاربیدها است. با توجه به محدود بودن مراجع موجود روی سوپرآلیاژ TM-321، به تحقیقات انجام شده بر سوپرآلیاژهای با ترکیب شیمیایی و کاربرد مشابه مانند MAR-247 و CM-247 مراجعه شد [4-8]. آلیاژ MAR-M247 با عملیات حرارتی پیرسازی ($<1090^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد) به تنهایی یا محلول‌سازی ($>1090^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد) + پیرسازی به کار گرفته می‌شود، زیرا این چرخه‌های عملیات حرارتی باعث بهبود خواص مکانیکی، کاهش جدایش عنصری (که در این آلیاژها شدید است)، ریزکردن توزیع γ' و کاربیدها در زمینه γ ، کاهش مقدار فاز یوتکتیک γ/γ' و بهینه‌سازی مورفولوژی و توزیع کاربیدها در مرز دانه می‌شود [4]. طبق پژوهش لی و همکاران [5] محلول‌سازی در ۱۲۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت باعث تجزیه تمام فاز γ' اولیه به ثانویه شده است. در گزارش وولف و همکاران [6] محلول‌سازی در چند مرحله به صورت ۱۲۳۰ درجه سانتی‌گراد / ۲ ساعت + ۱۲۶۰ درجه سانتی‌گراد / ۲۰ ساعت و در ادامه خنک‌کردن در هوا انجام شده است. هدف از محلول‌سازی چندمرحله‌ای افزایش دمای نقطه ذوب اولیه سوپرآلیاژ است تا

امکان انحلال بیش از ۹۰٪ یوتکتیک‌های γ/γ' و انحلال کامل γ' اولیه به فاز γ' ثانویه فراهم شود. پیرسازی دو مرحله‌ای پیشنهاد شده توسط کتوس [4]، پیرسازی در شرایط ۹۸۰ درجه سانتی‌گراد / ۵ ساعت + ۸۷۰ درجه سانتی‌گراد / ۲۰ ساعت است. مرحله اول پیرسازی باعث رسوب γ' درشت و بهبود مورفولوژی کاربیدها و توزیع کاربیدها در مرز دانه می‌شود. مرحله دوم که معمولاً در دمای پایین‌تر انجام می‌شود، باعث ایجاد رسوبات ریزتر γ' و بهبود استحکام کششی و عمر گسیختگی می‌شود. عملیات محلول‌سازی سوپرآلیاژ CM247 با ترکیب شیمیایی و کاربرد مشابه TM-321 در ۴ چرخه مختلف ۳ تا ۵ مرحله‌ای با پله‌های ۱۰ درجه سانتی‌گراد بین هر مرحله، گزارش شده است. در صورت داشتن نرخ انجماد بهینه، عملیات حرارتی محلول‌سازی ۱۲۳۰ درجه سانتی‌گراد / ۴ ساعت + ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد / ۲ ساعت + ۱۲۶۰ درجه سانتی‌گراد / ۲ ساعت و در انتها خنک کردن در هوا، باعث به حداقل رساندن مناطق ذوب اولیه و اندازه فازهای یوتکتیک γ/γ' به همراه بیشینه حجم فاز γ' در این پژوهش شده است [7].

در پتنت سوپرآلیاژ TM-321، عملیات حرارتی محلول‌سازی در دمای ۱۰۸۰ درجه سانتی‌گراد و سپس خنک شدن در هوا پیشنهاد شده است [2]. در مقابل در پژوهش‌های جدید سای و همکاران سوپرآلیاژ پس از ریخته‌گری ابتدا تحت فرایند HIP با فشار ۱۷۲/۴ Mpa در دمای ۱۱۸۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت قرار گرفته و در ادامه عملیات حرارتی محلول‌سازی در دمای ۱۱۸۵ درجه سانتی‌گراد با زمان ۲ ساعت انجام شده است [9,10].

پس از معرفی و استفاده سوپرآلیاژ TM-321 در پروژه ملی توربین‌های گازی ژاپن و ثبت پتنت این آلیاژ در سال ۱۹۸۲، از این آلیاژ در منابع علمی موجود و در دسترس، اطلاعات جامعی در مورد ریزساختار و مورفولوژی فازها یافت نمی‌شود و مقالات محدودی فقط از خواص آلیاژ ریزدانه (ساختار غیردندردستی اصلاح شده با روش‌های ریزدانه‌سازی و ترکیب شیمیایی بهینه شده با افزایش مقدار Zr) موجود است. در متون کتاب‌های مرجع تنها کلیات و مقایسه‌هایی از خواص این آلیاژ با دیگر سوپرآلیاژها و اینکه دارای طولانی‌ترین عمر گسیختگی در میان آلیاژهای چندبلوری نسل اول ریختگی عاری از Re است، دیده می‌شود [1,2] و [11-15]. با توجه به خواص کششی و خزشی عالی این آلیاژ در حالت چندبلوری، در

عملیات حرارتی آنیل انحلالی در کوره مقاومتی آذرکوره توان بالا با دقت دمایی $\pm 1^\circ\text{C}$ ، در اتمسفر هوا انجام شد. محلول سازی در دو دمای 1080°C و 1180°C درجه سانتی گراد به مدت ۲، ۴ و ۶ ساعت مورد بررسی قرار گرفت.

آماده سازی نمونه ها جهت بررسی های ریزساختاری، با سنباده زنی از مش ۶۰ تا ۱۲۰۰ و سپس پولیش انجام گرفت. محلول اچ با ترکیب $30\text{ml Lactic Acid} + 10\text{ml HNO}_3 + 5\text{ml HCl}$ [16,17]، به مدت ۱ دقیقه برای تمامی نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت.

جهت مشاهده ریزساختارها از میکروسکوپ نوری مدل Olympus BX 51 و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3 TESCAN مجهز به آنالیز EDS استفاده شد. آنالیز تصاویر متالوگرافی تهیه شده با استفاده از نرم افزارهای Fiji Image J® و Celemax® انجام گرفت. تحلیل رفتار ترمودینامیکی آلیاژ نیز با نرم افزار Procast®2018 انجام شد. آزمایش سختی سنجی ماکرو ویکرز (HV0.2) با دستگاه Seiki Ogawa انجام شد که هر سختی گزارش شده میانگین ۵ اثر سختی است.

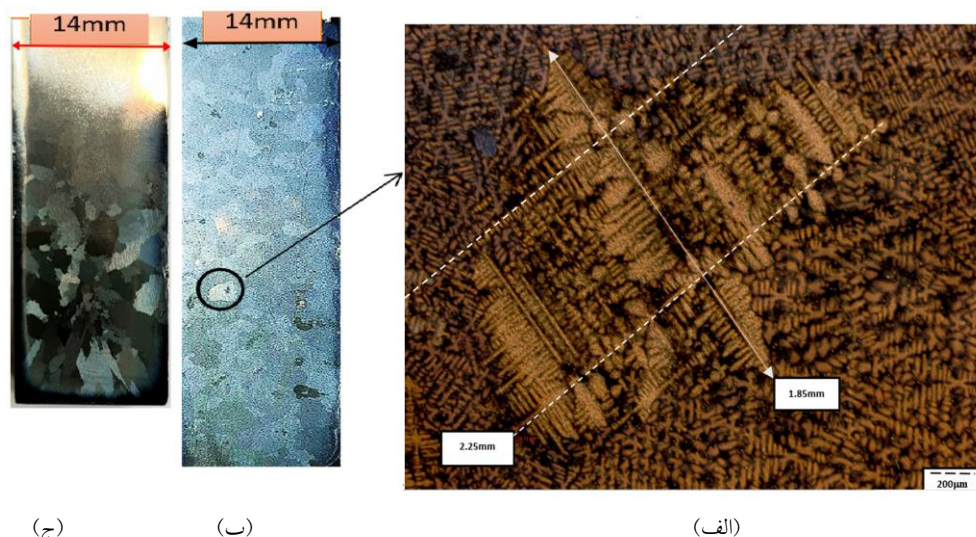
صورت دستیابی به مراحل تولید آلیاژ ریخته گری شده با ذوب القایی تحت خلأ یعنی در حالت درشت دانه، می توان گام بزرگی در کسب دانش فنی تولید این آلیاژ برداشت. با توجه به مطالب بیان شده، در این پژوهش به تحقیق ریزساختار سوپرآلیاژ پس از شرایط مختلف محلول سازی پرداخته می شود تا در نهایت بتوان به بهترین شرایط آنیل دست یافت.

روش پژوهش

سوپرآلیاژ TM-321 با ترکیب ارائه شده در جدول (۱)، از عناصر تشکیل دهنده با خلوص بالای ۹۹/۵ درصد در کوره ذوب القایی تحت خلأ ذوب و ریخته گری شد. ظرفیت کوره ۲،۷VIM کیلوگرم و دارای قالب آلومینایی است. خلأ اولیه کوره 5×10^{-4} میلی بار است. عملیات ذوب مجدد در کوره ذوب مجدد قوسی تحت خلأ با شدت جریان ۳۵۰۰ آمپر و ولتاژ ۳۰ - ۳۱ ولت با قالب استوانه ای مسی انجام شد. آنالیز عنصری آلیاژ ریخته گری شده، به روش طیف سنجی نوری نشری (OES) به وسیله دستگاه کوانتومتری Belec انجام شد. از آنالیز ICP-AES با دستگاه PerkinElmer 5300DV برای عناصر Hf، Zr و B و C استفاده شد.

جدول ۱ بازه مجاز درصد عناصر انتخابی، مقدار هدف شارژ ذوب و ترکیب شیمیایی نهایی سوپرآلیاژ TM-321

مرجع	Co	Cr	W	Al	Ti	Ta	Hf	C	B	Zr
[6,8]	۱۲-۵	۹-۷	۱۱/۱۵-۵	۴/۵-۵/۸	۰/۱-۱/۵	۶-۴	۰/۱-۵/۵	۰/۰-۰۵/۱۵	۰/۰-۰۰۵/۰۲	۰/۰-۱۵/۳
هدف	۸/۲	۸/۱	۱۲/۶	۵	۰/۸	۴/۷	۰/۹	۰/۱۱	۰/۰۱	۰/۲
آنالیز کوانتومتری	۸/۲	۸/۷	۱۲/۷	۴/۶	۰/۷	۵	۰/۶۵	۰/۱۹	۰/۰۱۳	۰/۳



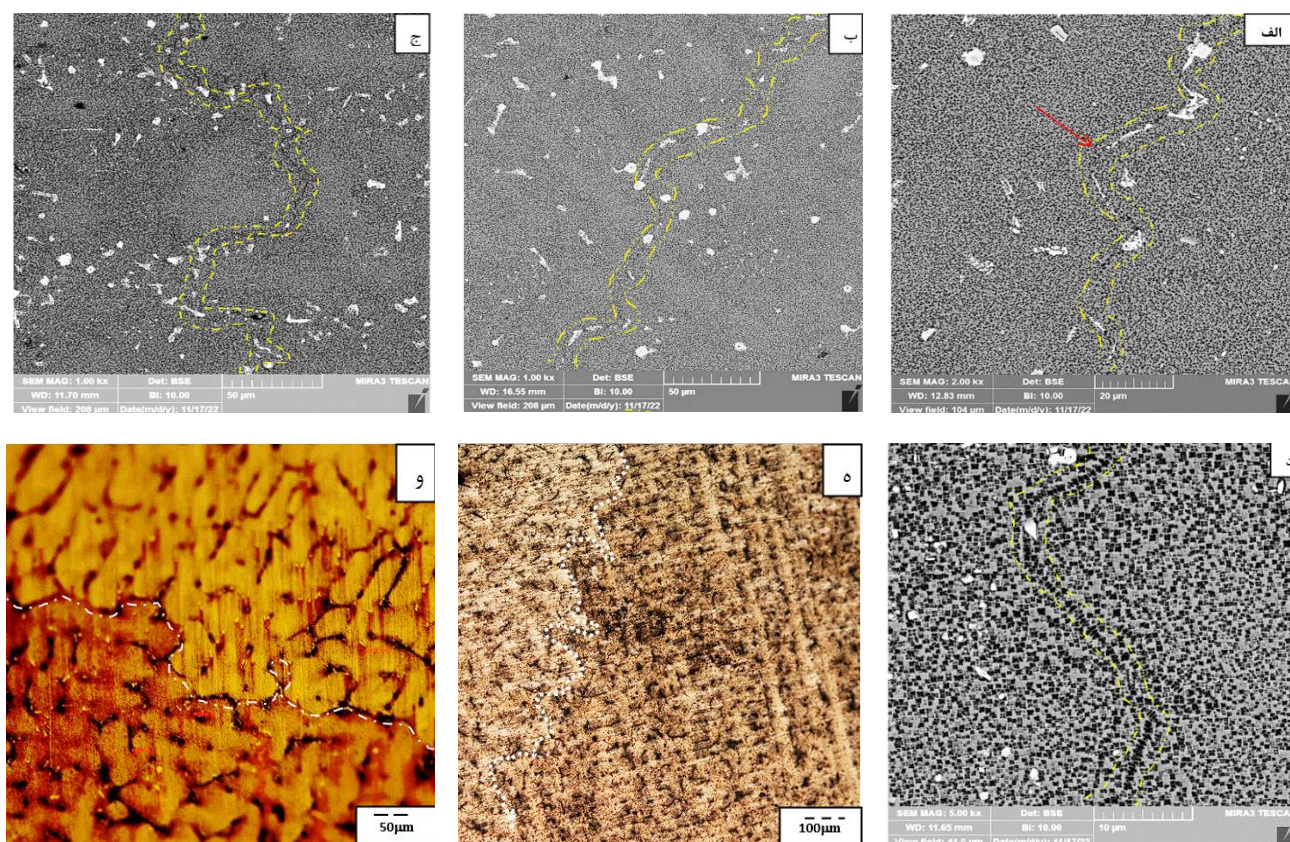
شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی نوری از دانه بندی شمش های ریخته گری شده: الف) ریزساختار مقطع طولی، ب) درشت ساختار مقطع طولی و ج) مقطع عرضی شمش

نتایج و بحث

تصاویر درشت ساختاری مقاطع عرضی و طولی برش خورده از شمش ریختگی در شکل (۱) آورده شده است که در آن ساختار دندریتی، و نحوه دانه‌بندی با تنوع اندازه دانه‌ها در کناره‌های شمش مشاهده می‌شود. ریزساختار سوپرآلیاژ پایه نیکل TM-321، مانند اکثر سوپرآلیاژهای پایه نیکل چندبلوری در شرایط ریختگی شامل دانه‌بندی درشت (قطر میانگین ۶ تا ۹mm) و ساختار دندریتی (دندریتهای اولیه و ثانویه) درون این دانه‌ها است.

در شکل (۲)، تصاویر با بزرگ‌نمایی بالاتر از ساختار ریختگی نشان داده شده است. در شکل‌های الف و ب و ج، ذرات کاربیدی، رسوبات سفیدرنگ در اشکال بلوکی، خطی پیوسته و خطی گسسته مشاهده می‌شود. سوپرآلیاژ TM-321 در رده سوپرآلیاژهای پایه نیکل با درصد بالای تنگستن (۱۲/۵-۱۳/۵ درصد وزنی) قرار می‌گیرد که پس از انجماد، اکثر کاربیدهای تشکیل شده در ساختار از نوع کاربیدهای MC هستند. در مشاهدات ریزساختاری، عمده رسوبات کاربیدی در

مناطق بین دندریتی سپس در مرزدهانه‌ها و تعداد محدودی درون شاخه‌های دندریتی هسته‌گذاری و رشد کرده‌اند. درصد رسوبات کاربیدی در سوپرآلیاژ TM-321 در منابع ذکر نشده است اما در پتنت سوپرآلیاژ [2] اشاره شده است که افزودن بیش از ۰/۱۵ درصد وزنی Zr به ترکیب آلیاژ باعث افزایش بیش از حد و مضر کاربیدها می‌شود. اما در پژوهش سای [10] مشاهده شده است که این افزایش تنها باعث شکست کاربیدهای بزرگ‌تر به قطعات ریزتر شده و درصد کلی فاز کاربید را تغییر نمی‌دهد، همچنین اشاره شده که افزایش Zr تا ۰/۴ درصد وزنی می‌تواند عمر خزشی را تا ۳۰٪ افزایش دهد. رسوبات γ' در شکل (۲ - د) به صورت رسوبات مکعبی در درون دانه و نواحی مرزدهانه مشاهده می‌شوند. به نظر می‌رسد که رسوبات در مرزدهانه درشت‌تر از رسوبات درون‌دانه‌ای هستند. لایه γ' شکل گرفته در مرزدهانه (شکل ۲ - ج و د) باعث کاهش شکل‌پذیری و اعمال تمرکز تنش در نزدیکی مرزدهانه می‌شود؛ از این رو در شرایط خزشی باعث مقاومت بهتر در برابر نفوذ نسبت به فاز نامنظم γ می‌شود [11].

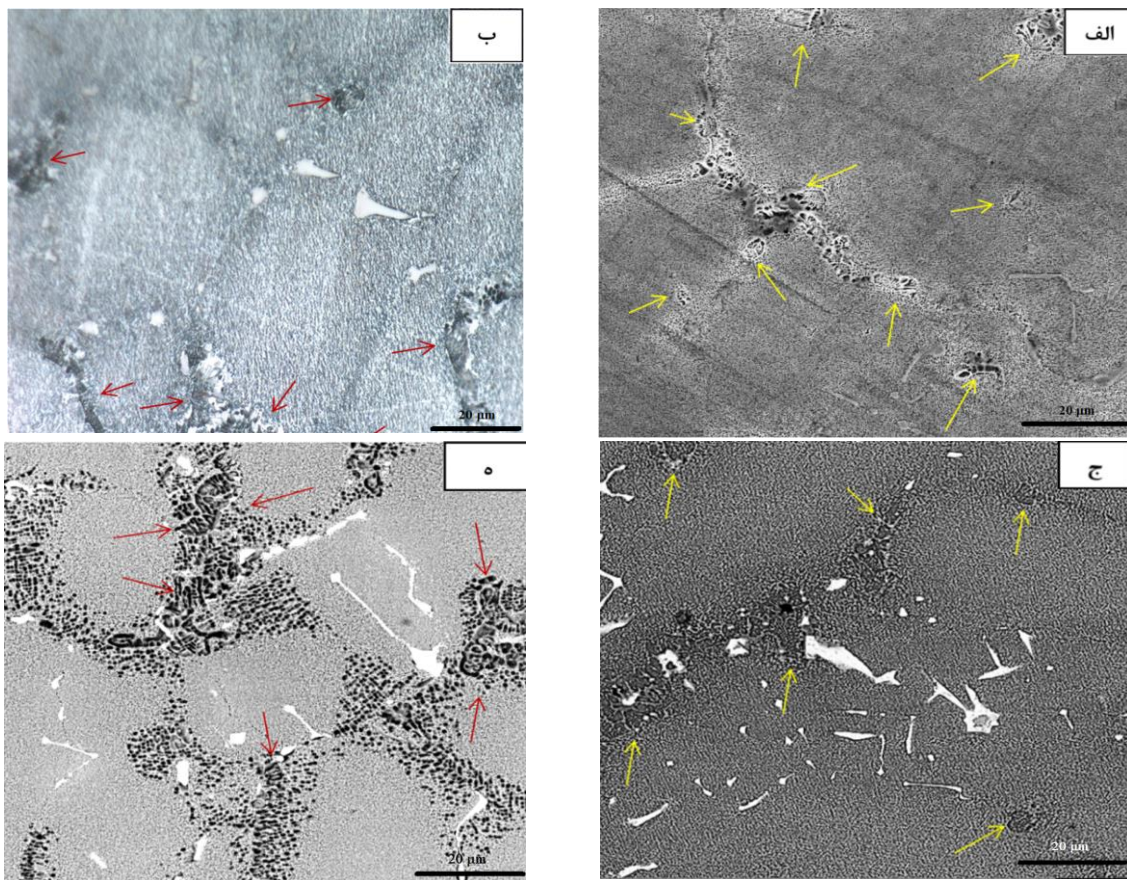


شکل ۲ تصاویر BSE و تصویر میکروسکوپ نوری از مرزدهانه سوپرآلیاژ TM-321 ریخته‌گری شده CC: الف و ب) تنوع مورفولوژی کاربیدهای مرزدهانه (رسوبات سفیدرنگ، کاربیدها هستند، ج و د) درشت شدن فاز γ' در مرزدهانه (رسوبات مکعبی، γ' هستند)، ه و) تصاویر نوری از مرزدهانه

شده در دو دمای ۱۰۸۰ و ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲، ۴ و ۶ ساعت در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل (۳) ساختار دندریتی سوپرآلیاژ TM-321 در طی عملیات حرارتی محلول‌سازی در بازه‌های زمانی انجام شده به دلیل داشتن درصد بالایی از عناصر سنگین و سرعت نفوذ اندک آن‌ها تغییر محسوسی نکرده است. حوضچه‌های یوتکتیک در این تصاویر مشخص شده‌اند. شکل (۴) نمودار تغییرات کسر حجمی حوضچه‌های یوتکتیک γ/γ' را در حالت ریختگی و محلول‌سازی شده نشان می‌دهد. با آنیل در دمای ۱۰۸۰ درجه سانتی گراد، با فراهم شدن شرایط نفوذ عناصر، کسر حجمی حوضچه‌ها تا ۴ ساعت روند کاهشی دارد. پس از آن در ۶ ساعت به دلیل اینکه نفوذ عناصر سنگین همچون تانتالوم، تنگستن و هافنیوم نیاز به دماهای بالاتری دارد، لذا کسر حجمی یوتکتیک تغییر محسوسی نداشته است. با افزایش دما به ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد با تسریع نفوذ، کسر حجمی یوتکتیک کاهش قابل توجه در زمان ۲ ساعت دارد.

جبهه‌های مختلف دندریتی انجماد، در حین رشد و برخورد با یکدیگر مرزهای دانه‌ها را تشکیل داده‌اند. مرز دانه‌های به وجود آمده در نمونه‌های سوپرآلیاژ TM-321 بسیار ظریفند (پهنای کمی دارند) و میانگین عرض ۱ تا $2\mu m$ دارند. در نواحی مرز دانه مورفولوژی ریزساختاری شباهت زیادی به سایر مناطق دندریتی داشته است که این مورد در قسمت‌های (ه) و (و) شکل (۲) دیده می‌شود؛ همچنین در این نواحی حضور بیشتر کاربیدها و ذرات درشت γ' مشاهده می‌شود.

عملیات حرارتی محلول‌سازی (آنیل انحلالی) در به‌کارگیری سوپرآلیاژهای پایه نیکل در دماهای بالا نقش اساسی دارد، هدف از انجام این فرایند، انحلال کامل فاز γ' در زمینه γ و به حداقل رساندن جدایش ناشی از شرایط انجماد غیر تعادلی، به منظور آماده‌سازی آلیاژ برای مرحله پیرسازی است [18]. از این رو می‌توان به نتایج مطلوب حاصل از محلول‌سازی شامل انحلال و به حداقل رساندن حوضچه‌های γ/γ' و کسر حجمی فازهای γ' اشاره کرد؛ همچنین امکان انحلال کاربیدهای ناپایدار نیز وجود دارد. تصاویر ریزساختاری نمونه‌های آنیل انحلالی

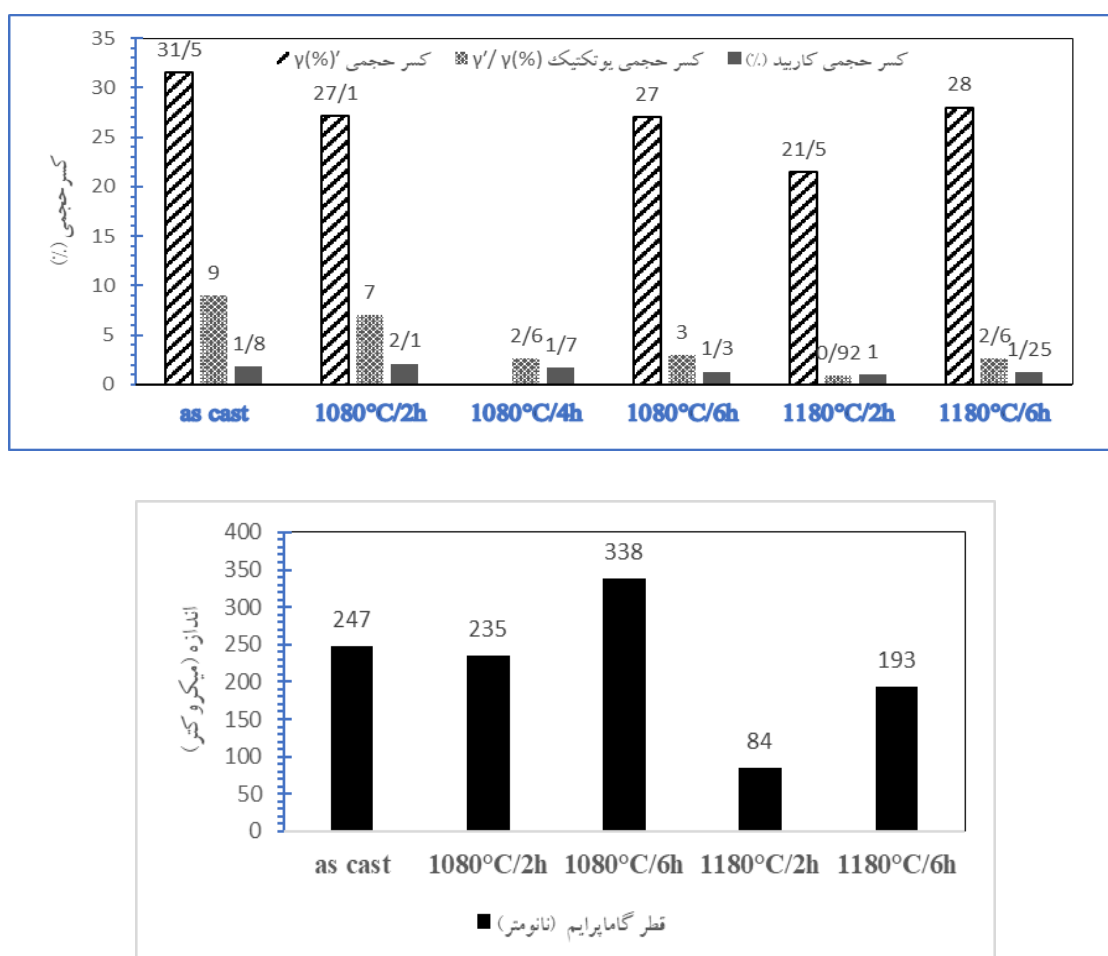


شکل ۳ مناطق یوتکتیک در طی عملیات حرارتی آنیل انحلالی: (الف) ۱۰۸۰ درجه سانتی گراد، ۲ ساعت، (ب) ۱۰۸۰ درجه سانتی گراد، ۴ ساعت (تصویر میکروسکوپ نوری)، (ج) ۱۰۸۰ درجه سانتی گراد، ۶ ساعت و (ه) ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد، ۶ ساعت (فلش‌ها: حوضچه یوتکتیک γ/γ')

جدایش‌های عنصری شدید عناصر خصوصاً سنگین در ساختار سوپرآلیاژ امکان ایجاد مناطقی که ترکیب شمیایی آن‌ها دمای لیکوئیدوس نزدیک به دمای آنیل - انحلالی داشته باشد شکل گرفته و با ایجاد مناطق ذوب اولیه در برخی نواحی ریزساختار امکان ایجاد مجدد حوضچه‌های یوتکتیک فراهم می‌شود. حوضچه‌های فاز ترد یوتکتیک γ/γ' معمولاً در مراحل پایانی انجماد در شمش تشکیل می‌شوند؛ این مناطق می‌توانند آغازکننده و مسیرهای آسانی برای رشد ترک باشند، از این رو در طی آنیل انحلالی، به حداقل رساندن این مناطق از عوامل تعیین‌کننده یک چرخه موفق خواهد بود. در شرایط ایدئال، آنیل انحلالی می‌تواند منجر به حذف و یا بهبود ساختار دندردیتی در سوپرآلیاژ مشابه نظیر Mar-M247 شود [19].

با توجه به تصاویر ریزساختاری تهیه شده در این پژوهش، کسر حجمی فازهای یوتکتیک، کاربیدها و اندازه و کسر حجمی رسوبات گاما پرایم توسط نرم‌افزارهای آنالیز تصویری محاسبه و نتایج آن در شکل (۴) ارائه شده است.

در نمودار شکل (۴) مشاهده می‌شود که سوپرآلیاژ TM-321 در شرایط پس از ریخته‌گری حدود ۹٪ فاز یوتکتیک دارد؛ که برای سوپرآلیاژهای پایه نیکل چندبلوری ریخته‌گری شده در قالب آلومینایی با ساختار دندردیتی (مانند CM247LC [7] و Mar-M247 [4]) نیز، این میزان مورد انتظار است. در نمودار مشاهده می‌شود که زمان ۲ ساعت در دمای ۱۱۸۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین حد از انحلال (۹٪/۰) را برای این فاز به همراه داشته است و در زمان‌های طولانی‌تر تغییرات مثبت محسوس مشاهده نشده است و یا ممکن است به علت

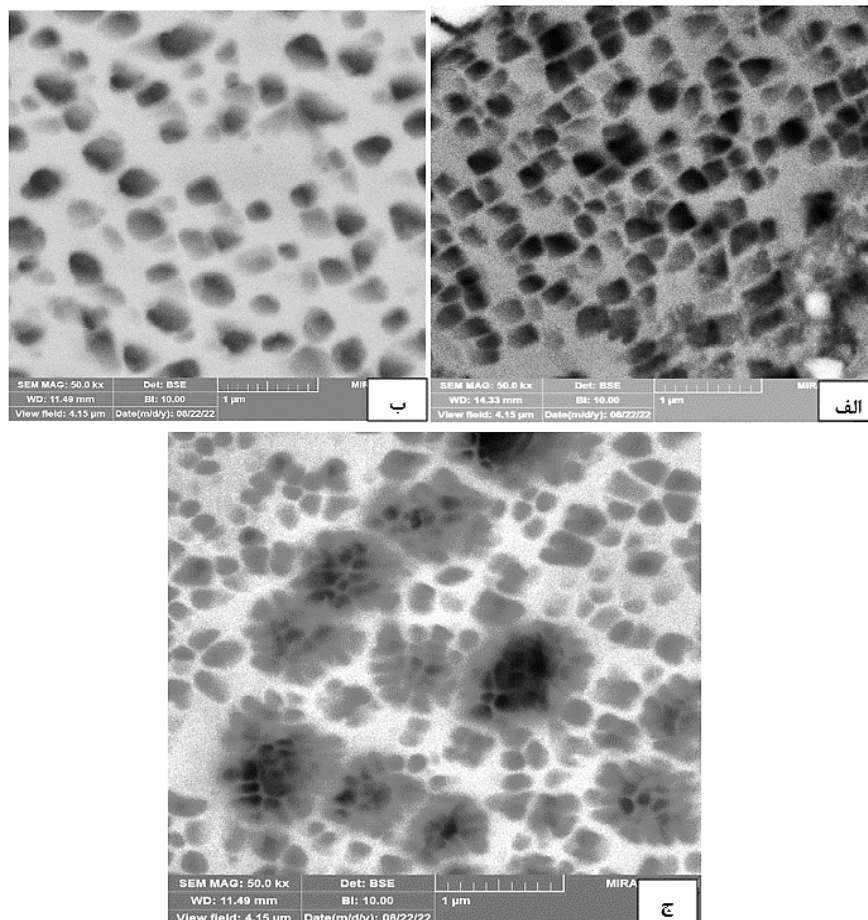


شکل ۴ نمودار تأثیر آنیل انحلالی بر الف) کسر حجمی فازهای γ' ، کاربید و یوتکتیک و ب) میانگین اندازه فاز γ'

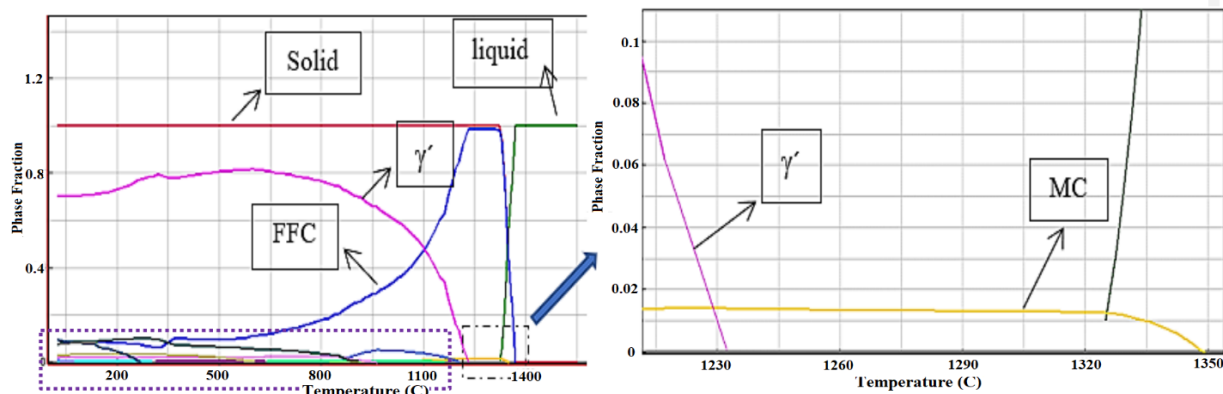
دمای ۱۱۸۰ درجه سانتی‌گراد را پیش‌بینی می‌کند. بررسی رفتار انحلالی در دمای‌های بالاتر از ۱۱۸۰°C و امکان عبور از پدیده خوشه‌ای شدن نیز برای چرخه‌های عملیات حرارتی بهتر قابل توجه خواهد بود.

در نمودار شکل (۶ - الف) درصد فاز γ' با استفاده از تصاویر BSE میکروسکوپ الکترونی و نرم‌افزار Fiji ImageJ® محاسبه شده است که در این نمودار درصد فاز γ' پس از ریخته‌گری برابر با ۳۱/۵٪ است که پس از محلول‌سازی در بازه‌های زمانی انتخاب شده برای دو دما، در شرایط بهینه (۱۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت) به ۲۱/۵٪ رسیده است. انحلال حدود ۱۰٪ فاز γ' از شرایط ایدئال که انحلال کامل است فاصله داشته اما در شرایط کاربردی (زمان‌های کوتاه و در دسترس) برای سوپرآلیاژ TM-321 و Mar-M247 قابل قبول است و پس از پیرسازی احتمالاً می‌توان به خواص مکانیکی مطلوب رسید.

شکل (۵) تصاویر الکترون برگشتی آلیاژ ریختگی و محلول‌سازی شده به مدت ۶ ساعت را در دو دمای ۱۰۸۰ و ۱۱۸۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. روند تغییرات رسوبات γ' در این تصاویر قابل مشاهده است. پس از آنیل انحلالی در دمای ۱۰۸۰ درجه سانتی‌گراد، کسر حجمی رسوبات کاهش می‌یابد و با افزایش دما تا ۱۱۸۰ درجه سانتی‌گراد خوشه‌های پرتعداد و ریز رسوبات γ' ایجاد و رشد خواهند کرد. پدیده خوشه‌ای شدن (coagulation) فاز γ' نامطلوب است و در ایجاد توزیع مناسبی از سایز و مورفولوژی فاز γ' حین پیرسازی اختلال ایجاد خواهد کرد [6,19]. علاوه بر این مشاهدات، در شبیه‌سازی انجام شده با موتور محاسبات ترمودینامیکی نرم‌افزار Procast®2018 در شکل (۶) برای سوپرآلیاژ TM-321، برای فاز (L12-FCC(γ')) دمای انحلال کامل ۱۲۳۰ درجه سانتی‌گراد به دست می‌آید که با مشاهده پدیده انحلال و خوشه‌ای شدن این فاز هم‌خوانی و قرابت دارد. مدل ترمودینامیکی نرم‌افزار، کسر حجمی ۳۵٪ برای γ' در



شکل ۵ تصاویر BSE از تغییرات مورفولوژی فاز γ' در طی عملیات حرارتی آنیل انحلالی: الف) پس از ریخته‌گری، ب) ۱۰۸۰ درجه سانتی‌گراد، ۶ ساعت، ج) ۱۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، ۶ ساعت



شکل ۶ نتایج محاسبات ترمودینامیکی درصد فازهای آلیاژ با نرم‌افزار Procast®2018

ترکیب خود است، در درجه اول کاربیدهای WC و سپس TaC و TiC در ساختار حضور خواهند داشت که همگی از کاربیدهای با دمای انحلال بالا هستند. از این رو در طی آنیل انحلالی تغییراتی شدید در حجم این فازهای کاربیدی مشاهده نخواهد شد اما نشانه‌هایی از شروع فرایند تجزیه (شکل ۷) رؤیت شد. افزایش اندک درصد کاربیدها در زمان‌های طولانی‌تر این دما را می‌توان ناشی از شکست و تجزیه کاربیدهای MC در لبه‌ها به M_6C و $M_{23}C_6$ درشت شدن آن‌ها مرتبط دانست [21]. از میان کاربیدهای مشاهده شده با دو نوع مورفولوژی بلوکی و خطی (بشقابی) پراکنده، در سوپرآلیاژ TM-321 یکی از انواع پرتعداد بلوکی با هندسه منظم هگزاگونال دیده می‌شود. این نوع کاربید با این هندسه در دیگر پژوهش‌ها نیز برای سوپرآلیاژهای MAR-M247 [22] و INCONEL718 [23] نیز دیده می‌شود. ساختار کربونیترایدی نیز در شکل (۷) و (۸) مشاهده می‌شود. مطابق پژوهش هارونا [23] که به طور تخصصی بر حذف آخال و ناخالصی‌ها تحقیق شده، حضور نیتروژن با فشار جزئی 10^{-5} تور در دمای 1330°C درجه سانتی‌گراد در سوپرآلیاژهای پایه نیکل مانند IN100 می‌تواند باعث انحلال حداقل 10 ppm نیتروژن در ترکیب سوپرآلیاژ شود. نیتروژن حل شده در آلیاژ در واکنش با Ti می‌تواند ساختار کربونیترایدی مشاهده شده در شکل (۷) ایجاد کند در این ساختار در مرکز هسته MgO و Al_2O_3 مشاهده می‌شود که در لایه بعد با TiN احاطه شده که این ترکیب به عنوان هسته جوانه‌زا برای رشد کاربید MC (لایه روشن خارجی) اولیه عمل خواهد کرد.

در طی عملیات حرارتی آنیل انحلالی علاوه بر درصد انحلال رسوبات γ' ، اندازه و نوع توزیع آن نیز دارای اهمیت است؛ در نمودار شکل (۴-ب) میانگین اندازه ذرات γ' آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود ریزترین ابعاد رسوبات در دمای 1180°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت ایجاد شده و در زمان‌های طولانی (۶ ساعت) در این دما پدیده خوشه‌ای شدن رخ داده است که این پدیده در شکل (۷-ج) مشاهده می‌شود. از طرف دیگر دمای 1080°C درجه سانتی‌گراد در بازه ۲ تا ۶ ساعت اعمال شده به قطعات باعث افزایش اندک اندازه رسوبات γ' شده و همچنین باعث درشت‌تر شدن آن‌ها در زمان ۶ ساعت شده است؛ در این حالت ذرات ریزتر γ' به دلیل تمایل به کاهش انرژی سطحی حل شده و با شیب غلظتی ایجاد شده عناصر به سمت ذرات درشت حرکت کرده و منجر به رشد ذرات درشت‌تر می‌شوند [20].

در شکل (۴-الف) نمودار تغییرات سطحی کاربیدها پس از آنیل - انحلالی نیز ارائه شده است. در این نمودار انحلال و تجزیه جزئی کاربیدها در مقایسه با شرایط پس از ریخته‌گری مشاهده می‌شود که از حدود ۲٪ پس از ریخته‌گری به ۹٪ در زمان ۲ ساعت در دمای 1180°C درجه سانتی‌گراد رسیده است. اکثر کاربیدهای موجود در سوپرآلیاژ TM-321 پس از ریخته‌گری از نوع MC هستند که این کاربیدها در ساختار ناپایدار هستند و در تمامی مراحل از ساخت، عملیات حرارتی و شرایط کاری در صورت باقی ماندن در ساختار به سمت تجزیه شدن به کاربیدهای M_6C یا $M_{23}C_6$ و ایجاد ذرات γ' جدید در زمینه خواهند رفت. از آنجا که آلیاژ TM-321 در میان سوپر آلیاژهای پایه نیکل دارای درصد زیادی از تنگستن در



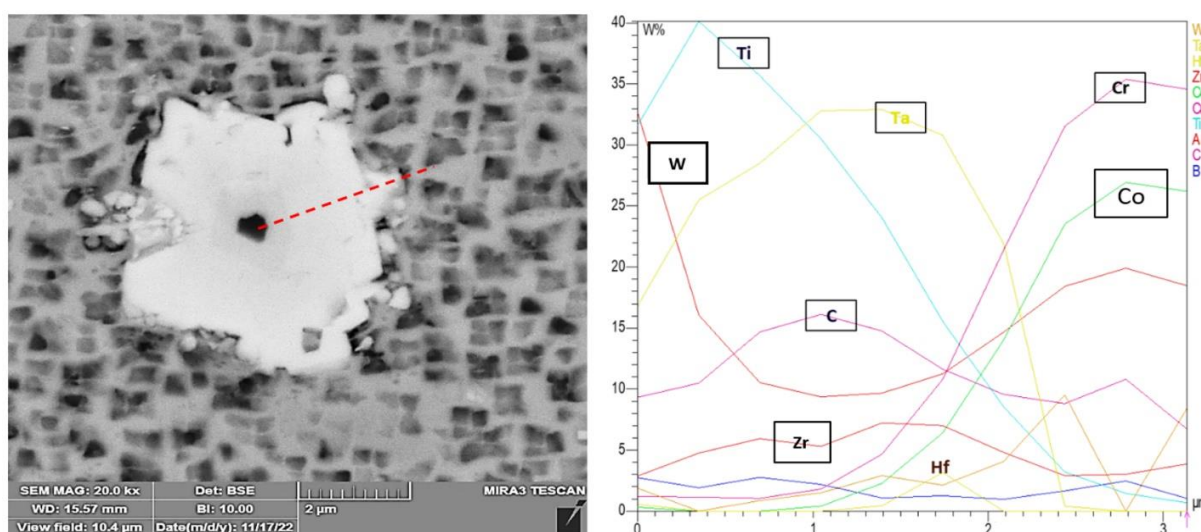
تجزیه کاربیدهای MC به نوع دیگر M_6C در سوپرآلیاژ TM-321 پس از چرخه کامل عملیات حرارتی با محلول‌سازی ۱۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت به طور محسوس‌تری مشاهده شد که در شکل (۸) تجزیه و خورد شدن کاربید بلوکی MC و تغییر ترکیب شیمیایی با استفاده از آنالیز EDS خطی مشاهده می‌شود.

درصدهای بالاتر (حدود ۴۵٪) مشاهده نمی‌شود. کسر حجمی فاز γ' در نمودار ۴ که مربوط به آنیل - انحلالی است، در بازه ۳۰-۲۰٪ قرار می‌گیرد. با توجه به پایین بودن کسر حجمی γ' ، می‌توان ارتباط سختی با اندازه و کسر حجمی رسوبات γ' را مشاهده کرد (سختی به کاربدها و عناصر محلول جامد نیز وابسته است که با عملیات آنیل - انحلالی انجام شده تغییر اندک بود). فاز بین فلزی استحکام‌بخش سوپرآلیاژ TM-321 همانند سایر سوپرآلیاژهای پایه نیکل رسوبات γ' هستند. فاز γ' اولیه در اکثر سوپرآلیاژهای پایه نیکل در حین انجماد تشکیل می‌شود؛ شرایطی مانند نرخ سرد شدن آهسته و در نتیجه آن فراهم شدن زمان برای نفوذ، حضور مقادیر زیاد Ta در ترکیب شیمیایی، وجود محلهای جوانه‌زنی حین انجماد و قرارگیری دمای شروع تشکیل γ' در بازه انجمادی (بین سالیدوس و لیکوئیدوس) سوپرآلیاژها باعث ایجاد این فاز می‌شوند [16].

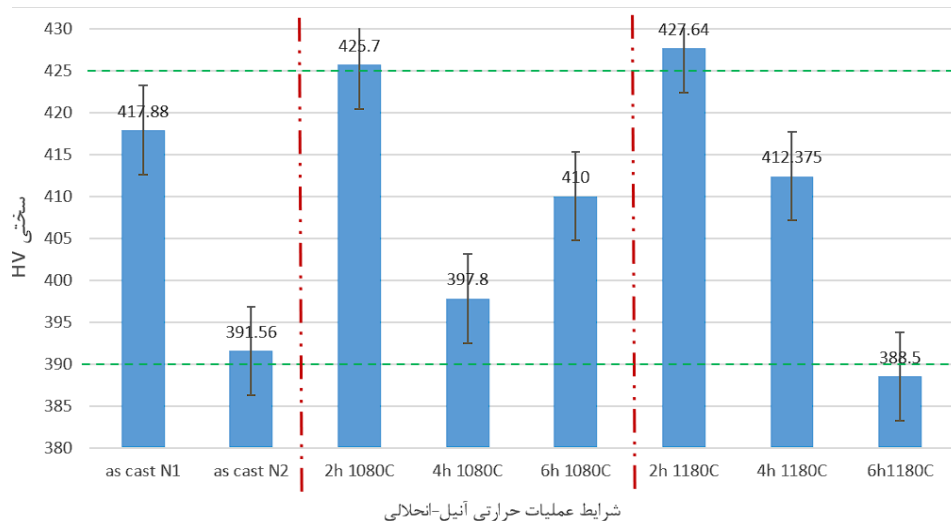
در میان شرایط عملیات حرارتی آنیل - انحلالی انجام شده در این پژوهش برای سوپرآلیاژ TM-321 (۰/۲ Zr)، در مجموع اهداف محقق شده شامل کاهش استخرهای یوتکتیک، انحلال رسوبات γ' اولیه و ایجاد توزیع اندازه ریز از آن‌ها چرخه ۱۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت انتخاب شد.

در شکل (۹) نمودار میانگین سختی در دو شمش ریختگی و شرایط مختلف آنیل - انحلالی را نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که سوپرآلیاژ در شرایط ریختگی سختی بین ۳۹۲ - ۴۱۸ ویکرز دارد. با آغاز آنیل - انحلالی در ۱۰۸۰ درجه سانتی‌گراد تا زمان ۲ ساعت تغییر محسوسی نسبت به شرایط پس از ریختگی دیده نمی‌شود، در ادامه در ۴ ساعت و حل شدن رسوبات ریز کاهش سختی و تا زمان ۶ ساعت و درشت‌تر شدن ذرات افزایش سختی اندکی در روند نمودار مشاهده می‌شود. با آنیل - انحلالی در ۱۱۸۰ درجه سانتی‌گراد روند کاهشی سختی با انحلال جزئی رسوبات تا ۶ ساعت مشاهده می‌شود.

در پژوهش کیم و همکاران [25] بر دو سوپرآلیاژ Mar-M247 و TM-321 گزارش شده است که در این سوپرآلیاژ بیشینه تغییرات سختی در تمامی شرایط برای هر دو آلیاژ نزدیک به ۱۰۰ ویکرز (۴۵۰-۵۵۰ ویکرز) بوده، و تغییرات آن از میان عوامل مختلف، بیشترین ارتباط را در وابستگی با کسر حجمی و اندازه ذرات فاز γ' داشته است. هر چند که اثبات رابطه مستقیم بین سختی و اندازه ذرات γ' در سوپرآلیاژهای تجاری به دلیل تنوع اندازه‌های موجود و حضور ثابت کاربدها دشوار خواهد بود. این ارتباط برای استحکام کششی و سختی، در درصدهای حجمی پایین فاز γ' محسوس بوده ولی در



شکل ۸ تجزیه کاربرد MC و آنالیز خطی EDS



شکل ۹ نمودار میانگین نتایج سختی ویکرز در شرایط ریختگی و پس آنیل - انحلالی (N1: شمش شماره ۱ و N2: شمش شماره ۲)

نتیجه گیری

ریختگی دیده نمی شود، در ادامه در ۴ ساعت و حل شدن رسوبات ریز کاهش سختی و تا زمان ۶ ساعت و درشت تر شدن ذرات، افزایش سختی اندکی در روند نمودار مشاهده می شود. با آنیل - انحلالی در ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد روند کاهشی سختی با انحلال جزئی رسوبات تا ۶ ساعت مشاهده می شود.

۴. در میان شرایط عملیات حرارتی آنیل - انحلالی انجام شده در این پژوهش برای سوپرآلیاژ TM-321 (۰/۲ Zr)، در مجموع اهداف محقق شده شامل کاهش استخرهای یوتکتیک، انحلال رسوبات ۷ اولیه و ایجاد توزیع اندازه ریز از آن ها چرخه ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت انتخاب شد.

تقدیر و تشکر

۱. با آنیل در دمای ۱۰۸۰ درجه سانتی گراد، کسر حجمی یوتکتیک تا ۴ ساعت روند کاهشی دارد و پس از آن در ۶ ساعت تغییر محسوسی نداشته است؛ با افزایش دما به ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد کاهش قابل توجه در زمان ۲ ساعت دارد و پس از آن افزایش مجدد مشاهده می شود. آنیل اثر محسوسی بر حذف و بهبود جدایش عناصر در ساختار دندریتی کلی آلیاژ نداشته است.

۲. پس از آنیل انحلالی در دمای ۱۰۸۰ درجه سانتی گراد، کسر حجمی ۷ کاهش می یابد و با افزایش دما تا ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد خوشه های پرتعداد و ریز رسوبات ۷ ایجاد و رشد خواهند کرد. پدیده خوشه ای شدن فاز ۷ نامطلوب است و در ایجاد توزیع مناسبی از سایز و مورفولوژی فاز ۷ حین پیرسازی اخلاص ایجاد خواهد کرد.

۳. سوپر آلیاژ در شرایط ریختگی سختی بین ۳۹۲ - ۴۱۸ ویکرز دارد. با آغاز آنیل - انحلالی در ۱۰۸۰ درجه سانتی گراد تا زمان ۲ ساعت تغییر محسوسی نسبت به شرایط پس از

مراجع

- [1] H. Harada and, N. Rene, "High temperature materials for gas turbines : the present and future," *Procceding International Gas Turbine Congress, 2003*, pp. 1-9.
- [2] K. H. M. Yamazaki, "Japan Patent #JP59059854A2," Japan Science and Technology Agency, 1982.
- [3] M. Yoritaka, Y. Yamamoto, Y. Hasegawa, and T. Hokari, "Automotive Application of Advanced Superalloys,"

- Journal of Materials*, vol. 38, no. 12, pp. 20-22, 1986.
- [4] J. R. Kattus, *MAR M 247-Aerospace Structural Metals Handbook*. West Lafayette: Purdue Research Foundation, 1999.
- [5] H. T. Lee, and S. W. Lee, "The Morphology and Formation of Gamma Prime in Nickel-Base Superalloy," *Journal of Materials Science Letter*, vol. 9, pp. 516-517, 1990.
- [6] I. M. Wolff, "Precipitation Accompanying Overheating in Nickel-Base Superalloy," *Materials Performance*, vol. 29, pp. 516-517, 1992.
- [7] M. Mostafaei, and S. M. Abbasi, "Solutioning and solidification process control in Ta-modified CM247 LC superalloy," *Journal of Materials Processing and Technology*, vol. 231, pp. 113-124, 2016.
- [8] G. Zhao, X. Zang, S. Gao, "Effect of Zr on As-cast and As-homogenized Microstructures of High Al+Ti Containing Ni-Based Superalloy," *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 51, no. 9, pp. 3372-3380, 2023.
- [9] Y. L. Tsai, S. F. Wang, H. Y. Bor, and Y. F. Hsu, "Effects of alloy elements on microstructure and creep properties of fine-grained nickel-based superalloys at moderate temperatures," *Materials Science and Engineering A*, vol. 571, pp. 155-160, 2013.
- [10] Y. L. Tsai, S. F. Wang, H. Y. Bor, and Y. F. Hsu, "Effects of Zr addition on the microstructure and mechanical behavior of a fine-grained nickel-based superalloy at elevated temperatures," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 607, pp. 294-301, 2014.
- [11] Q. Z. Chen, C. N. Jones, and D. M. Knowles, "The grain boundary microstructures of the base and modified RR 2072 bicrystal superalloys and their effects on the creep properties," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 385, pp. 402-418, 2004.
- [12] F. Theska, W. F. Tse, M. Schulz, M. Lison-Pick, S. Primig, "Review of Microstructure–Mechanical Property Relationships in Cast and Wrought Ni-Based Superalloys with Boron, Carbon, and Zirconium Microalloying Additions," *Advanced Engineering Materials*, vol. 25, no. 8, pp. 2201514, 2023.
- [13] Y. Zhou, Y. Cui, B. Wang, S. Li, J. Wang, "Effects of Zirconium Additions on the Microstructure and Stress-Rupture Properties in Polycrystalline Ni-Based Superalloys," *Minerals, Metals and Materials Series*, pp. 166-175, 2024.
- [14] M. R. Barajas Álvarez, A. Bedolla Jacuinde, V.H. López Morelos, A. Medina Flores, A. Ruiz, "Improving the High-Temperature Creep Resistance of a Cast Co-Cr-W-Ni Superalloy with Additions of B and Zr," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 33, no. 17, pp. 9226-9243, 2024.
- [15] B. Kang, Y. Lee, J. Kim, T. Ha, Y. Kim, "Microstructural Analysis on Grain Boundary of Boron– and Zirconium–Containing Wrought Nickel-Based Superalloys," *Crystals*, vol. 14, no. 3, pp. 290-295, 2024.
- [16] M. J. Donachie, and S.J. Donachie, *Superalloys a Technical Guide, 2nd ed.* ASM International, 2002.
- [17] M. Rahimian, "Physical simulation of investment casting of Mar-M247 Ni-based sueralloy," phd thesis, Carlos III University of Madrid, 2015.
- [18] H. Bor, C. Wei, A. Yeh, W. He, H. Wang and C. Kuo, "Heat treatment effects on the high temperature mechanical behavior of directionally solidified mar-m 247 superalloy," *Proceedings of the 8th Pacific Rim International*

- Congress on Advanced Materiala and Processing, springer, 2013, pp. 379-386.
- [19] R. Baldan, R. L. P. Rocha, R. B. Tomasiello and C. A. Nunes, "Solutioning and Aging of MAR-M247 Nickel-Based Superalloy," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 22, no. 9, pp. 2574-2579, 2013.
- [20] O. Kubaschewski, "Thermodynamics of Solids," *International Metallurgical Reviews*, vol. 18, no.2, pp. 89-90, 1973.
- [21] F.C. Campbell, *Fatigue and fracture, understanding the Basics*. Ohio: ASM International, 2012.
- [22] J. Zyka, I. Andrsova, J. Malek, B. Podhorna, A. Joch and K. Hrbacek, "Microstructure and mechanical properties of MAR-M-247 nickel superalloy," *5th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings*, pp. 1606-1611, 2016.
- [23] Y. Haruna, "Removal of Inclusions from cast superalloy Revert," Sanyo Technical Report, vol. 2, pp. 41-49, 1995.
- [24] X. Dong, X. Zhang, K. Du, Y. Zhou, T. Jin, and H. Ye, "Microstructure of Carbides at Grain Boundaries in Nickel Based Superalloys," *Journal of Material Science and Technology*, vol. 28, pp. 1031-1038, 2012.
- [25] H.T. Kim, S. S. Chun, X. Yao, Y. Fang, J. Choi, "Gamma prime precipitating and ageing behaviours in two newly developed nickel-base superalloys," *Journal of Material Science*, vol. 32, pp. 4917-4923, 1997.

CONTENTS

Effect of Cyclic Annealing Heat Treatment on Tungsten Particles and Matrix Interface in Heavy Tungsten Alloy	1
Ali Harimi - Hasan Najafi - Abolfazl Rezaee Bazzaz - kazem Zavichi Turk - Gholamreza Ebrahimi	
The Effect of the Rolling Process on the Properties of Materials Produced by Additive Manufacturing (3D printing): a Review Paper	19
Seied Meisam Sharif Mosavi - Farshad Nazari - Reza Mosalmani	
Metal-Phenolic Networks as Antimicrobial and Anticancer Biointerfaces in Bio-Medical Applications	49
Shaghayegh Kohzadi - Zahra Mohammadi	
Modeling the Forming Limit Curve of Steel Sheets Using GTN Model Parameters and Swift Hardening Equation Variables	79
Mahdi Chelovian -Abdolvahed Kami	
The Effect of Adding Tungsten Disulfide Nanosheets on the Microstructure and Wear Properties of Al-8Si-3Cu-2Zn Alloy Produced by Powder Metallurgy Method	95
Mohammad Alipour	
The Effect of Annealing on the Hardness and Microstructural Characterization of TM-321 Superalloy	107
Abolfazl Rastegaran -Masumeh Seifollahi - Adli Akhondzadeh	



JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

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

Editorial Board:

R. Azari khosroshahi	Associate Professor	Sahand University of Technology
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 Metallurgical and Materials Engineering

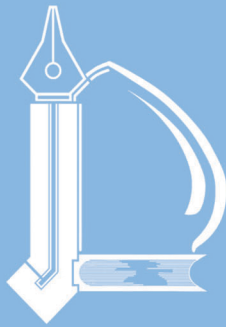
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,

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

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

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

ISSN 2008 -7462



Ferdowsi University
of Mashhad

**JOURNAL OF
METALLURGICAL
AND MATERIALS
ENGINEERING**

Serial No. 36

- Effect of Cyclic Annealing Heat Treatment on Tungsten Particles and Matrix Interface in Heavy Tungsten Alloy** 1
Ali Harimi - Hasan Najafi - Abolfazl Rezaee Bazzaz
kazem Zavichi Turk - Gholamreza Ebrahimi
- The Effect of the Rolling Process on the Properties of Materials Produced by Additive Manufacturing (3D printing): a Review Paper** 19
Seied Meisam Sharif Mosavi - Farshad Nazari - Reza Mosalmani
- Metal-Phenolic Networks as Antimicrobial and Anticancer Biointerfaces in Bio-Medical Applications** 49
Shaghayegh Kohzadi - Zahra Mohammadi
- Modeling the Forming Limit Curve of Steel Sheets Using GTN Model Parameters and Swift Hardening Equation Variables** 79
Mahdi Chelovian -Abdolvahed Kami
- The Effect of Adding Tungsten Disulfide Nanosheets on the Microstructure and Wear Properties of Al-8Si-3Cu-2Zn Alloy Produced by Powder Metallurgy Method** 95
Mohammad Alipour
- The Effect of Annealing on the Hardness and Microstructural Characterization of TM-321 Superalloy** 107
Abolfazl Rastegaran -Masumeh Seifollahi
Adli Akhondzadeh

Vol. 35, No. 4
Winter 2024